



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

Maira Luiza Krann

**APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM
SILANO EM MATRIZ GEOPOLIMÉRICA**

Florianópolis
2024

Maira Luiza Krann

**APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM
SILANO EM MATRIZ GEOPOLIMÉRICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize
Coorientadora: Prof^a. Dra. Laura Silvestro

Florianópolis

2024

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

Krann, Maira Luiza

APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM SILANO EM MATRIZ GEOPOLIMÉRICA / Maira Luiza Krann ; orientador, Philippe Jean Paul Gleize, coorientador, Laura Silvestro , 2024.

82 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Geopolímeros. 3. Nanotubos de Carbono. 4. Funcionalização. 5. Silano. I. Gleize, Philippe Jean Paul. II. Silvestro , Laura. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

Maira Luiza Krann

**APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COM
SILANO EM MATRIZ GEOPOLIMÉRICA**

O presente trabalho em nível de Mestrado foi avaliado e aprovado em 24 de Junho de 2024,
pela banca examinadora composta pelos seguintes membros

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

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

Prof^ª. Janaíde Cavalcante Rocha, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado
adequado para a obtenção do título de Mestre em engenharia civil

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.
Orientador

Prof^ª. Laura Silvestro, Dra.
Coorientadora

Florianópolis
2024

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha profunda gratidão à minha família, especialmente aos meus pais, Leonir e Rosilei Krann, que não mediram esforços para tornar esta realização possível e que sempre me incentivaram a alcançar meus sonhos. Agradeço também às minhas irmãs, Rafaela e Ana Carolina Krann, por todo apoio, incentivo e suporte ao longo desta jornada acadêmica.

Tenho um agradecimento especial à minha irmã mais velha, Rafaela, e à minha cunhada, Mirela Christmann, por me acolherem em Florianópolis e sempre me incentivarem e motivarem a continuar. Os dois anos que passei lá foram de grande aprendizado e crescimento pessoal.

Aos professores da Pós-Graduação, expresso minha gratidão por todo o conhecimento compartilhado, especialmente ao meu orientador, Prof.º Dr. Philippe Gleize, e à minha coorientadora, Profª Dra. Laura Silvestro. Dra. Laura não é apenas uma excelente professora, mas também uma amiga sempre disposta a esclarecer dúvidas e a ajudar no que fosse necessário. Muito obrigada.

Na Pós-Graduação, fiz novos amigos que estarão sempre em meu coração e que estiveram dispostos a ajudar quando precisei: Alamanda Araújo, Fernanda De Marco, Edna Moser, Geannina Lima, Madeleing Tabora e Patrick Felipe. Muito obrigada por estarem ao meu lado, oferecendo suporte, apoio e auxílio durante todo o processo do trabalho.

Agradeço também à CAPES, ao CNPQ e à FAPESC, bem como ao PPGEC, pelo apoio financeiro, pela infraestrutura e pelo suporte fornecido.

Por fim, agradeço a todos que, de alguma forma, fizeram parte desta jornada e que contribuíram para mais esta conquista. Estarei eternamente grata por estar rodeada de amor e amizade. Obrigada.

RESUMO

O aumento das emissões de CO₂ provenientes do processo de calcinação do cimento Portland tem gerado preocupações ambientais, destacando a necessidade de se buscar alternativas mais sustentáveis na construção civil. Nesse contexto, os geopolímeros surgem como uma alternativa viável, oferecendo baixo consumo de energia e flexibilidade no uso de matérias-primas, além de serem ativados por álcalis e derivados de aluminossilicatos. Este estudo teve como objetivo principal investigar a eficácia da funcionalização de nanotubos de carbono (NTC) com silano (APTES) em uma matriz geopolimérica à base de metacaulim. O foco estava na melhoria das propriedades físicas, químicas, mecânicas, reológicas e microestruturais desses materiais. Para atingir o objetivo proposto, foram elaboradas pastas geopoliméricas com diferentes composições: uma de referência, uma contendo 0,1% de NTC e outra contendo 0,1% de NTC funcionalizado com silano. A caracterização do precursor, metacaulim, foi realizada para compreender suas propriedades. As propriedades das pastas nos estados fresco e endurecido foram analisadas por meio de ensaios de mini-slump, reometria rotacional, calorimetria isotérmica, resistência à compressão e à tração na flexão, absorção e índices de vazios, módulo de elasticidade dinâmico, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostraram que a adição de NTC melhorou as propriedades reológicas das pastas, com uma possível diminuição na incorporação de ar. Houve também uma redução na tensão de escoamento e um aumento na viscosidade plástica com a funcionalização dos NTC. A análise calorimétrica indicou uma modificação na cinética de reação do geopolímero com a adição de NTC, e os ensaios mecânicos revelaram aumentos na resistência à compressão. No entanto, não foram observadas melhorias significativas na resistência à tração na flexão. Embora a adição de NTC tenha proporcionado melhorias em algumas propriedades dos geopolímeros, como a resistência à compressão e as propriedades reológicas, não foram evidenciadas melhorias substanciais em todas as propriedades avaliadas. Portanto, conclui-se que a incorporação de NTC, mesmo funcionalizados ou tratados com silano, não resultou em melhorias significativas nas propriedades do geopolímero de metacaulim, conforme evidenciado pelos ensaios conduzidos. No entanto, são necessárias pesquisas adicionais para compreender melhor o impacto da adição de NTC em matrizes geopoliméricas.

Palavras-chave: geopolímeros, nanotubos de carbono, funcionalização e silano.

ABSTRACT

The increase in CO₂ emissions from the calcination process of Portland cement has raised environmental concerns, highlighting the need for more sustainable alternatives in civil construction. In this context, geopolymers emerge as a viable alternative, offering low energy consumption, flexibility in raw material use, and being derived from alkali-activated aluminosilicates. This study investigated the effectiveness of carbon nanotube (CNT) functionalization with silane (APTES) in a metakaolin-based geopolymer matrix, focusing on improving its physical, chemical, mechanical, rheological, and microstructural properties. Geopolymeric pastes were prepared with three compositions: a reference, one with 0.1% CNT, and another with 0.1% silane-functionalized CNT. The initial characterization of metakaolin revealed an average particle size of 6.99 μm, with a predominance of silica and alumina, essential for geopolymerization. In both fresh and hardened states, the pastes exhibited typical pseudoplastic rheological behavior, with CNT addition resulting in reduced yield stress and increased plastic viscosity. Isothermal calorimetry indicated modifications in the geopolymer reaction kinetics with the presence of CNT. In terms of mechanical strength, an increase in compressive strength was observed, but no significant improvements were noted in flexural tensile strength. Microstructural analyses (SEM, XRD, and FTIR) did not reveal substantial changes in the crystalline structure of the geopolymers due to CNT addition. Despite some improvements observed in rheological properties and compressive strength, the addition of CNT, even when functionalized with silane, did not result in significant enhancements across all evaluated properties. It is concluded that CNT incorporation did not provide significant benefits to the metakaolin-based geopolymer, and further studies are necessary to better understand the impact of these nanomaterials in geopolymer matrices.

Keywords: geopolymers, carbon nanotubes, functionalization, and silane.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicações geopoliméricas para cada razão Si/Al.....	19
Figura 2 - Microscopia de geopolímeros à base de metacaulim e cinzas volantes.....	21
Figura 3 - Esquema do processo de geopolimerização.....	25
Figura 4 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono.....	26
Figura 5 - Esquemática da formação dos nanotubos de carbono.....	28
Figura 6 - Estrutura dos nanotubos de carbono.....	28
Figura 7 - Estruturas dos nanotubos de carbono de parede simples.....	29
Figura 8 - Esquemática da formação de micelas.....	32
Figura 9 - Fluxograma do projeto experimental.....	34
Figura 10 - Fórmula estrutural do silano utilizado.....	36
Figura 11 - Esquema de silanização dos NTC.....	38
Figura 12 - Preparo das amostras para os ensaios no estado fresco.....	40
Figura 13 - Geometria utilizada no ensaio de reometria rotacional.....	41
Figura 14 - Preparação das amostras para ensaios no estado endurecido.....	44
Figura 15 - Granulometria do metacaulim.....	49
Figura 16 - DRX do metacaulim.....	50
Figura 17 - Aberturas nas pastas geopoliméricas: a) REF e b) APTES_0,1%.....	52
Figura 18 - Tensão de escoamento vs. taxa de cisalhamento.....	54
Figura 19 - Viscosidade aparente.....	55
Figura 20 - Valores obtidos a partir do modelo de Modified Bingham: a) tensão de escoamento dinâmica e b) viscosidade plástica.....	56
Figura 21 - Fluxos de calor das pastas geopoliméricas.....	58
Figura 22 - Resistência à compressão.....	59
Figura 23 - Resistência à tração na flexão.....	61
Figura 24 - MEV com EDS nas amostras de referência.....	67
Figura 25 - MEV com EDS para as amostras NTC_0,1.....	67
Figura 26 - MEV com EDS para as amostras APTES_0,1.....	67
Figura 27 - Imagens MEV 1,00 kx: a) REF, b) NTC_0,1 e c) NTC_APTES_0,1.....	68
Figura 28 - DRX das amostras aos 28 dias de idade.....	70
Figura 29 - Espectro FTIR para as amostras aos 28 dias de idade.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Estrutura química dos precursores do geopolímero	18
Tabela 2 - Composições dos traços das pastas analisadas	37
Tabela 3 - Quantitativo da análise de curvas de fluxo	42
Tabela 4 - Vibrações obtidas por espectroscopia de infravermelho	48
Tabela 5 - Composição química do metacaulim	50
Tabela 6 - Leitura do espalhamento das amostras mediante o ensaio de mini-slump	51
Tabela 7 - Análise de variância do ensaio de resistência à tração na flexão	62
Tabela 8 - Resultados do ensaio de absorção e índices de vazios	62
Tabela 9 - Análise de variância do ensaio de absorção	63
Tabela 10 - Análise de variância do ensaio de índices de vazios	64
Tabela 11 - Resultado do ensaio de módulo de elasticidade	65
Tabela 12 - Análise de variância do ensaio de módulo de elasticidade.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

Al – Alumínio

APTES - 3-aminopropiltriétoxissilano

ASTM – American Society for Testing and Materials

DRX – Difração de raios X

FTIR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

K⁺ – Íons potássio

KOH – Hidróxido de potássio

LABMAT - Laboratório de Materiais

LMCC - Laboratório de Materiais de Construção Civil

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Na⁺ – Íons sódio

Na₂SiO₃ – Silicato de sódio

NANOTEC - Nanotecnologia em Construção Civil

NaOH – Hidróxido de sódio

NTC – Nanotubo de carbono

Si – Sílica

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.2 Objetivo geral.....	16
1.1.3 Objetivos específicos.....	16
2 REFERENCIAL TEÓRICO	17
2.1 GEOPOLÍMEROS	17
2.1.1 Definição e classificação	17
2.1.2 Materiais precursores	20
2.1.2.1 Metacaulim	21
2.1.3 Mecanismos de ativação.....	22
2.1.4 Mecanismos de geopolimerização	24
2.3 NANOTUBOS DE CARBONO.....	26
2.3.1 Classificação e propriedades	28
2.4 DISPERSÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO	30
2.4.1 Ultrassonicação	30
2.4.2 Surfactante	31
2.4.3 Método de funcionalização	32
2.4.4 Funcionalização de nanotubos de carbono com silano	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 DELINEAMENTO DO PROJETO.....	34
3.2 MATERIAIS	35
3.2.1 Metacaulim.....	35
3.2.2 Solução ativadora	35
3.2.3 Nanotubos de carbono.....	35
3.2.4 Silano	36
3.3 COMPOSIÇÕES ANALISADAS.....	36

3.4 MÉTODOS.....	37
3.4.1 Funcionalização dos NTC com silano	38
3.4.2 Dispersão dos NTC	38
3.4.3 Caracterização do metacaulim	39
3.4.4 Incorporação dos NTC funcionalizados com APTES em geopolímero	39
3.4.5 Ensaio no estado fresco.....	39
3.4.5.1 <i>Mini-slump</i>	40
3.4.5.2 <i>Reometria rotacional</i>	40
3.4.5.3 <i>Calorimetria isotérmica</i>	43
3.4.6 Ensaio no estado endurecido.....	43
3.4.6.1 <i>Resistência à compressão</i>	44
3.4.6.2 <i>Resistência à tração na flexão</i>	44
3.4.6.3 <i>Módulo de elasticidade</i>	45
3.4.6.4 <i>Absorção e índice de vazios</i>	45
3.4.6.5 <i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	46
3.4.6.6 <i>Difração de raios X</i>	47
3.4.6.7 <i>Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier</i>	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO METACAULIM.....	49
4.3 ENSAIOS NO ESTADO FRESCO.....	51
4.3.1 Mini-slump	51
4.3.2 Reometria rotacional	52
4.3.3 Calorimetria isotérmica	57
4.4 ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO.....	59
4.4.1 Resistência à compressão	59
4.4.2 Resistência à tração na flexão.....	60
4.4.3 Absorção e índices de vazios	62

4.4.4 Módulo de elasticidade dinâmico	64
4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	65
4.4.6 Difração de raio X	69
4.4.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier	70
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	73
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

1 INTRODUÇÃO

O processo de calcinação de matérias-primas é uma das principais fontes de emissões gasosas, especialmente na produção do cimento Portland. Este material, amplamente utilizado na construção civil, tem um impacto significativo no efeito estufa, já que emite grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂), contribuindo para o aquecimento global (Singh e Middendorf, 2020; Farooq *et al.*, 2021). De acordo com a BBC (2018), a produção do cimento gera, aproximadamente, 8% das emissões mundiais de CO₂, uma produção de 2,2 bilhões de toneladas de dióxido de carbono, sendo que mais da metade desse número se deve ao processo de calcinação. No Brasil, as emissões de CO₂ geram cerca de 2,3%, sendo 1/3 da média mundial, e a indústria cimenteira tem um impacto de 564 kg/tonelada de dióxido de carbono (Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP, 2021).

Farooq *et al.* (2021) sugerem duas estratégias para reduzir as emissões de CO₂: (1) substituição parcial do cimento Portland por materiais cimentícios suplementares para reduzir o consumo de energia e o uso de matéria-prima e (2) a incorporação de subprodutos industriais durante a fabricação do clínquer. Oualit e Irekti (2022) recomendam como alternativa eficaz para minimizar esses impactos o uso de materiais ativados por álcalis, por exemplo, os geopolímeros.

Os geopolímeros oferecem várias vantagens em relação ao cimento Portland, incluindo baixo consumo de energia e flexibilidade no uso de diferentes matérias-primas. Esses materiais, também conhecidos como polímeros inorgânicos, utilizam precursores derivados de aluminossilicatos, como minerais naturais, materiais sintéticos e resíduos inorgânicos (Supit e Olivia, 2022). Além disso, os geopolímeros são formados a partir da reação de sólidos ricos em sílica e alumina com uma solução ativadora, por meio de processos de dissolução, nucleação, gelificação e polimerização (Xu e Van Deventer, 2003).

Segundo Jindal (2019) e Zhang *et al.* (2022), o geopolímero não exige cimento como aglutinante, evitando, assim, as emissões de gases no efeito estufa associadas ao cimento. Isso faz dos polímeros inorgânicos uma opção mais ecologicamente correta. A tecnologia do material permite uma versatilidade no processo de fabricação, sendo possível a produção de materiais com fonte de aluminossilicatos, por exemplo, o uso do metacaulim como base da matriz geopolimérica, umas das suas características é a alta resistência inicial e final e excelente resistência ao ataque químico (Duxson *et al.*, 2007b; Supit e Olivia, 2022).

Porém, Oualit e Irekti (2022) observaram que os materiais precursores, como o metacaulim, quando utilizados isoladamente, não apresentam resistência suficiente e têm um

comportamento frágil. Desta forma, diferentes tipos de reforços têm sido incorporados à matriz geopolimérica com o objetivo de melhorar seu desempenho mecânico. O uso de nanomateriais mostrou ser um reforço eficaz, pois eles aumentam a resistência à flexão e a energia de ruptura e retardam a propagação de trincas em geopolímeros.

Um dos nanomateriais mais citados na literatura é o nanotubo de carbono (NTC) de paredes múltiplas, considerado um reforço ideal devido às suas propriedades mecânicas superiores às das fibras tradicionais (Abbasi *et al.*, 2016). De acordo com Da Luz (2018), os NTC possuem um módulo de Young na ordem de 1 TPa, com limite de escoamento de 100-300 GPa e uma resistência à tração de 63 GPa.

A literatura apresenta diversas pesquisas focadas no comportamento de geopolímeros reforçados com nanotubos de carbono. Saafi *et al.* (2013) investigaram o comportamento de geopolímeros à base de cinzas volantes, reforçados por nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Ao adicionar 0,1 e 0,5% de NTC à matriz, observou-se uma melhora significativa na elasticidade, na resistência e nos mecanismos de fratura. Resultados semelhantes foram observados por Abbasi *et al.* (2016), nos quais a incorporação de 0,5% de NTC na matriz geopolimérica resultou em melhorias nas propriedades mecânicas e o retardamento de fissura em geopolímeros à base de metacaulim reforçados com nanocompósitos. Da Luz (2018) destacou o impacto significativo da funcionalização da superfície de NTC utilizando uma concentração de 0,1%, nos desempenhos mecânicos e microestruturais.

Taborda-Barraza *et al.* (2022) estudaram o comportamento de geopolímero à base de metacaulim reforçados com NTC por meio de ensaios de reometria rotacional, calorimetria isotérmica, resistência à compressão, difração de raios X (DRX) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados indicaram que a incorporação do NTC não afetou significativamente as propriedades reológicas, mas houve um aumento na resistência à compressão e alterações estruturais nos materiais.

Sobolkina *et al.* (2012) apontaram que os NTC possuem alta resistência e rigidez, além de serem quimicamente estáveis e eletricamente condutores. No entanto, apesar dessas excelentes propriedades, os NTC nem sempre garantem um bom desempenho quando incorporados em pastas, devido à dificuldade de dispersão causada por sua natureza hidrofóbica, fortes forças de *Van Der Waals* e fraca interação interfacial entre o nanomaterial e a matriz (Silvestro e Gleize, 2020).

Diante disso, Silvestro *et al.* (2021) investigaram a funcionalização covalente de silano em NTC de paredes múltiplas incorporados em matriz cimentícia para melhorar a interação interfacial entre o nanotubo de carbono e a matriz. Os resultados mostram um

aprimoramento do desempenho mecânico, no entanto os autores observaram que a silanização é amplamente utilizada em matrizes poliméricas, mas pouco estudada em matrizes cimentícias. Contudo, pesquisas anteriores demonstraram o uso de funcionalização com silano como aditivo em NTC em geopolímeros à base de cinzas volantes.

Li *et al.* (2024) verificaram a eficácia da incorporação de NTC em matrizes geopoliméricas, avaliando morfologia, composição química e mineralogia do material. Os resultados indicaram que a adição do NTC, juntamente com o silano, influenciou positivamente a mitigação da retração por secagem e o aumento da resistência mecânica das matrizes geopoliméricas. Portanto, este trabalho tem como objetivo investigar a eficácia da funcionalização do NTC com silano em matriz geopolimérica à base de metacaulim, analisando suas propriedades por meio dos ensaios mecânicos, químicos, reológicos e microestruturais.

1.1 OBJETIVOS

1.1.2 Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a influência da funcionalização com silano em nanotubos de carbono de paredes múltiplas incorporados em uma matriz geopolimérica à base de metacaulim, ativada com hidróxido de sódio e silicato de sódio, nas suas propriedades físico-químicas.

1.1.3 Objetivos específicos

- Realizar a funcionalização do NTC com silano.
- Obter geopolímero à base de metacaulim incorporado com o NTC funcionalizado com silano.
- Avaliar o desempenho físico e mecânico do material.
- Avaliar as propriedades microestruturais e reológicas do material.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 GEOPOLÍMEROS

2.1.1 Definição e classificação

Em 1978, devido a alguns incêndios catastróficos ocorridos na França causados por plásticos inflamáveis, o pesquisador Joseph Davidovits começou a investigar novos materiais que fossem resistentes ao calor, desta forma, instigou a procura por novas tecnologias de polímeros inorgânicos e desenvolveu materiais inorgânicos não inflamáveis e resistentes ao fogo, alcançando um material sílico-aluminoso ativado alcalinamente, chamado de geopolímeros. Além disso, em 1979, o pesquisador patenteou o conceito de geopolímero e fundou uma organização científica sem fins lucrativos, *Geopolymer Institute* (Davidovits, 1991).

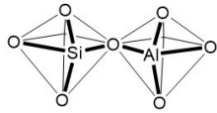
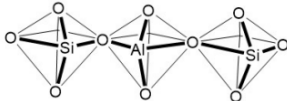

Antes disso, o cientista Victor Glukhovsky, em 1957, descobriu que poderia utilizar materiais ligantes com aluminossilicatos, chamando-os de cimentos do solo ou silicatos de solo, pois possuíam baixo teor de cálcio e eram semelhantes aos minerais naturais (Krivenko, 2017). Provis e Bernal (2014) comentam que estes aluminossilicatos são ativados por soluções alcalinas que contêm metais alcalinos e têm sido usados na infraestrutura, construção comercial e doméstica, desde a década de 1980.

De acordo com Provis (2014), os ligantes ativados por álcalis podem ser chamados de geopolímeros, os quais podem ser gerados a partir de precursores de aluminossilicatos, que possuem diferentes disponibilidades, reatividade e custos. Já o *Geopolymer Institute* (2018) comenta que os materiais ativados por álcalis não podem ser chamados de geopolímeros, porque não são polímeros, eles possuem hidratos e um sistema químico muito diferente dos geopolímeros, na estruturação do material não há participação de água, logo os geopolímeros são polímeros, e não um subconjunto de materiais ativados por álcalis.

Portanto, o geopolímero é um polímero inorgânico que possui cadeias ou rede de moléculas minerais associadas a uma ligação covalente. Ele pode ser considerado semelhante à cerâmica, pois é produzido à baixa temperatura, porém a base do material geopolimérico são os aluminossilicatos, conhecidos como polissialatos. *Sialato* é a abreviatura para *silico-oxo-aluminato*, o termo utilizado caracteriza a rede de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados alternadamente compartilhando todos os oxigênios, a estrutura química para os aluminossilicatos está mostrada na Tabela 1. Considera-se que os geopolímeros são

classificados em função da razão Si/Al das ligações poliméricas (Si-O-Al) formadas por meio dos seus precursores, como poli-sialato, poli-sialato-siloxo e poli-sialato-dissiloxo (Davidovits, 1991;2020).

