

Vanessa Vilela Rocha

**DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
PARA PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
CIMENTO**

Belo Horizonte

2018

VANESSA VILELA ROCHA

**DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
PARA PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
CIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Peter Ludvig

Belo Horizonte

2018

R672d Rocha, Vanessa Vilela
Diferentes estratégias de dispersão de nanotubos de carbono para reparação e caracterização de nanocompósitos de cimento. / Vanessa Vilela Rocha. -- Belo Horizonte, 2018.
136 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. 2018.

Orientador: Profa. Dra. Patrícia Santiago de Oliveira Patrício
Coorientador: Prof. Dr. Péter Ludvig

Bibliografia

1. Nanocompósitos (Material). 2. Nanotubos. 3. Cimento. I. Ludvig, Péter. II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. III. Título

CDD 691.9

VANESSA VILELA ROCHA

**DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE DISPERSÃO DE
NANOTUBOS DE CARBONO PARA PREPARAÇÃO E
CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE CIMENTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil



Péter Ludvig
Orientador

Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG



José Márcio Calixto

Departamento de Engenharia de Estruturas, UFMG



Conrado Rodrigues

Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Belo Horizonte, 25 de Janeiro de 2018

AGRADECIMENTOS

Minha trajetória certamente não seria a mesma sem o apoio imprescindível de minha família, meus amigos, meus professores, mentores, colegas e pessoas que simplesmente cruzaram meu caminho e deixaram tantos momentos de carinho e aprendizagem. E é cada uma dessas pessoas que direciono os melhores agradecimentos. Agradeço por esse trabalho, por estarem presente e por transformar meus dias e minha vida.

Agradeço à Deus dom da vida, pela saúde, perseverança e força em todos os momentos de minha vida e a ao Universo por me proporcionar tantas alegrias.

Ao Papai, Mamãe e Hermana: muito obrigada por serem minha base, meus amores. Obrigada por me darem a vida e todo o suporte, apoio, carinho e amor para que eu vá sempre em busca de todos os meus sonhos. Sem vocês eu nada seria.

Ao César: muito obrigada por toda ajuda, amor e incentivo. Sem dúvidas sua presença trouxe mais leveza, alegria e coragem para a realização e concretização deste e de muitos outros projetos. Agradeço por ser meu super amor, meu amigo e meu companheiro.

Ao Péter: muito obrigada pela paciência, orientação e entusiasmo no desenvolvimento do nosso trabalho. Agradeço por toda a confiança, por todas as oportunidades e por todos os ensinamentos compartilhados. Tive sorte de tê-lo como orientador e grande exemplo de pessoa e profissional.

Ao professor Dr. Conrado Rodrigues, professora Dra. Júnia Nunes e professor Dr. José Marcio Calixto: muito obrigada pela participação na banca, críticas e contribuições para que eu desenvolvesse o melhor trabalho possível.

A toda equipe de docentes, técnicos de laboratório, estagiários, secretárias e profissionais do CEFET-MG, principalmente do PPGE: obrigada por transformarem essa instituição em minha segunda casa. O profissionalismo e ajuda de cada um de vocês foi essencial para o meu interesse na área acadêmica. Um agradecimento

especial a Hersília, Paulo Borges, Rogério, João Marcos, Eliene, Cristina, Ivan, Ana Paula, Natália e Adalberto.

A cada membro do grupo de nanotecnologia e dos alunos de IC, especialmente, Lukas, Leonardo, Isabela, Letícia, Francisco, Henrique, Luciana e Rafael: muito obrigada pelo auxílio na realização dos ensaios.

A toda equipe do CTNano, principalmente ao Tarcizo Cruz, ao Victor e ao Carlos: muito obrigada pelo fornecimento de material, espaço, tempo, atenção e muita ajuda para a realização dos experimentos deste trabalho. A contribuição de vocês foi essencial.

Ao centro de microscopia da UFMG, em especial ao Marcelo Cruz, agradeço pelas imagens microscópicas geradas.

À *Grace Construction Products*: agradeço por fornecimento de materiais indispensáveis ao desenvolvimento da pesquisa.

À CAPES: agradeço o suporte financeiro. Ao CEFET-PROAP e FAPEMIG: obrigada pelo apoio financeiro em prol do meu aperfeiçoamento em eventos científicos.

A todos os meus grandes amigos: agradeço pelos dias de alegria e pela presença nos momentos difíceis da minha trajetória. Tenho sorte em ter comigo amigos do curso técnico, da graduação, do mestrado, amigos que são da família, feitos em ambientes de trabalho, amigos de infância e até mesmo trazidos por obra do destino e do acaso e que permaneceram comigo. Obrigada à cada um de vocês!

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma emitiram energias positivas e me ajudaram nesta etapa, seja com palavras, orações ou atitudes genuínas: muito obrigada, vocês são verdadeiros anjos em minha vida!

RESUMO

Os nanotubos de carbono (NTCs) têm sido estudados devido às suas extraordinárias propriedades, como elevada resistência a tração e baixa densidade. Porém, a dispersão efetiva dos NTCs é crucial para alcançar melhorias nas propriedades mecânicas, e o principal desafio para a incorporação de NTCs na matriz de cimento Portland é a natureza hidrofóbica, fazendo com que em meio aquoso eles tendam a aglomerar, o que dificulta a homogeneização. O presente trabalho analisou diferentes técnicas de dispersão. Foi verificada a dispersão dos NTCs em surfactantes à base de lignosulfonato e policarboxilato em meio aquoso por meio do granulômetro a laser, sugerindo a dispersão efetiva do nanomaterial em presença dos aditivos em solução aquosa. No entanto, ensaios de caracterização mecânica das pastas de cimento com NTCs em proporções de 0% à 0,50% dispersos nos mesmos aditivos com uso de frequências ultrassônicas não indicaram ganhos de resistência expressivos, sugerindo que nas proporções estudadas a dispersão dos NTCs não ocorreu de maneira efetiva. Dispersando os NTCs nas partículas de cimento em solução de isopropanol e sonificação, no entanto, foi registrado ganhos de resistência à compressão e tração por compressão diametral de aproximadamente 50% para o incremento de 0,05%, além de um aumento de 70% na energia de fratura. Esse resultado sugere forte ligação entre os NTCs e as partículas de cimento e sugere também que em tais proporções os NTCs estão bem ligados aos produtos de hidratação e atuam como controladores da propagação da fissura. Em decorrência dos resultados, é aludido que o limite de dispersão por tal metodologia foi alcançado nessa proporção de 0,05%. A mesma técnica de dispersão em meio a solução de isopropanol foi adotada para verificar a dispersão dos NTCs nas partículas de areia e preparação de argamassas. Os resultados, no entanto, não identificaram ganhos de resistência tão expressivos quanto observado para a preparação das pastas de cimento, o que sugere fraca interação entre os NTCs e as partículas de areia. Os ensaios de termogravimetria sugerem redução de porosidade e maior presença de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) em presença dos NTCs, sugerindo que o nanomaterial atua como nucleador dos produtos de hidratação das pastas de cimento.

Palavras-chave: Dispersão, Nanotubos de Carbono, Cimento, Isopropanol

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) have been studied due to their extraordinary properties, such as high tensile strength and low density. However, CNTs effective dispersion is crucial to achieve improvements in mechanical properties, and the main challenge for the incorporation of CNTs into Portland cement matrix is their hydrophobic nature, in which they tend to agglomerate in aqueous media. The present work aimed to study mortars and cement pastes nanostructured with CNTs by different dispersion techniques. It was verified the CNTs dispersion in surfactants based on Lignosulfonate and Polycarboxylate in aqueous medium by laser granulometer, suggesting CNTs effective dispersion in the presence of those additives in aqueous solution. However, mechanical strength tests of cement paste with CNTs in proportions of 0% to 0.50% dispersed in the same additives with ultrasonic frequencies did not show expressive strength gains, suggesting that those studied CNTs dispersion did not occur effectively in those proportions. However, by dispersing CNTs in the cement particles in a non-aqueous isopropanol media and sonification in proportion of 0.05% pointed out compressive and splitting tensile strengths gains of approximately 50%, suggesting a strong bond between the CNTs and the cement particles and that the dispersion limit for such methodology was reached in this percentage. In addition, cement pastes with 0.05% of CNTs indicated 70% increase in fracture energy, suggesting that in such proportions CNTs are well linked to hydration products and act as crack propagation controllers. The same dispersion technique in isopropanol media solution was adopted to verify the dispersion of CNTs in sand particles to mortars preparation. The results, however, did not identify strength gains as noteworthy as observed for cement pastes preparation, suggesting weak interaction between CNTs and sand particles. The thermogravimetry tests, besides suggesting porosity reduction, also suggest a higher presence of hydrated calcium silicate (C-S-H) in the presence of CNTs, suggesting that the nanomaterial acts as a hydration products nucleator.

Keywords: Dispersion, Carbon Nanotubes, Cement, Isopropanol

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de nanotubos de parede simples (NTCPS) à esquerda e de paredes múltiplas (NTCPM) à direita (FERNANDES, 2008)	28
Figura 2: Imagens de MEV do NTCPM adotado no presente trabalho (Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG)	51
Figura 3: Análises TG e DTG do NTCPM adotado no presente trabalho (Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG)	51
Figura 4: Processo de sonificação e mistura do cimento, NTCs e isopropanol.....	56
Figura 5: Ensaio de tração por compressão diametral utilizando aparato desenvolvido especialmente para o ensaio.....	67
Figura 6: Realização de entalhe no corpo de prova prismático para a realização do ensaio de resistência à tração na flexão	68
Figura 7: Realização do ensaio de flexão	70
Figura 8: Imagem de alta qualidade produzida pela câmera a cada 250 milissegundos durante o carregamento do corpo de prova.....	70
Figura 9: Imagem produzida pela <i>webcam</i> a cada 250 milissegundos durante o carregamento do corpo de prova	71
Figura 10: Imagem produzida pelo programa <i>GOM correlate</i> do corpo de prova com as indicações dos deflectômetros e do transdutor.	71
Figura 11: Ensaio de compressão com fragmentos do corpo de prova fissurado no ensaio de flexão	72
Figura 12: Gráfico da curva granulométrica dos NTCs disperso em cada um dos aditivos analisados	77
Figura 13: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão de pasta de cimento contendo NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato ..	79
Figura 14: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento contendo NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato	80
Figura 15: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão de pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato	81
Figura 16: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato	82
Figura 17: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	84
Figura 18: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral dos compósitos com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	85
Figura 19: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol.....	87
Figura 20: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropano	88
Figura 21: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #100 em meio não aquoso de isopropanol.....	90

Figura 22: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #100 em meio não aquoso de isopropanol	91
Figura 23: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #50 em meio não aquoso de isopropanol.....	92
Figura 24: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #50 em meio não aquoso de isopropanol	94
Figura 25: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração na flexão das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	95
Figura 26: Gráfico representativo dos resultados de resistência a compressão com os fragmentos do ensaio de flexão das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol.....	97
Figura 27: Gráfico representativo dos resultados de energia de fratura das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol.....	99
Figura 28: Gráfico representativo dos resultados de tenacidade a fratura das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol.....	100
Figura 29: Resultados obtidos por meio do ensaio de distribuição de poros por condensação de nitrogênio	103
Figura 30: Resultados do ensaio de termogravimetria TGA e DTA.....	105
Figura 31: MEV dos NTCPMs	107
Figura 32: MEV de cimento anidro com NTCs dispersos em proporção de 0,05%.108	
Figura 33: MEV de cimento anidro com NTCs dispersos em proporção de 0,10%.109	
Figura 34: MEV de cimento anidro com NTCs dispersos em proporção de 1,00%.110	
Figura 35: MEV de pasta de cimento hidratada com NTC em proporção de 0,05% com indicação de NTCs incorporados nos produtos de hidratação	111
Figura 36: MEV de pasta de cimento hidratada com NTC em proporção de 0,50%111	
Figura 37: MEV de pasta de cimento hidratada com NTC em proporção de 1,00%112	
Figura 38: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato	120
Figura 39: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato	121
Figura 40: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados compressão de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de policarboxilato	122
Figura 41: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados tração por compressão diametral de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de policarboxilato.....	123
Figura 42: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão em pasta de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol	124
Figura 43: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol.....	125

Figura 44: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão em pasta de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol	126
Figura 45: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol.....	127
Figura 46: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #100 em solução de isopropanol	128
Figura 47: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tração por compressão diametral em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #100 em solução de isopropanol.....	129
Figura 48: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #50 em solução de isopropanol	130
Figura 49: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tração por compressão diametral em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #50 em solução de isopropanol.....	131
Figura 50: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados flexão em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	132
Figura 51: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão com fragmentos dos corpos de prova do ensaio de flexão em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol.....	133
Figura 52: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de energia de fratura em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol.....	134
Figura 53: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tenacidade a fratura em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo dos trabalhos envolvendo a dispersão prévia dos NTCs em surfactante e o comportamento do nanomaterial em meio aquoso	42
Tabela 2: Resumo dos trabalhos envolvendo preparação de pasta de cimento com incorporação de NTCs	44
Tabela 3: Resumo dos trabalhos envolvendo preparação de argamassa e concreto com incorporação de NTCs.....	46
Tabela 4: Materiais adotados para a preparação das pastas de cimento	47
Tabela 5: Materiais adotados para a preparação de argamassas.....	48
Tabela 6: Análise química do cimento Portland CPV-ARI Fácil – Holcim	48
Tabela 6: Ensaios físicos do cimento Portland CPV-ARI Fácil – Holcim.....	49
Tabela 8: Resultados de requisitos físicos e químicos das areias - IPT.....	50
Tabela 9: Resultados do ensaio de granulometria das Areias #50 e #100 - IPT.....	50
Tabela 10: Caracterização dos dispersantes e do desincorporador de ar fornecidas pelo fabricante.....	52
Tabela 11: Análise físico-química do Álcool Isopropílico, fornecida pelo fabricante..	53
Tabela 12: Proporções de materiais utilizadas para a análise no granulômetro	54
A relação NTCs e aditivos encontra-se listada na Tabela 13 abaixo.Tabela 13: Relação NTCs: Plastificantes.....	54
Tabela 14: Relação NTCs: Areia adotado na preparação das argamassas.....	58
Tabela 15: Proporções de materiais utilizados para a preparação de argamassa com NTCs dispersos em partículas de areia média fina em suspensão não aquosa de isopropanol.....	59
Tabela 16: Proporções de materiais utilizados para a preparação de argamassa com NTCs dispersos em partículas de areia fina em suspensão não aquosa de isopropanol.....	60
Tabela 17: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato.....	62
Tabela 18: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato.....	63
Tabela 19: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento com NTCs dispersos em partículas de cimento em suspensão não aquosa de isopropanol utilizados nos ensaios de resistência à compressão e à tração por compressão diametral	64
Tabela 20: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento com NTCs dispersos em partículas de cimento em suspensão não aquosa de isopropanol utilizados no ensaio de resistência à tração na flexão com controle da abertura da fissura	65
Tabela 21: Diâmetro das partículas de NTCs dispersos em surfactantes.....	77
Tabela 22: Resultados de resistência à compressão das pastas de cimento contendo NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato	78
Tabela 23: Resultados de resistência à tração por compressão diametral de pastas de cimento contendo NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato.....	79
Tabela 24: Resultados de resistência à compressão de pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato	81
Tabela 25: Resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato.....	82

Tabela 26: Resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	83
Tabela 27: Resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	85
Tabela 28: Resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	86
Tabela 29: Resultados dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol.....	87
Tabela 30: Resultados de resistência à compressão das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #100 em meio não aquoso de isopropanol	89
Tabela 31: Resultados de resistência à tração por compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #100 em meio não aquoso de isopropanol.....	90
Tabela 32: Resultados de resistência à compressão das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #50 em meio não aquoso de isopropanol	92
Tabela 33: Resultados de resistência à compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #50 em meio não aquoso de isopropanol ..	93
Tabela 34: Resultados de resistência à tração na flexão e de tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	96
Tabela 35: Resultados dos resultados de compressão realizados em corpos de prova cilíndricos e fragmentos dos corpos de prova prismáticos.	98
Tabela 36: Resultados de energia de fratura das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	99
Tabela 37: Resultados de tenacidade a fratura das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	100
Tabela 38: Resultados do ensaio de distribuição de poros por absorção de água por imersão	101
Tabela 39: Área superficial do cimento e do cimento anidro com NTCs	102
Tabela 40: Concentração de NTCs (g) por área superficial (m ² /g).....	102
Tabela 41: Perda de massa registrada pela análise termogravimétrica	106
Tabela 42: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato ...	120
Tabela 43: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato	121
Tabela 44: Análise estatística de variância ANOVA para resultados compressão de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de policarboxilato	122
Tabela 45: Análise estatística de variância ANOVA para resultados tração por compressão diametral de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de policarboxilato	123
Tabela 46: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão em pasta de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol	124