Tabela 1 - Estrutura química dos precursores do geopolímero

Razão Si/Al	Monômeros	Estrutura 3D
1:1	Poli-sialato -Si-O-Al-O-	
2:1	Poli-sialato-siloxo -Si-O-Al-O-Si-O-	
3:1	Poli-sialato-dissiloxo -Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-	

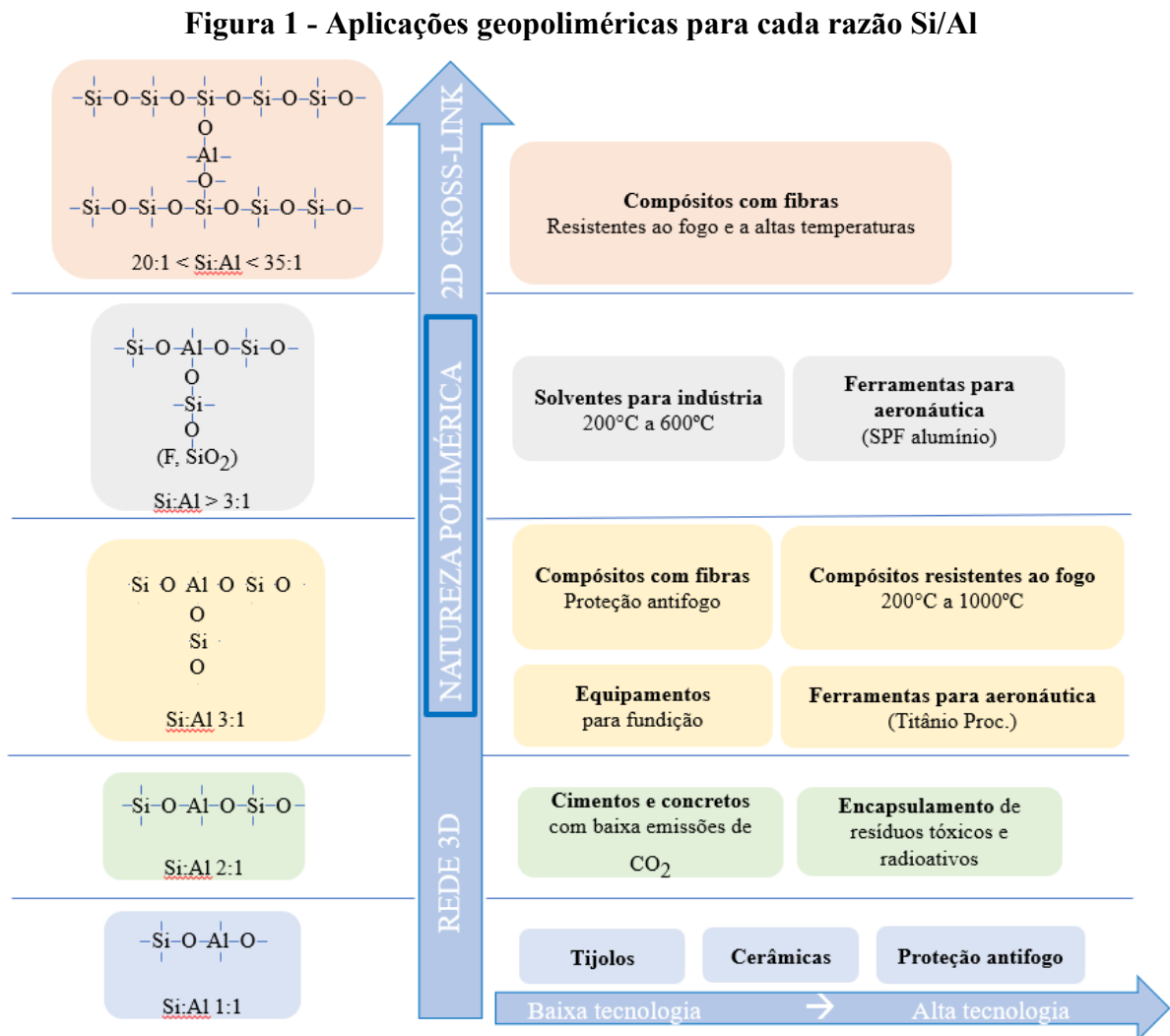
Fonte: Adaptado de Davidovits, 2002.

Os materiais mais conhecidos originados de aluminossilicatos são escória de alto forno, cinzas volantes e metacaulim. A escória de alto forno é rica em cálcio e muito limitada, por isso devem ser utilizados materiais com baixo teor de cálcio para a produção do geopolímero (Singh e Middendorf, 2020). Singh *et al.* (2015) citam que as variedades das fontes de geopolimerização dependem da composição química, composição mineralógica, morfologia, finura e conteúdo de fase vítrea. Os autores ressaltam que os materiais de origem devem ser altamente amorfos, devem possuir uma fase vítrea reativa suficiente, com baixa demanda de água, e serem capazes de liberar alumínio facilmente. Ainda complementam que o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH) são os ativadores alcalinos mais usados para reagir com os materiais de aluminossilicatos.

Conforme Duxson *et al.* (2006), os geopolímeros são formados a partir da reação do aluminossilicato sólido com uma solução aquosa de hidróxido ou silicato alcalino altamente concentrado, conseqüentemente, o material pode ser comparado a ligantes cimentícios tradicionais, pois fornece desempenhos comparáveis e pode ter diversas aplicações. Além disso, os autores citam que os geopolímeros possuem diversas características e propriedades, como alta resistência à compressão, baixa retração, pega rápida ou lenta, resistência a ácidos, resistência ao fogo e baixa condutividade térmica.

Pinto (2006) afirma que os ligantes geopoliméricos atuam em diversos setores da indústria, eles podem apresentar altas resistências mecânicas, elevada inércia química e

resistência ao fogo, podendo ser considerados materiais refratários. Davidovits (2002) classifica os geopolímeros como polímeros, os quais são policondensados a baixas temperaturas e são materiais minerais que suportam o clima e o calor. Diante disso, o autor ainda cita o sucesso das diversas aplicações utilizando geopolímero de diferentes tipos desde 1979, exemplificado na Figura 1.



Fonte: Adaptado de Davidovits, 2002.

De forma geral, a razão Si/Al das ligações poliméricas que variam de 1 a 3 pode atuar na obtenção de materiais de baixo custo e grande quantidades, como os materiais de construção, a base do material pode ser metacaulim, cinzas volantes e escória, alcançando altas resistências mecânicas. Já a razão Si/Al maior que 3 está interligada a materiais mais sofisticados e mais caros, obtendo-se materiais com maior caráter polimérico e havendo a possibilidade de incorporação de fibras (Pinto, 2006).

2.1.2 Materiais precursores

Os geopolímeros são sintetizados a partir da ativação alcalina de precursores de aluminossilicatos, as matérias-primas mais encontradas na literatura são escórias, argilas calcinadas e cinzas volantes, elas são chamadas de materiais precursores com baixo teor de cálcio e possuem silício e alumínio em sua composição, a quantidade de alumínio e silício nos geopolímeros pode influenciar a resistência, o tempo de pega e a microestrutura (Duxson e Provis, 2008; Zaidi *et al.*, 2021). Apesar das diversas fontes de geopolimerização e algumas semelhanças, os materiais precursores se diferem em questões de propriedades físicas, mecânicas, químicas e microestrutura e podem reagir com ativadores alcalinos, como NaOH e KOH (Nawaz, Heitor e Sivakumar, 2020).

Além disso, Xu e Van Deventer (2003) afirmam que os materiais precursores para a geopolimerização podem ser classificados em 2 grupos principais: (1) materiais calcinados (metacaulim, cinzas volantes, escórias, resíduos pozolânicos etc.) e (2) materiais não calcinados (caulinita, feldspato, rejeitos de minas e etc.), os quais formam geopolímeros com altas resistências à compressão inicial e final e possíveis reduções de fissuras, enfatizando que estes materiais influenciam as propriedades mecânicas e físicas da geopolimerização.

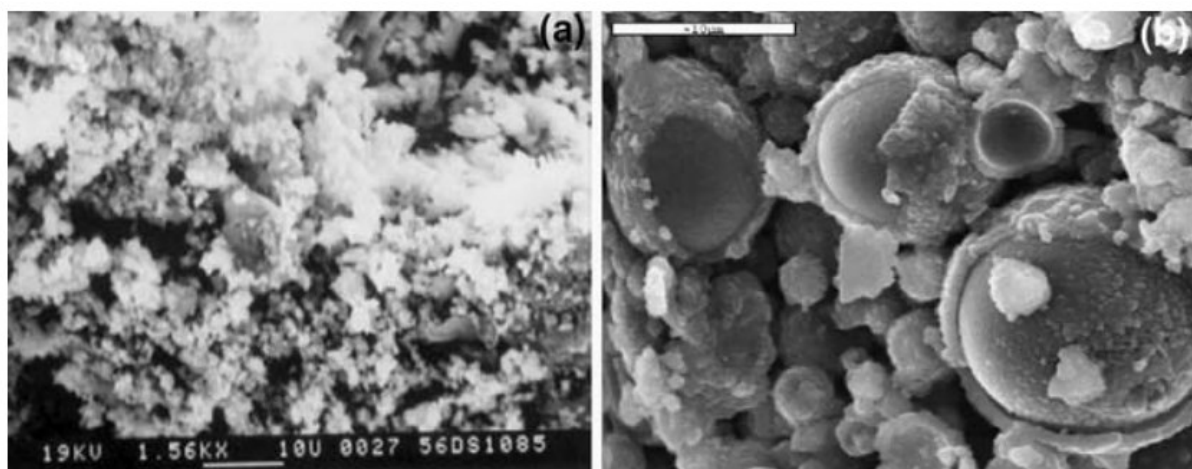
No entanto, as argilas calcinadas formam o metacaulim a partir da calcinação da caulinita e possuem uma fase amorfa altamente reativa, poucas impurezas e uma composição química estável, facilitando o processo de geopolimerização, ao contrário dos materiais derivados de resíduos industriais (escórias e cinzas volantes) que possuem muitas impurezas, por exemplo, a escória é um subproduto da fabricação do ferro e as cinzas volantes são oriundas de restos de argilas, areia e matéria orgânica presente no carvão após a combustão (Sarkar, Dana e Das, 2015; Duxson e Provis, 2008). Nazari, Bagheri e Riahi (2011) comentam que as cinzas volantes possuem uma composição química, tamanho e forma favoráveis à geopolimerização, pois possuem, principalmente, SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 , porém a qualidade do material depende do carvão e do desempenho da usina, o que pode ser um problema para controlar a composição química.

Komnitsas e Zaharaki (2007) complementam que o tamanho médio das partículas interfere na escolha do material precursor, pois a taxa de reação de ativação destes materiais está interligada à distribuição do tamanho das partículas, composição química e concentração de ativador. A resistência dos geopolímeros também depende da distribuição granulométrica dos materiais e tempo de cura, visto que partículas mais finas com uma área superficial elevada tendem a formar estruturas mais densas, logo mais resistentes (Nazari, Bagheri e

Riahi, 2011). Chen *et al.* (2022) estudaram a estrutura dos poros em materiais geopoliméricos à base de metacaulim e de cinzas volantes e evidenciaram que matéria-prima, ativadores alcalinos, materiais adicionais, processo de cura e ambientes agressivos influenciam a forma dos poros, a porosidade e a distribuição dos poros em geopolímeros.

Duxson *et al.* (2006) relataram que o tamanho das partículas do metacaulim geralmente é menor que 5 μm , comparado a uma argila que possui um tamanho médio de 20 nm. O autor cita que as partículas das cinzas volantes são esféricas e não homogêneas e possuem fases vítreas e cristalinas, como a mulita e o quartzo. Na Figura 2, pode observar a microestrutura de geopolímeros à base de metacaulim e de cinzas volantes obtidos por meio da reação alcalina de NaOH. Percebe-se que as partículas de metacaulim são afiadas com superfícies irregulares, promovendo um material mais denso, ao contrário das partículas de cinzas volantes, que são arredondadas e que podem causar uma redução de poros e uma matriz compacta (Nawaz, Heitor e Sivakumar, 2020.)

Figura 2 - Microscopia de geopolímeros à base de metacaulim e cinzas volantes



(a) Geopolímero à base de metacaulim ativado com NaOH e (b) Geopolímero à base de cinza volante ativado com NaOH.

Fonte: Duxson *et al.*, 2006.

2.1.2.1 Metacaulim

O metacaulim é derivado de uma rocha afluyente chamada caulinita e possui diversas aplicações industriais, principalmente na indústria do papel e da cerâmica. O material também é muito usado na construção civil, pois aumenta a durabilidade e a resistência da matriz cimentícia. Na sua composição química, pode apresentar silicato de alumina com fases semicristalinas (Farooq *et al.*, 2021). Além disso, Davidovits (2016) afirma que um

geopolímero à base de metacaulim pode ter uma variedade de aplicações por ser um novo ligante. Pode ser usado em materiais resistentes ao fogo e em materiais de construção, como isolante térmico, em telhas cerâmicas de baixa energia e em cimentos e no reforço da infraestrutura etc.

Uma das principais matérias-primas para a produção dos geopolímeros é o metacaulim; encontram-se na literatura diversos trabalhos que documentam o uso do metacaulim como um material cimentício suplementar para o cimento e o concreto, pois ele melhora a resistência mecânica e diminui o transporte de água e sais no produto final. Ademais, ele pode ser usado na aplicação de adesivos e em revestimentos e hidrocerâmicas (Komnitsas e Zaharaki, 2007). A rocha derivada do metacaulim, o caulim, é um mineral que possui muitos silicatos e aluminatos. Em seu estado natural, ele é menos reativo, desta forma, o material é ativado termicamente a partir de um processo de aquecimento de $\pm 800^{\circ}\text{C}$. Durante esse procedimento, ocorre a desidroxilação, um processo de tratamento de silicato de alumínio por meio de uma reação endotérmica que resulta no material precursor geopolimérico (Supit e Olivia, 2022).

De acordo com Provis e Bernal (2014), o caulim pode ser extraído de um mineral puro ou obtido em uma forma menos pura por meio de rejeitos de minas ou resíduos da indústria do papel, sendo que as diferentes fontes do mineral podem influenciar a sua reatividade e apresentar distinção no tamanho das partículas, pureza e cristalinidade. A ativação térmica do caulim natural em temperaturas entre $650\text{-}800^{\circ}\text{C}$ resulta no metacaulim ($2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$), um material com elevada atividade pozolânica, que tem sido fundamental para pesquisas relacionadas aos geopolímeros (CHEN *et al.*, 2022; LI *et al.*, 2022). Desta forma, o metacaulim, por possuir uma alta reatividade, ser rico em alumínio e silício e ter baixo teor de cálcio, pode acelerar o processo de geopolimerização e, com isso, é a matéria-prima mais adequada para a produção de geopolímeros (LI *et al.*, 2022).

2.1.3 Mecanismos de ativação

Destaca-se que a matéria-prima escolhida para a geopolimerização afetará diretamente as propriedades físicas, químicas, mecânicas, hidráulicas e térmicas do produto final, desta forma, a escolha do ativador alcalino também influenciará as propriedades, pois a concentração de soluções alcalinas e as razões de Si/Al estão relacionadas ao ganho de resistência, densidade e tamanho dos poros na formação da estrutura gel do geopolímero (Nawaz, Heitor e Sivakumar, 2020). Farooq *et al.* (2021) corroboram que, para alcançar a

eficácia dos geopolímeros, a escolha dos materiais precursores e o ativador alcalino devem ser levados em consideração, visto que os precursores irão reagir de forma diferente de acordo com o ativador alcalino. Na literatura, encontram-se diversos ativadores para os materiais aluminossilicatos, os quais são divididos em dois tipos: (1) ativadores simples (NaOH e KOH) e (2) ativadores compostos (silicato de sódio (Na_2SiO_3) e silicato de potássio (K_2SiO_3)), em que a dosagem, o tipo e a concentração molar devem ser estudados em função da matéria-prima, já que interferem na composição química e no grau de finura da etapa de ativação da geopolimerização (Pinto, 2006; Jindal, 2019).

A ativação alcalina tem como objetivo principal obter a primeira fase de gelificação e, em seguida, o processo de polimerização, as duas etapas da geopolimerização facilitam e potencializam o ganho de resistência dos materiais geopoliméricos (Pinto, 2006). Em relação aos ativadores simples, o KOH fornece mais alcalinidade na mistura, porém o NaOH possui maior capacidade de liberar manômetros de silicatos e aluminatos, sendo ele o mais indicado para a reação em geopolímeros (Jindal, 2019). Severo *et al.* (2013) comentam que os materiais precursores ativados com KOH apresentam maior resistência à compressão quando comparados a geopolímeros sintetizados com soluções de NaOH. Komnitsas e Zaharaki (2007) explicam que K^+ (íons potássio) possui uma menor esfera de hidratação e apresenta reações de policondensação mais densas, maior área específica, maior resistência e menor grau de cristalinidade em comparação ao Na^+ (íons sódio). Desta forma, ressaltam que o NaOH, quando misturado com silicatos, apresenta maior eficácia do que apenas o ativador NaOH, principalmente em geopolímeros à base de metacaulim. Os autores ainda apontam que K^+ e Na^+ controlam e afetam todas as etapas da geopolimerização, principalmente no processo de endurecimento do gel e na formação de cristais, e o teor desses metais alcalinos pode ter um efeito significativo no desenvolvimento da resistência.

A etapa de reação da ativação alcalina em materiais precursores caulíníticos, como o metacaulim, consiste na liberação dos elementos Al e Si ativados por uma mistura de NaOH com Na_2SiO_3 , sendo que os ativadores à base de silicato auxiliam na aceleração da geopolimerização, devido à sílica presente iniciar a reação com alumina livre na solução, e ainda facilitam a polimerização, ocasionando um produto com mais sílica e maior resistência mecânica (Severo *et al.*, 2013).

Outro fator importante que afeta as propriedades físicas e mecânicas dos geopolímeros é a concentração molar dos ativadores alcalinos. Zaidi *et al.* (2021) investigaram a melhor proporção dos ativadores e chegaram à proporção de 2,5, o que contribui para a melhoria das propriedades dos geopolímeros. Ainda evidenciaram que, se a

proporção for maior que 3,0, a resistência diminui, devido ao teor alcalino excessivo, e, conseqüentemente, retarda-se o processo de geopolimerização. Já Li *et al.* (2022) ressaltam que a concentração molar do ativador alcalino é essencial, pois determina a resistência à compressão das amostras e, para dissolver ou ativar a sílica amorfa e alumina no processo de polimerização, é necessário ter uma alta alcalinidade para obter uma dissolução mais rápida e com um grau maior de geopolimerização.

Além da concentração molar do ativador alcalino, a temperatura e o tempo de cura também influenciam as propriedades mecânicas e as durabilidades de ligantes de matriz geopolimérica, sendo assim, a utilização do metacaulim, como o principal ligante inorgânico, combinado com a mistura de ativadores alcalinos, como NaOH e Na₂SiO₃, é a mais encontrada na literatura, o NaOH contribui para a dissolução do aluminossilicato obtido e o Na₂SiO₃ age como aglutinante, ativador alcalino e plastificante (Supit e Olivia, 2022).

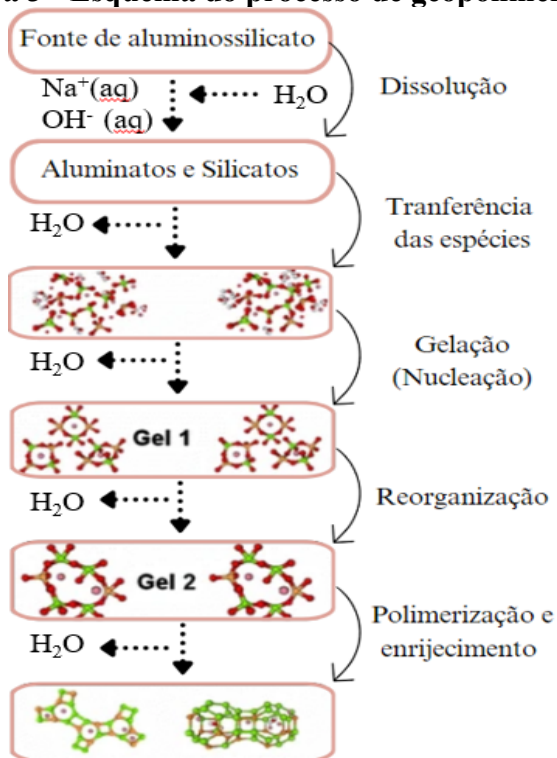
2.1.4 Mecanismos de geopolimerização

Os processos químicos e as propriedades do material no processo de geopolimerização são altamente complexos, pois os polímeros inorgânicos podem ser alterados em diferentes etapas da reação, envolvendo a síntese, a evolução da resistência e o envelhecimento em longo prazo (Duxson *et al.*, 2007a). Conforme Zaidi *et al.* (2021), diversos tipos de materiais precursores utilizados na geopolimerização resultam em diferentes propriedades, logo a escolha da matéria-prima é fundamental no processo da formulação do geopolímero. O requisito principal para sofrer a reação é ter altos teores de sílica e alumínio, podendo ser introduzidos outros materiais, como NTC, para a melhoria das propriedades dos polímeros inorgânicos.

Os materiais ricos em aluminossilicatos mais conhecidos são metacaulim e cinzas volantes e combinados com a mistura de ativadores alcalinos, como NaOH e Na₂SiO₃, formam a reação de geopolimerização. Nesse processo há dissolução e formação de monômeros de silicatos e aluminatos, em seguida, há reestruturação parcial dos polissilicatos alcalinos e reprecipitação. A dissolução está diretamente ligada à concentração de Si e Al das matérias-primas e às proporções sólido/líquido do ativador alcalino, visto que as concentrações de Al e Si em meio alcalino estimulam as reações de condensação até atingir o ponto de equilíbrio. Ao fim do processo, ocorre a formação do gel, havendo a reestruturação molecular, devido ao aumento do grau de ligação entre os compostos participantes, resultando na rede geopolimérica (Ng *et al.*, 2018; Buruberri, 2019; Trindade *et al.*, 2022).

Na Figura 3, é mostrado um resumo esquemático do processo de geopolimerização, em que, no primeiro passo, há dissolução do aluminossilicato por hidrólise devido ao ativador alcalino liberar partículas de silicato e aluminato. No segundo passo, as partículas liberadas são incorporadas na fase aquosa que reage com os silicatos na solução ativadora, ou seja, os aluminossilicatos amorfos são dissolvidos rapidamente em uma concentração alta de pH, resultando em uma solução saturada excessivamente de aluminossilicatos. Em seguida, no terceiro passo, há formação de um gel, ocasionado pela condensação, grandes redes de oligômeros são formadas na fase aquosa, conseqüentemente, há liberação de água, que auxilia na formação do gel hidratado, lembrando que a composição do material precursor, a concentração da solução ativadora e as condições de síntese influenciam o tempo de conversão entre a solução aquosa para o aluminossilicato supersaturado em gel. No quarto passo, após a gelificação, o processo entra em reorganização devido ao aumento das ligações da rede de gel que se convertem em uma rede tridimensional de aluminossilicatos, conhecidos como geopolímeros. O processo de reorganização e o desenvolvimento são a parte principal do processo, pois determinam as características da microestrutura, o tamanho dos poros e a distribuição do material, que são fundamentais para a determinação das propriedades físicas e químicas dos polímeros inorgânicos (Duxson *et al.*, 2006; Nawaz, Heitor e Sivakumar, 2020).

Figura 3 - Esquema do processo de geopolimerização



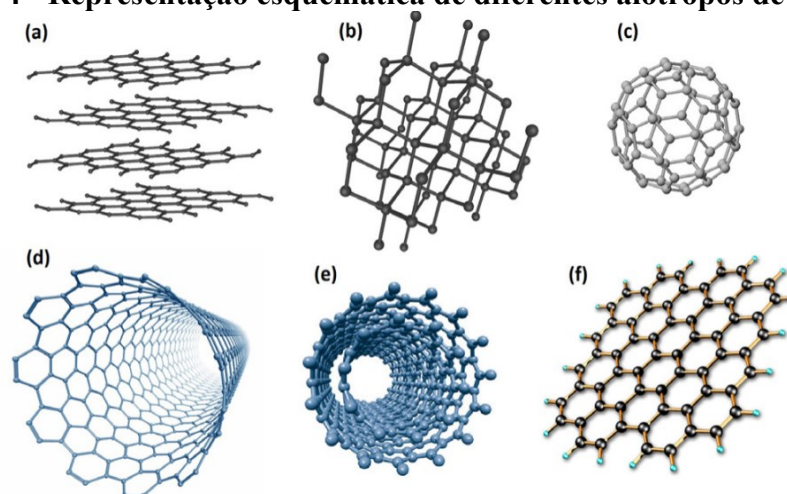
Fonte: Adaptado de Duxson *et al.*, 2006.