Tabela 47: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol.....	125
Tabela 48: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão em pasta de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol	126
Tabela 49: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol.....	127
Tabela 50: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #100 em solução de isopropanol.....	128
Tabela 51: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tração por compressão diametral em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #100 em solução de isopropanol.....	129
Tabela 52: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #50 em solução de isopropanol.....	130
Tabela 53: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tração por compressão diametral em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #50 em solução de isopropanol.....	131
Tabela 54: Análise estatística de variância ANOVA para resultados flexão em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol.....	132
Tabela 55: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão com fragmentos dos corpos de prova do ensaio de flexão em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol ..	133
Tabela 56: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de energia de fratura em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	134
Tabela 57: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tenacidade a fratura em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol	135

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Al_2O_3	Óxido de alumínio
C_3A	Aluminato tricálcico
C_3S	Silicato tricálcico
$\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{CH}$	Hidróxido de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
CH_4	Metano
CO_2	Dióxido de carbono - gás carbônico
COOH	Ácido carboxílico
CP	Corpos de prova
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DQV	Deposição química da fase vapor
Fe_2O_3	Hematita
H_2O	Água
H_2SO_4	Dióxido de enxofre
HCl	Ácido clorídrico
HNO_3	Ácido nítrico
K_2O	Óxido de potássio
MgO	Óxido de magnésio
MIP	<i>Mercury Intrusion Porosimetry</i>
NFC	Nanofibra de carbono
NTC	Nanotubo de carbono
NTCPM / MWCNT	Nanotubo de carbono paredes multiplas
NTCPS	Nanotubo de carbono parede simples
PF	Perda ao fogo
PNS	Polinaftaleno sulfonado
R.I.	Resíduo Insolúvel
SiO_2	Dióxido de silício (sílica)
SO_3	Trióxido de Enxofre
AFM	Microscópio de força atômica
TPU	Poliuretana termoplástica
TG / TGA	Análise termogravimétrica
DTG / DTA	Análise termogravimétrica derivada
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
H_2CO_3	Ácido carbônico
CaCO_3	Carbonato de cálcio
H_2SO_4	Ácido sulfúrico

H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
SDS	Dodecil Sulfto de Sódio
K _{1c}	Tenacidade a fratura
SEVNB	<i>Single Edge V-Notched Beam</i>
IF	<i>Indentation Fracture</i> - Fratura de indentação
DIC	Correlação de imagem digital
G _f	Energia de fratura
m _s	Massa seca
m _i	Massa submersa saturada
m _{sat}	Massa saturada com superfície seca
ITZ	Zona de transição interfacial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. JUSTIFICATIVA	21
1.2. OBJETIVO.....	22
1.3. ESCOPO DO TRABALHO.....	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1. COMPÓSITOS DE CIMENTO: CONCRETOS, ARGAMASSAS E PASTA DE CIMENTO.....	24
2.2. NANOTUBOS DE CARBONO.....	27
2.3. DISPERSÃO DOS NANOTUBOS PARA PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CIMENTO	29
2.4. RESUMO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	40
3. MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1. MATERIAIS UTILIZADOS NA COMPOSIÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO....	47
3.2. MATERIAIS UTILIZADOS NA COMPOSIÇÃO DAS ARGAMASSAS	47
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	48
3.3.1. <i>Cimento</i>	48
3.3.2. <i>Areia</i>	49
3.3.3. <i>Nanotubo de carbono</i>	50
3.3.4. <i>Aditivos</i>	52
3.3.5. <i>Isopropanol</i>	53
3.3.6. <i>Água</i>	53
3.4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO	53
3.5. PROCESSO DE DISPERSÃO DOS NANOTUBOS	54
3.5.1. <i>Dispersão dos nanotubos de carbono em surfactante</i>	54
3.5.2. <i>Dispersão dos nanotubos de carbono em partículas de cimento Portland em meio não aquoso de isopropanol</i>	55
3.5.3. <i>Dispersão dos nanotubos de carbono em partículas de areia em meio não aquoso de isopropanol</i>	57
3.6. MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA DE PROVA DE ARGAMASSA.....	58

3.7. MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA DE PASTA DE CIMENTO	61
3.7.1. <i>Preparação de pasta de cimento com NTCs dispersos em surfactante</i>	61
3.7.2. <i>Preparação de pasta de cimento com NTCs dispersos em partículas de cimento Portland em meio não aquoso de isopropanol</i>	64
3.8. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO, À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL E À TRAÇÃO NA FLEXÃO	66
3.8.1. <i>Ensaio de resistência à compressão</i>	67
3.8.2. <i>Ensaio de resistência à tração por compressão diametral</i>	67
3.8.3. <i>Ensaio de resistência à tração na flexão</i>	68
3.9. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA: ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE POROS, ANÁLISE TGA E IMAGENS MICROSCÓPICAS	74
3.9.1. <i>Análise de distribuição de poros</i>	74
3.9.2. <i>Análise termogravimétrica - TGA e DTG</i>	76
3.9.3. <i>Imagens microscópicas</i>	76
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	77
4.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EM SOLUÇÃO AQUOSA E SURFACTANTES	77
4.2. RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA: ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO, À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL E À TRAÇÃO NA FLEXÃO	78
4.2.1. <i>Resultados de resistência à compressão e à tração das pastas de cimento contendo NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato</i>	78
4.2.2. <i>Resultados de resistência à compressão e à tração das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato</i>	81
4.2.3. <i>Resultados de resistência à compressão e à tração das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol</i>	83
4.2.4. <i>Resultados de resistência à compressão e à tração das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia em meio não aquoso de isopropanol</i> ..	89

4.2.5. <i>Resultados de resistência à tração na flexão das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol</i>	95
4.3. RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA: ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE POROS, ANÁLISE TGA E IMAGENS MICROSCÓPICAS	101
4.3.1. <i>Resultados das análises de distribuição de poros por absorção de água por imersão.....</i>	101
4.3.2. <i>Análises de distribuição de poros por condensação de nitrogênio.....</i>	102
4.3.3. <i>Análise TGA e DTG.....</i>	104
4.3.4. <i>Imagens de microscopia eletrônica de varredura.....</i>	107
5. CONCLUSÕES	113
5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
ANEXOS	120

1. INTRODUÇÃO

A descoberta dos nanotubos de carbono foi feita pelo pesquisador japonês Sumio Iijima na década de 90 e, devido as propriedades mecânicas do nanomaterial, principalmente pela sua resistência à deformação e à quebra, chamou muita atenção na área da Nanotecnologia. MAKAR *et al.* (2005) afirmam que os NTCs apresentam a única forma de carbono que possui propriedades mecânicas, térmicas e eletrônicas desejáveis. FILHO e FAGAN (2007) asseguram que devido a tais propriedades eles têm sido muito utilizados em confecção de dispositivos, como emissores de elétrons, sensores de gases e biológicos, pontas para microscópio de força atômica (AFM) e, ainda, quando combinados a outros materiais, formam compósitos com excelentes propriedades mecânicas que podem atuar como elementos de reforço.

CHAVES (2002) define os NTCs como uma material que apresenta várias utilidades. Dentre essas utilidades, ele destaca o potencial do nanomaterial em revolucionar a indústria mecânica, criando veículos terrestres, aéreos e espaciais mais leves, resistentes e eficientes. Na vertente que envolve a fixação de moléculas específicas para realização de operações especiais, o mesmo autor aponta a capacidade de produção de computadores mais potentes por meio do uso de NTCs para a realização de operações de dispositivos de microeletrônica. Ele cita ainda o uso em sistemas de de-ionização da água, que permite a dessalinização da água do mar com custo energético cerca de dez vezes menor que o processo convencional de osmose inversa.

LAVALL *et al.* (2010), considerando as propriedades condutoras do nanomaterial, realizaram experimentos envolvendo nanocompósitos poliméricos com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e poliuretana termoplástica (TPU). O objetivo era aumentar de condutividade elétrica em relação à matriz. Os autores ressaltaram que a dispersão dos nanotubos de carbono na matriz polimérica é o maior desafio para preparação dos compósitos e são cruciais para alcançar o objetivo proposto.

MAKAR *et al.* (2005) acreditam que as propriedades mecânicas dos NTCs, como elevada resistência e módulo de elasticidade, são os maiores responsáveis

pelo uso desse nanomaterial para a preparação de compósitos. No caso de compósitos de cimento, esses autores acreditam que a incorporação de NTCs permite melhorias na resistência mecânica e produzem compósitos mais fortes e mais resistentes e podem substituir os materiais de reforço tradicionais. Assim como LAVALL *et al.* (2010), eles também afirmam que as melhorias se devem ao processo de distribuição dos NTCs na matriz.

MELO *et al.* (2011) acreditam que devido à alta resistência à tração os NTCs podem ser considerados componentes de concretos para melhorias em tal propriedade, uma vez que nanomaterial apresenta comportamento de interligação dos grãos e permitem a redução de segregação e fissuras, se bem homogêneos na mistura de cimento. Esses autores, assim como LAVALL *et al.* (2010) e (MAKAR *et al.*, 2005) evidenciam a importância da dispersão dos NTCs para o uso em compósitos poliméricos e cimentícios.

O desafio da dispersão de NTCs se deve ao comportamento hidrofóbico no qual em presença de água os nanomateriais tendem a se aglomerar e formam grânulos. Esses aglomerados de NTCs podem ser considerado estimuladores de tensão que comprometem a resistência do compósito (COLLINS *et al.*, 2012).

MELO *et al.* (2011) afirmam que para a melhor dispersão, é necessário que os nanotubos sejam submetidos a um tratamento capaz de aumentar as propriedades dispersivas. De acordo com FILHO e FAGAN (2007) um dos tipos de tratamento, denominado funcionalização, acontece através de interações, que podem ser não covalentes (ligações fracas com os NTCs) e covalentes (interações fortes que podem causar grandes modificações nas propriedades dos NTCs).

LIU *et al.* (2007) registraram resultados de boa dispersão dos NTCs em soluções aquosa após tratamentos de funcionalização. BATISTON (2012), no entanto, sugere que alguns tipos de funcionalização podem danificar a estrutura dos nanotubos de carbono. ALSHAREFA *et al.* (2017) corrobora essa afirmação e defende que a dispersão por meio de misturas físicas danificam a estrutura dos NTCs e que estudos envolvendo dispersão física devem ser intensificados.

MAKAR e BEAUDOIN (2004) citam duas formas de promover a dispersão dos NTCs na matriz de cimento: (i) por meio de plastificantes e (ii) por meio de

solução não aquosa de etanol nas partículas de cimento anidro e sonificação. Já PAULA (2014), afirma que atualmente podem ser citados três métodos de dispersão mais estudados: (i) por meio da dispersão prévia em surfactante com sonificação, permitindo uma reação covalente entre os materiais, (ii) dispersão dos NTCs nas partículas de cimento ou algum outro grão pela síntese *in-situ* do nanomaterial (LUDVIG *et al.*, 2011) e (iii) pela suspensão dos NTCs nas partículas de cimento ou algum outro grão em um meio não aquoso, para evitar hidratação do cimento, também com auxílio de frequências ultrassônicas (MAKAR e CHAN, 2009).

Pesquisas realizadas por YU *et al.* (2007) apontam que existe uma energia mínima para a dispersão dos NTCs, bem como uma energia máxima, que ao ser atingida deve ser interrompida para não danificar a estrutura dos nanotubos. Eles observaram que após o período de 90 minutos, correspondente à 100.000 J de energia de sonificação, praticamente todos os NTCs foram esfoliados, indicando uma possível dispersão máxima.

MAKAR e CHAN (2009), por meio de imagens obtidas de um microscópio eletrônico de alta resolução, indicaram que nanotubos de carbono de parede simples (NTCPSs) sonificados pelo período aproximado de 2 horas em meio não aquoso de isopropanol se mostram bem dispersos nos grãos de cimento.

De acordo ainda com estes mesmos autores, há indícios de que a presença dos NTCs dispersos na matriz do cimento acelera a produção de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), responsável pela resistência e durabilidade das pastas de cimento, sugerindo um alto grau de ligação entre os C-S-H e NTCs.

Considerando o comportamento hidrofóbico, quando o nanomaterial não se encontra bem disperso e aglomerado, pode resultar no enfraquecimento da matriz de cimento e comprometer a resistência e a durabilidade final. Dessa forma, estudiosos buscam estabelecer uma proporção adequada de incorporação de NTCs (RASTOGI *et al.*, 2008). A revisão bibliográfica realizada por RASTOGI *et al.* (2008) indica, de modo geral, que a incorporação de NTCs em concentrações de até 0,50% apresenta boa dispersão nas partículas de cimento provocando melhorias nas propriedades mecânicas.

Atualmente, ainda não foi determinado um método confiável capaz de quantificar a dispersão efetiva dos nanotubos de carbono na matriz de cimento. Um método indireto adotado por alguns pesquisadores é a análise do comportamento mecânico dos compósitos cimentícios. ALSHAREFA *et al.* (2017) afirmam ainda que por meio de microanálises dos nanocompósitos e observação dos nanotubos em solução é possível caracterizar a efetividade da dispersão.

1.1. JUSTIFICATIVA

Muitas são as justificativas para a incorporação de nanomateriais nos compósitos de cimento. SAID *et al.* (2012) *apud* AL-JABRI e SHOUKRY (2014) apontam a redução da porosidade como a chave para ganhos de resistência e acreditam que isso só pode ser alcançado se atuando em escalas nanoscópicas. A presença de nanopartículas na matriz de cimento podem contribuir para a ocupação dos vazios presentes nos compósitos, densificando-os e provocando melhorias no desempenho mecânico e na durabilidade, fato que justifica a intensificação de pesquisas nanotecnológicas recentemente.

LAVALL *et al.* (2010) relatam a importância de uma dispersão eficaz para que as propriedades dos NTCs possam alcançar os objetivos almejados na preparação de nanocompósitos poliméricos. Para preparação de compósitos de cimento nanoestruturados, AL-RUB *et al.* (2012) sugerem a intensificação de pesquisas em técnicas de dispersão dos NTCs nas partículas de cimento, bem como análise dos efeitos dos nanomateriais nas reações químicas de hidratação de cimento.

COLLINS *et al.* (2012) prepararam compósitos de cimento com NTCs dispersos em surfactantes e observaram ganhos de resistência. Dados obtidos por meio dos resultados do trabalho de MAKAR e CHAN (2009) apontam indícios de melhorias nas propriedades dos nanocompósitos envolvendo a dispersão de NTCs não funcionalizados nas partículas de cimento em suspensão não aquosa de isopropanol. Apesar dos indícios de melhoria, não foi verificado o ganho quantitativo de resistência por tal método. Dessa forma, o desenvolvimento de mais pesquisas envolvendo tal método, a fim de quantificar as melhorias nas propriedades mecânicas sugeridas, pode ser apontado como uma oportunidade de pesquisa.

Há indícios que existe uma faixa ótima para a incorporação de NTCs nas partículas de cimento Portland (MELO *et al.*, 2011) e o excesso desse nanomaterial pode apresentar problemas de dispersão, formando grânulos que comprometem a resistência mecânica e durabilidade final. A quantidade de nanomaterial dispersa efetivamente na matriz de cimento, e a determinação de um método eficaz de dispersão ainda é um desafio que vêm chamando a atenção dos pesquisadores.

O presente trabalho, dessa forma, visa preparar e caracterizar compósitos cimentícios envolvendo proporções diversas de NTCs, não funcionalizados previamente, uma vez que, conforme apontado por BATISTON (2012) e ALSHAREFA *et al.* (2017), alguns tipos de funcionalização e dispersão química podem alterar as propriedades dos nanotubos e não garantem a dispersão homogênea do nanomaterial nas partículas de cimento, sendo portanto recomendado a realização de mais estudos envolvendo a dispersão física.

Por meio da realização desse trabalho, portanto, serão analisados diferentes métodos de dispersão e verificação de indícios de distribuição homogênea do nanomaterial na matriz de cimento. É esperado que a presença dos NTCs provoque melhorias no comportamento mecânico e que os resultados obtidos possam produzir informações adicionais que sustentem pesquisas já desenvolvidas e contribuam para a comunidade científica de engenharia civil e nanotecnologia.