Em resumo, o mecanismo de geopolimerização pode ser dividido em três etapas principais: (1) dissolução dos átomos de Si e Al de materiais aluminossilicatos pela reação de ativadores alcalinos, (2) reconstrução do monômero, em que os monômeros reativos de Si e Al entram em contato com a solução alcalina e formam géis de aluminossilicados em diferentes graus de polimerização, e (3) etapa de policondensação do monômero, em que estruturas poliméricas, ou seja, o gel com baixo grau de polimerização, transformam-se em um gel com alto grau de polimerização (Zaidi *et al.*, 2021; Li *et al.*, 2022).

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

Os nanomateriais são alvos de pesquisas e aplicações em diversas áreas, como construção civil, agricultura, meio ambiente, saúde e medicina etc. Os materiais mais conhecidos são derivados de átomos de carbono, os quais estão presentes no planeta em diferentes formas e em abundância. Pode-se encontrar a forma mais pura dos átomos de carbono no diamante ou no grafite, sendo que este é um sólido opaco, maleável e possui uma estrutura lamelar, em que cada átomo de carbono com hibridização sp^2 está ligado a outros três átomos, originando folhas bidimensionais comparadas com uma colmeia. Cada folha recebe o nome de grafeno e é empilhada por meio de atrações de *Van der Waals*. Já o diamante é um sólido brilhante, raro e extremamente duro, formado por átomos de carbono com hibridização sp^3 , ligados por quatro carbonos em forma tetraédrica, ilustrados na Figura 4 (Guassi, 2010; Zarbin e Oliveira, 2013).

Figura 4 - Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono



(a) grafite; (b) diamante; (c) fulereno; (d) nanotubo de carbono de parede simples; (e) nanotubo de parede múltipla; (f) grafeno

Fonte: Zarbin e Oliveira, 2013.

Visualiza-se, na Figura 4, outras composições dos átomos de carbono, uma destas famílias é o fulereno, descoberto em 1985 pelos pesquisadores Harold W. Kroto e Richard E. Smalley. Eles identificaram uma nova família de alótropos de carbono. Os fulerenos possuem forma molecular de carbono, ou seja, moléculas nanométricas esferoidais constituídas por átomos de carbono com hibridização sp^2 . Em seguida, em 1991, o pesquisador Sumio Iijima descobriu os nanotubos de carbono de paredes múltiplas por meio do experimento de pirólise de eletrodos de grafite em uma atmosfera controlada de hélio em temperaturas extremamente altas, entre 3.000 e 4.000°C (Couto, 2006; Zarbin e Oliveira, 2013).

Os nanotubos de carbono são sistemas unidimensionais, formados a partir do enrolamento de uma ou mais folhas de grafeno, com estruturas cilíndricas e diâmetros com medidas nanométricas e seu comprimento pode variar até milímetros. Estes nanomateriais são separados em dois grupos: (1) nanotubos de carbono de parede simples e (2) nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Além disso, o grafeno também é um alótropo de carbono, um material bidimensional com espessura monoatômica (Guassi, 2010; Zarbin e Oliveira, 2013).

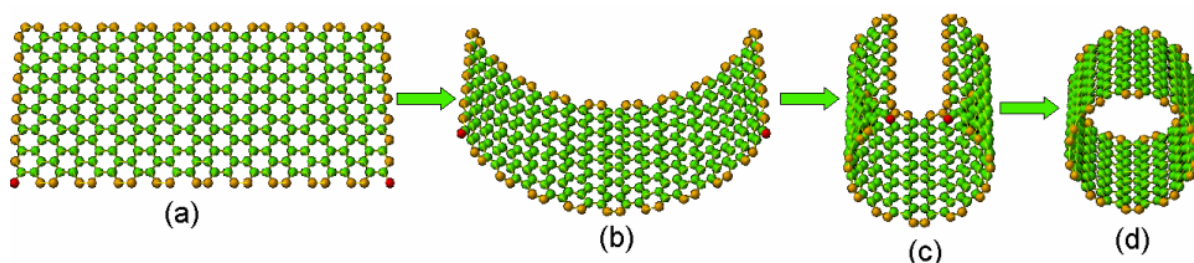
A pesquisa se concentra no estudo dos nanotubos de carbono (NTC), que geram muita atividade na área da ciência e engenharia devido a suas excepcionais propriedades físicas, químicas, mecânicas, térmicas e eletrônicas (Coleman *et al.* 2006). Tyson *et al.* (2011) citam que os NTC podem ter um excelente desempenho em reforços de materiais poliméricos. Saafi *et al.* (2013) também comentam o potencial reforço de NTC em geopolímeros, já que o material pode aumentar a resistência à flexão, a energia de fratura e o controle da propagação de fissuras, ainda destacam que as suas propriedades são superiores às das fibras tradicionais. Coleman *et al.* (2006) afirmam que os NTC possuem densidades muito baixas, $\pm 1,3 \text{ g/cm}^3$, e que o módulo de Young pode chegar à ordem de 1TPa, sendo superior a todas as fibras de carbono, e a resistência dos NTC pode chegar a 60 GPa.

Da Luz *et al.* (2019) investigaram o comportamento reológico, microestrutural e mecânico de geopolímeros à base de metacaulim reforçados com NTC de paredes múltiplas. De acordo com os resultados da pesquisa, houve melhoria no módulo de Young dinâmico, resistência à compressão e resistência à flexão, os autores justificam que a melhoria das propriedades é devido à diminuição da proporção dos macroporos em até 63% em relação ao material referência. Desta forma, a pesquisa corrobora que os NTC são materiais promissores para serem utilizados como reforço em polímeros inorgânicos, apresentando uma alta resistência, de 50 a 200 GPa, e um módulo de Young da ordem de 1,0 TPa.

2.3.1 Classificação e propriedades

Os NTC são compostos por átomos de carbono e possuem arranjos hexagonais do átomo que originam pequenos cilindros, visualmente estes são sem costura enrolados por uma folha de grafite (Herbst, Macêdo e Rocco, 2004; Su, Hou e Sun, 2020). Couto (2006) apresenta os NTC como matérias resultantes de uma folha de grafeno enrolada, com dimensões nanométricas e uma cavidade inteira oca, o que pode ser visto na Figura 5, sendo que o grafite é um arranjo bidimensional formado por hexágonos de átomos de carbono com hibridização sp^2 , logo, quando empilhados, formam o grafite.

Figura 5 - Esquemática da formação dos nanotubos de carbono

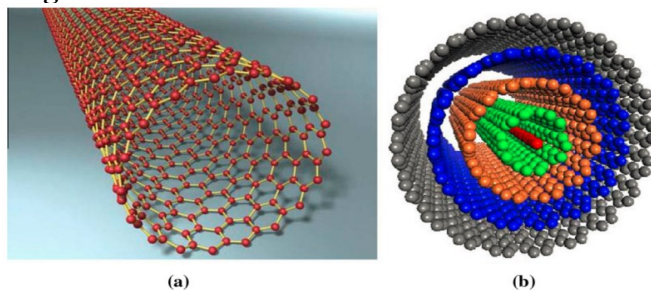


(a) folha de grafeno, (b) e (c) folha de grafeno enrolando, (d) nanotubo de carbono formado

Fonte: Couto, 2006.

Do ponto de vista estrutural, os NTC podem ser classificados em dois tipos: (1) nanotubos de carbono de parede simples, enrolados apenas com uma camada de grafeno, e (2) nanotubos de carbono de paredes múltiplas, os quais são formados por várias camadas de grafeno enroladas, espaçadas aproximadamente 0,34nm uma da outra, representados na Figura 6 (Couto, 2006).

Figura 6 - Estrutura dos nanotubos de carbono

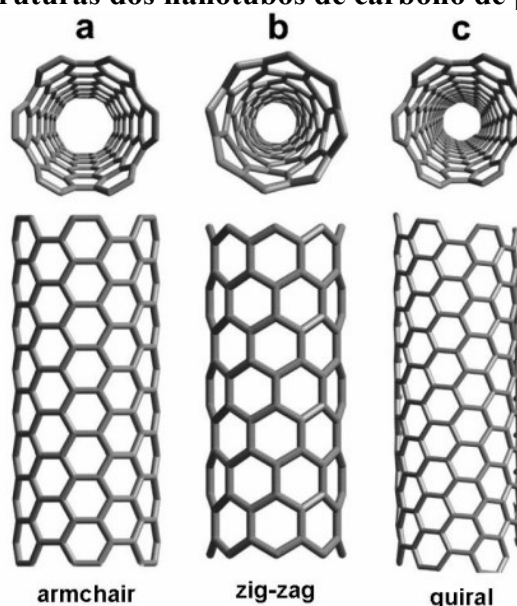


(a) nanotubos de carbono de parede simples, (b) nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Fonte: Liew, Kai e Zhang, 2016.

De acordo com Souza Filho e Fagan (2007), o modo como a folha de grafeno é enrolada é um fator importante para a determinação da estrutura e das propriedades físicas dos NTC, havendo dois parâmetros estruturais relevantes: (1) diâmetro e (2) ângulo quiral ou quiralidade. Os NTC de parede simples podem apresentar três estruturas diferentes dependendo do ângulo quiral: quando o ângulo for zero, consiste em um tubo enrolado perfeitamente, já quando o ângulo for igual a 30° é chamado armchair, com uma geometria zig-zag, e o terceiro tipo é formado com um ângulo quiral na faixa de $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ e é chamado de nanotubos quirais, ilustrados na Figura 7 (González Larrudé, 2007).

Figura 7 - Estruturas dos nanotubos de carbono de parede simples



Fonte: González Larrudé, 2007.

O uso de nanotubos de carbonos tornou-se atraente em pesquisas por eles possuírem uma resistência e rigidez extremamente altas, além de serem quimicamente estáveis e eletricamente condutores. Diante disso, há diferentes adições de NTC que causam diversos efeitos no desempenho mecânico em pastas, podendo ser explicado pelas diferentes escolhas de tipos e de quantidades de nanomateriais e pelos métodos de dispersão (Sobolkina *et al.*, 2012). Silvestro e Gleize (2020) comentam que, apesar das excelentes propriedades dos NTC, nem sempre eles podem garantir um bom desempenho quando incorporados a compósitos cimentícios ou matrizes geopoliméricas devido a dois fatores: (1) dificuldade de dispersão dos nanomateriais devido a sua natureza hidrofóbica e a fortes forças de *Van Der Waals* e (2) fraca interação interfacial entre o nanomaterial e a matriz.

2.4 DISPERSÃO E FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Um dos fatores para a produção de nanotubos de carbono de qualidade é o grau da dispersão e sua estabilidade, já que as fortes forças de *Van der Waals* causam a aglomeração das nanopartículas e a má dispersão pode formar defeitos na matriz, limitando o seu efeito de reforço. Um dos métodos mais conhecidos para a dispersão destes nanomateriais é a ultrassonicação, uma forma simples de verificar visualmente a desagregação dos NTC. Pode-se notar durante o processo que quanto maior o tempo de sonicação, mais escura é a cor da amostra, pois há a esfoliação dos NTC individuais das aglomerações (Han *et al.*, 2015; Reales e Toledo Filho, 2017). Reales e Toledo Filho (2017) ainda comentam que, para obter a eficácia e a estabilidade dos nanomateriais, há o surgimento de floculação ou segregação dos sólidos e, para obter um controle rigoroso do procedimento, algumas técnicas quantitativas são as mais confiáveis, como espectroscopia UV-Visível, DLS (*Dynamic Light Scattering*) e imagem microscópica.

Liew, Kai e Zhang (2016) enfatizaram que o método mais usual para a dispersão de NTC é a ultrassonicação e o uso de surfactantes, pois, quando esses dois métodos são combinados, obtém-se um efeito de dispersão desejado, ou seja, a aplicação da sonicação promove uma dispersão temporária dos NTC, devido às altas forças de *Van der Waals*, e os surfactantes são utilizados para evitar a reagrupação e manter a estabilidade da solução. Estes podem ser chamados também de dispersantes, o mais utilizado em pesquisas é o aditivo à base de policarboxilato, os quais contribuem para a dispersão dos NTC e a trabalhabilidade das pastas (Silvestro e Gleize, 2020).

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas possuem uma grande área superficial em relação ao seu volume, desta forma, eles tendem a se atrair e aglomerar, dificultando a dispersão e a separação. Na matriz geopolimérica, o uso da solução alcalina pode auxiliar na potencialização da interação dos NTC com os geopolímeros, pois estudos indicam que o NaOH atua como um surfactante e remove os detritos de oxidação da superfície dos nanomateriais, causando uma boa dispersão dentro da matriz (Abbasi *et al.*, 2016; Saafi *et al.*, 2013).

2.4.1 Ultrassonicação

A ultrassonicação, também chamada de sonicação, é um método de dispersão muito comum que compreende o ato de aplicar energia ultrassônica para agitar as partículas em

solução por meio de um sonificador ou banho ultrassônico (Ma *et al.*, 2010). Silvestro e Gleize (2020) descrevem o método de ultrassonicação como uma aplicação de energia de ultrassom para dispersar partículas em uma solução, o objetivo da técnica é a transferência de ondas para formar um campo de cavitação em que as diferenças de pressão provocam uma implosão de milhões de microbolhas, a energia acumulada nessas microbolhas é liberada, causando a esfoliação dos aglomerados de nanotubos de carbono.

2.4.2 Surfactante

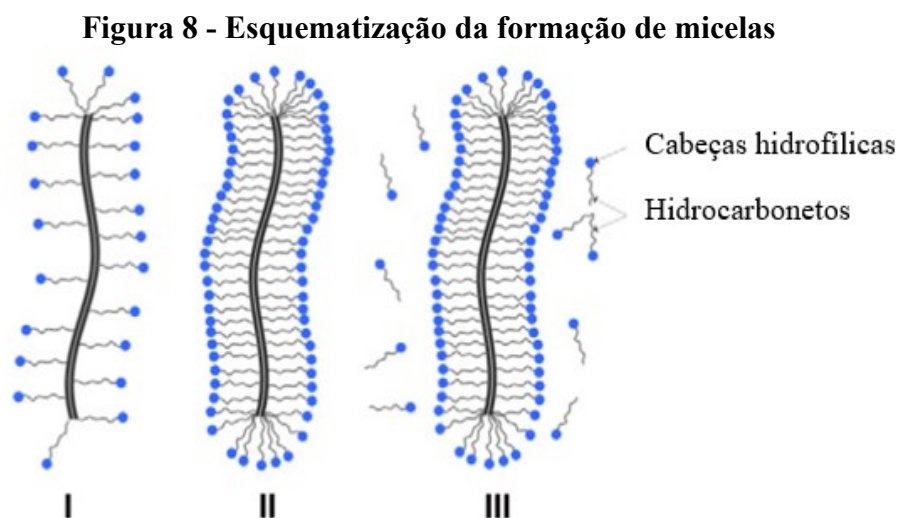
O uso de surfactantes, ou tensoativos, auxilia na dispersão dos nanotubos de carbono. Foi encontrado na literatura o surfactante mais utilizado: o superplastificante à base de policarboxilato. A reação constitui na adsorção física do tensoativo na superfície do NTC, ocasionando uma redução na tensão superficial no nanomaterial e prevenindo a formação de agregados. Diante disso, a eficácia deste método depende das propriedades do tensoativo e da matriz geopolimérica (Ma *et al.*, 2010; Liew, Kai e Zhang, 2016).

Silvestro e Gleize (2020) comentam que o uso de surfactante é um método químico que pode ser utilizado na dispersão em meio aquoso de NTC, as moléculas do tensoativo são anfílicas compostas por segmentos hidrofílicos e hidrófobos. A ação dessas moléculas é diretamente ligada à superfície dos NTC, geralmente direcionando o segmento hidrofóbico de sua estrutura para a superfície do nanomaterial, de forma que a parte hidrofílica fique exposta à água, conseqüentemente, a superfície do NTC passa a ser hidrofílica e há a redução da tensão interfacial entre o nanomaterial e a água.

A redução da tensão superficial da água causa uma dispersão estável devido à repulsão eletrostática ou estérica entre as moléculas adsorvidas do tensoativo na superfície do nanomaterial. Além disso, o bom desempenho do surfactante na dispersão de NTC depende da sua concentração e da relação ótima entre tensoativo/nanomateriais (Parveen, Rana e Figueiro, 2013).

Sobolkina *et al.* (2012) explicam esse comportamento pela teoria da formação de micelas, na Figura 8 se ilustra o esquema das moléculas adsorvidas de um surfactante na superfície do nanotubo de carbono com concentrações crescentes. Observando que as cabeças hidrofílicas são apontadas para fora e o restante do hidrocarboneto para dentro, os autores comentam que baixas concentrações de tensoativos não são o suficiente para revestir uniformemente um nanomaterial, o que é demonstrado na Figura 8 (I). Já na Figura 8 (II), vê-se que, após o surfactante atingir uma concentração crítica, a superfície do NTC é

completamente coberta, logo há interrupção das interações entre os nanomateriais individuais, visto que, na Figura 8 (III), as micelas formadas nesse processo, as quais possuem uma forma de bastão, são impedidas de formar novos aglomerados por repulsão mútua ou impedimento estérico. Desta forma, o aumento do teor de tensoativo pode causar formação de multicamadas de moléculas na superfície do nanomaterial, como resultado não há melhora na dispersão dos NTC em água e pode haver floculação destes nanomateriais.



Fonte: Sobolkina *et al.*, 2012.

2.4.3 Método de funcionalização

Conforme Reales e Toledo Filho (2017), há duas formas de funcionalização, as quais auxiliam na eficiência da dispersão mecânica, diminuindo os danos induzidos aos nanotubos de carbono, sendo elas: (1) funcionalização covalente e (2) funcionalização não covalente. A funcionalização covalente é um método químico utilizado para modificar a superfície do NTC pela adição de grupos polarizados funcionalizados, como hidroxila (OH) e carboxila (COOH). A ação consiste na indução de radicais livres na superfície do nanomaterial, via tratamentos ácidos ou UV, logo as cargas elétricas dos radicais livres causarão uma repulsão natural entre os NTC individuais imersos em água, melhorando o grau de dispersão e a estabilidade em longo do tempo (Liew, Kai e Zhang, 2016; Reales e Toledo Filho, 2017).

Já a funcionalização não covalente consiste na adsorção de polímeros na superfície dos nanomateriais, esses polímeros possuem cargas elétricas ou propriedades hidrofóbicas que, quando combinadas com ondas mecânicas, melhoram o grau de dispersão e auxiliam a manutenção da estabilidade por longos períodos (Reales e Toledo Filho, 2017). De acordo

com Silvestro e Gleize (2020), a vantagem do uso de funcionalização não covalente é que não há modificação das características originais do nanotubos de carbono e há melhoria na sua solubilidade, ainda assim, afirma que este tipo de funcionalização possui uma desvantagem, geralmente são tensoativos e revestimentos com polímeros, pois há fraca conexão entre o NTC e a molécula de envoltura utilizada.

2.4.4 Funcionalização de nanotubos de carbono com silano

Como já discutido, a funcionalização química promove a formação de grupos funcionais na superfície do nanotubo, havendo ligação da superfície do nanotubo e do polímero ou tensoativo com as moléculas funcionalizantes. Essa técnica também é chamada de funcionalização covalente e uma das pesquisas mais recentes é o uso de silanização para funcionalizar fibras convencionais de carbono em tamanho micro (Avilés *et al.*, 2013).

De acordo com Saho *et al.* (2010), a funcionalização não covalente melhora a solubilidade e a processabilidade, um método não destrutivo, em que os nanomateriais podem ser transferidos para a fase aquosa na presença de surfactantes. Os NTC são cercados por componentes hidrofóbicos e a interação tende a ficar mais forte quando a parte hidrofóbica do anfifílico contém um grupo aromático.

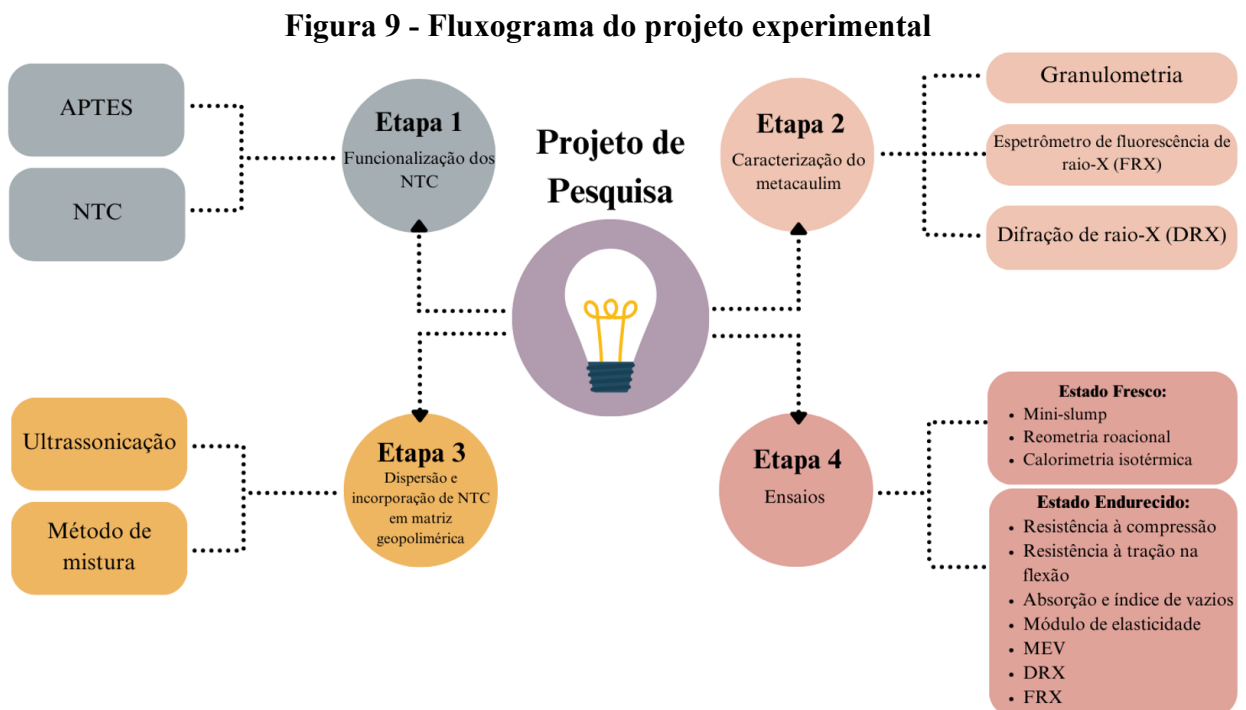
Desta forma, os silanos têm sido muito utilizados por prometer uma adesão na fabricação de compósitos e várias funcionalidades para combinar com matrizes poliméricas. Tais funcionalidades permitem que eles se acoplem em materiais diferentes e muitas vezes eles auxiliam na melhoria nas forças de ligação da matriz (Vennerberg, Rueger e Kessler, 2014). Avilés *et al.* (2013) comentam que o grau de cobertura e a funcionalização das superfícies após a silanização dependem de alguns fatores, como funcionalidade química da superfície e do silano, condição de pH da solução, área superficial específica do enchimento, cinética de reação de hidrólise e concentração do agente de acoplamento do silano.