1.2. OBJETIVO

Como objetivo geral, esse trabalho avalia os métodos de dispersão de NTCs em diferentes teores para preparação e caracterização de argamassas e pastas de cimento Portland.

Como objetivo específico, podem ser citados:

- Dispersar NTCPMs não funcionalizados por meio de mistura física em três formas distintas: (i) em suspensão não aquosa de isopropanol nas partículas de cimento, (ii) em suspensão não aquosa de isopropanol nas partículas de areia e (iii) em surfactantes do tipo lignosulfonato e policarboxilato. Os três métodos analisados envolvem a presença de frequências ultrassônicas.

- Avaliar a qualidade das dispersões de NTCPMs em soluções aquosas e presença de plastificantes por granulometria a laser.

- Caracterizar as pastas de cimento e as argamassas quanto ao desempenho mecânico por meio de ensaios de resistência à compressão e à tração por compressão diametral, após o estado endurecido e associar o desempenho mecânico à dispersão de NTCs.

- Caracterizar as pastas de cimento com NTCs dispersos em isopropanol quanto a resistência à flexão, energia de fratura e tenacidade a fratura após o estado endurecido e associar o desempenho mecânico à dispersão de NTCs.

- Caracterizar as pastas de cimento hidratadas com NTCs dispersos em isopropanol quanto a distribuição de poros por condensação de nitrogênio (Teoria de Adsorção Multimolecular) por meio do método DFT, e identificar o índice de vazios e a massa específica seca e saturada por meio da absorção de água por imersão.

- Caracterizar pastas de cimento com NTCs dispersos em isopropanol quanto à análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTA).

- Verificar a dispersão dos NTCs por meio de análises microscópicas eletrônicas de varredura (MEV) do cimento anidro com NTC e das pastas de cimento hidratadas nanoestruturadas.

1.3. ESCOPO DO TRABALHO

Este trabalho foi elaborado para dissertação de mestrado, e o escopo envolve (i) o presente capítulo introdutório, justificando a realização do trabalho e os objetivos almejados, (ii) uma revisão teórica apontando as pesquisas já realizadas mais relevantes ao tema abordado, (iii) os materiais utilizados, (iv) a metodologia aplicada, (v) apresentação e análise dos resultados, (vi) a conclusão final do trabalho de mestrado e (vii) as sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. COMPÓSITOS DE CIMENTO: CONCRETOS, ARGAMASSAS E PASTA DE CIMENTO

Por definição, os compósitos são obtidos da junção de materiais com propriedades distintas, objetivando a aquisição de um produto de qualidade superior e comportamento holístico. Os compósitos de cimento, portanto, são fruto de misturas realizadas em presença do cimento Portland hidratado.

2.1.1. Cimento Portland

A NBR 5732 - Cimento Portland Comum (ABNT, 1991) define o cimento Portland como o aglomerante hidráulico resultado da moagem do clínquer Portland, sendo permitido adição de materiais pozolânicos, escórias e materiais carbonáticos em teores pré-determinados.

Quando em contato com água, o cimento Portland se transforma em uma pasta plástica e trabalhável, denominada pasta de cimento, e inicia, por meio de reações químicas, o processo de hidratação, que lhe conferem rigidez (pega), e aos poucos, resistência mecânica (endurecimento). A argamassa é o resultado da junção da pasta de cimento e de agregados miúdos. O compósito mais consumido no mundo, no entanto, é o concreto que é composto da pasta de cimento e agregados miúdos e graúdos em teores pré-estabelecidos (PEDROSO, 2009).

Um dos produtos da hidratação do cimento são os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H). Eles representam aproximadamente 60% da pasta de cimento e são os principais responsáveis pelas propriedades da pasta, como resistência e durabilidade (MEHTA e MONTEIRO, 2008). O C-S-H não é um composto bem definido podendo apresentar arranjos irregulares com espaços interlamelares de tamanhos e formas distintas. GLEIZE (2008) *apud* PAULA (2014) destaca ainda que durante a hidratação, o C-S-H recobre as partículas de cimento anidro, agindo como o ligante da pasta endurecida. Porém, apesar de ser o grande responsável pela resistência a compressão, é uma estrutura frágil e apresenta baixa resistência a tração.

De acordo com Gonçalves *et al.* (2006) as técnicas de análise térmica diferencial (DTA) e termogravimétrica (TG) podem ser utilizadas como uma avaliação indireta do processo de hidratação do cimento. HOPPE FILHO *et al.* (2017) afirmam ainda que por meio de tal análise é possível quantificar, dentre outros, o teor de hidratos formados.

TAYLOR (1997) *apud* GONÇALVES *et al.* (2006) descreve duas faixas de temperatura características para a perda de água dos produtos de hidratação do cimento: (i) 100°C à 300°C C-S-H, etringita e aluminato de cálcio hidratado e (ii) 425°C à 525°C hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂ ou CH).

HOPPE FILHO (2008) por meio de análises realizadas em pastas de cimento CPV – ARI destaca três faixas de perda de massa: (i) 30°C à 450°C, (ii) 450°C à 605°C e (iii) 605°C à 1000°C. A primeira faixa de queima se relaciona a decomposição do C-S-H, dos silicatos e dos compostos de magnésio, já a segunda representa a decomposição do CH, e a terceira a decomposição do carbonato de cálcio.

2.1.2. Porosidade

A porosidade é um dos fatores mais relevantes na resistência dos compostos de cimento. Além do alto índice de porosidade prejudicar a resistência, ele aumenta a permeabilidade, impactando na durabilidade do material. Esse volume de vazios está diretamente relacionado a relação água/cimento adotada durante a hidratação. O excesso de água faz com as moléculas de H₂O (água) não utilizadas na hidratação ocupem espaço durante tal processo químico. Em sequência, essa água é evaporada deixando vazios capilares na pasta de cimento (QUARCIONI *et al.*, 2009).

De acordo com AÏTCIN (2000), *apud* NOLLI FILHO (2015) durante a hidratação, os produtos iniciais que se formam em presença de grande quantidade de água e vazios são constituídos por grandes cristais ocupando grande volume. Ele afirma ainda que a porosidade é afetada principalmente pelo volume de água disponível, volume de silicato não hidratado e quantidade de ar.

A permeabilidade pode ser entendida como facilidade de penetração de um fluido através de um sólido, e se associa ao tamanho e continuidade dos poros presentes em sua microestrutura. MEHTA e MONTEIRO (2008) defendem que há uma estreita relação entre a permeabilidade de compósitos cimentícios e sua vida útil.

A permeabilidade é um fator determinante para suportar os agentes degradantes dos compósitos de cimento e estão diretamente relacionados com a durabilidade (HELENE, 1993). Compósitos de cimento mais permeáveis estão sujeitos à maior presença de gás carbônico (CO_2), que em presença da umidade inerente na matriz cimentícia forma o ácido carbônico (H_2CO_3). Esse composto é reativo e resulta na formação do carbonato de cálcio (CaCO_3), que reage com os álcalis presentes na pasta de cimento resultando na redução do pH do compósito, fenômeno conhecido como carbonatação.

Estudos indicam que a presença de nanotubos de carbono reduz o volume total de poros. LI *et al.* (2005) afirmam que a presença de 0,5% de NTC resultou na redução de 64% de porosidade e 82% na redução de poros com diâmetros superiores a 50 nanômetros, se comparados com amostras sem NTC. De acordo com os autores, isso indica que os NTCs agem como fíler, preenchendo vazios nas matrizes de cimento. A distribuição dos poros foi mensurada pelo aparelho de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (MIP). O apontamento feito pelos autores, no entanto, pode ser questionado. A proporção de 0,5% de nanomaterial contribuindo para a redução de 64% de porosidade, no entanto, provavelmente se associa predominantemente ao efeito do material na nucleação ou outros processos que afetam a formação dos produtos de hidratação, e não predominantemente ao efeito fíler, conforme sugerido.

ZOU *et al.* (2015) também afirmam que os NTCs podem preencher os poros entre os produtos de C-S-H, mais afirmam também que o nanomaterial pode atuar como pontes nas capilaridades dos poros resultando na redução da porosidade e aumentando a capacidade de resistência de cargas.

2.2. NANOTUBOS DE CARBONO

A nanotecnologia tem sido alvo de estudo por pesquisadores de todo o mundo devido ao impacto positivo que vem trazendo no setor econômico e tecnológico. O Brasil, objetivando ser beneficiado por essa nova tecnologia, em 2001 iniciou uma cooperação com instituições acadêmicas de pesquisa de todo o país, conhecida como Iniciativa Brasileira em Nanotecnologia (GOMES e MELO, 2010).

Segundo GLEIZE (2007) *apud* NOLLI FILHO (2015) a nanotecnologia é responsável pelo estudo de materiais com estruturas de dimensões entre 1 a 100 nanômetros, no qual os nanomateriais podem ser produzidos de duas maneiras: via descendente e ascendente. A via descendente (*top-down*) é quando o material é fragmentado até atingir as dimensões pequenas e consideradas nanométricas. A via ascendente (*bottom-up*), no entanto, consiste na ligação dos átomos até constituir moléculas maiores.

O mesmo autor afirma ainda que a nanotecnologia tem potencial para causar melhorias nos materiais de construção, como aço, polímeros, materiais cerâmicos e cimentícios.

O carbono é um dos elementos químicos mais importantes da natureza, com capacidade de formar estruturas complexas e distintas. Durante muito tempo o grafite e o diamante eram as estruturas de carbono conhecidas. O grafite é composto por camadas facilmente rompíveis devido às ligações de *Van de Waals*. Já o diamante é um semi-metal de altíssima rigidez devido a presença dos elétrons π na estrutura eletrônica (FEITOSA, 2009).

Pesquisas desenvolvidas no Canadá relatam que uma das vantagens da adição de fibras de carbono é transformar o concreto convencional, isolante térmico e elétrico, em condutor. Embora em países tropicais esse fato pareça irrelevante, para locais de clima temperado essa tecnologia permite fazer o aquecimento do concreto de pontes e estradas por meio de energia elétrica, permitindo o degelo da neve sem utilizar a presença de sais, que são agressivos à estrutura e propiciam a corrosão (CORSINI, 2010). O uso do carbono em variados diâmetros e comprimentos além da condutividade térmica e elétrica, permite o reforço estrutural.

Os NTCs, por sua vez, de acordo com MAKAR e BEAUDOIN (2004), são os objetos de estudo mais importante na área de nanotecnologia. Por definição, eles são canais tubulares ocos, formados por folhas de grafeno laminadas. Eles podem ser classificados como de paredes simples (NTCPS) por apresentarem uma simples camada cilíndrica de grafite, ou de paredes múltiplas (NTCPM) quando constituídos pela junção de duas ou mais camadas cilíndricas simples concêntricas. De acordo com HERBST *et al.* (2004) os métodos de síntese de NTC permitem a produção de uma pequena fração de NTCPS e geração de grande quantidade de impureza, o que inviabiliza a aplicação em grande escala, diferentemente dos NTCPM, que são produzidos com mais facilidade e apresentam menor custo se comparados aos NTCPS. A Figura 01 indicada abaixo ilustra os nanotubos de carbono de paredes simples e de paredes múltiplas.

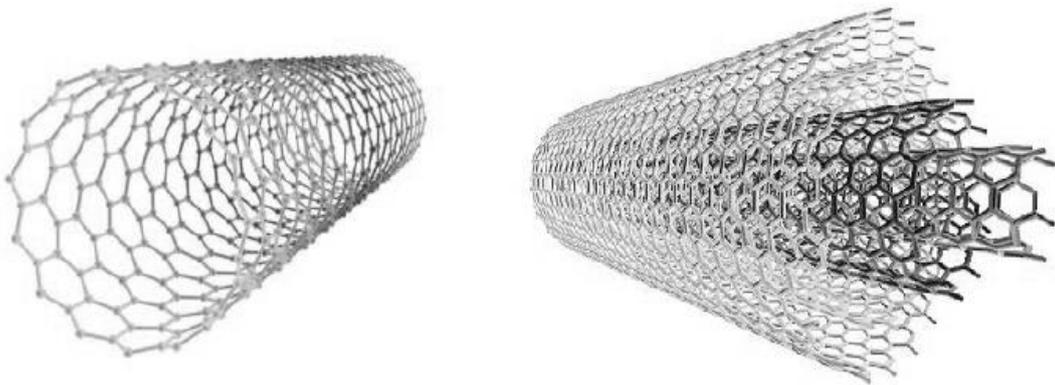


Figura 1: Ilustração de nanotubos de parede simples (NTCPS) à esquerda e de paredes múltiplas (NTCPM) à direita (FERNANDES, 2008)

FEITOSA (2009) afirma que a propriedade mais interessante da estrutura de grafeno é o fato de poderem ser metálicas e condutoras conforme do arranjo geométrico apresentado. Ele defende a ideia de que a forma que as folhas de carbono estão enroladas interfere na posição de valência e conseqüentemente na condução.

De acordo com THOSTENSON (2001) *et al. apud* FERNANDES (2008), além das propriedades metálicas e condutoras, os NTCs apresentam evidentes propriedades mecânicas e eletrônicas, sendo extremamente resistentes. Estima-se

que a tração do material esteja entre, aproximadamente, 10 e 100 vezes maior que a do aço.

MELO (2009) ressalta a dureza do nanomaterial, e afirma, ainda, que os NTCs são considerados o material mais resistente à tração que existe nos dias atuais. Além disso, apresentam capacidade de absorver alta deformação. Diante de tais características, os nanotubos, têm sido amplamente utilizados em desenvolvimento de nanofios, nanotransistores, ligas leves reforçadas, sensores bioquímicos e em funcionalização de materiais e superfícies (FERNANDES, 2008).

PAULA (2014) aponta o preço como um delimitador para as aplicações dos NTCs no mercado. Entretanto, um outro problema identificado e que tem chamado a atenção de muitos estudiosos é a questão da dispersão nas matrizes do cimento. Após a purificação os NTCs tendem a se juntar devido às forças de *Van der Waals*, provocando alterações na distribuição da matriz.

Pesquisas, no entanto, vêm sendo desenvolvidas a fim de encontrar soluções referentes ao custo e a dispersão em compostos de cimento. O trabalho de LUDVIG (2012) relata a síntese *in-situ* dos NTCs nas partículas do clínquer de cimento, no qual este material atua como suporte das nanopartículas, permitindo que os NTCs sejam produzidos sobre o clínquer. Como resultado, obteve-se um tipo de cimento nanoestruturado de NTCs, no qual a síntese pode ser realizada em etapa única, permitindo uma escala de modo contínuo e industrial. Esse processo, além de ser de baixa complexidade, elimina problemas de logística e transporte, utiliza o rejeito de aciaria com catalisador para a síntese dos nanotubos e evita perda de energia, sendo uma produção mais sustentável e podendo reduzir os custos de produção apontados por PAULA (2014).

2.3. DISPERSÃO DOS NANOTUBOS PARA PREPARAÇÃO DE COMPÓSITOS DE CIMENTO

O comportamento hidrofóbico dos NTCs faz com que a dispersão do material seja um grande desafio para a produção de pastas de cimento, uma vez que sendo este um aglomerante hidráulico necessita de água para realizar as reações químicas que lhe conferem rigidez. Para a melhor dispersão dos NTCs, é

necessário que ele seja submetido a um tratamento capaz de aumentar as propriedades dispersivas (MELO *et al.*, 2011).

ALSHAREFA *et al.* (2017) afirmam que a dispersão é um dos principais fatores para que os NTCs possam influenciar nas propriedades e resistência dos compósitos, e que essa dispersão depende de vários fatores como as propriedades dos NTCs, tempo de sonificação e proporção do nanomaterial incorporada. Eles defendem ainda que o sucesso do uso de nanocarbonos (NTC e NFC - nanotubos e nanofibras de carbono) no concreto se deve a mistura apropriada, que podem ser realizadas por meio de técnicas de mistura química ou mistura física. Porém o uso de misturas químicas tende a danificar a estrutura dos nanocarbonos, evidenciando a necessidade de mais estudos envolvendo a dispersão física.

As técnicas de dispersão química envolvem, por exemplo, uso de polímeros ou funcionalização, juntamente ao uso das técnicas físicas como as frequências ultrassônicas. Muitas vezes essas técnicas são adotadas em conjunto para adquirir melhores resultados (ALSHAREFA *et al.*, 2017).

PAULA (2014) aponta três métodos de dispersão predominantemente estudados: (i) dispersão dos NTCs nas partículas de cimento ou de outro material do compósito por meio da síntese *in-situ*, (ii) dispersão em meio não aquoso das partículas de cimento anidro, para evitar a hidratação do cimento e (iii) dispersão física dos nanotubos na preparação dos compósitos, na maioria das vezes por meio de misturas em surfactantes, permitindo a funcionalização.

De acordo com LUDVIG (2012) a funcionalização é um tipo de tratamento no qual os NTCs recebem para serem aplicados em compósitos de cimento. O autor afirma, ainda, que durante esse tratamento alguns grupos funcionais são agregados à superfície do NTC alterando as características do nanomaterial, removendo carbonos amorfos e catalisando impurezas.

SOUZA FILHO e FAGAN (2007) afirmam que há dois tipos de funcionalização: (i) por meio de interações covalentes, no qual há forte ligação entre os grupos funcionais e os nanotubos de carbono, podendo gerar drásticas modificações nas suas propriedades, e (ii) por meio de interações não-covalentes, em que há fracas ligações. Os autores afirmam ainda que uma forma para analisar

tais interações é por meio da transferência de carga do nanomaterial e do sistema adsorvido. A técnica de espectroscopia ressonante de Raman tem sido amplamente utilizada nessas análises.

FEITOSA (2009) afirma que a funcionalização não-covalente permite a separação dos NTCs por caráter condutor e por tamanho do diâmetro e do comprimento, e faz com que a solubilidade, biocompatibilidade e biodisponibilidade dos NTCs seja aumentada. A funcionalização não-covalente apresenta vantagens como manter as propriedades eletrônicas, como por exemplo a solubilização dos NTCs em surfactantes e cadeia poliméricas (FEITOSA, 2009). O autor explica que durante esse processo, ocorre a esfoliação dos feixes do nanotubos fazendo com que o surfactante interaja com superfície do NTC, destruindo tanto a interação entre os tubos (*Van der Waals*) responsável pela formação dos feixes, quanto a interface hidrofóbica.

LUDVIG (2012) afirma que muitos métodos de funcionalização vêm sendo testados para a dispersão de NTCPMs. Dentre eles podem ser citados o ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido nítrico (HNO₃), solução de mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), tratamentos com amônio, ozônio em peróxido de hidrogênio e peróxido de hidrogênio. Análises microscópicas indicaram a presença de grupos de carboxila. Após o tratamento, os NTCs se mostraram bem dispersos em água, com exceção da funcionalização feita com ácido clorídrico. O tratamento com ozônio, entretanto, se mostrou mais brando e menos prejudicial à estrutura dos NTCs.

No trabalho desenvolvido por LIU *et al.* (2007), apesar de não ter havido preparação e caracterização de compósitos de cimento, foi relatado a funcionalização dos NTCs (que foram preparados por uma decomposição catalítica de metano (CH₄) e lavados com solução de HCl de pureza maior que 95%). Os NTCs foram dispersos em meio ao surfactante lignosulfonato. Os resultados obtidos apresentaram efetiva dispersão em água, o que indica que as interações entre os NTCs foram superadas por meio do processo adotado.

BATISTON (2012) observou que o processo de funcionalização por meio dos ácidos nítricos e sulfúricos nos NTCs sintetizados pelo processo de deposição

química da fase vapor (DQV) provocaram alterações nas estruturas dos mesmos. A agressividade do tratamento foi constatada ao identificar a redução na densidade, exfoliação das camadas dos nanotubos e destruição do material amorfo. O mesmo autor afirma que funcionalização por meio de peróxido, entretanto, houve a majoração dos defeitos estruturais. Dessa forma, as pastas de cimento produzidas em proporções de 0,05% e 0,10% não apresentaram melhorias nas resistências à compressão e à flexão.

MELO (2009), durante o trabalho de pesquisa, realizou o tratamento dos NTCPMs por meio de ácido nítrico. A autora utilizou 4 diferentes traços para a confecção de argamassas de relação cimento: areia de 1:3 e relação água /cimento de 0,48: (i) sem adição de NTCs, (ii) com 0,30% de NTCs, (iii) com 0,50% de NTCs e (iv) com 0,75% de NTCs. Para cada um dos traços foram realizados ensaios de resistência à compressão e tração por compressão diametral. Como resultado, observou-se que os nanocompósitos com 0,30% de NTC obtiveram resultados mais expressivos, alcançando ganhos de até 12% na compressão e 34% na tração, quando dispersos em meio a plastificante policarboxilato, sugerindo que 0,30% pode ser uma faixa ótima para adição do nanomaterial por meio de tal metodologia.

BATISTON (2007), por sua vez, realizou experimentos com pastas e argamassas com acréscimo de NTCPM em teores de 0,25% e 0,50%. Nas argamassas, ele registrou um aumento de 5% na resistência à flexão e 29% de resistência a compressão com a incorporação de 0,5% de nanotubos tratados por agentes químicos ácidos. O autor sugere que o ganho da resistência a compressão pode ser em função da redução da porosidade.

Além do ganho em resistência a compressão, BATISTON (2007) afirma que os NTCs permitem melhorias na resistência à flexão em materiais a base de cimento. Tal reforço pode estar relacionado à formação de pontes entre as partículas dos produtos de hidratação do cimento e os NTCs dificultando a propagação de fissuras.

LI *et al.* (2005) realizaram experimentos envolvendo NTCPM e fibras de carbono tratados com ácidos carboxílico (H_2SO_4 - dióxido de enxofre e HNO_3 - ácido nítrico) e sonificação pelo período de 3 horas. Em sequência, foi produzido

argamassas com acréscimo dos nanomateriais na proporção de 0,5% em relação ao peso do cimento. O fator água/cimento adotado foi $a/c = 0,45$ e a relação cimento: areia = 1:1,5. Os resultados obtidos pela adição de nanotubos de carbono indicaram melhoria em 19% na resistência a compressão e 25% na resistência a flexão das argamassas. A justificativa desse ganho de resistência dada pelos autores é baseada em três fatores: (i) ocorrência de reações entre ácidos carboxílicos nas superfícies dos NTCs e C-S-H, propiciando a interação interfacial dos NTCs e cimento, (ii) redução da porosidade dos compósitos, (iii) transferência de carregamento de tensões.

Segundo PAULA (2014) a incorporação de nanopartículas permite o reforço da estrutura de C-S-H produzindo matrizes de cimento mais resistentes. Sendo assim, a presença de nanotubos de carbono atua como ponte de transferência de tensão, aumentando a resistência da matriz. Essa afirmação foi corroborada com os resultados dos ensaios realizados pela autora. Nos ensaios realizados, os NTCPM utilizados foram crescidos diretamente no clínquer, após sua moagem e antes da adição de gesso. De acordo com LUDVIG (2012), quando sintetizado da forma mencionada é dispensado qualquer tipo de funcionalização.

Os NTCPMs adotados por PAULA (2014) foram dispersos em aditivo plastificante do tipo polinaftaleno sulfonato (PNS). Em sequência foram moldadas pastas de cimento em teores de 0,1% e 0,3% de NTCs e ensaiadas mecanicamente. Foi observado melhor desempenho mecânico com adição de 0,1% de NTCs. Além do resultado indicar uma melhor dispersão dos NTCs na matriz cimentícia neste teor, também é sugerido que a presença dos NTCs altera a cinética da hidratação.

MAKAR, *et al.* (2005) sugerem ainda que os NTCs influenciam no controle da fissuração, no qual a presença do nanomaterial permite a rápida interrupção da propagação da abertura.

No trabalho desenvolvido por LUDVIG (2012), é relatado a síntese de nanocarbono crescidos no clínquer por meio do processo de deposição química da fase vapor. O material sintetizado produzido, a fim de uma melhor dispersão, foi fisicamente disperso em dois tipos de mistura de surfactantes: (i) a base de policarboxilato e polinaftaleno sulfonado e (ii) a base de lignossulfonato e

polissacarídeo, e então argamassas foram produzidas. A adição de NTCs variou de 0,05% a 4,90%, e o melhor resultado foi com adição de 0,3% de NTCs. Nessa proporção e disperso em mistura de lignossulfonato e polissacarídeo foi registrado um ganho de 14% na resistência à tração, e de 43% na resistência à compressão em mistura de policarboxilato e polinaftaleno sulfonado.

O mesmo autor observa ainda que os NTCs crescidos no clínquer e que receberam tratamento de amônia não apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas, diferentemente daqueles tratados por peróxido de hidrogênio, que indicaram melhorias na compressão e na tração.

SOUZA (2015), assim como LUDVIG (2012), utilizou nanocarbonos crescidos no clínquer por meio do processo de deposição química da fase vapor e preparou e caracterizou pastas de cimento. Além da referência, sem adição de NTCs, foram preparadas pastas de cimento contendo 0,10% e 0,30% de NTCs em presença de aditivos à base de lignosulfonato, com fator água/cimento 0,40. Como resultado foi apontado ganhos de resistência à compressão e tração por compressão diametral de respectivamente 13,7% e 25,9% aos 28 dias para as pastas de cimento contendo 0,10% de NTCs. As pastas de cimento com 0,10% de NTC também apresentaram maior volume de poros, porém de diâmetros menores, entre 2 nm e 50 nm (mesoporos) por meio de análise de porosidade por dessorção gasosa.

AL-RUB *et al.* (2012) realizaram a dispersão física dos nanotubos em aditivo a base de policarboxilato e moldaram compósitos de cimento com proporções de 0,04 a 0,2% de NTCPM em relação ao peso do cimento catalisados pelo processo DQV. Por meio de observações das reações químicas, os autores sugerem melhor resultado com concentração de 0,2% de NTCs, devido à melhor dispersão relativa na pasta de cimento e redução de vazios, preenchidos pelos nanomateriais.

Os autores observaram a fragmentação dos NTCs após os ensaios de resistência, o que implica em forte ligação interfacial NTCs e cimento. Isso sugere que, se bem dispersos, a presença dos nanomateriais pode acarretar reforços mecânicos. Entretanto, eles evidenciam a necessidade de mais estudos envolvendo

técnicas de dispersão e os efeitos causados pela presença dos NTCs nas reações de hidratação do cimento.

MAKAR e BEAUDOIN (2004) citam duas formas de promover a dispersão dos NTCs na matriz de cimento: (i) por meio de plastificantes e (ii) por meio de solução não aquosa de etanol nas partículas de cimento anidro e sonificação. Os métodos de dispersão apontados pelos autores envolvendo a dispersão dos NTCs nas partículas de cimento continuam sendo atuais e, no trabalho realizado por PAULA (2014) essa mesma informação é reforçada. Para o primeiro método, dispersão por meio de plastificantes, no entanto, MAKAR e BEAUDOIN (2004) afirmam que aparentemente uma proporção de 2 a 10% de plastificante seria necessária para a dispersão adequada dos NTCs. O segundo método proposto, dispersão por meio de solução não aquosa, foi utilizado no trabalho dos autores. Após a mistura de cimento, NTCPs e etanol ter sido sonificada, o etanol foi evaporado e o restante do material foi avaliado em imagens microscópicas. Os resultados obtidos pelas imagens sugerem dispersão efetiva de NTCPs nos grãos de cimento por meio da técnica de suspensão não aquosa de etanol e sonificação.

Nos experimentos de MAKAR e CHAN (2009) é sugerido que a dispersão prévia dos NTCs em meio não aquoso de isopropanol com sonificação por 2 horas acelerou a hidratação do cimento e elevou a ligação C-S-H e NTCs, resultando em um C-S-H mais denso. Os autores realizaram o experimento com 1% de NTCPs, que se mostraram bem distribuídos nos grãos de cimento.

MAKAR e CHAN (2009) observaram o aumento da hidratação de silicato tricálcico (C_3S), tanto em relação a massa como o período de indução. Além disso, há indícios que a presença dos NTCs altera a localização e a morfologia dos produtos de hidratação do C_3A e aumenta de formação de C-S-H e produção de CH na superfície do nanomaterial. Isso pode indicar que os NTCs nuclearam as reações de hidratação, ou por meio de polarização ou por meio de adsorção.

A nucleação supracitada sugere alto grau de ligação interfacial entre o C-S-H e os NTCs, justificando um possível reforço na matriz da pasta de cimento, podendo ser muito útil para ganho de resistências dos compósitos.

MAKAR *et al.* (2005) também prepararam pastas de cimento com NTCs dispersos em meio não aquoso de isopropanol e sonificação. A proporção NTCPs e cimento adotada foi de 2%. Os resultados obtidos por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura observaram evidências de ligação entre os NTCs e a matriz de cimento e indicam medidas de microdureza mais elevadas em estádios iniciais da hidratação das amostras nanoestruturadas se comparadas com amostras sem adição de NTCs. Os autores relatam que a presença dos NTCs, nas proporções adotadas e dispersos no isopropanol, podem influenciar no controle da fissuração. Foi observado que a propagação das fissuras foi interrompida mais rapidamente em matrizes contendo NTCs, sugerindo que tais compósitos sejam mais resistentes.

De acordo com MEHTA e MONTEIRO (2008) os surfactantes de ácidos lignosulfônicos, ácidos carboxílicos hidroxilados e polissacarídeos são geralmente utilizados como aditivos plastificantes. Esses aditivos são redutores de água, aumentando a trabalhabilidade e promovendo melhores condições de hidratação dos grãos. Vale ressaltar que a introdução desse plastificante deve ser limitada e controlada, uma vez que pode também promover efeitos negativos, como incorporação de ar, retardamento de pega e inibição da hidratação.

Dessa forma, há indícios que a presença desses plastificantes além de atuar como um meio para a dispersão física dos NTCs, em quantidades adequadas pode contribuir para o melhor desempenho dos compósitos.

REALES *et al.* (2017) afirmam que o método de dispersão mais comum encontrado na literatura é por meio da dispersão em agentes químicos como os surfactantes e presença de frequências ultrassônicas, e que dois mecanismos podem ser utilizados para explicar o processo de dispersão: (i) as moléculas de surfactantes se propagam por meio dos feixes formados pelos NTCs e adsorvem na superfície do nanomaterial e (ii) os surfactantes reduzem a tensão superficial da mistura em água permitindo maior capacidade de interação com as moléculas de água, e os autores defendem que ambos os mecanismos podem afetar a hidratação do cimento. Os ensaios foram conduzidos para verificar a interação entre os NTCPs, o surfactante e o cimento, e os autores concluíram que o real efeito dos NTCs na cinética de hidratação do cimento é mascarado por meio do uso de

surfactantes, ressaltando a dificuldade de uma análise precisa da influência dos NTCs por tal método de dispersão.

YU *et al.* (2007) desenvolveram pesquisas com a dispersão física dos NTCs na hora de preparar os compósitos, por meio de misturas em surfactantes (Dodecil Sulfto de Sódio - SDS). Neste trabalho, os autores abordam diferentes períodos de sonificação. Como resultado, os autores sugerem que deve ser aplicada uma energia mínima para obter a dispersão máxima, porém, a aplicação do ultrassom não deve ser prolongada para não danificar os NTCs. Os autores, com a metodologia aplicada, indicaram que após o período de 90 minutos praticamente todos os NTCs já haviam sido esfoliados, sugerindo que a dispersão máxima ocorra próximo a esse período.

RASTOGI *et al.* (2008) realizaram ensaios em solução aquosa utilizando quatro tipos de dispersantes distintos: Triton X-100, Tween 20, Tween 80, e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS). Os autores indicam que há uma relação adequada entre NTCs e surfactante, que uma vez adotada, pode revestir uniformemente a superfície do NTC, permitindo a melhor dispersão. Excedendo a relação ótima a dispersão é reduzida. A razão NTCs: dispersante obtida foi, respectivamente: 1:350, 1:466,66, 1:400, 1:520. Esse resultado sugere que para uma mesma concentração de surfactante, o Triton X-100 é capaz de dispersar uma maior quantidade de NTCs.

CWIRZEN *et al.* (2008) moldaram pastas de cimento, com acréscimo de NTCs em teores até 0,15% em relação ao peso do cimento. Neste trabalho estudado, os nanotubos se apresentavam de duas formas distintas: (i) funcionalizados por ácido carboxílico, COOH, e (ii) puros e sonificados em meio a polímeros. Os NTCs funcionalizados, apresentaram 50% de ganho na resistência a compressão com apenas 0,045% de NTCs.

COLLINS *et al.* (2012) elaboraram um trabalho comparando a dispersão física por meio de polinaftaleno sulfonado (PNS), policarboxilato e lignosulfonato e frequência ultrassônica por 12 minutos. Neste trabalho é feita a preparação dos compósitos e realizado ensaios de resistência. As proporções adotadas variam de 0,5% à 2% de NTCs em relação ao peso do cimento. Para taxas de 0,5% os autores observaram ganhos na resistência de 25% quando dispersos em policarboxilato.