Silvestro *et al.* (2021) investigaram a funcionalização do nanotubo de carbono com 3-aminopropiltrióxissilano (APTES) para a incorporação em matriz cimentícia, em que o APTES têm sido muito utilizados, já que o átomo de nitrogênio rico em elétrons do grupo amina interage facilmente com grupos de hidrogênio, como grupos hidroxila na superfície do nanomaterial, ou outras aminas. Em matrizes poliméricas, o resultado da funcionalização demonstra melhoria na dispersão e no aumento das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos de NTC (Yaghoubi e Nikje, 2018).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 DELINEAMENTO DO PROJETO

Nesta seção, é apresentado o programa experimental conduzido para a pesquisa, com foco principal na análise e na incorporação dos nanotubos de carbono funcionalizados com silano em geopolímeros à base de metacaulim. O trabalho foi dividido em quatro etapas principais: funcionalização dos NTC, caracterização dos materiais, dispersão e incorporação dos NTC em matriz geopolimérica e realização de ensaios nos estados fresco e endurecido para verificar as propriedades mecânicas, reológicas e microscópicas do material, de acordo com o fluxograma na Figura 9. Desta forma, a maioria dos procedimentos foram realizados no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NANOTEC), no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) e no Laboratório de Materiais (LabMat), localizados na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Florianópolis – SC.



Fonte: Autora, 2024.

3.2 MATERIAIS

A escolha do material é uma etapa crucial para pesquisa, pois precisa considerar tanto a viabilidade técnica quanto a econômica, além da disponibilidade de fornecimento. Sendo assim, foram realizados ensaios para a caracterização dos materiais utilizados na pesquisa, identificando e confirmando suas propriedades.

3.2.1 Metacaulim

O metacaulim foi selecionado como precursor do geopolímero, sendo obtido pela calcinação do caulim a 800°C por 1 hora, garantindo a completa ativação do material. A calcinação foi realizada em uma mufla da marca Linn High Tech, modelo KK260, com dimensões internas de 61x61x70 cm³, capacidade máxima de 1340°C e potência de 18 kW, seguindo o procedimento descrito por Pelisser et al. (2013). A composição química do metacaulim utilizado é discutida na seção 4.1, que trata da caracterização do material.

3.2.2 Solução ativadora

A solução ativadora utilizada no projeto foi composta por silicato de sódio e hidróxido de sódio, conforme o procedimento descrito por Da Luz (2018). As proporções em massa adotadas foram 1:1,2:0,089, correspondendo a metacaulim, silicato de sódio e hidróxido de sódio, respectivamente. O hidróxido de sódio, com cerca de 98% de pureza, foi adquirido em forma de micropérolas. Já o silicato de sódio utilizado é uma solução aquosa comercial, com densidade de 1,39 g/mL (a 25°C) e uma composição química contendo 26,5% de SiO₂, 10,6% de Na₂O e 63% de H₂O.

3.2.3 Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono foram incorporados em uma proporção de 0,1% em relação à massa do metacaulim, conforme recomendado pelos estudos de Da Luz (2018) e de Silvestro (2022). Os NTC foram fornecidos pela empresa *Nanostructured & Amorphous Materials – Inc*, os quais são nanotubos de carbono de paredes múltiplas, funcionalizados com grupos carboxila (-COOH) com um grau de pureza de 95%. As características dos NTC

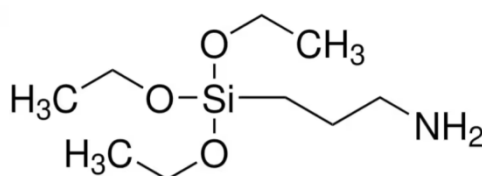
incluem comprimento entre 10 e 30 μm , diâmetro interno entre 5 e 10 nm, diâmetro externo entre 20 e 30 nm, área específica superior a 200 m^2/g e teor de carboxila entre 1,9 e 2,1%.

De acordo com o fabricante, a inserção de grupos carboxila na superfície dos NTC foi realizada por tratamento ácido. Segundo Silvestro (2022), a presença desses grupos carboxila é requisito prévio necessário para o procedimento de silanização. A escolha de NTC já funcionalizados com grupos carboxila elimina a necessidade de uma etapa de oxidação deste material, evitando também a manipulação de ácidos, como o nítrico e o sulfúrico, comumente utilizados para esse propósito.

3.2.4 Silano

O silano utilizado na pesquisa seguiu os procedimentos descritos por Silvestro (2022). O silano em questão foi o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), com fórmula química $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$, apresentado na Figura 10. O material foi fornecido pela *Sigma-Aldrich*, com pureza superior a 98,5%, massa molecular de 221,37 e densidade de 0,95 g/cm^3 . No processo de funcionalização do NTC, foi empregado etanol absoluto com pureza de 99,8% e acetona, ambos fornecidos pela *Êxodo Científica*.

Figura 10 - Fórmula estrutural do silano utilizado



Fonte: Sigma-Aldrich, 2024.

3.3 COMPOSIÇÕES ANALISADAS

O programa experimental delineado para a pesquisa tem como objetivo principal a análise e a incorporação dos NTC funcionalizados com silano em uma matriz geopolimérica à base de metacaulim. Na primeira etapa, foi realizada a caracterização do metacaulim por meio de ensaios de granulometria, análise química e difração de raios X (DRX). Posteriormente, procedeu-se à funcionalização dos NTC com silano, utilizando, especificamente, NTC de paredes múltiplas, e o silano utilizado foi APTES.

O processo de silanização do NTC foi baseado na metodologia descrita por Silvestro (2022), descrito a seguir na seção 3.4.1. Após a conclusão da funcionalização do NTC com silano, foram elaborados três traços distintos em uma matriz geopolimérica à base de metacaulim (MK), conforme a Tabela 2. Como pode ser observado, a proporção de silicato e hidróxido de sódio foi definida com base em estudos prévios do grupo de pesquisa (NANOTEC, UFSC). De maneira similar, os teores de NTC foram definidos a partir do estudo de Da Luz *et al.* (2019) e de Taborda-Barraza *et al.* (2022), as amostras passaram por ensaios no estado fresco, incluindo mini-slump, reometria rotacional e calorimetria isotérmica. Além disso, para avaliação da resistência à compressão, as amostras foram submetidas a ensaios no estado endurecido, nas idades de 7 e 28 dias. Também foram realizados ensaios de resistência à tração na flexão, absorção de índices de vazios e módulo de elasticidade dinâmica para amostras com idade de 28 dias. Para uma caracterização mais abrangente, os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), DRX e Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidos.

Tabela 2 - Composições dos traços das pastas analisadas

Composições	MK (g)	Na₂SiO₃ (g)	NaOH (g)	NTC (g)	NTC_APTES (g)
REF	100	120	8,90	0,00	0,00
NTC_0,1	100	120	8,90	0,10	0,00
NTC_APTES_0,1	100	120	8,90	0,00	0,10

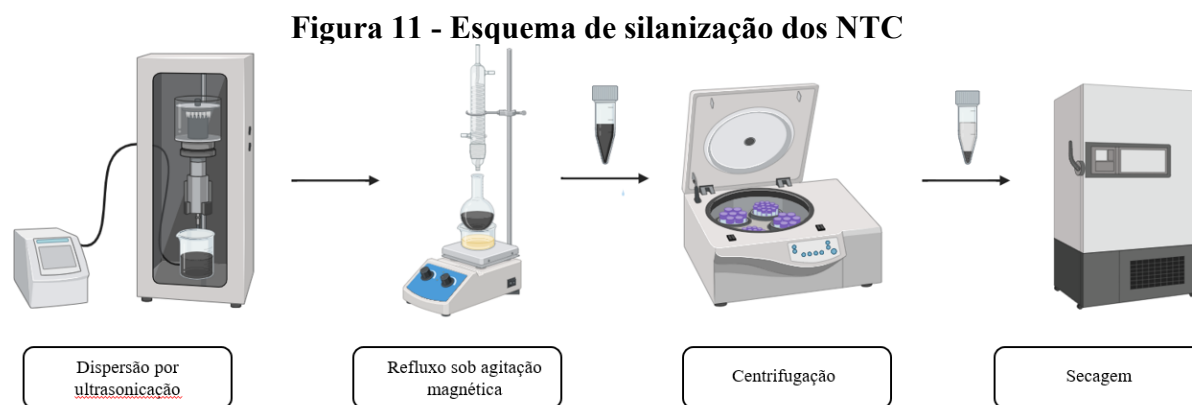
Fonte: Autora, 2024.

3.4 MÉTODOS

A escolha e a caracterização dos materiais permitiram investigar as propriedades do geopolímero à base de metacaulim reforçados com NTC funcionalizados e NTC funcionalizados com silano. A análise englobou a funcionalização e a dispersão do nanomaterial, além da avaliação do comportamento do material tanto no estado fresco quanto no estado endurecido. Foram realizados ensaios para determinar as propriedades mecânicas, químicas, reológicas e microscópicas do material confeccionado, que serão detalhadas nos tópicos a seguir.

3.4.1 Funcionalização dos NTC com silano

O processo de silanização do NTC foi baseado na metodologia descrita por Silvestro (2022). Inicialmente, 500 mg de NTC foram dispersados em 125 mL de etanol por ultrassonicação, utilizando um sonicador de ponteira de 13 mm de diâmetro *Vibra-Cell (VCX Serie, 750 W, 20 kHz)* com uma amplitude de 50% por um período de 15 minutos. Posteriormente, acrescentou-se 1 g de APTES e a solução foi submetida a refluxo a uma temperatura de 65-70°C, sob agitação magnética, por 4 horas. Em seguida, o produto foi submetido a três ciclos de centrifugação, utilizando etanol, acetona e água deionizada, respectivamente, a 4000 rpm por 5 minutos em cada ciclo. Os NTC produzidos foram secos em estufas a 80°C por 20 horas, o procedimento está ilustrado na Figura 11.



Fonte: Adaptado de Silvestro, 2022.

3.4.2 Dispersão dos NTC

O procedimento com os NTC foi conduzido submetendo a mistura de nanotubo e a solução ativadora à ultrassonicação, utilizando um processador ultrassônico *Vibra-Cell (VCX Serie, 750 W, 20 kHz)* equipado com uma ponteira cilíndrica de 13 mm. O processo seguiu os passos descritos por Silvestro (2022), durante a ultrassonicação, os parâmetros aplicados foram amplitude de 60%, duração de 6 minutos e ciclos de aplicação de energia de 20 em 20 segundos. O ensaio de dispersão foi conduzido em um banho de água com gelo para evitar o aumento significativo da temperatura da mistura.

3.4.3 Caracterização do metacaulim

Após escolher o metacaulim como precursor do geopolímero e realizar sua calcinação, foram conduzidos ensaios para caracterizar este material. A distribuição do tamanho de partícula foi analisada utilizando um granulômetro a laser Microtrac, modelo S3500, por via seca, com índice de refração de 1,65 e amostra de 1 grama.

Os teores de sílica, alumina, óxido de ferro (hematita) e outros componentes foram determinados por análise química, usando um espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) por energia dispersiva, modelo EDX-7000 da marca Shimadzu. Este ensaio foi conduzido pelo Laboratório de Valores, localizado na UFSC. Para caracterizar as fases cristalinas, foi realizada uma análise de DRX com um aparelho Philips Xpert, operando com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418$), 40 kV e 30mA. O escaneamento ocorreu de 10 a 100° (2 θ) em passos de 0,02°, com um tempo de coleta de 2 segundos por passo.

3.4.4 Incorporação dos NTC funcionalizados com APTES em geopolímero

Para investigar as propriedades e o impacto da incorporação do NTC funcionalizados com silano (APTES), foram conduzidos ensaios abrangendo reologia, hidratação, microestrutura e resistência das pastas geopoliméricas. Desta forma, para a preparação das pastas geopoliméricas, foi realizada uma solução ativadora de hidróxido de sódio e silicato de sódio, em uma relação de NaOH/Na₂O₃Si igual a 0,07, conforme descrito por Da Luz (2018) e por Taborda-Barraza (2023). Em seguida, o metacaulim foi adicionado na proporção de 1:1,29 (metacaulim : solução de NaOH + Na₂O₃Si em massa). As amostras foram processadas em um misturador mecânico, de baixa potência, da marca Tedemix Ind. e Com. Ltda, modelo ML-03, por aproximadamente 3 minutos em uma velocidade de 750 rpm.

3.4.5 Ensaio no estado fresco

Após a mistura dos materiais, as propriedades do geopolímero com NTC funcionalizados e NTC funcionalizados com APTES foram avaliadas no estado fresco. Foram realizados ensaios de mini-slump, reometria rotacional e calorimetria isotérmica para analisar a trabalhabilidade e a fluidez das pastas geopoliméricas produzidas. O esquema de preparo das amostras está ilustrado no fluxograma da Figura 12.

Figura 12 - Preparo das amostras para os ensaios no estado fresco



Fonte: Autora, 2024.

3.4.5.1 Mini-slump

Segundo Kranto (1980), o ensaio de mini-slump tem como objetivo realizar um abatimento de um minitronco em uma pequena quantidade de pasta e analisar sua abertura, possibilitando a comparação das consistências de pastas frescas elaboradas com diferentes formulações. Para este procedimento, foram utilizados uma placa de vidro, um cone de mini-slump, com diâmetros menores de 19 mm e maiores de 38 mm e uma altura de 57 mm, além de um paquímetro digital para aferir os diâmetros da pasta. O ensaio foi conduzido imediatamente após a mistura dos geopolímeros. Primeiramente, o cone foi preenchido com a mistura geopolimérica, seguida pelo adensamento e nivelamento do material. Depois, o cone foi removido e foram realizadas duas leituras perpendiculares do diâmetro do material espalhado.

3.4.5.2 Reometria rotacional

A reologia, como ciência, dedica-se ao estudo da deformação e do fluxo de matéria sob tensões aplicadas e taxas de cisalhamento. Ao caracterizar propriedades reológicas em pastas, tais como fluidez, compatibilidade e estabilidade, é possível medir a resistência do material ao fluxo após o início do escoamento, denominado viscosidade plástica. A tensão de escoamento, por sua vez, representa a medida da força de cisalhamento necessária para iniciar o fluxo (Lu *et al.*, 2021).

A compreensão da fluidez das pastas pode ser alcançada por meio de curvas de fluxo, que relacionam a tensão de escoamento, a taxa de cisalhamento e a viscosidade plástica. A

análise dessas propriedades permite uma avaliação quantitativa e objetiva, utilizando parâmetros reológicos, fornecendo informações apropriadas sobre o comportamento dos materiais (Nazar *et al.*, 2020).

Desta forma, foram realizados ensaios de reometria rotacional, utilizando um reômetro da marca Thermo Scientific, modelo Haake Mars III, com o objetivo de analisar o comportamento reológicos das pastas geopoliméricas à base de metacaulim, sem adição de NTC e APTES. Durante o ensaio, foram avaliados os parâmetros reológicos, incluindo a viscosidade e a tensão de escoamento dos materiais. Utilizou-se uma geometria cilíndrica (CC24 Ti) e um copo com diâmetro de 27,2 mm, conforme apresentado na Figura 13. O gap entre a geometria e o copo foi mantido em 5 mm, com um volume de amostra equivalente a 25 gramas.

O método de ensaio foi estabelecido e executado por meio do *software RheoWin Job Manager*, conforme descrito por Silvestro *et al.* (2023). Foi adotada uma rotina de platô, na qual a taxa foi mantida constante por 20 segundos em cada ponto avaliado, e a leitura da tensão de cisalhamento abrangeu apenas os três últimos 3 segundos de medição. Na primeira etapa, a taxa de cisalhamento foi aumentada de 0,1 a 100 s^{-1} em 12 etapas, seguida por uma redução para 0,1 s^{-1} nas mesmas etapas, visando determinar as curvas de fluxo. As análises tiveram início 6 minutos após o primeiro contato entre a solução ativadora e as partículas de metacaulim.

Figura 13 - Geometria utilizada no ensaio de reometria rotacional



Fonte: Autora, 2024.

As curvas de fluxo (tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento) foram avaliadas utilizando quatro modelos distintos: Bingham, Modified Bingham, Herschel-Bulkley e Casson. De acordo com Lu (2021), os três primeiros modelos citados são amplamente empregados na avaliação dos comportamentos reológicos de pastas, sendo assim, o objetivo deste estudo foi determinar qual desses modelos melhor se adequaria aos dados em questão. O modelo de Bingham apresentou alguns valores negativos, enquanto o modelo de Casson não permitiu a obtenção de resultados conclusivos para os parâmetros reológicos, como a tensão de escoamento e viscosidade. Portanto, as curvas de fluxo das pastas geopoliméricas foram melhores ajustadas para os modelos Modified Bingham e Herschel-Bulkley, demonstrando uma boa relação ($R^2 \geq 0,9999$), conforme ilustrado na Tabela 3. Desta forma, considerando que o modelo Modified Bingham possibilita a caracterização reológica em termos de tensão de escoamento e viscosidade plástica, será ele o modelo adotado para o ajuste final dos dados experimentais de reometria rotacional.

Tabela 3 - Quantitativo da análise de curvas de fluxo

AMOSTRAS	MÉTODOS												
	Bingham			Modified Bingham			Herschel-Bulkley			Casson			
	τ_0	η	R^2	τ_0	η	R^2	τ_0	K	η	R^2	τ_0	η_∞	R^2
REF	9,87	6,50	1,00	10,47	6,43	1,00	10,61	6,30	1,01	1,00	0,57	6,19	0,98
NTC_0,1	9,98	9,19	1,00	12,06	8,96	1,00	12,84	8,42	1,02	1,00	0,25	8,98	0,98
APTĒS_0,1	-15,10	15,2	0,99	3,56	13,08	0,99	10,33	9,11	1,11	1,00	-	-	-

Fonte: Autora, 2024.

Os resultados detalhados serão discutidos na seção 4.4.2 sobre reometria rotacional, porém, a tensão de escoamento e a viscosidade foram obtidas a partir da rampa de descida, uma vez que refletem o comportamento do material em movimento, sendo assim, mais relevantes em termos práticos. O modelo inicial empregado para extrair os parâmetros reológicos foi o Modified Bingham, conforme a Equação 1, mostrando-se mais ajustado às curvas obtidas.

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \gamma + c\gamma^2 \quad (1)$$

em que τ é a tensão de cisalhamento (Pa), τ_0 é a tensão de escoamento dinâmica (Pa), γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e η , a viscosidade plástica (Pa.s). O segundo modelo utilizado foi o Herschel-Bulkley, que igualmente se mostrou mais apropriado para descrever as curvas obtidas, conforme a Equação 2.

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \gamma^n \quad (2)$$

em que τ é a tensão de cisalhamento (Pa), γ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e K e n são, respectivamente, os índices de consistência e de comportamento do modelo. Nesse contexto, o ensaio de reometria rotacional se revelou eficaz para analisar a trabalhabilidade das pastas geopoliméricas no estado fresco.

3.4.5.3 Calorimetria isotérmica

O ensaio de calorimetria visa investigar a influência dos nanomateriais na matriz geopolimérica, realizando a medição de calor liberado durante o processo de hidratação dos compósitos. Essas medições são acompanhadas por meio de curvas que representam a evolução do fluxo de calor emitido pelo geopolímero.

O procedimento seguiu as diretrizes da norma ASTM C1679:2014. Inicialmente, 10g da amostra foram colocados em uma ampola lacrada de 20ml, em seguida, a ampola foi inserida no equipamento, um calorímetro de condução isotérmica *Thermometric* AB da TAM Air (*TA Instruments*), que possui oito canais. Durante o ensaio, as leituras foram realizadas a cada 30 segundos em um intervalo de tempo de 72 horas.

3.4.6 Ensaio no estado endurecido

No estado endurecido, foram avaliadas as propriedades de resistência à compressão, resistência à tração na flexão, absorção de água e índice de vazios, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS, além de análise de difração de raio X (DRX) e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para os geopolímeros incorporados com NTC funcionalizados e NTC funcionalizados com silano aos 7 e aos 28 dias de idade. A Figura 14 ilustra o esquema de preparação das amostras até a realização dos ensaios.

Figura 14 - Preparação das amostras para ensaios no estado endurecido



Fonte: Autora, 2024.

3.4.6.1 Resistência à compressão

A porosidade da matriz geopolimérica, o processo de cura e os parâmetros relacionados à modelagem e aos ensaios podem influenciar os resultados da resistência mecânica. Sendo assim, o ensaio de resistência à compressão é um dos mais relevantes na construção civil, pois reflete a qualidade da mistura em relação a dosagens e insumos (GONÇALVES, 2018).

O ensaio de resistência à compressão seguiu as diretrizes da norma NBR 7215:2019 e foram produzidos 6 corpos de prova cilíndricos com dimensões de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura para cada traço analisado. Para calcular a resistência à compressão, foi retirada da norma citada a Equação 3. As amostras foram testadas após 7 e 28 dias de cura, utilizando uma prensa da marca *Instron*, modelo 5569, com aplicação de carga de 0,50 MPa/s e uma rótula de 30 mm posicionada na parte superior do corpo de prova.

$$R_c = \frac{F_c}{\pi R^2} \quad (3)$$

em que R_c é a resistência à compressão, em megapascal (MPa), F_c é a carga máxima aplicada, em Newton (N), e R , o raio do cilindro, em milímetros (mm).

3.4.6.2 Resistência à tração na flexão

O ensaio de resistência à tração visa avaliar a durabilidade e o momento de fissuração do material. Por isso, foram produzidos 6 corpos de prova prismáticos para cada combinação, com dimensões de 2x2x10 cm, testados após 28 dias de cura. Todo o

procedimento seguiu as diretrizes da norma NBR 13279:2005, e o cálculo da resistência à tração na flexão foi feito conforme a Equação 4, retirada da norma. O ensaio foi conduzido em uma prensa *Instron*, modelo 5569, com uma velocidade de aplicação de carga de 0,50 MPa/s.

$$R_t = \frac{1,5F_t L}{bh^2} \quad (4)$$

em que R_t é a resistência à tração na flexão, em megapascal (MPa), F_t é a carga máxima aplicada, em Newton (N), L é a distância entre os apoios, em milímetros (mm), b é a largura do corpo de prova, em milímetros (mm), e h , a altura do corpo de prova, em milímetros (mm).

3.4.6.3 Módulo de elasticidade

O estudo empregou o método da frequência natural de impulso, utilizando o equipamento *Sonelastic*, versão 2.8, da marca ATCP. Nesse procedimento, as amostras prismáticas foram submetidas a um impacto pontual em uma de suas faces, enquanto o som resultante foi capturado por um microfone integrado ao *software* de aquisição de áudio, operando em uma frequência específica. O ensaio foi conduzido conforme as diretrizes estabelecidas pela norma ASTM E1876 (ASTM, 2015). Cada amostra foi submetida a quatro leituras distintas, com duas leituras realizadas em cada posição, totalizando quatro leituras completas durante uma rotação de 360° da amostra.

3.4.6.4 Absorção e índice de vazios

O ensaio de absorção e o índice de vazios seguiram as diretrizes da norma NBR 9778:2009. Para a realização do método, foram utilizados corpos de prova prismáticos com dimensões de 2x2x40cm, obtidos a partir do ensaio de tração na flexão. Durante o procedimento, a água preencheu os poros acessíveis nos corpos de prova.

Para analisar os resultados, os corpos de prova foram colocados em uma estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 72 horas para secagem, em seguida, foi registrada a massa seca deles. Posteriormente, as amostras foram imersas em água sob temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ por 72 horas. De acordo com a norma, os corpos de prova deveriam ser submetidos à água em

ebulição por um período de 5 horas, mas essa etapa foi omitida para refletir condições mais realistas de uso em obra. Após a imersão, estes corpos foram pesados enquanto ainda submersos com o auxílio de uma cestinha para suporte.

Com base nessas medições, foi possível calcular a absorção utilizando a Equação 5, os índices de vazios por meio da Equação 6, a massa específica da amostra seca (ρ_s), por meio da Equação 7, a massa específica da amostra saturada (ρ_{sat}) por meio da Equação 8 e a massa específica real (ρ_r) por meio da Equação 9. Todas as fórmulas foram extraídas da Norma NBR 9778:2009.

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (5)$$

$$I_v = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \times 100 \quad (6)$$

$$\rho_s = \frac{m_s}{m_{sat} - m_i} \quad (7)$$

$$\rho_{sat} = \frac{m_{sat}}{m_{sat} - m_i} \quad (8)$$

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (9)$$

em que m_{sat} é a massa da amostra saturada em água após imersão, em gramas, m_s é a massa da amostra seca em estufa, em gramas, e m_i , a massa da amostra saturada imersa em água em gramas.

3.4.6.5 Microscopia eletrônica de varredura

O objetivo deste ensaio é analisar qualitativamente o comportamento dos nanotubos incorporados na matriz geopolimérica. Para observar e analisar as características microestruturais dos materiais sólidos, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV), que produz imagens de alta ampliação e resolução. Todas as imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que se visualiza no monitor é a transcodificação da energia dos elétrons, diferentemente da radiação de luz com a qual estamos acostumados (LMIC, 2021).

O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais (LabMat), localizado na UFSC, campus Florianópolis/SC, com amostras de pastas geopoliméricas após 28 dias de hidratação. Para interromper as reações de hidratação dos fragmentos das amostras, foi utilizado isopropanol, as amostras permaneceram imersas nele por 7 dias. Posteriormente, elas foram secas em uma estufa a uma temperatura baixa de 40°C para evitar danos à microestrutura da matriz geopolimérica. As imagens foram adquiridas por meio de um microscópio VEGA3 (TESCAN), operando a 15 kV. Para a análise, as amostras foram fixadas em uma fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro.

3.4.6.6 Difração de raios X

Os geopolímeros possuem, em sua maioria, uma natureza amorfa, por isso a técnica de difração de raios X (DRX) é frequentemente utilizada para identificar novas fases formadas, determinar o grau de reação dos materiais iniciais e avaliar o nível de amorficidade dos produtos (Rosas-Casarez, 2014). O ensaio (DRX) foi conduzido pelo Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN), localizado na UFSC, campus Florianópolis/SC. Foi empregado um difratômetro *Miniflex600*, da marca Rigaku, operando com radiação $\text{CuK}\alpha$ a 30kV e 15 mA. O escaneamento ocorreu de 2 a 140° (2θ) em passos de 0,10°, com um tempo de coleta de 1 minuto por passo. As análises foram feitas em amostras em pó com 28 dias de idade, utilizando fragmentos das amostras de resistência à compressão. Os fragmentos foram moídos manualmente em um almofariz de ágata e peneirados com uma peneira de abertura de 45 μm .

3.4.6.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é um método adequado para avaliar a evolução estrutural de aluminossilicatos amorfos. As bandas de absorção infravermelha permitem identificar componentes e estruturas moleculares específicas, sendo caracterizadas por diferentes tipos de bandas (Rosas-Casarez, 2014). A literatura aponta diversas vibrações por espectroscopia de infravermelho para matrizes geopoliméricas, as quais foram cruciais para identificar as bandas presentes no trabalho, conforme a Tabela 3. Sendo assim, o ensaio foi conduzido em amostras em pó com 28 dias de idade, utilizando fragmentos dos corpos de prova de resistência à compressão. Esses

fragmentos foram moídos manualmente em um almorafiz de ágata e peneirados com uma peneira de abertura de 45 μm .

Para o ensaio, foi utilizado um espectrofotômetro de refletância difusa, modelo *Cary 660*, fabricado pela *Agilente Technologies*[®], equipado com um cristal de ZnSe. Uma pequena porção do material em estudo foi misturada com KBr da marca NEON e comprimida em forma de pastilha circular, que foi inserida no equipamento. Essa técnica complementa a identificação de fases minerais por meio da difração de raios X, exibindo picos em uma faixa de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} , que correspondem às vibrações das ligações atômicas.

Tabela 4 - Vibrações obtidas por espectroscopia de infravermelho

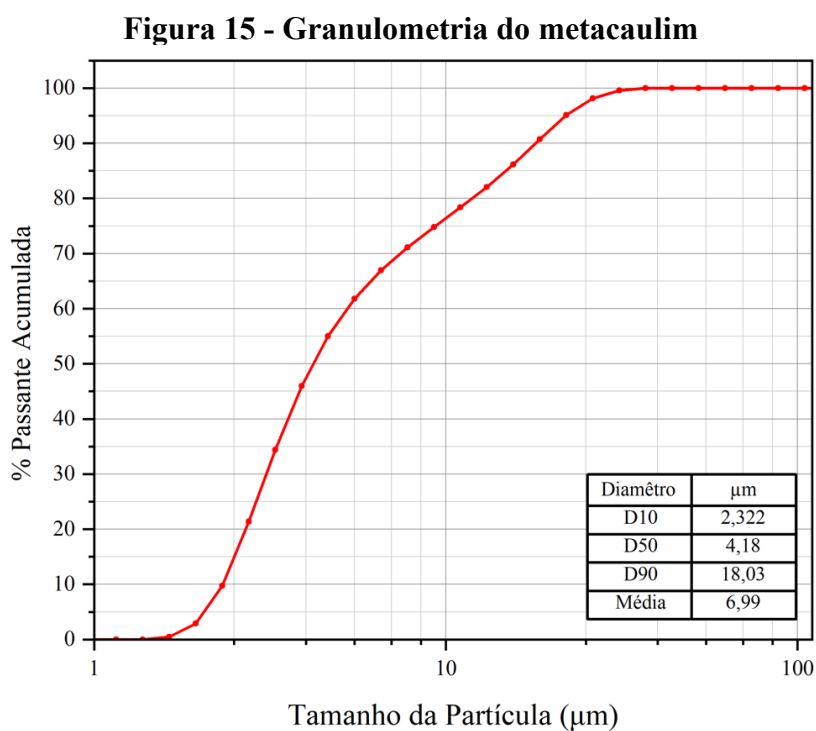
Nº. de onda (cm^{-1})	Tipo de vibração	Referência
3500-3400	Alongamento (-OH, HOH)	Cao <i>et al.</i> (2016); Rozek, Król e Mozgawa (2018); Jindal e Sharma (2020); Li <i>et al.</i> (2022).
1650-1630	Flexão (HOH)	Assaedi, Shaikh e Low (2018);
1400-1410	Alongamento (O – C – O)	Rozek, Król e Mozgawa (2018); Dai <i>et al.</i> (2022).
1300-900	Alongamento assimétrico (T – O – Si, T= Si ou Al)	Jithendra, Dalawai e Elavenil (2022); Favier <i>et al.</i> (2014); Criado <i>et al.</i> (2009).
882-865	Alongamento (Si – O), flexão (Si – OH)	Rozek, Król e Mozgawa (2018); Król, Minkiewicz e Mozgawa (2016); Zhang <i>et al.</i> (2013). Li <i>et al.</i> (2022);
750-465	Alongamento simétrico (Si – O – Si e Al – O – Si)	Juengsuwattananon <i>et al.</i> (2019); Król, Minkiewicz e Mozgawa (2016).

Fonte: Autora, 2024.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO METACAUULIM

O metacaulim foi escolhido como precursor da matriz geopolimérica devido às suas propriedades e à sua composição química adequada. Foram realizados três ensaios principais para caracterizar o metacaulim e fornecidas informações relevantes sobre suas características. Desta forma, o ensaio de granulometria apresentou um tamanho médio de partículas de 6,99 μm , como ilustrado na Figura 15.



Fonte: Autora, 2024.

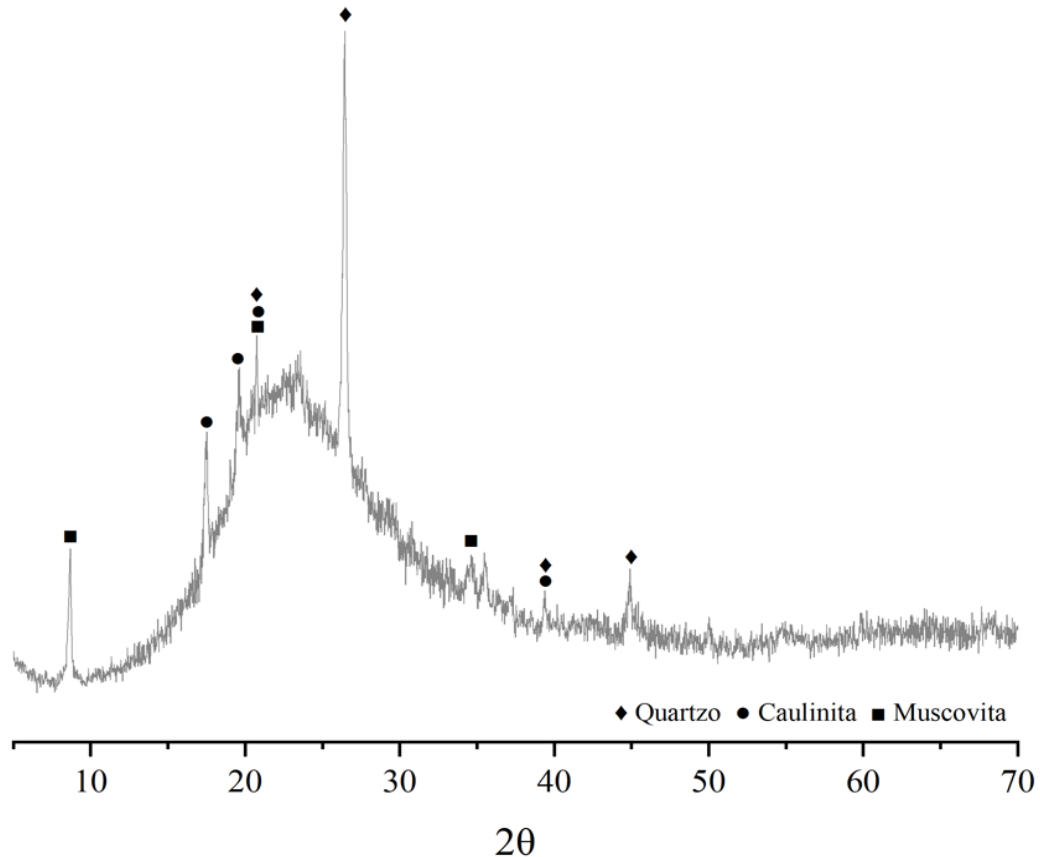
A análise química determinou os teores de sílica, alumina, óxido de ferro e outros componentes do metacaulim. O resultado mostrou que o material é constituído principalmente por dois componentes: sílica (SiO_2) e alumina (Al_2O_3), que formam quartzo e caulinita, respectivamente. A Tabela 5 apresenta a identificação detalhada da composição química do metacaulim.

Tabela 5 - Composição química do metacaulim

Composição	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	TiO ₂
(%)	53,649	44,998	0,649	0,484	0,133	0,017

Fonte: Autora, 2024.

Além disso, a caracterização das fases cristalinas foi realizada por meio da análise de DRX, confirmando a presença dos principais componentes: quartzo e caulinita. A Figura 16 apresenta as principais fases mineralógicas presentes no metacaulim, com destaque para quartzo, caulinita e muscovita. Também foi identificado um halo amorfo na faixa 2θ entre 15 e 30°, indicando a presença de uma fração amorfa do material, a qual desempenha um papel benéfico nas reações de geopolimerização e contribui para o aumento da resistência mecânica da matriz (Pires *et al.*, 2021).

Figura 16 - DRX do metacaulim

Fonte: Autora, 2024.

4.3 ENSAIOS NO ESTADO FRESCO

4.3.1 Mini-slump

O ensaio de mini-slump permite a comparação das consistências de pastas frescas desenvolvidas com diferentes formulações. Na Tabela 6, são apresentadas as análises das aberturas do tronco de cone das amostras. O ensaio foi conduzido para três traços: a amostra referência (REF), a amostra com 0,1% de NTC funcionalizado (NTC_0,1) e a amostra com 0,1% de NTC funcionalizado com silano (NTC_APTES_0,1). Observou-se uma leve redução na abertura das pastas com a incorporação de NTC, variando entre 3,0% e 8,0% em comparação com o traço REF. Isso pode ser atribuído ao tamanho de partícula e à alta superfície específica do NTC, que reduzem os espaços entre as partículas e que aumentam a demanda de água na mistura (Jiang *et al.*, 2018). No entanto, não foi observada uma tendência direta entre o aumento do teor de NTC e a redução da fluidez. Conclui-se que a incorporação de nanomateriais em matrizes geopoliméricas não tem um impacto tão significativo quanto em matrizes de cimento Portland. No estudo realizado por Silvestro *et al.* (2022), foram identificados aumentos na tensão de escoamento e na viscosidade de matrizes de cimento Portland de até 550% e 666%, respectivamente, com a incorporação de NTC de até 0,5% em relação à massa de aglomerante. Em contraste, no estudo conduzido por Tabora-Barraza *et al.* (2022), os autores observaram uma pequena influência dos NTC no estado fresco de pastas geopoliméricas produzidas com dois tipos de metacaulim e um teor de nanomaterial de 0,1% em relação à massa de aglomerante, corroborando os resultados obtidos nesta pesquisa.

Tabela 6 - Leitura do espalhamento das amostras mediante o ensaio de mini-slump

Amostras	Espalhamento médio (mm)	Desvio-padrão	CV (%)
REF	95,67	1,7	1,8
NTC_0,1	92,73	0,5	0,6
NTC_APTES_0,1	89,87	0,7	0,8

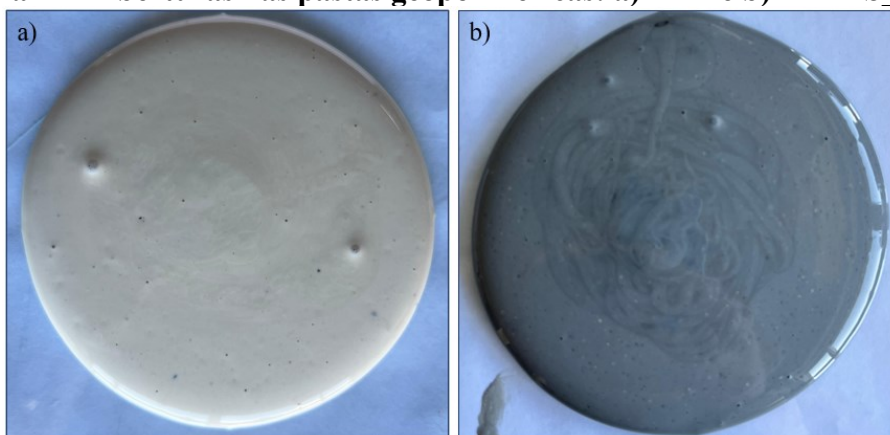
Fonte: Autora, 2024.

O impacto dos NTC na redução da fluidez das pastas geopoliméricas será detalhado na seção 4.4.2, que trata da reometria rotacional. Quanto à influência do processo de funcionalização, de maneira geral, não foram observadas modificações significativas na abertura das pastas geopoliméricas. Embora estudos prévios tenham relatado um efeito

dispersante do silano (Kong *et al.*, 2015), os resultados de mini-slump deste estudo não revelaram diferenças com a funcionalização dos NTC. Além disso, conforme mostrado na Figura 17, a adição de NTC resultou na redução de bolhas de ar nas pastas, sugerindo, possivelmente, uma diminuição na incorporação de ar. Segundo Li *et al.* (2024), a adição de silano aos geopolímeros reduziu a viscosidade em relação aos valores de referência. No entanto, o ensaio de mini-slump não evidenciou diferenças significativas nas amostras analisadas. É importante destacar que o mini-slump é um teste simples e considerado monoponto do ponto de vista da caracterização reológica (Silvestro *et al.*, 2024).

Na seção seguinte, o efeito da incorporação de NTC e do processo de funcionalização no comportamento no estado fresco das pastas geopoliméricas será discutido com mais detalhes, visto que o ensaio de reometria rotacional possibilita uma caracterização reológica mais abrangente em um amplo intervalo de tensões de cisalhamento, as quais se relacionam diretamente com diferentes aplicações do material em termos práticos. Entretanto, é relevante mencionar que estudos anteriores constataram uma boa correlação entre os valores de espalhamento obtidos pelo ensaio de mini-slump e os valores de tensão de escoamento obtidos pelo ensaio de reometria rotacional (Silvestro *et al.*, 2024) para materiais cimentícios, indicando que ambos os ensaios seguem a mesma tendência do ponto de vista do comportamento reológico.

Figura 17 - Aberturas nas pastas geopoliméricas: a) REF e b) APTES_0,1%



Fonte: Autora, 2024.

4.3.2 Reometria rotacional

As propriedades reológicas das pastas são fundamentais para definir sua microestrutura, suas características mecânicas e sua durabilidade. A fluidez de um material

pode ser avaliada por meio de parâmetros físicos, como viscosidade ou tensão de escoamento, utilizando dispositivos, como viscosímetros ou reômetros. Além disso, o ensaio de abatimento contribui para confirmar os resultados de fluidez dos materiais (Puertas *et al.*, 2017).

Foram realizados ensaios de reometria rotacional utilizando um reômetro para analisar o comportamento reológico das pastas geopoliméricas à base de metacaulim, com e sem adição de NTC e APTES. Durante o ensaio, foram avaliados os parâmetros reológicos, incluindo viscosidade e tensão de escoamento dos materiais.

As análises tiveram início 6 minutos após o primeiro contato entre a solução ativadora e as partículas de metacaulim. Todas as pastas analisadas exibiram comportamentos semelhantes, indicando que a incorporação de NTC e NTC_APTES não causou alterações significativas nas curvas, conforme mostrado nas figuras 18 e 19. No geral, as amostras apresentaram um padrão de comportamento típico de fluidos pseudoplásticos, com diminuição da viscosidade aparente à medida que a taxa de cisalhamento aumentava (Figura 19).

A diminuição da viscosidade entre 0,1 e 1 s⁻¹ é atribuída à quebra de ligações entre moléculas. Quanto menor o número de moléculas que se rearranjam, menor é a viscosidade da suspensão (Ruviano *et al.*, 2023). Estudos sobre o comportamento reológico de pastas geopoliméricas são escassos, principalmente quando se trata de matrizes com a incorporação de nanomateriais, especificamente NTC (Jindal e Sharma, 2020; Silvestro *et al.*, 2023). No entanto, de forma geral, um comportamento semelhante foi relatado em estudos prévios das propriedades reológicas de matrizes geopoliméricas, principalmente em baixas taxas de cisalhamento (Fensterseifer *et al.*, 2023; Silvestro *et al.*, 2023).

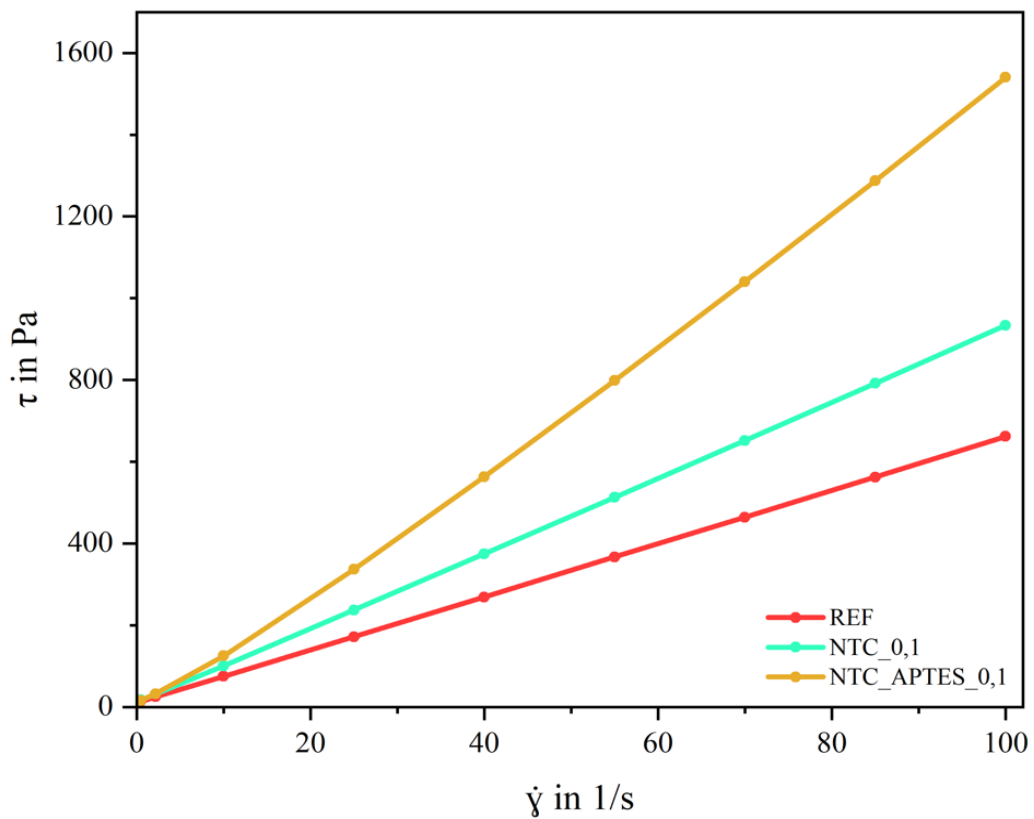
Além disso, em comparação com composições de cimento Portland, verifica-se que os geopolímeros são caracterizados por baixos valores de tensão de escoamento e, concomitantemente, altos valores de viscosidade (Criado *et al.*, 2009). Essas características reológicas representam um potencial material para aplicações autoadensáveis ou autonivelantes, uma vez que a baixa tensão de escoamento ocasiona uma boa fluidez do material e a alta viscosidade pode indicar uma boa estabilidade da mistura (Favier *et al.*, 2014).