Entretanto, quando dispersos em lignosulfonato os resultados foram 30,1% inferiores para a mesma concentração de nanotubos. Isso sugere que a melhor dispersão do nanomaterial é em meio à um surfactante policarboxilato. Análises microscópicas confirmaram a presença de aglomerados de NTCs nos compósitos, e eles provavelmente podem ter atuado como estimuladores de tensão contribuindo para a menor resistência à compressão. De acordo com CORRÊA (2010) os plastificantes a base de lignosulfonato em especial tem como característica o incremento da presença de ar, que pode contribuir para perda de resistência mecânica.

Os mesmos autores indicam que para uma melhor dispersão em meio a um plastificante lignosulfonato deve ser adicionado mais surfactante, o que não é interessante considerando que pode retardar o tempo de pega. Eles também observam que a presença dos NTCs reduz drasticamente a consistência, que afeta diretamente na trabalhabilidade.

TONDER e MAFOKOANE (2014) realizaram experimento com a dispersão de NTCPMs em proporções de 0,05%, 0,10% e 0,2% na matriz do concreto. Foram utilizados nanotubos e agregados tratados por uma metodologia denominada *Crypsination*, um processo gasoso, por meio flúor como catalisador para modificar a estrutura molecular que torna a superfície adesiva. Foram registradas melhorias nas propriedades mecânicas (até 23% na resistência à compressão, 31% na tração e 12% na flexão) em proporções de 0,10% de NTCs. Os autores sugerem que as melhorias no comportamento mecânico indicam boa ligação entre o cimento e os NTCs.

2.3.1. *Energia de Fratura e Tenacidade*

De acordo com ASHBY e JONES (2007), a energia de fratura pode ser definida por meio de uma tensão crítica pela qual ao ser ultrapassada gera a ruptura necessária para fazer a trinca avançar. VOGT (2006) defende que as condições de deformação e a propagação das fissuras, no entanto, são estudados pela mecânica da fratura, que define que a resistência dos materiais à propagação das fissuras é definida por meio da tenacidade à fratura.

RIBEIRO *et al.* (2014) ressaltam a importância da tenacidade à fratura (K_{Ic}) para os materiais cerâmicos, uma vez que determinam a resistência necessária para o início da propagação da trinca. Eles ressaltam também a dificuldade de adotar uma metodologia adequada para a determinação do K_{Ic} , principalmente para as cerâmicas porosas. Atualmente existem várias metodologias, dentre elas se destacam: (i) metodologia por meio da integração e determinação da área abaixo da curva de tensão x deformação (GODEFROID *et al.*, 2005), adotada por GODEFROID *et al.* (2005) para materiais metálicos e de alta tenacidade; (ii) métodos envolvendo equações que relacionam a carga aplicada no corpo de prova, as dimensões do corpo de prova e as deformações sofridas, como os métodos IF (*Indentation Fracture*) e SEVNB (*Single Edge V-Notched Beam*) (RIBEIRO *et al.*, 2014), método desenvolvido por Irwin (VOGT, 2006) e o método equacionado descrito pela norma RILEM (HU *et al.*, 2014).

HU *et al.* (2014) realizaram ensaios com NTCPMs dispersos em COOH e dispersos em surfactantes, ambos por meio do uso de frequências ultrassônicas em proporções de 0,05% e 0,10% do peso de cimento para preparação de pastas. Os resultados referentes à energia de fratura para a dispersão em surfactante indicaram ganhos de 21,51% e 26,89% para as proporções de 0,05% e 0,10%, respectivamente. Já os resultados com a dispersão em COOH registraram ganhos de 22,52% e 42,86% para as proporções de 0,05% e 0,10%, respectivamente.

Os mesmos autores também analisaram a tenacidade a fratura das mesmas pastas de cimento nanoestruturadas. Foram observados aumento de 19,2% na tenacidade a fratura da pasta de cimento com 0,10% de NTCPMs dispersos em COOH e 11,4% de aumento na tenacidade a fratura da pasta de cimento com 0,10% de NTCPMs dispersos nos surfactantes.

ZOU *et al.* (2015) prepararam pastas de cimento com NTCs funcionalizados e plastificante a base de policarboxilato e dispersão em solução aquosa e uso de energia ultrassônica. Os autores observaram que em presença de 0,075% de NTCs houve ganho percentual de 31,54% no módulo de elasticidade, 49,89% na resistência à flexão e 62,55% na energia de fratura.

AL-RUB *et al.* (2012) realizaram ensaios de flexão com compósitos de cimento preparados com NTCPMs curtos (de relação comprimento e diâmetro aproximadamente 157) e longos (de relação comprimento e diâmetro aproximadamente 1250 à 3750) à proporções distintas de 0,04%, 0,1% e 0,2% em relação ao peso de cimento. Por meio do ensaio realizado, os autores analisaram a resistência a flexão, o módulo de elasticidade, a rigidez, e a ductilidade que é afetada pela energia de fratura armazenada pelos compósitos. Como resultado, os autores observaram a 7 dias ganho de 130% a ductilidade dos compósitos com 0,2% de NTCPMs curtos. Há 14 dias o ganho da amostra com mesma concentração de nanotubos foi de 72%. No entanto, há 28 dias todos os compostos apresentaram valores reduzidos de ductilidades, sendo que o melhor desempenho foi dos compósitos com 0,1% de NTCPMs curtos.

Por meio da análise dos resultados, os autores supracitados indicam que os resultados de baixa ductilidade obtidos podem ser em função da baixa interação entre os NTCs e a matriz de cimento devido à formação de baixa rigidez dos produtos de hidratação. Os autores sugerem ainda que seja intensificado os estudos referentes à processos efetivos de dispersão bem como estudos quanto à influência dos NTCs no processo de hidratação do cimento.

WANG *et al.* (2013) prepararam pastas de cimento com NTCPMs dispersos em goma arábica aniônica em proporções de 0,05%, 0,08%, 0,10%, 0,12% e 0,15%. Os resultados indicaram ganhos máximos de 57,5% de resistência a flexão e de 501,11% na energia de fratura em pastas com 0,08%, sugerindo que tal proporção é a quantidade ótima para o método de dispersão adotado.

2.4. RESUMO DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Alguns autores realizaram estudos da dispersão dos nanotubos em soluções aquosas. LIU *et al.* (2007) relatam a funcionalização dos NTCs antes da dispersão em meio ao surfactante lignosulfonato. Os resultados obtidos apresentaram efetiva dispersão em água, o que indica que as interações entre os NTCs foram superadas por meio do processo adotado. O mesmo processo de funcionalização realizado por BATISTON (2012), sem a dispersão em aditivos, entretanto, não apresentou indícios de boa dispersão nas partículas de cimento para a confecção de compósitos.

COLLINS *et al.* (2012), por sua vez, prepararam compósitos com nanotubos dispersos no lignosulfonato, e também não obteve indícios de uma dispersão eficaz.

RASTOGI *et al.* (2008) por meio de ensaios em diferentes tipos de dispersantes, concluíram que há uma relação adequada entre NTCs e surfactante, que uma vez adotada, pode revestir uniformemente a superfície do NTC. Após a relação ótima a dispersão é reduzida.

YU *et al.* (2007) observaram que as moléculas de surfactante exercem uma força para dispersar os NTCs, suportados pelo alto cisalhamento fornecido pelo ultrassom. Dessa forma, há uma energia mínima para que a dispersão ocorra, todavia, a fim de obter a máxima dispersão, ela não pode ser prolongada para não danificar a estrutura do nanomaterial.

A Tabela 01 a seguir apresenta as pesquisas apontadas no presente trabalho referentes a dispersão prévia dos NTCs em surfactante e o comportamento do nanomaterial em meio aquoso.

Considerando os trabalhos que envolveram a preparação de nanocompósitos, percebe-se grande variabilidade nas proporções de NTCs adotada. As pastas de cimento com incrementos do nanomaterial, tanto proporções de 0,045% quanto de 0,50%, apresentaram melhorias em relação as propriedades mecânicas. Para proporção de 1% de NTCs sem nenhum tratamento, dispersos em meio não aquoso, conforme indicado por MAKAR e CHAN (2009), ainda que não tenha sido verificado ganhos quantitativos de resistência em compósitos, foi observado a densificação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), que é o maior responsável pela resistência dos compósitos de cimento em idades avançadas. MAKAR *et al.* (2005), também por meio de dispersão em isopropanol e sonificação relataram evidências de ligação entre os NTCs e a matriz de cimento e influência no controle da fissuração, para proporções de 2%.

Para as argamassas, os melhores resultados foram obtidos em proporções que variam de 0,10% à 0,30%. LUDVIG (2012) sugere que essa faixa é considerada ótima para a preparação de argamassas de cimento, no qual quantidades superiores não se apresentam bem dispersas, levando o nanomaterial a se aglomerar enfraquecendo a estrutura da matriz.

Tabela 1: Resumo dos trabalhos envolvendo a dispersão prévia dos NTCs em surfactante e o comportamento do nanomaterial em meio aquoso

Artigo	NTCs	Método de dispersão	Concentração de materiais	Relação NTCs: Surfactantes	Relação NTCs:Água	Conclusões mais relevantes
<i>RASTOGI et al. (2008)</i>	NTCPMs disperso em surfactante	Aditivos Triton X-100, Tween 20, Tween 80, e Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	Variável	Variável	Variando de 1:10.000 à 1:5.263	Existe a relação ótima entre o dispersante e o NTC que quando aplicada permite o revestimento uniforme da superfície do nanomaterial, aumentando a dispersão
<i>YU et al. (2007)</i>	NTCPMs disperso em surfactante	Aditivo Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)	- 0,01 à 0,40% NTC (em relação ao peso da água) - Proporção 1,5 SDS : 1 NTC	1:1,5	Variando de 1:10.000 à 1:250	Quando fornecido a energia adequada, o surfactante exerce força de cisalhamento nos NTCs capaz de aumentar o cisalhamento
<i>LIU et al., 2007)</i>	NTCPMs funcionalizados disperso em surfactante	Aditivo lignosulfonato	- 0,1g NTC - 1g lignosulfonato - 100 ml de água	1:10	1:1.000	O aditivo lignosulfonato causa uma força de repulsão nos NTCs que os ajuda a superar a força de Van der Waals e, conseqüentemente, as características hidrofóbicas

Para as argamassas, os melhores resultados foram obtidos em proporções que variam de 0,10% à 0,30%. LUDVIG (2012) sugere que essa faixa é considerada ótima para a preparação de argamassas de cimento, no qual quantidades superiores não se apresentam bem dispersas, levando o nanomaterial a se aglomerar enfraquecendo a estrutura da matriz.

A revisão bibliográfica sugere ainda que a funcionalização dos NTCs pode ser tanto eficaz quanto ineficaz para a dispersão do nanomaterial. Autores como CWIRZEN *et al.* (2008) e TONDER e MAFOKOANE (2014) que compararam os resultados obtidos por análise dos nanocompósitos tratados e não tratados, obtiveram, de modo geral melhorias quando os NTCs foram submetidos ao tratamento. BATISTON (2012), entretanto, sugere que a funcionalização realizada não garantiu dispersão dos homogênea dos nanotubos e nem melhorou a interação dos mesmos com os hidratos do cimento, ainda que alterações nas estruturas tenham sido verificadas.

As Tabelas indicadas abaixo apresentam os compósitos de cimento moldados em presença de nanotubos de carbono, e indicados na revisão teórica da presente dissertação. A Tabela 02 se refere às pastas de cimento e a Tabela 03 às argamassas e concreto.

Tabela 2: Resumo dos trabalhos envolvendo preparação de pasta de cimento com incorporação de NTCs

Artigo	NTCs	NTCs: % em relação ao peso do cimento	Método de dispersão	Relação água / cimento	Idade dos ensaios	Compósito	Resultado
<i>BATISTON (2012)</i>	NTCs funcionalizados	0,05% e 0,10%	Ultrassom	0,30	28 dias	Pasta	Não resultou em melhorias nas propriedades mecânicas
<i>PAULA (2014)</i>	NTCPMs catalisados pelo processo de deposição química da fase vapor (DQV)	0,10% e 0,30%	Aditivo polinaftaleno sulfonato	0,44	48 horas, 7 dias e 28 dias	Pasta	22% na resistência à compressão e 62% resistência à tração por compressão diametral, com 0,10%
<i>AL-RUB et al. (2012)</i>	NTCPMs catalisados pelo processo de deposição química da fase vapor (DQV) dispersos em surfactante	0,025% à 0,2%	Aditivo policarboxilato	0,40	7 dias e 28 dias	Pasta	Evidências de forte ligação entre NTCs e pasta de cimento e ganho de 130% a ductilidade com 0,2% de NTCPMs curtos
<i>MAKAR e CHAN (2009)</i>	NTCPSs pré dispersos em meio não aquoso	1%	Isopropanol	0,50	-	Pasta	Evidências de densificação do C-S-H
<i>MAKAR et al. (2005)</i>	NTCPSs pré dispersos em meio não aquoso	2%	Isopropanol	0,80 e 0,50	-	Pasta	Evidências de ligação entre o NTC e a matriz de cimento, e indícios de influência no controle da fissuração
<i>COLLINS et al. (2012)</i>	NTCPMs disperso em surfactante	0,50% à 2,0%	Aditivos PNS, policarboxilato e lignosulfonato	0,50	28 dias	Pasta	25% na resistência à compressão, com 0,50%

<i>CWIRZEN et al. (2008)</i>	NTCPMs não funcionalizados e funcionalizados, dispersos em surfactante	Até 0,15%	Aditivo policarboxilato	0,25, 0,30 e 0,40	Não indicado	Pasta	50% na resistência à compressão, com 0,045% de NTCPMs funcionalizados
<i>WANG et al. (2013)</i>	NTCPMs dispersos em goma arábica aniônica	0,05% à 0,15%	Surfactante e ultrassom	0,35	28 dias	Pasta	Ganhos máximos de 57,5% de resistência à tração na flexão e de 501,11% na energia de fratura com 0,08%.
<i>ZOU et al. (2015)</i>	NTCPMs funcionalizados em COOH.	0,038% e 0,075%	Plastificante a base de policarboxilato em solução aquosa e ultrassom	0,40	28 dias	Pasta	Ganhos de 31,54% no módulo de elasticidade, 49,89% na resistência à flexão e 62,55% na energia de fratura com 0,075%.
<i>HU et al. (2014)</i>	NTCPMs	0,05% e 0,10%	COOH e em surfactantes SDS com frequências ultrassônicas	0,20	28 dias	Pasta	Ganho de 26,89% na energia de fratura com 0,10% dispersos em surfactante e de 42,86% com 0,10% dispersos em COOH. Ganhos de 19,2% na tenacidade a fratura com 0,10% dispersos em COOH e 11,4% com 0,10% dispersos no surfactante.
<i>SOUZA (2015)</i>	NTCPMs catalisados pelo processo de deposição química da fase vapor (DQV)	0,10% 0,30%	Aditivo dispersante TEC-MULT 829 SPX a base de lignossulfonato	0,40	7 dias e 28 dias	Pasta	Ganhos máximos de 18,6% na resistência à compressão à 7 dias e 25,9% na resistência à tração por compressão diametral à 28 dias, com 0,10% de NTC

Tabela 3: Resumo dos trabalhos envolvendo preparação de argamassa e concreto com incorporação de NTCs

Artigo	NTCs	NTCs: % em relação ao peso do cimento	Método de dispersão	Relação água / cimento	Idade dos ensaios	Compósito	Resultado
<i>MELO (2009)</i>	NTCPMs funcionalizados dispersos em surfactante	0,30%, 0,50% e 0,75%	Aditivos policarboxilato e mistura de naftaleno sulfonado e melamina-formaldeído	0,48	3, 7 e 28 dias	Argamassa	12% na resistência à compressão e 34% à tração por compressão diametral, com 0,30%
<i>BATISTON (2007)</i>	NTCPMs funcionalizados dispersos em surfactante	0,25% e 0,50%	Aditivo policarboxilato	0,45	7 dias	Argamassa	29% na resistência a compressão e 5% na resistência à flexão, com 0,50%
<i>LI et al. (2005)</i>	NTCPMs funcionalizados	0,50%	Ultrassom	0,45	28 dias	Argamassa	19% na resistência à compressão e 25% na resistência à flexão
<i>LUDVIG (2012)</i>	NTCPMs catalisados pelo processo de deposição química da fase vapor (DQV) dispersos em surfactante	0,05% à 4,90%	Misturas: policarboxilato e polinaftaleno sulfonado e lignossulfonato e polissacárido	0,48	7 e 28 dias	Argamassa	15% na resistência à compressão e 43% na tração por flexão, com 0,30%
<i>TONDER e MAFOKOANE (2014)</i>	NTCPMs tratados e não tratados por <i>Crypsination</i>	0,05%, 0,10% e 0,20%	Ultrassom	Não indicado	28 dias	Concreto	23% na resistência à compressão, 31% na tração e 12% na flexão, com 0,10%

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os materiais utilizados durante o desenvolvimento da presente dissertação encontram-se listados a seguir.