Da Luz *et al.* (2020) investigaram a influência da incorporação de NTC em pastas geopoliméricas. Inicialmente, esperava-se uma diminuição da trabalhabilidade e um aumento de tensão de escoamento e viscosidade, como observado em pastas de cimento Portland. No entanto, os resultados mostraram que a consistência e a tensão de escoamento não foram significativamente afetadas pela incorporação de 0,1% de NTC, o que está de acordo com os

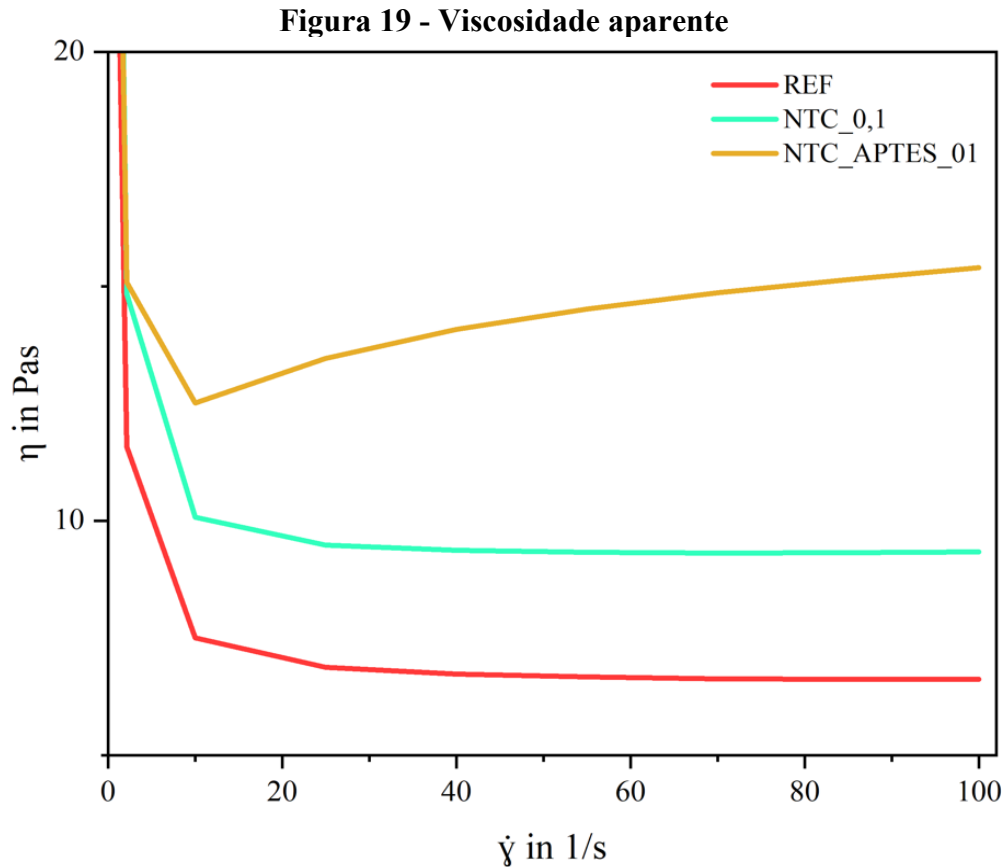
resultados de mini-slump discutidos na seção anterior. Houve ainda uma diminuição da viscosidade nas amostras contendo NTC. O estudo concluiu que a quantidade de NTC não foi suficiente para alterar significativamente as propriedades reológicas dos geopolímeros.

Embora um comportamento dilatante (aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento) também tenha sido relatado em altas taxas de cisalhamento, há consenso na literatura de que essa tendência ainda precisa ser melhor estudada e esclarecida (Ruviano *et al.*, 2023).

Figura 18 - Tensão de escoamento vs. taxa de cisalhamento



Fonte: Autora, 2024.



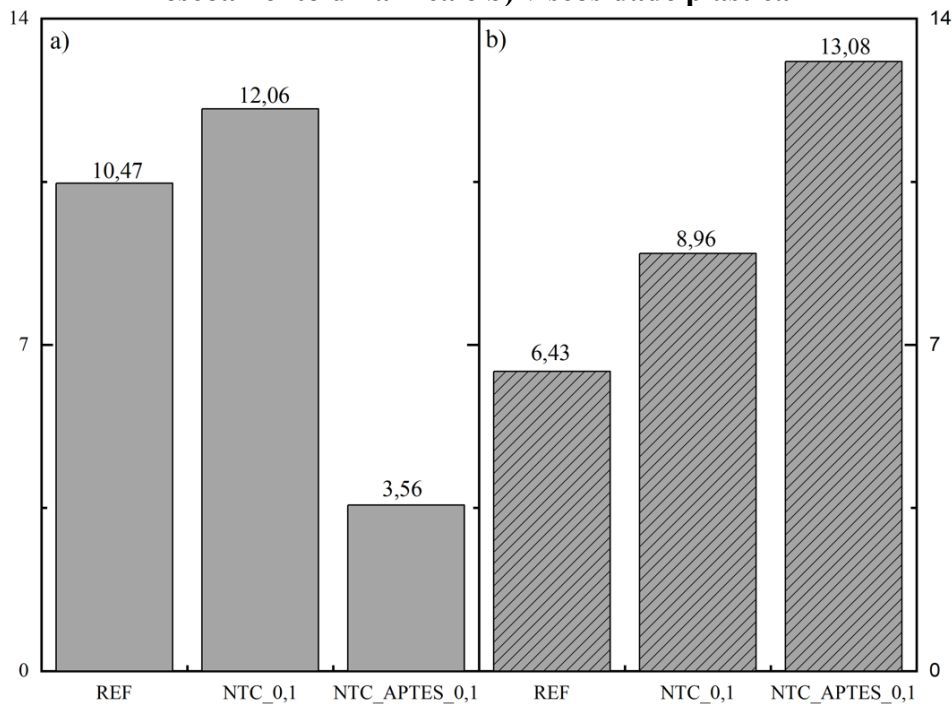
Fonte: Autora, 2024.

Os valores de tensão de escoamento dinâmica e viscosidade plástica, obtidos por meio do ajuste ao modelo Modified Bingham, são apresentados na Figura 20-a e b, respectivamente. A tensão de escoamento é a mínima tensão de cisalhamento necessária para que o material comece a fluir e se deformar, resultante das forças adesivas e friccionais entre as partículas. A viscosidade, também conhecida como resistência ao fluxo, influencia a velocidade do fluxo do fluido quando a tensão de cisalhamento excede a tensão de escoamento (Jiang *et al.*, 2018).

Os resultados apresentados na Figura 20-a indicam um pequeno aumento de aproximadamente 15,0% na tensão de escoamento com a incorporação de NTC. No entanto, observa-se que a funcionalização reduziu a tensão de escoamento em 65,0% em comparação com a mistura de controle (REF). O aumento da tensão de escoamento causado pela adição de NTC pode ser atribuído à elevada superfície específica do nanomaterial, como mencionado anteriormente. Além disso, a tendência de aglomeração desses nanomateriais pode contribuir para o aprisionamento da água nas misturas, reduzindo a disponibilidade de água para a lubrificação das partículas (Ahmed *et al.*, 2019; Kang *et al.*, 2015).

Quanto à influência da funcionalização, é possível que o silano tenha apresentado um efeito dispersante. Segundo Vasconcellos *et al.* (2020), o grupo amino do silano APTES pode melhorar a dispersão dos NTC_APTES em ambientes iônicos. Além disso, de acordo com Kong *et al.* (2015), o silano APTES pode promover uma repulsão estérica entre as partículas do precursor, resultando em um efeito de dispersão. Resultados semelhantes foram reportados por Wang *et al.* (2018), os quais produziram óxido de grafeno (GO) modificado com viniltrimetoxisilano, relatando que o tratamento do grafeno com silano melhorou a fluidez e as propriedades reológicas das pastas de cimento Portland em comparação com o nanomaterial não tratado.

Figura 20 - Valores obtidos a partir do modelo de Modified Bingham: a) tensão de escoamento dinâmica e b) viscosidade plástica



Fonte: Autora, 2024.

Li *et al.* (2024) também destacaram o efeito do dispersante de NTC com silano como agente de acoplamento em pastas de cimento álcali-ativado à base de cinza volante e escória. Os autores observaram um aumento progressivo no diâmetro do mini-slump com o aumento do teor de NTC funcionalizado. Para um teor de 0,4% de NTC funcionalizado, o espalhamento aumentou em 60,0% em comparação com a mistura de controle (sem NTC). Segundo os autores, o silano pode ter um ligeiro efeito retardante nas reações do cimento álcali-ativado. Além disso, o agente de acoplamento pode absorver uma quantidade

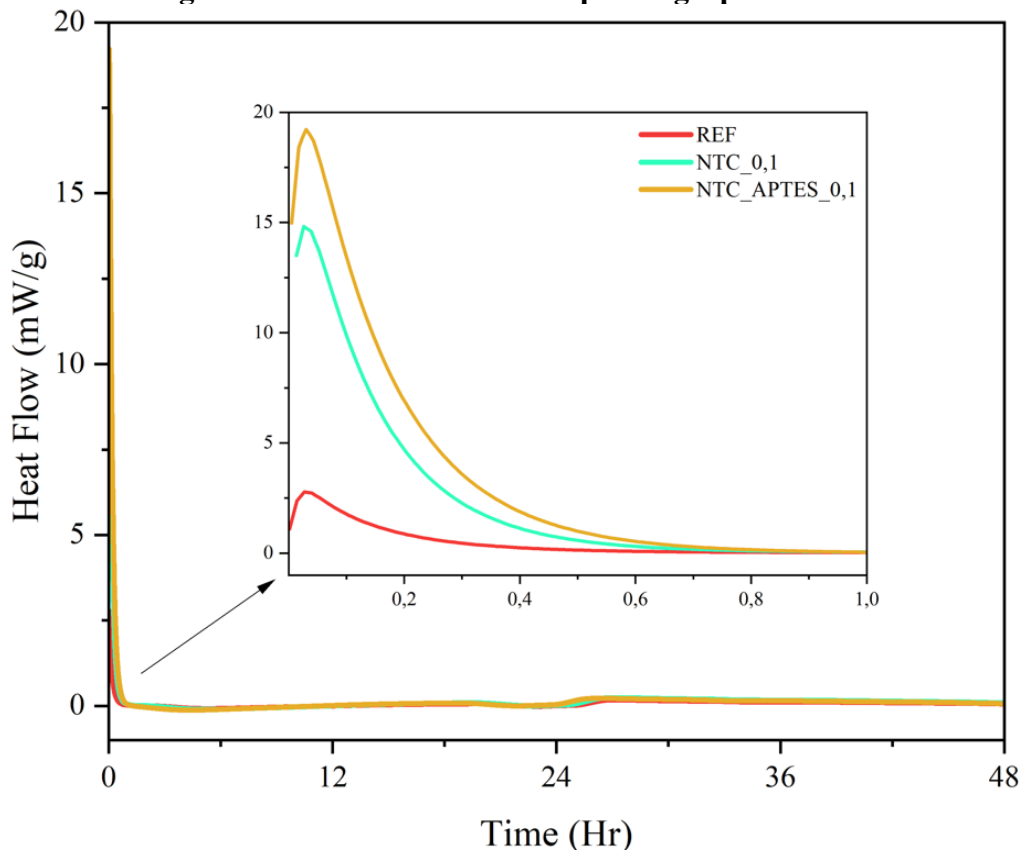
significativa de íons alcalinos, como sódio e potássio (Han, Kim e Jung, 2016; Eberhardt, 2010). Isso, nas misturas álcali-ativadas, influencia a relação sílica-sódio, aumentando o espalhamento da mistura (Li *et al.*, 2024).

Na Figura 20-b, observa-se o aumento da viscosidade plástica para ambas as adições de NTC, com acréscimos de 40,0% (NTC_0,1) e 103,4% (NTC_APTES_0,1) em relação à amostra de referência. Nesse contexto, a viscosidade é a assinatura macroscópica do fluxo de água na porosidade do sistema granular, dependendo principalmente da concentração de partículas na suspensão (Larrard e Sedran, 2002). Portanto, verifica-se um efeito mais pronunciado da incorporação de NTC nesta propriedade, o que possivelmente está associado à maior demanda de água desses sistemas.

4.3.3 Calorimetria isotérmica

Materiais ativados por álcalis sofrem uma reação exotérmica, liberando calor durante o processo, a qual pode ser determinada usando a técnica de calorimetria. Esta é descrita como um ensaio para monitorar o calor gerado durante o processo de endurecimento de pastas ou tempo de pega (Mohamed *et al.*, 2022). Durante o ensaio, foi investigada a influência da incorporação de nanomateriais na matriz, comparando uma pasta referência com NTC funcionalizado e com NTC funcionalizado com silano (APTES).

De acordo com Taborda-Barraza (2022), há uma escassez de discussões sobre o fluxo de calor e calor cumulativo de matrizes geopolimétricas com a incorporação de nanomateriais. No entanto, a autora afirma que geopolímeros à base de metacaulim não apresentam um segundo pico durante as primeiras 48 horas do processo, e os materiais sem a incorporação de nanomateriais atingem estabilidade térmica aproximadamente 10 horas após a preparação das amostras. Para investigar a influência da incorporação de NTC nas taxas de liberação de calor, foram analisadas três diferentes pastas, ilustradas na Figura 21.

Figura 21 - Fluxos de calor das pastas geopoliméricas

Fonte: Autora, 2024.

Foi observado que todas as amostras apresentaram um comportamento semelhante, manifestando um único pico exotérmico nos primeiros minutos de reação. Destaca-se que a amostra APTES_0,1 exibiu um pico mais acentuado, indicando uma intensidade maior na liberação de calor em comparação com os valores de REF. Após 10 horas do ensaio, todas as amostras demonstraram estabilidade térmica.

Conclui-se que a adição de NTC aumentou o pico principal do fluxo de calor, sugerindo que a sua presença influencia a taxa de difusão das partículas interagindo com a solução ativadora. Taborda-Barraza (2022) afirma que a incorporação de nanomateriais modifica a cinética de reação do geopolímero, evidenciada pela alteração nos picos e no tempo do fluxo de calor até atingir a sua estabilidade térmica.

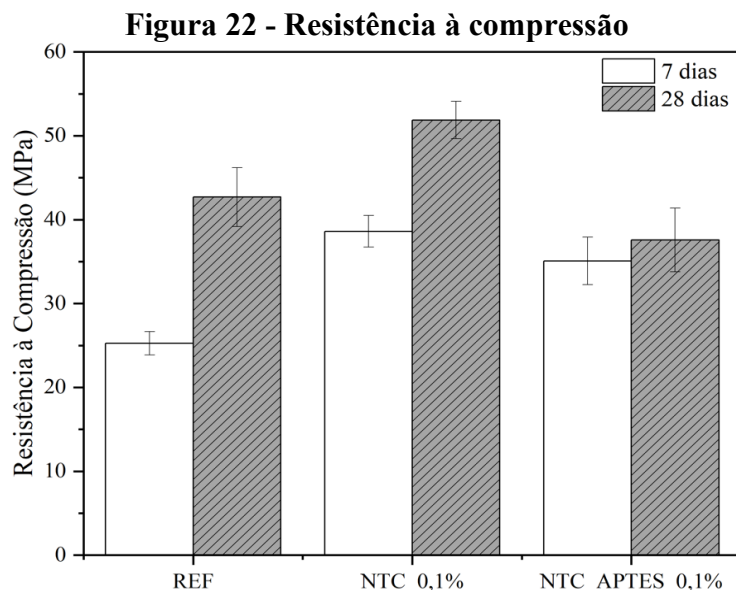
4.4 ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO

4.4.1 Resistência à compressão

A Figura 22 ilustra o desempenho mecânico das pastas, destacado pela resistência à compressão aos 7 e aos 28 dias. Aos 7 dias de hidratação, verifica-se que a incorporação de NTC resultou em acréscimos na resistência à compressão na ordem de 52,88% (NTC_0,1) e de 38,92% (NTC_APTES_0,1) em relação à amostra de controle. Essa tendência se manteve para a resistência aos 28 dias, com incrementos de 21,52% (NTC_0,1), porém o NTC_APTES_0,1 teve uma diminuição de 7,13% em relação ao desempenho de 7 dias de cura.

Observa-se visualmente que, ao longo do tempo, as amostras incorporadas com APTES demonstraram estabilidade mecânica, não apresentando variações significativas nos valores nas idades avaliadas. Esperava-se que essas amostras manifestassem um desempenho superior em comparação aos valores de referência e às amostras de NTC não funcionalizadas.

Condições semelhantes foram mencionadas por Taborda-Barraza (2022), indicando que a incorporação de nanomateriais pode diminuir a resistência mecânica. A autora ressalta que a matriz pode apresentar um desempenho superior sem a adição de nanomateriais, sendo que o resultado está relacionado ao tipo específico de nanomaterial, ao desempenho individual da matriz e à dificuldade de dispersão. Em casos nos quais a matriz é naturalmente de alta resistência, a incorporação de nanomateriais pode, de fato, prejudicar seu desempenho.

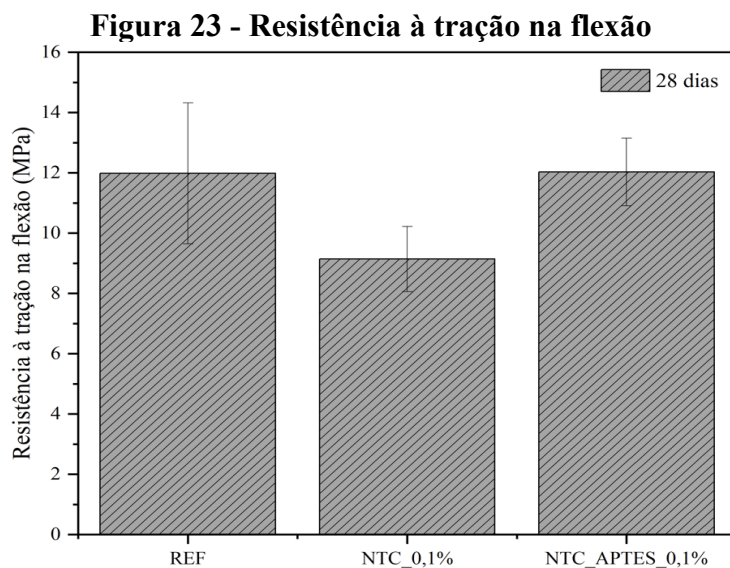


Fonte: Autora, 2024.

O estudo conduzido por Li *et al.* (2024) analisou a resistência à compressão e à flexão de pastas geopoliméricas à base de cinzas volantes, incorporadas com NTC modificados com um agente de acoplamento silano. Os resultados mostraram que as amostras modificadas após 1 dia de cura apresentaram resistência à compressão inferior às amostras referências. Os autores atribuem esse desempenho a um efeito retardador, que atrasou o desenvolvimento da resistência. No entanto, após 28 dias, as amostras modificadas demonstraram resistências superiores às pastas de referência. Destacaram que uma concentração de 0,3% de silano foi a que resultou na melhor resistência à compressão e dosagens maiores que essa quantidade diminuíram os valores devido à má dispersão do NTC. Essa má dispersão resultou em aglomerações, que provocaram a concentração de tensões e que impediram a formação de uma rede tridimensional estável na matriz. Sekkal e Zaoui (2022) afirmam que a resistência do geopolímero diminui quando a concentração de NTC ultrapassa um valor ideal, devido à aglomeração no nanomaterial, dificultando sua dispersão uniforme na matriz.

4.4.2 Resistência à tração na flexão

Os resultados apresentados na Figura 22 do ensaio de resistência à tração na flexão mostram uma estética semelhante nas amostras incorporadas com NTC funcionalizadas com silano (APTES) em comparação com as amostras de NTC funcionalizadas. Essa melhora pode ser atribuída à melhor dispersão do NTC na matriz geopolimérica. No entanto, o gráfico evidencia que as amostras com NTC não apresentaram melhorias significativas em relação às amostras referências.



Fonte: Autora, 2024.

Li *et al.* (2024) observaram uma tendência semelhante na resistência à compressão e à flexão em pastas geopoliméricas à base de cinzas volantes e NTC modificados com silano. Aos 28 dias de cura, as amostras modificadas mostraram aumento de 39,13% na resistência à flexão nas pastas com 0,3% de silano em comparação com as pastas referências. Os autores destacaram que a resistência à flexão foi mais acentuada do que a resistência à compressão, contudo as amostras com maior resistência à flexão foram mais suscetíveis a microfissuras, que foram minimizadas pela adição de aditivos que mitigam a retração.

Da Luz *et al.* (2020) investigaram ensaios mecânicos em geopolímero com NTC funcionalizados e observaram melhorias visíveis nas propriedades com a adição de 0,1% de NTC, resultando em aumentos de 27,1% na resistência à compressão e 66% na resistência à flexão. No entanto, afirmaram que a dosagem de 0,2% de NTC diminuiu as resistências mecânicas devido à má dispersão do nanomaterial.

Neste estudo, ficou claro que a aplicação do silano como dispersante não resultou em melhorias significativas nas propriedades mecânicas do material. A análise de variância (ANOVA) apresentada na Tabela 7 para o ensaio de resistência à flexão confirma que não há diferenças relevantes entre as amostras com NTC e as amostras de referência. Esse resultado sugere que os NTC, sejam funcionalizados ou tratados com silano, não têm influência substancial nas propriedades mecânicas das amostras.

Tabela 7 - Análise de variância do ensaio de resistência à tração na flexão

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Médias quadradas	F	Fcrítico	Valor P
Entre grupos	21,87	2	10,94	4,145	4,256	0,053
Dentro dos grupos	23,75	9	2,64			
Total	45,62	11				

Fonte: Autora, 2024.

4.4.3 Absorção e índices de vazios

Os ensaios de absorção e os índices de vazios foram realizados em amostras com 28 dias de cura. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos, mostrando que não houve diferenças significativas entre as amostras de referência e as amostras com NTC, ou seja, a adição do nanomaterial não teve um impacto significativo nas propriedades de absorção e índices de vazios.

Tabela 8 - Resultados do ensaio de absorção e índices de vazios

Amostras	REF	Desvi-padrão	NTC_0,1	Desvio-padrão	NTC_APTES_0,1	Desvi-padrão
Absorção	32,18	1,41	31,87	0,47	31,27	0,92
Índices de vazios	42,52	0,96	42,15	0,96	41,64	0,77
Massa específica da amostra seca (ps)	1,32	0,05	1,36	0,15	1,34	0,03
Massa específica da amostra saturada (psat)	1,75	0,03	1,78	0,21	1,75	0,02
Massa específica real (pr)	2,30	0,04	2,42	0,61	2,28	0,03

Fonte: Autora, 2024.

No estudo de Parveen, Rana e Fanguero (2013), foi relatado que a adição de NTC em materiais cimentícios diminui a porosidade e a área superficial, devido ao preenchimento

dos poros pelo nanomaterial, produzindo uma microestrutura mais densa do que nas amostras de referência. Outros estudos na literatura também indicam que os NTC atuam no preenchimento de vazios, reduzindo a porosidade capilar das pastas por meio do refinamento dos poros (Chen e Akono, 2020). Segundo Hu *et al.* (2014), os macroporos (>50 nm) influenciam a resistência e as características de permeabilidade das pastas. Simsek (2020) relatou que NTCs com grupos funcionais elevados, maior área superficial, maior comprimento e menor diâmetro externo são bem-sucedidos no preenchimento de macroporos.

Da Luz (2018) avaliou a porosimetria de geopolímeros à base de metacaulim incorporados com NTC. Os resultados mostraram que os NTCs, com tamanhos entre 2,5 e 50 nm, diminuíram em cerca de 20% a quantidade de macroporos, influenciando positivamente amostras com 0,1% de NTC. Em contrapartida, no estudo de Silvestro (2021), que incorporou NTC funcionalizados com silano em matriz cimentícia, as amostras com 0,1% de NTC_APTES apresentaram uma ligeira redução do volume de intrusão na faixa de 50 nm a 200 nm (macroporos), mantendo o diâmetro médio dos poros da matriz inalterado e reduzindo a porosidade total em 4,1% em comparação com as pastas de referência.

Desta forma, para validar a ausência de diferenças significativas desta pesquisa, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) para os ensaios de absorção e índices de vazios, apresentados nas tabelas 9 e 10. Os resultados confirmam que não houve alterações relevantes nas amostras estudadas, indicando que o NTC não afetou a microestrutura e a porosidade do geopolímero. Portanto, não foi observada alteração na capacidade de absorção de água e nos índices de vazios.