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS NA COMPOSIÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO

Os materiais utilizados para a composição das pastas de cimento estão descritos na Tabela 04.

Tabela 4: Materiais adotados para a preparação das pastas de cimento

Classe	Material	Fabricante
Cimento	CP-V ARI FÁCIL	Holcim
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	MWCNT HP2627	Laboratório de Nanomateriais - Departamento de Física - UFMG
Dispersante à base de lignosulfonato	Mira 94	Grace
Dispersante à base de policarboxilato	ADVA 525	Grace
Agente desincorporador de ar	Densil 10	Grace
Isopropanol	Álcool Isopropílico	Emfal
Água	Água da COPASA	Rede de distribuição do departamento de Engenharia Civil - CEFET-MG

3.2. MATERIAIS UTILIZADOS NA COMPOSIÇÃO DAS ARGAMASSAS

Os materiais utilizados para a composição das argamassas estão descritos na Tabela 05.

Tabela 5: Materiais adotados para a preparação de argamassas

Classe	Material	Fabricante
Cimento	CPV ARI FÁCIL	Holcim
Areia	Areia normal brasileira	IPT
Nanotubos de carbono de paredes múltiplas	MWCNT HP2627	Laboratório de Nanomateriais - Departamento de Física - UFMG
Isopropanol	Álcool Isopropílico	Emfal
Água	Água da COPASA	Rede de distribuição do departamento de Engenharia Civil - CEFET-MG

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A caracterização dos materiais utilizados durante o desenvolvimento da presente dissertação encontra-se listados a seguir.

3.3.1. Cimento

No presente trabalho foi utilizado o cimento CP-V ARI FÁCIL da marca Holcim. O relatório dos ensaios físicos e químicos foram realizados na fábrica Pedro Leopoldo pelo próprio fabricante e as informações referentes às análises químicas e aos ensaios físicos e encontram-se, respectivamente, representadas nas Tabelas 06 e 07.

Tabela 6: Análise química do cimento Portland CPV-ARI Fácil – Holcim

ANÁLISE QUÍMICA (%)						
PF 1000°C	NBR NM 18	3,83	3,74	3,94		≤ 4,5
SiO ₂	NBR 14656	18,92	18,93			
R.I.	NBR NM 15	0,92	0,87	0,91		≤ 1,0
Al ₂ O ₃	NBR 14656	5,29	5,16			
Fe ₂ O ₃	NBR 14656	2,91	2,96			
CaO	NBR 14656	64,15	64,17			
MgO	NBR 14656	0,70	0,76	0,76		
SO ₃	NBR 14656	2,87	2,88	2,85		≤ 4,5
CO ₂	NBR NM 20	2,84	2,92	2,95		≤ 3,0
K ₂ O	NBR 14656	0,87	0,86			
PF 500°C	IT Holcim	0,66	0,72	0,85		
C ₃ A (Teórico)	Equação Bogue	8,08	7,95	7,40		

Tabela 7: Ensaio físicos do cimento Portland CPV-ARI Fácil – Holcim

ENSAIOS FÍSICOS						
# 400 (%) IT Holcim	Média Desv. Pad. Nº Amostras	2,8 0,48 8	2,9 0,99 8	1,8 0,32 8		
# 325 (%) NBR 9202	Média Desv. Pad. Nº Amostras					
Blaine (cm²/g) NBR NM 16372	Média Desv. Pad. Nº Amostras	4730 67 8	4695 63 8	4753 54 8		≥ 3000
Início Pega (min) NBR NM 65	Média Desv. Pad. Nº Amostras	116 11 8	121 7 8	120 5 8		≥ 60
Fim Pega (min) NBR NM 65	Média Desv. Pad. Nº Amostras	169 8 8	173 5 8	173 8 8		≤ 600
Exp. Quente (mm) NBR 11582	Média Desv. Pad. Nº Amostras					≤ 5
R 1 dia (MPa) NBR 7215	Média Desv. Pad. Nº Amostras	28,1 0,95 8	28,7 0,56 8	28,6 1,12 8		≥ 14,0
R 3 dias (MPa) NBR 7215	Média Desv. Pad. Nº Amostras	41,1 0,57 8	41,3 0,46 8	41,4 0,61 7		≥ 24,0
R 7 dias (MPa) NBR 7215	Média Desv. Pad. Nº Amostras	46,1 0,42 8	46,4 0,36 8	46,1 0,91 6		≥ 34,0
R 28 dias (MPa) NBR 7215	Média Desv. Pad. Nº Amostras	55,1 0,56 8	55,1 0,52 8			

3.3.2. Areia

Foram adotados dois tipos de areia normal brasileira: (i) média fina (#50) e (ii) fina (#100) do fabricante IPT. Essa é uma areia extremamente controlada, no qual o fabricante respeita as exigências de uso de areia como material de referência, estabelecido na norma NBR 7215:1996 - Versão Corrigida:1997 Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão (ABNT, 1997). Os ensaios dos requisitos físicos e químicos, assim como a análise granulométrica foram fornecidos pelos fabricantes e estão indicados nas Tabelas 08 e 09, respectivamente.

Tabela 8: Resultados de requisitos físicos e químicos das areias - IPT

Determinação	Resultados	Requisito
Teor de sílica - ABNT NBR 14656:2001	96,8	≥ 95%, em massa
Umidade - ABNT NBR 7214:2015	0,0	≤ 0,2%, em massa
Matéria orgânica - ABNT NBR NM 49:2001	< 100 ppm	≤ 100 ppm

Tabela 9: Resultados do ensaio de granulometria das Areias #50 e #100 - IPT

Fração	Material retido entre as peneiras de abertura nominal	Porcentagem em massa %	
		Resultados	Requisito
50	0,6 mm e 0,3 mm	98	≥ 95
100	0,3 mm e 0,15 mm	95	≥ 95

3.3.3. Nanotubo de carbono

O nanomaterial utilizado foi o nanotubo de carbono de paredes múltiplas HP2627 (MWCNT HP2627) produzido no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG.

O MWCNT HP2627 apresenta comprimento dos tubos estimados entre 5µm e 30 µm, 99% dos tubos com diâmetro externo entre 10 nm e 50 nm (MEV), e com pureza maior que 93% (TG). Nas Figuras 02 e 03 estão indicadas as imagens de MEV do nanomaterial e as análises TG e DTG, respectivamente. A caracterização, bem como as imagens foram fornecidas pelo produtor.

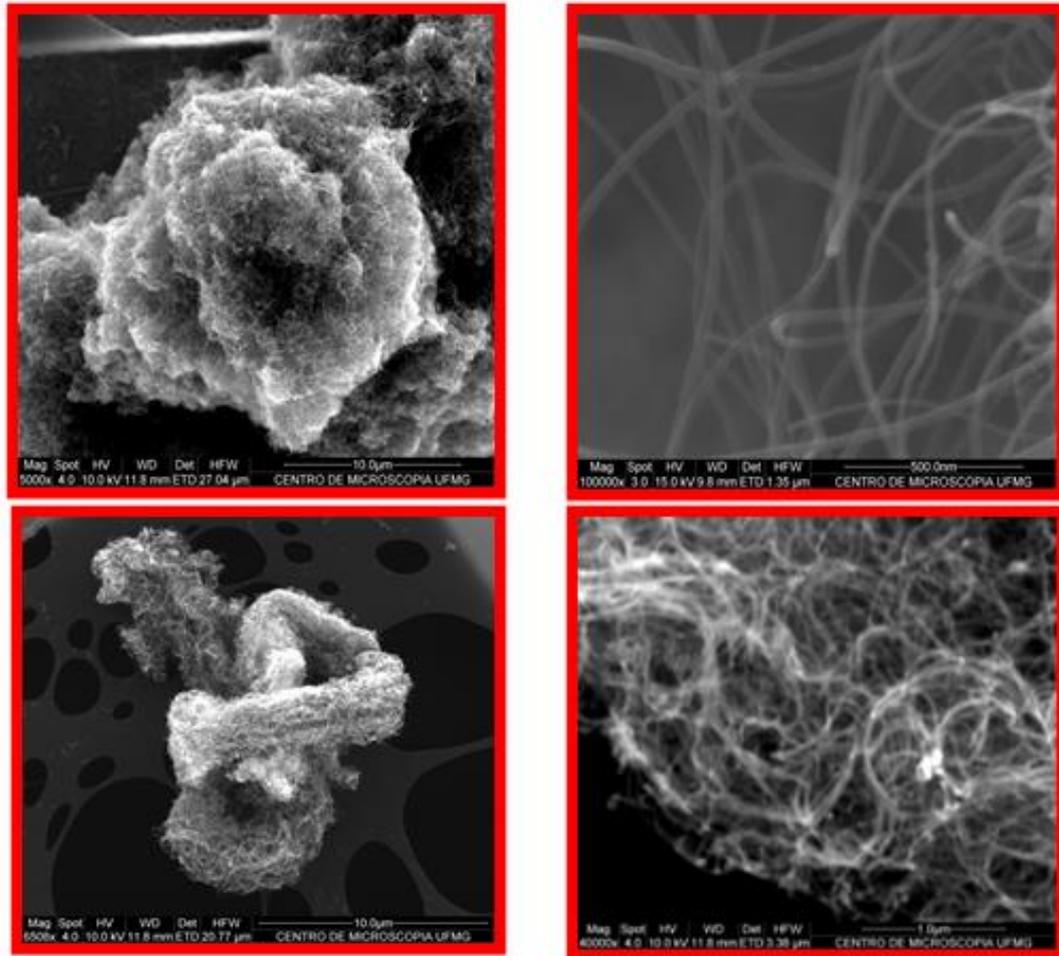


Figura 2: Imagens de MEV do NTCPM adotado no presente trabalho (Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG)

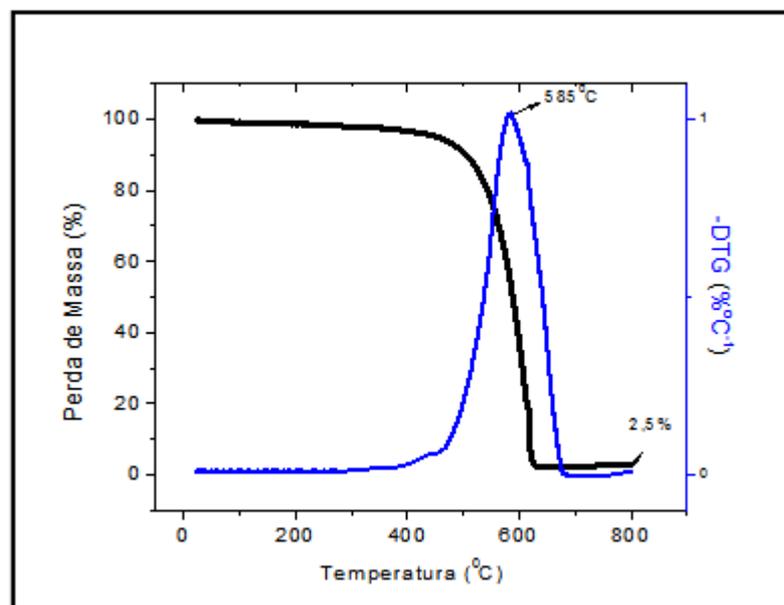


Figura 3: Análises TG e DTG do NTCPM adotado no presente trabalho (Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG)

3.3.4. Aditivos

Foram adotados dois tipos de surfactantes da marca *Grace Construction Products*, um a base de lignosulfonato (Mira 94) e o outro a base de policarboxilato (ADVA 525). Como agente desincorporador de ar foi utilizado o Densil 10, também da *Grace Construction Products*. Os ensaios de caracterização, bem como as análises química e física foram realizadas pelo próprio fabricante.

A caracterização dos dispersantes (ADVA 525 e Mira 94) e do desincorporador de ar (Densil 10) seguem na Tabela 10:

Tabela 10: Caracterização dos dispersantes e do desincorporador de ar fornecidas pelo fabricante

Linha de Produtos	Informações	Aspectos / cor	Massa específica (ABNT 10908)
Mira 94	Produto à base de lignosulfonatos especialmente formulado para utilização em cimentos com alto teor de adições sem prejuízos à resistência inicial ou retardo no tempo de início de pega mesmo a baixas temperaturas e com incremento das resistências finais.	Líquido marrom escuro	1,18 ± 0,02 g/cm ³
ADVA 525	É um aditivo à base de policarboxilatos que permite reduzir a quantidade de água das misturas e foi formulado especificamente para satisfazer as demandas da indústria em relação a fluidez dos compósitos de cimento, redução do consumo de água e manutenção de abatimento.	Líquido / Alaranjado	1,06 ± 0,02 g/cm ³
Densil 10	Produto formulado com agentes antiespumantes especiais, que tem a capacidade de proporcionar um excepcional efeito de desincorporação de ar. É um produto líquido pronto para uso, de fácil manuseio, isento de cloreto.	Líquido Branco	1,000 ± 0,02 g/cm ³

3.3.5. Isopropanol

Foi utilizado o álcool isopropílico 100° INPM da marca EMFAL. Os ensaios de caracterização, bem como as análises química e física foram realizadas pelo próprio fabricante e seguem na Tabela 11:

Tabela 11: Análise físico-química do Álcool Isopropílico, fornecida pelo fabricante

TESTE	ESPECIFICAÇÃO
Aspecto	Líquido límpido volátil
Cor	Incolor
Odor	Característico forte
Densidade Específica a 25°C	0,783 a 0,787 g/mL
Solubilidade	Miscível com água, álcool, éter e clorofórmio
Índice de Refração a 20°	1,376 a 1,378
Limite de Resíduo Não Volátil	Máximo 2,5 mg (0,005%)
Acidez	Máximo 0,70mL de NaOH 0,020N SV é requerido para neutralização

3.3.6. Água

Foi utilizada água fornecida pela COPASA ao Laboratório de Pós-Graduação em Engenharia Civil - CEFET-MG.

3.4. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO

A análise granulométrica foi realizada para verificar a dispersão dos NTCs em meio aquoso e presença de aditivos plastificantes. A análise foi feita em dois tipos de aditivos: (i) a base de lignosulfonato e (ii) a base de policarboxilato. Esse estudo foi realizado no granulômetro a laser da marca CILAS, modelo 1090. No equipamento, durante a leitura da dimensão das partículas, a solução aquosa recebe frequências ultrassônicas e é submetida a agitação mecânica constante.

O granulômetro funciona a partir da difração a laser, baseada na teoria de espalhamento da luz. A medida em que o feixe de laser interage com as partículas dispersas o equipamento realiza a leitura da variação angular da intensidade de luz difundida. Quanto maior as partículas, menor a dispersão de luz, e menores os ângulos de difração. Dessa forma, para partículas menores, a dispersão é em

ângulos maiores. A dispersão angular coletada pelo equipamento é associada a dimensão das partículas indicada no resultado de ensaio.

Para que o equipamento realize a leitura da granulometria do material em meio aquoso, é necessário que haja uma dispersão mínima para que a solução indique a obscuração exigida pelo equipamento (a leitura granulométrica é realizada para a obscuração entre 10 e 20). Ao colocar 40mg de NTC sem a presença de dispersantes, o material se aglomerou, e não houve a dispersão mínima, nem o alcance da faixa de obscuração necessária. Acrescentando apenas os 4 ml dos aditivos, separadamente, também não foi identificado a obscuração necessária para a leitura granulométrica.

Foi acrescido, então, 4ml de plastificante e 40 mg de NTC e a obscuração mínima foi alcançada e a leitura da granulometria foi realizada. As proporções de material colocadas no recipiente com água e a obscuração indicada pelo equipamento encontra-se descrito na Tabela 12:

Tabela 12: Proporções de materiais utilizadas para a análise no granulômetro

Aditivo	Peso de MWCNT HP2627 (mg)	Volume de Plastificante (ml)	Obscuração indicada
Mira 94	40	4	15
ADVA 525	40	4	13

3.5. PROCESSO DE DISPERSÃO DOS NANOTUBOS

3.5.1. Dispersão dos nanotubos de carbono em surfactante

O processo de dispersão dos NTCs foi realizado primeiramente por meio da mistura física dos nanotubos de carbono ao respectivo surfactante, com nanotubos de carbono nas proporções de 0,15%, 0,30% e 0,50%, e aditivos na proporção de 0,45% em relação ao peso do cimento.

A relação NTCs e aditivos encontra-se listada na Tabela 13 abaixo.

Tabela 13: Relação NTCs: Plastificantes

Proporção total de NTCs nas pastas*	Relação NTCs: Plastificante adotado no processo de dispersão
0,15%	1:3
0,30%	1:1,5
0,50%	1:0,9

*Em relação ao peso do cimento

A mistura NTCs e surfactante foi levada ao aparelho de ultrassom, da marca *Cristófoli Equipamentos de Biossegurança LTDA*, com frequência ultrassônica de 42Hz, pelo período de 02 horas. A mistura foi agitada manualmente a intervalos de aproximadamente 08 minutos.

3.5.2. Dispersão dos nanotubos de carbono em partículas de cimento Portland em meio não aquoso de isopropanol

O processo de dispersão nas partículas de areia foi realizado com nanotubos de carbono nas proporções de 0,05% e 0,10% em relação ao peso do cimento. Foram ensaiados dois períodos de dispersão: (i) período total de 2 horas e 30 minutos e (ii) período total de 1 horas e 30 minutos.

3.5.2.1. Sonificação por um período total de 2 horas e 30 minutos

O início da dispersão se deu com NTCs – 1,50g correspondente à 0,05% da massa de cimento e 3,00g correspondente à 0,10% da massa de cimento – acrescido de 30ml isopropanol, aproximadamente. A mistura foi sonificada no aparelho de ultrassom com frequência ultrassônica de 42Hz, por 30 minutos. Após esse período o isopropanol foi evaporado e os NTCs foram misturados a uma parcela de 300 gramas de cimento (correspondente à 10% da quantidade total necessária para a preparação das pastas).

A mistura cimento e NTCs foi novamente acrescida de isopropanol (200ml, aproximadamente), agitada mecanicamente a uma frequência de 500 RPM e

sonificada por mais 02 horas. Na Figura 04 é mostrado o processo de sonificação e mistura do cimento, NTCs e isopropanol.



Figura 4: Processo de sonificação e mistura do cimento, NTCs e isopropanol

Após o processo de mistura e sonificação, a solução permaneceu em estufa à 105°C por 24 horas para a evaporação do isopropanol. Após esse período, o cimento e NTCs já secos foram misturados com o restante de cimento em quantidade necessária para produção das pastas de cimento.

Esse processo de dispersão foi feito, separadamente, para as pastas com proporções de 0,05% e 0,10% de NTCs.

3.5.2.2. Sonificação por um período total de 1 horas e 30 minutos

A fim de verificar a influência do período de sonificação, o processo foi repetido, porém após a solução de NTCs e isopropanol ter sido sonificada por 30 minutos, a solução não aquosa foi imediatamente adicionada à parcela de cimento (também correspondente à 10% da quantidade total necessária para a preparação das pastas) e a mistura foi submetida à soificação pelo período adicional de 1 hora.

Além disso, para verificar a influência do isopropanol na hidratação do cimento, a referência, utilizando apenas cimento e água, foi realizada de duas maneiras distintas:

- (i) misturando as proporções de cimento e água a ser misturando na argamassadeira, sem nenhuma mistura ou processo de sonificação (REF-P);
- (ii) uma parcela de 10% do valor total da massa de cimento foi misturada à, aproximadamente, 200ml de isopropanol, agitada mecanicamente a uma frequência de 500 RPM e sonificada 02 horas (REF-ISO-P). Após o processo de sonificação, o isopropanol foi evaporado, as parcelas de cimento foram misturadas e acrescidas de água na argamassadeira para preparação da pasta. Esse procedimento foi executado para verificar se o isopropanol exerce alguma influência nas partículas de cimento, comprometendo a hidratação do cimento.

3.5.3. Dispersão dos nanotubos de carbono em partículas de areia em meio não aquoso de isopropanol

O processo de dispersão nas partículas de areia foi realizado semelhante ao processo de dispersão nas partículas de cimento. Ele foi realizado, separadamente, para as areias média fina (#50) e fina (#100).

Foi feito a dispersão com nanotubos de carbono nas proporções de 0,02%, 0,05%, 0,10%, 0,30% e 0,50%, em relação ao peso do cimento.

As amostras de NTCs foram acrescidas de aproximadamente 30ml isopropanol e sonificada em aparelho de ultrassom com frequência ultrassônica de 42Hz, por 30 minutos. Após esse período os NTCs foram misturados uma parcela areia que representa 10% da quantidade total necessária para a preparação das argamassas. A proporção NTC: areia misturada ao isopropanol para o processo de dispersão está indicada na Tabela 14.

Tabela 14: Relação NTCs: Areia adotado na preparação das argamassas

Proporção total de NTCs adotado na argamassa*	Relação NTCs: Areia adotada para preparação das argamassas
0,02%	1:7500
0,05%	1:3000
0,10%	1:1500
0,30%	1:500
0,50%	1:300

*Em relação ao peso do cimento

A mistura areia e NTCs, foi novamente acrescida de 200ml de isopropanol, agitada mecanicamente à uma frequência de 500 RPM e sonificada por mais 02 horas. A mistura permaneceu em estufa à 105°C para a evaporação do isopropanol. Após a evaporação do isopropanol, a areia e os NTCs foram misturados com o restante de areia somando a quantidade determinada para produção das argamassas.

Os corpos de prova das argamassas foram preparados para verificar a dispersão e interação dos NTCs nas areias fina e média fina em solução não aquosa de isopropanol e sonificação. Era esperado que em presença do processo de dispersão os filamentos de nanotubos de carbono se distribuíssem na área superficial das partículas de areia e apresentassem forte interação e dispersão eficaz que levariam a ganhos de resistência mecânica.

3.6. MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA DE PROVA DE ARGAMASSA

As argamassas foram moldadas apenas por meio do processo de dispersão dos NTCs nas partículas de areia média fina (#50) e fina (#100) em meio não aquoso de isopropanol.

Foram determinados 06 teores distintos de nanomaterial: (i) referência, sem a presença de nanotubos, (ii) acréscimo de nanotubos de carbono na proporção de 0,02% da massa de cimento (iii) acréscimo de nanotubos de carbono na proporção de 0,05% da massa de cimento (iv) acréscimo de nanotubos de carbono na

proporção de 0,10% da massa de cimento (v) acréscimo de nanotubos de carbono na proporção de 0,30% da massa de cimento (vi) acréscimo de nanotubos de carbono na proporção de 0,50% da massa de cimento.

O fator água cimento a/c para as argamassas preparadas com areia média fina e fina foram, respectivamente $a/c=0,45$ e $a/c=0,48$, e a relação cimento: areia para os dois traços foi 1:1,5, determinados após testes para a análise da consistência.

O traço utilizado para a produção argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia média fina em meio não aquoso de isopropanol encontra-se descritos na Tabela 15.

Tabela 15: Proporções de materiais utilizados para a preparação de argamassa com NTCs dispersos em partículas de areia média fina em suspensão não aquosa de isopropanol

Identificação	Materiais	Composição Massa (g)
REF-ISO-A50	Cimento CPV	1.215,00
	Água	546,75
	Areia	1.822,50
0,02-ISO-A50	Cimento CPV	1.215,00
	Água	546,75
	Areia	1.822,50
	NTC 0,15%	0,24
0,05-ISO-A50	Cimento CPV	1.215,00
	Água	546,75
	Areia	1.822,50
	NTC 0,50%	0,61
0,10-ISO-A50	Cimento CPV	1.215,00
	Água	546,75
	Areia	1.822,50
	NTC 0,10%	1,22
0,30-ISO-A50	Cimento CPV	1.215,00
	Água	546,75
	Areia	1.822,50
	NTC 0,30%	3,65
0,50-ISO-A50	Cimento CPV	1.215,00
	Água	546,75
	Areia	1.822,50
	NTC 0,50%	6,08

O traço utilizado para a produção argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia fina em meio não aquoso de isopropanol encontra-se descritos na Tabela16.

Tabela 16: Proporções de materiais utilizados para a preparação de argamassa com NTCs dispersos em partículas de areia fina em suspensão não aquosa de isopropanol

Identificação	Materiais	Composição Massa (g)
REF-ISO-A100	Cimento CPV	1.350,00
	Água	648
	Areia	2025
0,02-ISO-A100	Cimento CPV	1.350,00
	Água	648
	Areia	2025
	NTC 0,02%	0,27
0,05-ISO-A100	Cimento CPV	1.350,00
	Água	648
	Areia	2025
	NTC 0,05%	0,68
0,10-ISO-A100	Cimento CPV	1.350,00
	Água	648
	Areia	2025
	NTC 0,10%	1,35
0,30-ISO-A100	Cimento CPV	1.350,00
	Água	648
	Areia	2025
	NTC 0,30%	4,05
0,50-ISO-A100	Cimento CPV	1.350,00
	Água	648
	Areia	2025
	NTC 0,50%	6,75

Dos 08 corpos de prova cilíndricos 05x10cm moldados, para cada um dos traços supracitados, foram 04 destinados ao ensaio de compressão, 04 ao ensaio de tração por compressão diametral, no qual apenas 03 dos resultados considerados mais consistentes, de menor desvio padrão, foram analisados.

A argamassa foi preparada em uma cuba de inox com capacidade de 5 litros e misturada por uma argamassadeira eletrônica. A ordem de colocação dos materiais para a preparação seguiu a seguinte sequência: (i) adição da areia pura ou com nanotubos dispersos; (ii) adição de cimento; (iii) mistura manual da parte seca; (iv) adição da água.

Em sequência à preparação da argamassa, os corpos de prova foram moldados em moldes cilíndricos 05x10cm, previamente lubrificados com óleo queimado, preenchidos com argamassa em duas camadas, cada camada adensada em mesa vibratória por 30 segundos. Os moldes foram mantidos a temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período eles foram desmoldados e banhados em um tanque de água saturada com cal até completar 28 dias, quando foram ensaiados.

3.7. MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA DE PASTA DE CIMENTO

O processo de moldagem dos corpos de prova de pasta de cimento aconteceu de maneira distinta para cada um dos meios de dispersão de NTCs. O processo encontra-se listado a seguir.

3.7.1. Preparação de pasta de cimento com NTCs dispersos em surfactante

Foram preparadas pastas de cimento com NTCs dispersos previamente em surfactante do tipo lignosulfonato e policarboxilato em 04 teores distintos: (i) referência, sem a presença de nanotubos, (ii) acréscimo de nanotubos de carbono na proporção de 0,15% da massa de cimento (iii) acréscimo de nanotubos de carbono na proporção de 0,30% da massa de cimento (iv) acréscimo de nanotubos de carbono na proporção de 0,50% da massa de cimento.

A adição do agente desincorporador de ar, Densil 10, foi na proporção de 0,10% em relação ao peso de cimento, devido a recomendação do fabricante. Já a adição de surfactante foi na proporção de 0,45%. Esse valor foi determinado por estudos reológicos e de resistência da equipe de Pós-Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG.

Em sequência, foi determinado o fator Água/cimento (A/C) para os surfactantes do tipo lignosulfonato e policarboxilato. Foi adotado $A/C=0,275$ para o policarboxilato, e $a/c=0,30$ para o lignosulfonato.

O traço utilizado para a produção das pastas de cimento dispersas em aditivos policarboxilato e lignosulfonato encontram-se, respectivamente, descritos na Tabelas 17 e 18.

Tabela 17: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato

Identificação	Materiais	Composição Massa (g)
REF-AD	Cimento CPV	3.000,00
	Água	825,00
	Densil - 0,10%	3,00
	Adva 525 - 0,45%	13,50
0,15-AD	Cimento CPV	3.000,00
	Água	825,00
	Densil - 0,10%	3,00
	Adva 525 - 0,45%	13,50
	NTC 0,15%	4,50
0,30-AD	Cimento CPV	3.000,00
	Água	825,00
	Densil - 0,10%	3,00
	Adva 525 0,45%	13,50
	NTC 0,30%	9,00
0,50-AD	Cimento CPV	3.000,00
	Água	825,00
	Densil - 0,10%	3,00
	Adva 525 0,45%	13,50
	NTC 0,50%	15,00

Tabela 18: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato

Identificação	Materiais	Composição Massa (g)
REF-MR	Cimento CPV	3.000,00
	Água	900,00
	Densil - 0,10%	3,00
	Mira 94 - 0,45%	13,5,
0,15-MR	Cimento CPV	3.000,00
	Água	900,0
	Densil - 0,10%	3,00
	Mira 94 - 0,45%	13,50
	NTC 0,15%	4,50
0,30-MR	Cimento CPV	3.000,00
	Água	900,00
	Densil - 0,10%	3,00
	Mira 94 - 0,45%	13,50
	NTC 0,30%	9,00
0,50-MR	Cimento CPV	3.000,00
	Água	900,00
	Densil - 0,10%	3,00
	Mira 94 - 0,45%	13,50
	NTC 0,45%	15,00

Para cada traço supracitado, 08 corpos de prova cilíndricos 05x10cm foram moldados, sendo 04 para ensaio de compressão, 04 para tração por compressão diametral. Desses 04 corpos de prova, aquele que sofreu algum dano durante a desmoldagem, ou o resultado de maior desvio padrão foi desconsiderado, sendo a análise, portanto, realizada com os 03 resultados considerados mais consistentes.

A pasta foi preparada em uma cuba de inox com capacidade de 5 litros e misturada por uma argamassadeira eletrônica. A de colocação dos materiais para a preparação da pasta seguiu a seguinte sequência: (i) adição do densil; (ii) adição do aditivo plastificante; (iii) adição dos nanotubos (dispersos no aditivo plastificante); (iv) adição da água (limpando os recipientes dos aditivos); (v) adição do cimento.

Em sequência à preparação da pasta, os corpos de prova foram moldados em moldes cilíndricos 05x10cm, previamente lubrificados com óleo queimado,

preenchidos com a pasta em duas camadas, cada camada adensada em mesa vibratória por 30 segundos. Os moldes foram mantidos a temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período eles foram desmoldados e banhados em um tanque de água saturada com cal até completar 28 dias, quando foram ensaiados.

3.7.2. *Preparação de pasta de cimento com NTCs dispersos em partículas de cimento Portland em meio não aquoso de isopropanol*

As pastas de cimento para análise da dispersão física dos NTCs em meio não aquoso de isopropanol foram preparadas com fator água cimento $a/c=0,33$, determinado após testes para a verificação da consistência. Essas pastas de cimento foram preparadas para a realização de três ensaios distintos: (i) ensaio de compressão; (ii) ensaio de tração por compressão diametral; (iii) ensaio de flexão.

3.7.2.1. *Preparação de corpos de prova cilíndricos para ensaio de compressão e tração por compressão diametral*

Os traços utilizados para a produção dos 03 (três) tipos de pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio ao isopropanol encontra-se descritos na Tabela 19.

Tabela 19: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento com NTCs dispersos em partículas de cimento em suspensão não aquosa de isopropanol utilizados nos ensaios de resistência à compressão e à tração por compressão diametral

Identificação	Materiais	Composição Massa (g)
REF-P	Cimento CPV	3.000,00
	Água	990,00
0,05-ISO-P	Cimento CPV	3.000,00
	Água	990,00
	NTC 0,15%	1,50
0,10-ISO	Cimento CPV	3.000,00
	Água	990,00
	NTC 0,50%	3,00

Para a preparação da referência, foi utilizado apenas cimento e água. Para os 02 (dois) demais traços nanoestruturados, porém, além do cimento e água,

nanotubos de carbono foram adicionados nas proporções de 0,05% e 0,10% da massa de cimento, dispersos conforme indicado no item 4.2.2.

A pasta foi preparada em uma cuba de inox com capacidade de 5 litros e misturada por uma argamassadeira eletrônica. O processo de preparação e mistura foi realizado conforme descrito no item 6.2 da NBR NM 43 (ABNT, 2003).