Tabela 9 - Análise de variância do ensaio de absorção

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Médias quadradas	F	Fcrítico	Valor P
Entre grupos	3,02	2	1,51	1,609	3,493	0,225
Dentro dos grupos	18,77	20	0,94			
Total	21,80	22				

Fonte: Autora, 2024.

Tabela 10 - Análise de variância do ensaio de índices de vazios

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Médias quadradas	F	Fcrítico	Valor P
Entre grupos	2,77	2	1,39	1,678	3,467	0,211
Dentro dos grupos	17,35	21	0,83			
Total	20,13	23				

Fonte: Autora, 2024.

Os resultados sugerem que a incorporação de NTCs, sejam eles funcionalizados ou tratados com silano, em amostras de geopolímero à base de metacaulim, não impactam significativamente as propriedades físicas. Isso pode ser atribuído à possível baixa interação entre os NTCs e a matriz do geopolímero, ou ao fato de que a quantidade de nanomaterial adicionada não foi suficiente para causar uma alteração perceptível nas propriedades físicas avaliadas. A análise estatística reforça a conclusão de que as diferenças observadas não são estatisticamente significativas. O valor P, maior que 0,05 em ambos os ensaios, indica que as variações entre os grupos são provavelmente devido ao acaso, e não ao efeito do NTC. Mehta e Monteiro (2014) e Silvestro *et al.* (2021) sugerem que a quantidade e a dispersão de nanomateriais são fatores críticos para observar mudanças significativas nas propriedades físicas e mecânicas do material.

4.4.4 Módulo de elasticidade dinâmico

Os resultados do ensaio de módulo de elasticidade dinâmico das amostras de geopolímero de metacaulim com 28 dias de cura, apresentados na Tabela 11, mostram que as diferenças entre as amostras são quase inexistentes. Os valores médios do módulo de elasticidade para as amostras são muito próximos e com desvios-padrão relativamente baixos. Sekkal e Zaoui (2022) investigaram as propriedades elásticas de geopolímeros com NTC funcionalizados. A concentração de 1,08% de NTC trouxe um aumento de 74% no módulo de elasticidade, os autores indicaram que concentrações mais altas do nanomaterial resultam em diminuição da resistência devido à aglomeração de NTC, dificultando a dispersão uniforme e afetando negativamente a ligação com o geopolímero.

Tabela 11 - Resultado do ensaio de módulo de elasticidade

Amostras	Módulo de elasticidade (GPa)	Desvio-padrão	CV (%)
REF	8,39	0,93	11,08
NTC_0,1	8,30	0,67	8,03
NTC_APTES_0,1	8,34	0,62	7,44

Fonte: Autora, 2024.

A análise de variância (ANOVA), apresentada na Tabela 12, confirma a ausência de alterações significativas, com um valor de F calculado (0,022) muito menor que o F crítico (3,682) e um valor P (0,979) muito maior que 0,05. Isso indica que não há diferenças estatisticamente significativas entre as amostras, confirmando que a adição de NTC funcionalizado ou tratado com silano não altera o módulo de elasticidade dinâmico do geopolímero. Diante disso, na literatura, são encontrados estudos de adição de NTC em matriz geopoliméricas que não resultaram em melhorias significativas nas propriedades mecânicas (Meng *et al.*, 2021; Maho *et al.*, 2021).

Tabela 12 - Análise de variância do ensaio de módulo de elasticidade

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Médias quadradas	F	Fcrítico	Valor P
Entre grupos	0,02	2	0,01	0,022	3,682	0,979
Dentro dos grupos	8,53	15	0,57			
Total	8,56	17				

Fonte: Autora, 2024.

Em resumo, a incorporação de NTC funcionalizado ou tratado com silano no geopolímero de metacaulim não demonstra vantagens substanciais em termos de módulo de elasticidade dinâmico aos 28 dias de idade, como evidenciado por outros testes conduzidos. Estes ensaios não revelaram diferenças significativas na incorporação do nanomaterial, resultando em ausência de melhorias nas propriedades físicas, mecânicas e microestruturais.

4.4.5 Microscopia eletrônica de varredura

Nas figuras 23, 24 e 25, apresentam-se as micrografias das amostras referências, NTC_0,1 e NTC_APTES_0,1, após 28 dias de hidratação, respectivamente, junto com os

resultados da análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) dos materiais. De maneira geral, não foram observadas alterações significativas na morfologia das amostras após o tratamento com silano.

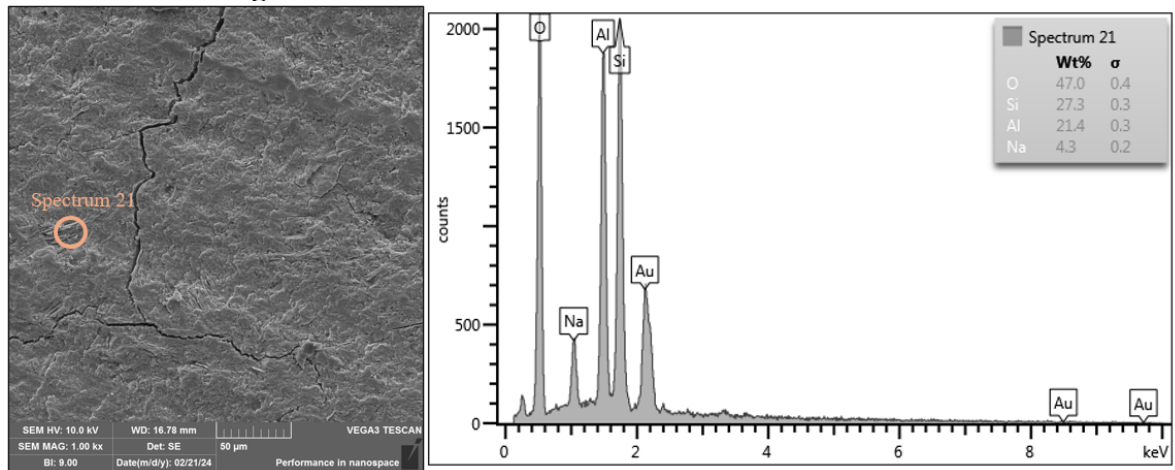
Silvestro (2021) relatou um aumento no teor de silício nas amostras contendo NTC, tanto funcionalizadas quanto tratadas com silano, sugerindo uma efetiva funcionalização do NTC. No entanto, neste estudo, a análise de EDS revelou diferentes distribuições de oxigênio, alumínio, carbono, silício e sódio nas amostras. Surpreendentemente, o teor de silício nas amostras com NTC mostrou-se similar ao da amostra de referência, indicando que, para matrizes geopoliméricas, o tratamento com NTC pode não ter sido tão eficaz, não resultando em diferenças significativas na microestrutura.

Além disso, a presença de ouro identificada no espectro é atribuída ao processo de preparação das amostras, as quais foram revestidas com uma fina camada do material. Entretanto, o ouro não foi incluído na tabela de quantificação dos elementos químicos.

Em materiais à base de cimento Portland, a resistência é principalmente influenciada pela fase de hidrato de silicato de cálcio (CSH), sugerindo que a incorporação de NTC pode melhorar a hidratação e, conseqüentemente, aumentar o conteúdo e a resistência do CSH. No entanto, em geopolímeros, a resistência depende tanto da geopolimerização quanto da hidratação. A geopolimerização produz um gel de hidrato de aluminossilicato de sódio (NASH), enquanto a hidratação forma o gel de CSH, essencial para a resistência mecânica (Maho *et al.*, 2021).

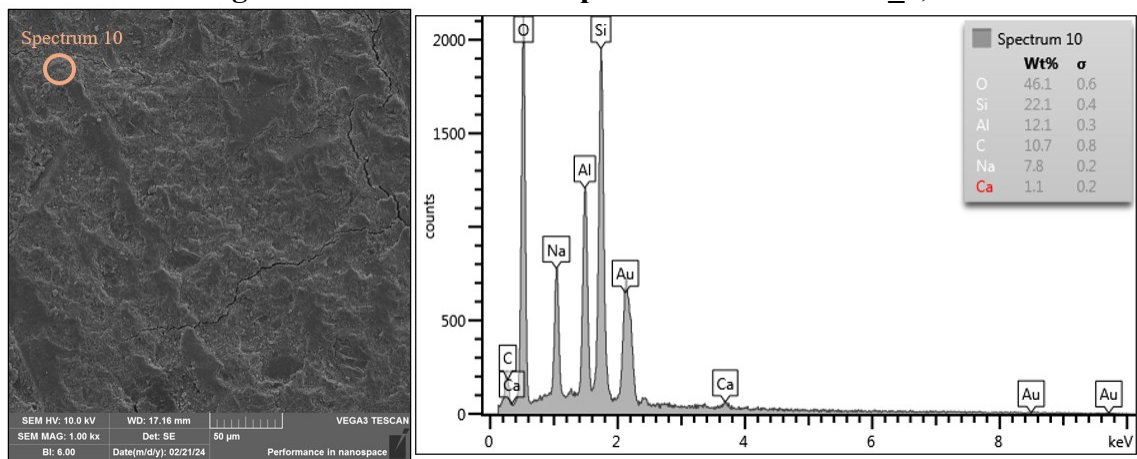
No estudo de Maho *et al.* (2021), a incorporação de pequenas quantidades de NTC (0,2%) em geopolímeros à base de cinza volante não resultou em reações significativas para a geopolimerização e o desenvolvimento da resistência. Por outro lado, Jittabut e Horpibulsuk (2019) e He *et al.* (2016) observaram que o uso de NTC com uma concentração de 0,1% em geopolímeros à base de cinzas volantes aumentou os teores de Si e Na, devido ao incremento das reações de geopolimerização e à formação de produtos Si-O-Al.

Figura 24 - MEV com EDS nas amostras de referência



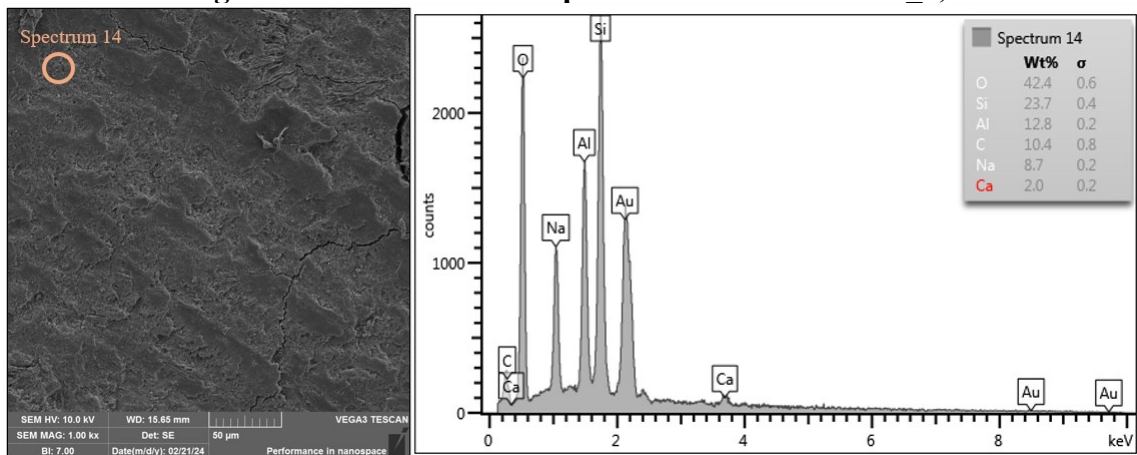
Fonte: Autora, 2024.

Figura 25 - MEV com EDS para as amostras NTC_0,1



Fonte: Autora, 2024.

Figura 26 - MEV com EDS para as amostras APTES_0,1

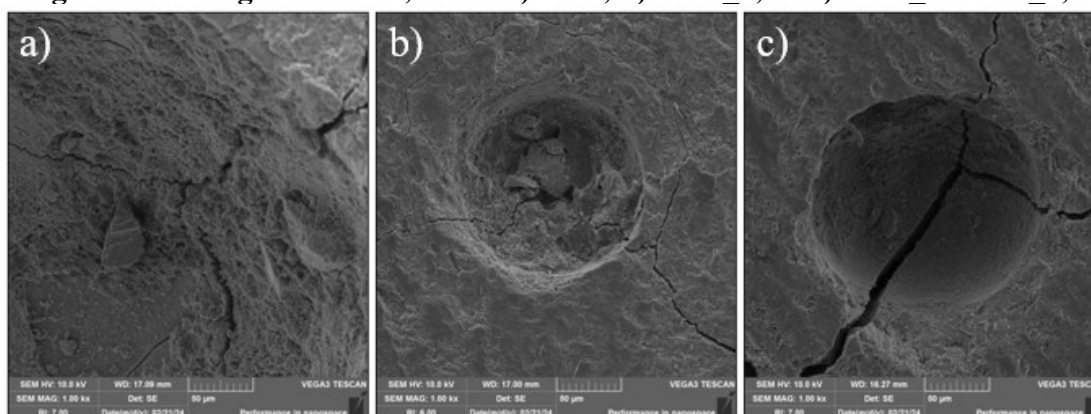


Fonte: Autora, 2024.

Segundo Duxson *et al.* (2005a) e Taborda-Barraza (2023), o ensaio permite avaliar a relação entre Si, fornecendo insights sobre a densidade do sistema. Em cadeias poliméricas, valores próximos a 1,9 indicam cadeias mais coesas e sistemas mais densos. Na amostra de referência, a relação Si foi de 1,27, enquanto nas amostras com NTC essa relação atingiu cerca de 1,80, sugerindo que a introdução do nanomaterial aumentou a densidade das amostras.

Zhang *et al.* (2020) investigaram a incorporação de silano (APTES) em geopolímeros à base de metacaulim, observando que uma concentração de 0,2% de APTES resultou em microfissuras reduzidas e em uma estrutura mais compacta em comparação com a amostra de referência, que exibiu numerosas microfissuras e poros. Portanto, na Figura 26, ampliada em 1,00 kx, pode-se notar que o material desenvolvido com NTC é mais denso em comparação com a amostra de referência, sugerindo que o APTES pode ter influenciado a composição das amostras e também indicando uma estrutura menos porosa.

Figura 27 - Imagens MEV 1,00 kx: a) REF, b) NTC_0,1 e c) NTC_APTES_0,1



Fonte: Autora, 2024.

Na literatura, os NTCs têm sido incorporados em geopolímeros com uma dispersão homogênea, resultando em um desempenho mecânico significativamente melhorado. Quando o nanomaterial é disperso de forma eficaz, ele consegue preencher os poros na matriz, melhorando sua microestrutura e restringindo a propagação de microfissuras, o que, por sua vez, aprimora as propriedades físicas e mecânicas do material.

Entretanto, nesta pesquisa, concluiu-se que o nanomaterial não causou mudanças significativas na matriz geopolimérica, indicando que houve dificuldades na sua dispersão. O estudo de Li *et al.* (2024), que analisou a microestrutura de geopolímeros à base de cinzas volantes com a incorporação de NTCs tratados com silano, também observou que o

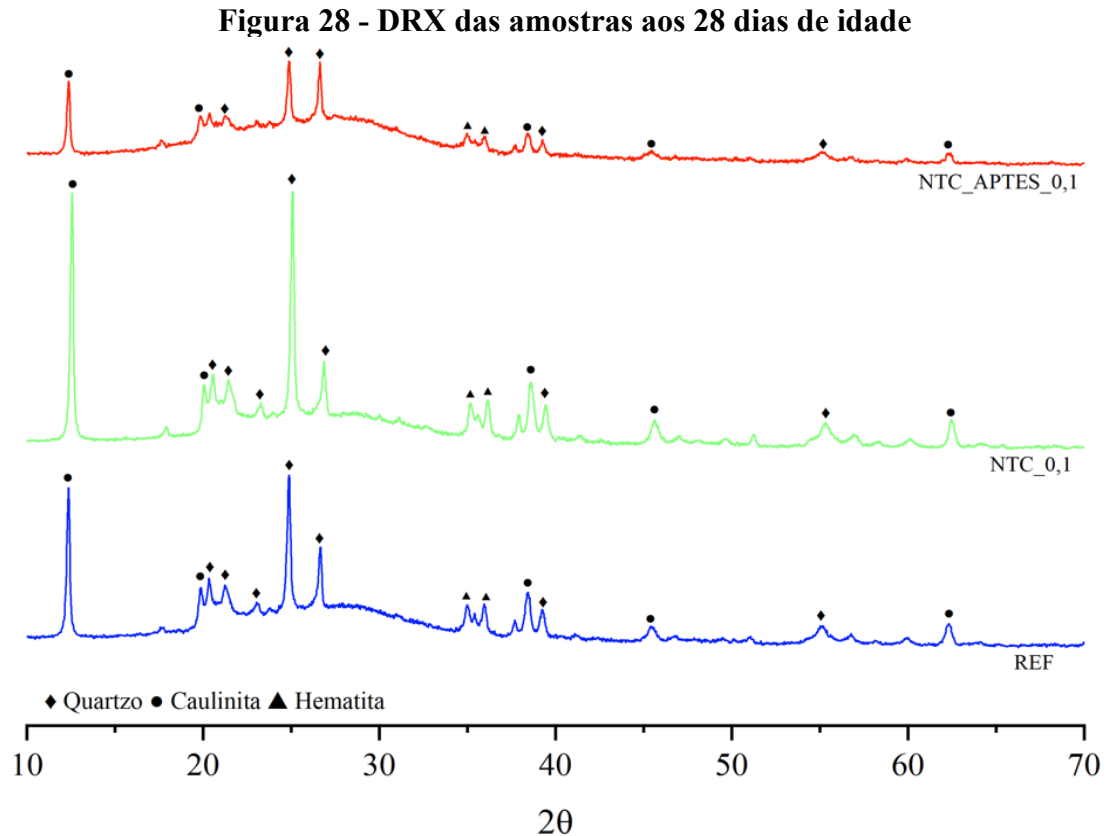
nanomaterial não influenciou os compostos químicos e mineralógicos das pastas de forma significativa.

4.4.6 Difração de raio X

Na Figura 27, é possível observar os picos destacados nos ensaios de DRX das amostras, que evidenciam uma maior presença de fases cristalinas de caulinita e de quartzo. Esses picos são percebidos no halo amorfo entre 20 e 30° em 2θ , indicando fases amorfas que podem estar associadas à formação de uma matriz geopolimérica bem estruturada, sugerindo a incorporação de metacaulim como precursor.

O padrão de difração de raios X (DRX) do caulim revela picos característicos que correspondem à estrutura cristalina do mineral. A fase primária no caulim é a caulinita, que exhibe picos nítidos em valores 2θ de aproximadamente 12°, 20° e 24°. A intensidade e a nitidez desses picos indicam a alta cristalinidade da caulinita na amostra. Após a calcinação do caulim, que resulta em metacaulim, o padrão de DRX mostra o desaparecimento dos picos agudos de caulinita, indicando que o processo de calcinação transformou a estrutura cristalina da caulinita em uma estrutura amorfa no metacaulim (Alloui *et al.*, 2024).

Nesta pesquisa, observa-se um pico acentuado de caulinita em todas as amostras de geopolímero, sugerindo que o caulim utilizado não foi totalmente calcinado. Além disso, alguns picos de hematita foram identificados, indicando a presença de óxidos de ferro, o que pode impactar as propriedades mecânicas e a durabilidade dos materiais.



Fonte: Autora, 2024.

Outro ponto a ser considerado é que a incorporação de NTC nas amostras não afetou significativamente a estrutura cristalina do geopolímero, embora a incorporação tenha influenciado as propriedades mecânicas.

No estudo de Li *et al.* (2024), que investigou a estrutura e a composição dos geopolímeros à base de cinzas volantes incorporados com NTC funcionalizados com silano, foram observadas fases cristalinas, como a mulita e o quartzo. Houve também um pico característico próximo de 38° em 2θ , relacionado à formação de carbonato de sódio. No entanto, o estudo concluiu que a adição de NTC funcionalizados com silano influencia a intensidade dos picos, mas não surge nenhum novo pico característico nas amostras modificadas em comparação com as pastas referências, sugerindo que o nanomaterial tem pouca influência nas fases principais dos geopolímeros.

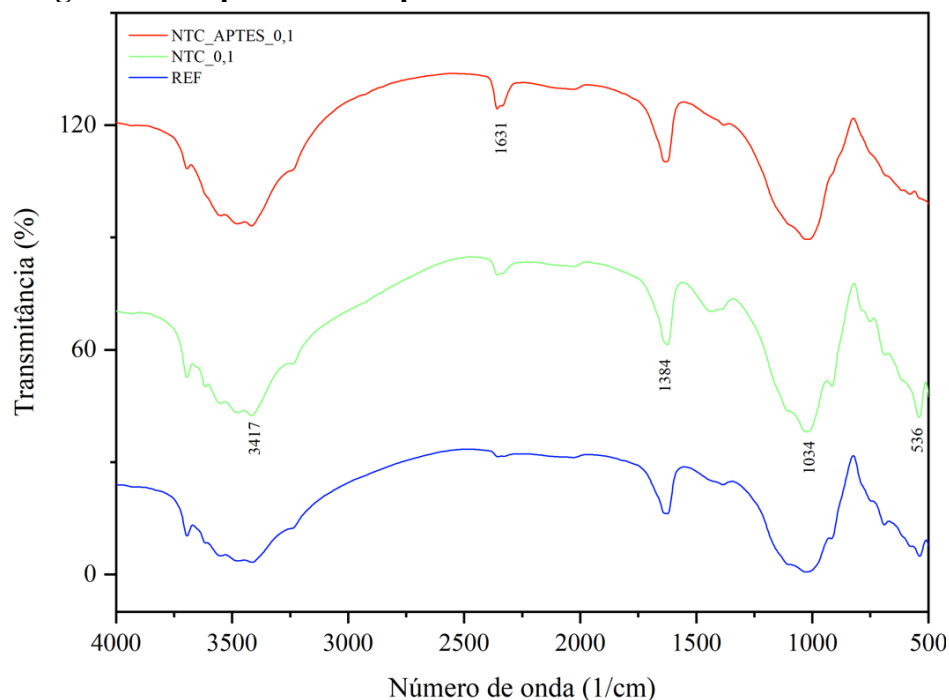
4.4.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os resultados do ensaio de FTIR aplicado às amostras geopoliméricas revelam informações importantes sobre sua composição química e interações moleculares,

influenciando as propriedades mecânicas e comportamentais do material. Na Figura 28, mostram-se os picos observados nos geopolímeros, correlacionados com a Tabela 3 desta pesquisa:

- Vibrações entre 3500 e 3000 cm^{-1} : este pico está associado ao alongamento da ligação -OH, indicando a presença de água ou grupos hidroxila na estrutura do geopolímero;
- Vibrações entre 2000 e 1500 cm^{-1} : pico relacionado à flexão da ligação HOH, confirmando a presença de água ou a umidade nas amostras;
- Vibrações entre 1500 e 1000 cm^{-1} : representam o alongamento assimétrico das ligações T – O – Si, sugerindo a formação de uma matriz geopolimérica com tetraedros de silício e oxigênio;
- Vibrações entre 1000 e 500 cm^{-1} : este pico é atribuído ao alongamento simétrico das ligações Si – O – Si e Al – O – Si, evidenciando a presença de estrutura de aluminossilicatos, típicas de matrizes geopoliméricas.

Figura 29 - Espectro FTIR para as amostras aos 28 dias de idade



Fonte: Autora, 2024.

Os resultados confirmam a presença de ligações químicas características dos geopolímeros e mostram uma diferença notável entre as amostras de referências e aquelas incorporadas com NTC (NTC_0,1 e APTES_0,1). A variância de transmitância entre 30 e 40% sugerem que a incorporação do nanomaterial aprimorou as propriedades ópticas das

amostras. Resultados semelhantes foram vistos em Zhang *et al.* (2020), em que, no ensaio de FTIR, as amostras mostraram uma intensidade de vibração dos picos de Si(Al)-O-Si, indicando a formação de produtos de reação mais estáveis no início do processo. Nesta pesquisa é visto que o maior pico está na banda de 1000 e 500 cm^{-1} , corroborando que há uma maior intensidade nas ligações Si - O - Si e Al - O - Si.

Nos geopolímeros, a banda mais característica entre 900 e 1100 cm^{-1} é atribuída ao alongamento assimétrico (Si - O ou Al - O), indicando uma natureza amorfa do material e a ordenação de curto alcance dos tetraedros de Si e Al. Além disso, as vibrações entre 800 e 600 cm^{-1} estão associadas aos componentes químicos, como quartzo e mulita, enquanto as bandas entre 1600-1650 cm^{-1} refletem as ligações de hidratação dos geopolímeros (Rosas-Casarez, 2014). Da Luz (2020) obteve resultados similares nos espectros FTIR de pastas geopoliméricas de metacaulim incorporadas com NTC, mostrando um pico de estiramento do CO_2 em 1420 cm^{-1} e picos acentuados entre 1028 e 990 cm^{-1} , que são característicos dos geopolímeros.

Taborda-Barraza *et al.* (2022) observaram alterações na intensidade das bandas de vibrações relacionadas às ligações de Si - O, Al - O e Si - O - Si/Al, indicando reestruturação microestrutural do MK após a ativação. Contudo, as amostras com NTC apresentaram uma banda de CO mais intensa, embora isso não tenha sido significativo para formar uma fase distinta no espectro de DRX, conforme também evidenciado neste trabalho.

Król, Minkiewicz e Mozgawa (2016) analisaram os espectros de FTIR de caulim antes e depois da calcinação. O caulim apresentou picos entre 3696 e 3653 cm^{-1} , indicando a estrutura de caulinita, enquanto os picos entre 3400 e 1650 cm^{-1} refletiram as vibrações de moléculas de água. As bandas entre 1100 e 400 cm^{-1} caracterizaram a estrutura de aluminossilicatos no material. Após a calcinação, os picos relacionados à água e a grupos OH quase desaparecem, enquanto as vibrações de Si - O e Al - O aumentaram, enfatizando a amorfização do caulim e as vibrações entre 3700 e 3100 cm^{-1} e confirmando a presença de aluminossilicatos hidratados.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O processo de calcinação do cimento Portland é um dos principais responsáveis pelas emissões de CO₂ e pelo aquecimento global, destacando a necessidade de alternativas sustentáveis, como os geopolímeros ativados por álcalis. Estes materiais oferecem vantagens como baixo consumo de energia e flexibilidade no uso de diferentes matérias-primas. A adição de nanomateriais, especialmente nanotubos de carbono (NTC), tem o potencial de melhorar as propriedades dos geopolímeros, e a funcionalização dos NTC com silano (APTES) foi investigada nesta pesquisa.

Foram elaboradas pastas geopoliméricas incorporando NTC funcionalizados e não funcionalizados com APTES. Três composições foram avaliadas: uma de referência, uma com 0,1% de NTC, e outra com 0,1% de NTC funcionalizado com silano. O metacaulim utilizado, com partículas médias de 6,99 µm, apresentou uma composição rica em sílica e alumina, essenciais para a geopolimerização.

Nos estados fresco e endurecido, as pastas mostraram comportamento pseudoplástico, com ligeira influência dos NTC nas propriedades reológicas, como aumento na tensão de escoamento e viscosidade plástica. A análise calorimétrica indicou que os NTC modificaram a cinética de reação do geopolímero. Quanto às propriedades mecânicas, observou-se um aumento na resistência à compressão, mas sem melhorias significativas na resistência à tração na flexão ou no módulo de elasticidade dinâmico.

As análises microestruturais, incluindo DRX e FTIR, sugeriram que os NTC não alteraram substancialmente a estrutura cristalina dos geopolímeros, embora tenham influenciado suas propriedades mecânicas. Os resultados gerais indicam que a adição de NTC, mesmo funcionalizados, não proporcionou melhorias substanciais nas propriedades do geopolímero de metacaulim. Contudo, mais estudos são necessários para explorar plenamente o potencial desses nanomateriais em matrizes geopoliméricas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, S.M. *et al.* Microstructure and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer nanocomposite reinforced with carbon nanotubes. Elsevier B.V: Ceramics International, volume 42, p. 15171-15176. 2016.

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.

ALLAOUI, D. *et al.* Valorization of ceramic sanitary waste into resilient phosphoric acid-based geopolymers for sustainable construction: Thermal, mechanical, and microstructural properties. Elsevier B.V: Ceramics International, volume 50, p. 8875-889. 2024.

American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM C1679 - Standard practice for measuring hydration kinetics of hydraulic cementitious mixtures using isothermal calorimetry. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. ABCP. A indústria brasileira faz a sua parte na redução de emissões. [Acesso em 16 maio de 2022]. Disponível em <<https://abcp.org.br/industria-brasileira-faz-a-sua-parte-na-reducao-de-emissoes/>>

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

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

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

AVILÉS, C.A.; *et al.* Influence of silane concentration on the silanization of multiwall carbon nanotubes. Elsevier B.V: Carbon, volume 57, p. 520-529. 2013.

BRITISH BROADCASTING CORPORATION. BBC. Aquecimento Global: a gigantesca fonte de CO₂ que está por toda parte, mas você talvez não saiba. [Acesso em 16 maio de 2022]. Disponível em <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-46591753>>

BURUBERRI, L.H. *et al.* Evaluation of reactive Si and Al amounts in various geopolymer precursors by simple method. Elsevier B.V: Journal of Building Engineering, volume 22, p. 48-55. 2019.

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, S. *et al.* Pore structure of geopolymer materials and its correlations to engineering properties: A review. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 328, p. 127064. 2022.

COLEMAN, J. *et al.* Small but Strong: A review of mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. Elsevier B.V: Carbon, volume 44, p. 1624-1652. 2006.

COUTO, Giselle Giovanna. *Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono.* 2006. Tese (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Paraná. Departamento de Química. Curitiba, BR-PR, 2006.

CRIADO, M. Alkali activated fly ash: effect of admixtures on paste rheology. Rheol Acta, volume 48, p. 447-445. 2009.

DA LUZ, G. *et al.* Effect of pristine and functionalized carbon nanotubes on microstructural, rheological, and mechanical behaviors of metakaolin-based geopolymer. Elsevier B.V: Cement and Concrete Composites, volume 104, p. 103332. 2019.

DA LUZ, Grazielle. *Efeito de nanotubos de carbono nas propriedades microestruturais, reológicas e mecânicas de pastas geopoliméricas à base de metacaulim.* 2018. Tese (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Florianópolis, BR-SC, 2018.

DAVIDOVITS, J. 30 Years of success and failures in Geopolymer Applications. Market Trends and Potential Breakthroughs. Geopolymer 2002 Conference. Saint-Quentin, France; Melbourne, Austrália: Geopolymer Institute, 2002, p. 29

DAVIDOVITS, J. Geopolymer based on natural and synthetic metakaolin - A critical review. Ceramic Engineering and Science Proceedings, volume 38, p. 3. 2016.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Chemistry and Applications. Institut Géopolymère. Saint-Quentin, France. 5^a edition, March 2020.

DAVIDOVITS, J. Geopolymers: Inorganic polymeric new materials. Journal of Thermal Analysis, volume 37, p. 1633-1656. 1991.

DUXSON, P. *et al.* The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. Elsevier B.V: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, volume 292, p. 8-20. 2007a.

DUXSON, P. *et al.* The role of inorganic Polymer technology in the development of “green concrete”. Elsevier B.V: Cement and Concrete Research, volume 37, p. 1590-1597. 2007b.

DUXSON, P. *et al.* Understanding the relationship between geopolymer composition microstructure and mechanical properties. Elsevier B.V: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, volume 292, p. 8-20. 2007a.

DUXSON, P.; *et al.* Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science, volume 42, p. 2917-2933. 2006. Disponível em < <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z> >

DUXSON, P.; PROVIS, J.L. Designing precursors for geopolymer cements. Journal of the American Ceramic Society, volume 91, p. 3864-3869. 2008.

EBERHARDT, Arnd Bernd. *On the mechanisms of shrinkage reducing admixtures in self consolidating mortars and concrete*. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia) – Bauhaus-Universität Weimar. Fakultät Bauingenieurwesen. Alemanha, 2010.

FAROOQ, F. *et al.* Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art review. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 306, p. 124762. 2021.

FAVIER, A. *et al.* Flow Properties of mk-based geopolymer pastes. A comparative study with standard Portland cement pastes. Soft Matter, volume 10, p. 1134-1141. 2014.

FENSTERSEIFER, E.J. *et al.* Fresh Properties of fly ash-based geopolymer: the role of the testing conditions on the rheological measurements. Elsevier B.V: Journal of Materials Research and Technology, volume 26, p. 7082-7096. 2023.

GEPOLYMER INSTITUTE. #25 Why alkali-activated-materials AMM are not Geopolymer. [Acesso em: 29 julho de 2022]. Disponível em <<https://www.geopolymer.org/library/technical-papers/25-why-alkali-activated-materials-aam-are-not-geopolymers/>>

GONÇALVES, Geciane da Silva. *Otimização da resistência à compressão de pastas cimentícias com superdosagem de aditivo dispersante e adição de sílicas ativa e sol-gel*. 2018. Tese (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, BR-MG, 2018.

GONZÁLEZ LARRUDÉ, Dunieskys Roberto. *Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto*. 2007. Tese (Mestrado em Física) – Pontífica Universidade Católica do Rio de Janeiro. Pós-Graduação em Física. Rio de Janeiro, BR-RJ, 2007.

GUASSI, Marcos Rafael. *Estrutura eletrônica do grafeno e nanofitas: Efeito de spin-órbita e strain*. 2010. Tese (Mestrado em Física) – Universidade de Brasília. Instituto de Física – Núcleo de Física Aplicada. Brasília, BR-DF, 2010.

HAN, B. *et al.* Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites. Elsevier B.V: Composites: Parte A, volume 70, p. 69-81. 2015.

HAN, H.S.; KIM, J.K.; JUNG, Y.W. Development and performance assessment of the high-performance shrinkage reducing agent for concrete. Advances in Materials Science and Engineering, volume 2016, p. 9318086. 2016.

HE, P. *et al.* Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer. Elsevier B.V: Ceramics International, volume 42, p. 14416-14422. 2016.

HERBST, M.H.; MACÊDO, M.I.F.; ROCCO, A.M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. Química Nova, volume 27(6), p. 986-992. 2004.

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.

- JIANG, S. *et al.* Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 158, p. 786-800. 2018.
- JINDAL, B.B. Investigations on the properties of geopolymer mortar and concrete with mineral admixtures: A review. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 227, p. 116644. 2019.
- JINDAL, B.B.; SHARMA, R. The effect of nanomaterials on Properties of geopolymers derived from industrial by-products: A state-of-the-art review. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 252, p. 119028. 2020.
- JITHENDRA, C.; DALAWAI V.N.; ELAVENIL, S. Effects of metakaolin and sodium silicate solution on workability and compressive strength of sustainable geopolymer mortar. Materials Today: Proceedings, volume 51, p. 1580-1584. 2022.
- JITTABUT, P.; HORPIBULSUK, S. Physical and microstructure properties of geopolymer nanocomposite reinforced with carbon nanotubes. Materials Today: Proceedings, volume 17, p. 1682-1692. 2019.
- JUENG SUWATTANANON, K. *et al.* Correlation between initial $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ and $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ratios on phase and microstructure of reaction products of metakaolin-rice husk ash geopolymer. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 226, p. 406-417. 2019.
- 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.
- KOMNITSAS, K.; ZAHARAKI, D. Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry. Elsevier B.V: Minerals Engineering, volume 20, p. 1261-1277. 2007.
- KONG, X-M. *et al.* The influence of silanes on hydration and strength development of cementitious systems. Elsevier B.V: Cement and Concrete Research, volume 67, p. 168-178. 2015.
- KRIVENKO, P. Why alkaline activation – 60 years of the theory and practice of alkali-activated materials. Journal of Ceramic Science and Technology, p. 323-334. 2014.
- KRÓL, M.; MINKIEWICZ, J.; MOZGAWA, W. IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite. Elsevier B.V: Journal of Molecular Structure, volume 1126, p. 200-206. 2016.
- LARRARD, F.; SEDRAN T. Mixture-proportioning of high-performance concrete. Elsevier B.V: Cement and Concrete Research, volume 32, p. 1699-1704. 2002.
- LI, F. *et al.* Dry shrinkage and micro-structure of alkali-activated fly ash/slag pastes incorporated with silane coupling agent modified MWCNTs. Elsevier B.V: Cement and Concrete Research, volume 175, p. 107382. 2024.
- LI, L. *et al.* Rheological and viscoelastic characterizations of fly ash/slag/silica fume-based geopolymer. Elsevier B.V: Journal of Cleaner Production, volume 354, p. 131629. 2022.

- LI, Y. *et al.* Investigation of disused artificial zeolite on the properties of metakaolin-based geopolymer. Elsevier B.V: Journal of the Indian Chemical Society, volume 99, p. 100627. 2022.
- LIEW, K.M.; KAI, M.F.; ZHANG, L.W. Carbon Nanotube reinforced cementitious composites: An overview. Elsevier B.V: Composites: Parte A, volume 91, p. 301-323. 2016.
- LMIC. Laboratório de Microscopia e Microanálises. Microscopia Eletrônica. [Acesso em 26 julho de 2022]. Disponível em <<https://lmic.degeo.ufop.br/microscopia-eletr%C3%B4nica>>
- LU, C. *et al.* Rheology of alkali-activated materials: A review. Elsevier B.V: Cement and Concrete Composites, volume 121, p. 104061. 2021.
- MA, P.C. *et al.* Dispersion and functionalization of carbono nanotubes for Polymer-based nanocomposites: A review. Elsevier B.V: Composites: Parte A, volume 41, p. 1345-1367. 2010.
- MAHO, B. *et al.* Mechanical properties and electrical resistivity of multiwall carbon nanotubes incorporated into high calcium fly ash geopolymer. Elsevier B.V: Case Studies in Construction Materials, volume 15, p. 00785. 2021.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concrete Microstructure, Properties, and Materials – Fourth Edition. Ed.: McGraw Hill. ISBN.: 978-0-07-179787-0. Inglês, p.675. 2013
- MENG, T. *et al.* Hybrid effect of PVA fibre and carbon nanotube on the mechanical properties and microstructure of geopolymers. Frontiers in Materials, volume 8, p. 773103. 2021.
- MOHAMED, R. *et al.* Heat Evolution of alkali-activated materials: A review on influence factors. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 314, p. 125651. 2022.
- NAWAZ, M.; HEITOR, A.; SIVAKUMAR, M. Geopolymers in construction – recent developments. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 260, p. 120172. 2020.
- NAZAR, S. *et al.* Rheological Properties of cementitious composites with and whitout nano-materials: A comprehensive review. Elsevier B.V: Journal of Cleaner Production, volume 272, p. 122701. 2020.
- NAZARI, A.; BAGHERI, A.; RIAHI, S. Properties of geopolymer with seed fly ash and rice husk bark ash. Elsevier B.V: Materials Science and Engineering A, volume 528, p. 7395-7401. 2011.
- NG, C. *et al.* A review on microstructural study and compressive strength of geopolymer mortar, paste and concrete. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 186, p. 550-576. 2018.
- OUALIT, M.; IREKTI A. mechanical performance of metakaolin-based geopolymer mortar blended with multi-walled carbono nanotubes. Elsevier B.V: Ceramics International, volume 48, p. 16188-16195. 2022.

PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R. A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. *Journal of Nanomaterials*, volume 2013, p. 710175. 2013.

PELISSER, F. *et al.* Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers. Elsevier B.V: *Construction and Building Materials*, volume 49, p. 547-553. 2013.

PINTO, A.T. Geo-Pol: Geopolymer System - Introdução ao estudo dos geopolímeros. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2006. [Acesso em 21 julho 2022]. Disponível em <<http://www.geopolimero.com.br/PDF/introducao.pdf>>

PIRES, J.P. *et al.* Application of Rietveld refining method for production of geopolymeric binders. Elsevier B.V: *Construction and Building Materials*, volume 311, p. 125297. 2021.

PROVIS, J.L. Alkali-activated materials. Elsevier B.V: *Cement and Concrete*, volume 114, p. 40-48. 2018.

PROVIS, J.L.; BERNAL, S.A. Geopolymers and related alkali-activated materials. *Annual Review of Materials Research*, volume 44, p. 299-327. 2014.

PUERTAS, F. *et al.* Rheology of cementitious materials: Alkali-activated materials or geopolymers. *MATEC Web of Conferences*, volume 149. 2018.

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

ROSAS-CASAREZ, C.A. *et al.* Experimental study of XRD, FTIR and TGA techniques in geopolymeric materials. *International Journal of Advances in Computer Science & Its Applications*, volume 4. 2014.

ROZEK, P.; KRÓL, M.; MOZGAWA, W. Spectroscopic studies of fly ash-based geopolymers. Elsevier B.V: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, volume 198, p. 283-289. 2018.

RUVIARO, A.S. *et al.* Valorization of oat husk ash in metakaolin-based geopolymer pastes. Elsevier B.V: *Construction and Building Materials*, volume 367, p. 130341. 2023.

SAAFI, M. *et al.* Multifunctional properties of carbon nanotube/fly ash geopolymeric nanocomposites. Elsevier B.V: *Construction and Building Materials*, volume 49, p. 46-55. 2013.

SAN NICOLAS, R.; CYR, M.; ESCADEILLAS, G. Characteristics and applications of flash metakaolins. Elsevier B.V: *Applied Clay Science*, volume 83-84, p. 253-262. 2013.

SARKAR, M.; DANA, K.; DAS, S. Microstructural and phase Evolution in metakaolin geopolymers with diferente activators and added aluminosilicate fillers. Elsevier B.V: *Journal of Molecular Structure*, volume 1098, p. 110-118. 2015.

SEKKAL, W.; ZAOUI, A. High strength metakaolin-based geopolymer reinforced by pristine and covalent functionalized carbon nanotubes. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 327, p. 126910. 2022.

SEVERO, C.G.S. *et al.* Características, particularidades e princípios científicos dos materiais ativados alcalinamente. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, volume 8.2, p. 55-67. 2013.

SIGMA-ALDRICH. Product: (3-Aminopropil)trietoxissilano. [Acesso em: 15 outubro de 2023]. Disponível em < <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/440140>>

SILVESTRO, L. *et al.* Effect of Multiwalled Carbon Nanotube Functionalization with 3-Aminopropyltriethoxysilane on the rheology and early-age hydration of Portland Cement Pastes. Journal of Materials in Civil Engineering, volume 34, 2022.

SILVESTRO, L. *et al.* Rotational rheometry test of Portland cement-based materials – A systematic literature review. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 432, p. 136667. 2024.

SILVESTRO, L. *et al.* Use of biomass wood ash to produce sustainable geopolymeric pastes. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 370, p. 130641. 2023.

SILVESTRO, L. *et al.* Use of biomass wood ash to produce sustainable geopolymeric pastes. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 370, p. 130641. 2023.

SILVESTRO, L.; *et al.* Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with 3-aminopropyl-trithoxysilane for application in cementitious matrix. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 311, p. 125358. 2021.

SILVESTRO, L.; GLEIZE, P.J.P. Effect of carbon nanotubes on compressive, flexural and tensile strengths of Portland cement-based materials: A systematic literature review. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 264, p. 120237. 2020.

SILVESTRO, Laura. *Incorporação de nanotubos de carbono funcionalizados com silano em pastas de cimento Portland.* 2022. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Florianópolis, BR-SC, 2022.

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.

SINGH, B. *et al.* Geopolymer concrete: A review of some recent developments. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 85, p. 78-90. 2015.

SINGH, N.B; MIDDENDORF, B. Geopolymer as an alternative to Portland cement: An overview. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 237, p. 117-445. 2020.

SOBOLKINA, A. *et al.* Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. Elsevier B.V: Cement & Concrete Composites, volume 34, p. 1104-1113. 2016.

SOHO, N.G.; *et al.* Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. Elsevier B.V: Progress in Polymer Science, volume 35, p. 837-867. 2010.

SU, Z.; HOU, W.; SUN, Z. Recent advances in carbon nanotube-geopolymer composite. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 252, p. 118940. 2020.

SUPIT, A.W.M.; OLIVIA, M. Compressive strength and sulfate resistance of metakaolin-based geopolymer mortar with different ratio of alkaline activator. Elsevier B.V: Materials Today: Proceedings. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.06.514>>

TABORDA-BARRAZA, M. *et al.* Evaluation of CNTs and SiC Whiskers Effect on the Rheology and Mechanical Performance of Metakaolin-Based Geopolymers. Journal Materials, volume 15, p. 6099. 2022.

TABORDA-BARRAZA, Madeleing. *Efeitos da incorporação de whiskers de carvão de silício em matrizes geopoliméricas à base de metacaulim.* 2018. Tese (Doutorado em Construção Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, BR-SC, 2023.

TRINDADE, A.C.C. *et al.* Influence of precursor materials on the fresh state and thermo-chemo-mechanical properties of sodium-based geopolymers. Elsevier B.V: Ceramics International, volume 48, p. 19806-19817. 2022.

TYSON, B.M. *et al.* Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials. Journal of Materials in Civil Engineering, volume 23, p. 7. 2011.

VASCONCELLOS, J.S. *et al.* Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes. Journal of Nanoparticle Research, volume 22, p. 234. 2020.

VENNERBERG, D.; RUEGER, Z.; KESSLER, M.R. Effect of silane structure on the properties of silanized multiwalled carbon nanotube-epoxy nanocomposites. Elsevier B.V: Polymer, volume 55, p. 1854-1865. 2014.

WANG, Q. *et al.* Synthesis and properties of a silane and copolymer-modified graphene oxide for use as water-reducing agent in cement pastes. Elsevier B.V: New Carbon Materials, volume 33, p. 131-139. 2018.

XU, H.; VAN DEVENTER, S.J. Effect of source materials on geopolymerization. Industrial & Engineering Chemistry Research, volume 42, p. 1698-1706. 2003.

YAGHOUBI, A.; NIKJE, M.M.A. Silanization of multi-walled carbon nanotubes and the study of its effect on the properties of polyurethane rigid foam nanocomposites. Elsevier B.V: Composites: Parte A, volume 109, p. 338-344. 2018.

ZAIDI, F.H.A *et al.* Geopolymer as underwater concreting material: A review. Elsevier B.V: Construction and Building Materials, volume 291, p. 123276. 2021.

ZARBIN, A.J.G; OLIVEIRA, M.M. Nanoestrutura de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis?. Química Nova, volume 36(10), p. 1533-1539, 2013.

ZHANG, C. *et al.* Effects of silane on reaction process and microstructure of metakaolin-based geopolymer composites. Elsevier B.V: Journal of Building Engineering, volume 32, p. 101695. 2020.

ZHANG, C. *et al.* Sulphate resistance of silane coupling agente reinforced metakaolin geopolymer composites. Elsevier B.V: Ceramics International, volume 48, p. 25254-25266. 2022.

ZHANG, Z. *et al.* Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 2. Thermodynamics of sodium silicate activation of metakaolin. Elsevier B.V: Thermochemica Acta, volume 565, p. 163-171. 2013.