Em sequência à preparação da pasta, foram moldados 08 corpos de prova cilíndricos 05x10cm, para cada um dos traços supracitados, 04 (quatro) destinados ao ensaio de compressão, 04 (quatro) ao ensaio de tração por compressão diametral, no qual apenas 03 dos resultados considerados mais consistentes foram analisados. Os moldes foram previamente lubrificados com óleo queimado, preenchidos com a pasta em duas camadas, cada camada adensada em mesa vibratória por 30 segundos. Os moldes foram mantidos a temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período eles foram desmoldados e banhados em um tanque de água saturada com cal até completar 28 dias, quando foram ensaiados.

3.7.2.2. *Preparação de corpos de prova prismáticos para ensaio de flexão*

O processo de preparação da pasta de cimento dos corpos de prova prismáticos para o ensaio de flexão foi semelhante ao processo dos corpos de prova cilíndricos. Foram utilizados apenas 03 (três) traços para a preparação das pastas. A composição dos materiais utilizados encontra-se descritos na Tabela 20.

Tabela 20: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento com NTCs dispersos em partículas de cimento em suspensão não aquosa de isopropanol utilizados no ensaio de resistência à tração na flexão com controle da abertura da fissura

Identificação	Materiais	Composição Massa (g)
REF-P	Cimento CPV	1.750,00
	Água	891,00
0,05%-ISO-P	Cimento CPV	1.750,00
	Água	891,00
	NTC 0,15%	0,875
0,10%-ISO-P	Cimento CPV	1.750,00
	Água	891,00
	NTC 0,50%	1,75

Para a referência, foi misturado diretamente as quantias de cimento e água, e para os dois demais traços, foi acrescentado nanotubos de carbono nas proporções de 0,05% e 0,10% em relação a massa de cimento, dispersos conforme indicado no item 4.2.2.2. e o processo de preparação e mistura foi realizado conforme descrito no item 6.2 da NBR NM 43 (ABNT, 2003).

Em sequência à preparação da pasta, foram moldados 04 (quatro) corpos de prova prismáticos 04x04x16cm, e apenas 03 dos resultados considerados mais consistentes foram analisados. Os moldes foram previamente lubrificadas com óleo queimado, preenchidos com a pasta e adensado em mesa vibratória por 01 (um) minuto. Os moldes foram mantidos a temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período eles foram desmoldados e banhados em um tanque de água saturada com cal até completar 28 dias.

3.8. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA: RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO, À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL E À TRAÇÃO NA FLEXÃO

O processo de ensaio de resistência foi o mesmo para as pastas de cimento e para as argamassas, independente do processo de dispersão. Os ensaios de compressão e tração por compressão diametral foram realizados para todas as pastas de cimento e argamassas. Já o ensaio de resistência à flexão foi realizado apenas para as pastas de cimento com NTCs dispersos em solução de isopropanol.

Todos os resultados de caracterização mecânica (resistência à compressão, tração e flexão) foram submetidos à análise de variância simples ANOVA, realizada por meio do programa EXCEL apresentando um intervalo de confiança 95%. A análise foi realizada baseando na seguinte hipótese nula: as variâncias de tensões médias não são significativas. Em sequência foi realizada a análise estatística de múltiplas variâncias, TUKEY, realizada por meio do programa PAST para verificar a variância entre as amostras e identificar quais amostras sofreram variância significativa. As tabelas e imagens das análises encontram-se disponibilizadas em anexos.

3.8.1. Ensaio de resistência à compressão

Completado 28 dias, os corpos de prova a serem submetidos ao ensaio de compressão foram retificados, no equipamento *Servocut 301-mm – Abrasive Cutter* da marca *Metkon*, disponível no do Laboratório de Pós-Graduação em Engenharia Civil - CEFET-MG - Campus II, a fim de obter uma superfície regular para distribuição uniforme da tensão. Após a retificação, eles foram medidos e então ensaiados em um equipamento de ensaios universal da marca EMIC, disponível no do Laboratório de Engenharia Civil - CEFET-MG - Campus II, com célula de carga de 300 kN. A velocidade do ensaio foi de 0,20 MPa/seg. A resistência à compressão foi obtida.

3.8.2. Ensaio de resistência à tração por compressão diametral

Para o ensaio de tração por compressão diametral, realizado também após 28 dias da preparação da pasta, foi utilizado um aparato fabricado especialmente para realização de tal ensaio, com o objetivo de evitar o desalinhamento das superfícies de aplicação da carga. A Figura 05 ilustra o ensaio de tração por compressão diametral realizado com o aparato fabricado especialmente para tal ensaio.



Figura 5: Ensaio de tração por compressão diametral utilizando aparato desenvolvido especialmente para o ensaio

Os corpos de prova foram ensaiados em um equipamento universal da marca EMIC, disponível no do Laboratório de Engenharia Civil - CEFET-MG - Campus II, com célula de carga de 20 kN. A velocidade do ensaio foi de 1 mm/min. Em posse da força máxima aplicada, foi calculado a resistência à tração.

3.8.3. Ensaio de resistência à tração na flexão

Ao completar 28 dias, antes da realização dos ensaios, foi feita a incisão nos corpos de prova para conduzir o direcionamento da fissura durante o carregamento. O entalhe foi realizado com a maquina *Professional GDC 151*, da marca *Bosch*, disponível no centro de tecnologia CTNano, em um disco Multi Corte 115 x 1,0x22,23 mm, da Tecnologia Exclusiva Norton. O corte foi realizado em um aparato desenvolvido especialmente para garantir o alinhamento do corte nas barras prismáticas, e foi executado a uma altura de aproximadamente 10mm, conforme indicado na Figura 06.

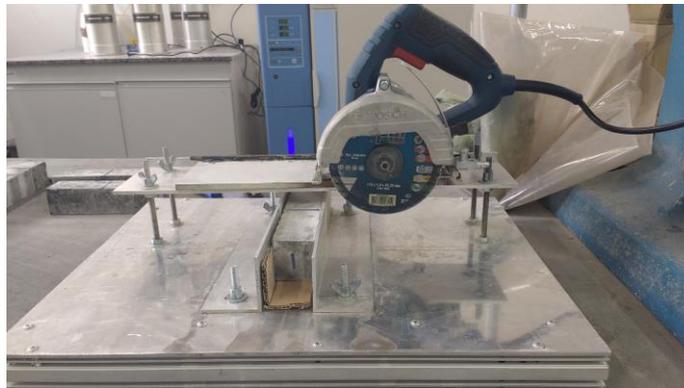


Figura 6: Realização de entalhe no corpo de prova prismático para a realização do ensaio de resistência à tração na flexão

Após ser realizado o entalhe, a face frontal de cada um dos corpos de prova foi pintada de spray branco, e em seguida foram aplicados jateamentos de spray preto para criar um padrão estocástico de leitura em cada corpo de prova. O padrão criado é de extrema importância para a eficiência da análise, que é realizada por correlação de imagem digital (DIC), disponível o laboratório de análises do CTNano.

O corpo de prova foi bi-apoiado em um vão de 15cm e alinhado de modo que o entalhe central realizado coincidissem com o cutelo, aparato rotulado responsável por concentrar a carga no corpo de prova. O ensaio foi conduzido no equipamento da marca EMIC, em uma célula de carga de 5kN e à uma velocidade de 0,025mm/min, no qual foi aplicado aos corpos de prova uma pré carga de 15N durante 300 segundos. A fórmula de resistência à tração na flexão é obtida por meio da Equação x abaixo:

Equação 1 – Tração na Flexão

$$R_f = \frac{1,5 F_1 L}{b (h - a)^2}$$

Em que:

Rf = Resistência à tração flexão

F1 = Carga máxima aplicada ao corpo de prova

L = Comprimento do vão em que o corpo de prova é apoiado

b = Largura do corpo de prova

h = altura do corpo de prova

a = profundidade da incisão realizada no corpo de prova

Durante o carregamento após a aplicação da pré carga, uma câmera acA3800 da marca Basler, apoiada em um tripé e posicionada de frente ao corpo de prova, realizou fotos contínuas do corpo de prova em intervalos de 250 milissegundos do corpo de prova até o rompimento do mesmo.

Simultaneamente às imagens geradas pela câmera acA3800, uma webcam da marca C3 Tech, modelo wb2105-p, registrava a força aplicada pelo equipamento no corpo de prova, também até atingir a ruptura. Por meio do programa *Grab-image* as imagens de força registradas pela *webcam* foram convertidas em um arquivo de texto. Em posse da força máxima aplicada, foi calculado a resistência à flexão.

A Figura 07 indica o posicionamento da câmara frente ao corpo de prova, a Figura 08 ilustra uma das imagens geradas pela câmara, e a figura 09 reproduz uma das imagens registradas pela *webcam*.



Figura 7: Realização do ensaio de flexão

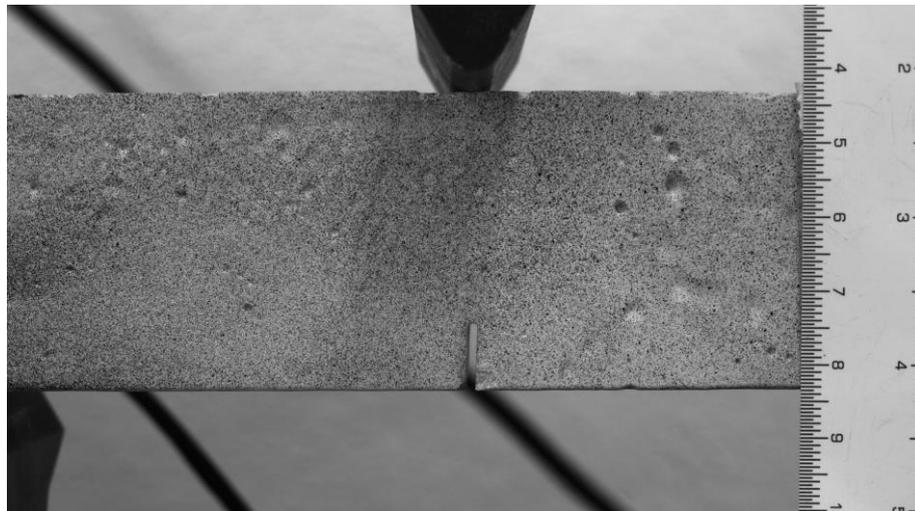


Figura 8: Imagem de alta qualidade produzida pela câmera a cada 250 milissegundos durante o carregamento do corpo de prova



Figura 9: Imagem produzida pela *webcam* a cada 250 milissegundos durante o carregamento do corpo de prova

Para cada corpo de prova, todas as imagens geradas foram transferidas para o programa *GOM correlate* no qual as análises de deslocamento e deformação foram realizadas. Neste programa, são virtualmente locados deflectômetros que registram os deslocamentos verticais e um transdutor responsável pelo registro do deslocamento horizontal sofrido pelo corpo de prova durante aplicação da força. O jateamento de spray previamente realizado é utilizado para correlacionar os estágios de referência, ou seja, é criado um padrão de análise em que é verificado em alta precisão as deformações sofridas durante o carregamento. A Figura 10 ilustra a localização dos deflectômetros e do transdutor, responsáveis para registro de medidas de deslocamento e deformação. Essas informações foram utilizadas para o cálculo da energia de fratura e da tenacidade.

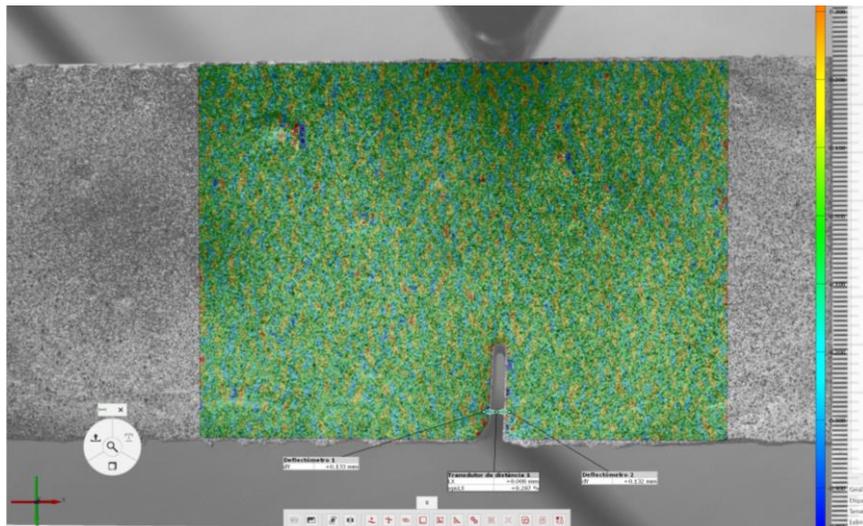


Figura 10: Imagem produzida pelo programa *GOM correlate* do corpo de prova com as indicações dos deflectômetros e do transdutor.

3.8.3.1. *Ensaio de compressão em fragmentos dos corpos de prova fletidos*

Após o rompimento dos corpos de prova no ensaio de flexão, os fragmentos foram utilizados para realização dos ensaios de compressão. O ensaio foi conduzido conforme adaptação da norma ASTM C349-02 (ASTM, 2002). Os fragmentos foram posicionados entre duas placas metálicas de área 4cm x 4cm, conforme indicado a Figura 11 e submetidos a carregamento contínuo no equipamento universal da marca EMIC disponibilizado no laboratório de ensaios do CTNano, em célula de carga 200kN e velocidade de ensaio 0,50 mm/seg.

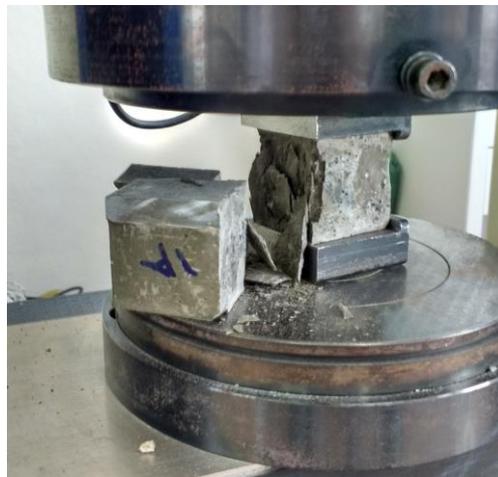


Figura 11: Ensaio de compressão com fragmentos do corpo de prova fissurado no ensaio de flexão

A força máxima de ruptura foi utilizada para calcular a tensão de compressão, conforme equação indicada na norma ASTM (2002)C349-02, e o resultado analisado corresponde à média dos quatro resultados de menor desvio padrão.

3.8.3.2. *Cálculo de energia de fratura*

A energia de fratura (G_f) foi calculada a partir da área do gráfico Força x Deslocamento vertical calculada por meio do programa Origin 8.0. De posse dessa área, a energia de fratura em N/m foi calculada de acordo com a Equação 01 adaptada do trabalho desenvolvido por HU et al. (2014). Esse cálculo foi desenvolvido e foram considerados os três resultados de menor desvio padrão.

Equação 2 – Energia de Fratura

$$Gf = \frac{m g \delta + W}{t (h - a)}$$

Em que:

m = massa do corpo de prova

g = gravidade

δ = deslocamento vertical final no momento de ruptura

W = área abaixo da curva Força x Deslocamento

t = largura do corpo de prova

h = altura do corpo de prova

a = profundidade da incisão realizada no corpo de prova

3.8.3.3. Cálculo de tenacidade a fratura

A tenacidade a fratura (K_{IC}), assim como a energia de fratura, foi calculada de acordo com a equação apresentada no trabalho desenvolvido por HU *et al.* (2014).

Equação 3 – Tenacidade à Fratura

$$K_{IC} = \frac{P_{max} S}{t h^{3/2}} f\left(\frac{a}{h}\right)$$

Em que:

P_{max} = carga máxima de ruptura

S = vão de apoio do corpo de prova

t = largura do corpo de prova

h = altura do corpo de prova

a = profundidade da incisão realizada no corpo de prova

Equação 4 – Equação adotada para o cálculo da Tenacidade à Fratura

$$f\left(\frac{a}{h}\right) = 2.9\left(\frac{a}{h}\right)^{1/2} - 4.6\left(\frac{a}{h}\right)^{3/2} + 21.8\left(\frac{a}{h}\right)^{5/2} - 37.6\left(\frac{a}{h}\right)^{7/2} + 38.7\left(\frac{a}{h}\right)^{9/2}$$

Os resultados de resistência à compressão com os fragmentos dos corpos de prova fletido, a energia de fratura e a tenacidade de fratura também foram analisados sob a abordagem estatística de análise de variância simples ANOVA e múltiplas TUKEY, apresentando um intervalo de confiança 95%.

3.9. ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA: ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE POROS, ANÁLISE TGA E IMAGENS MICROSCÓPICAS

Os ensaios de caracterização física envolvem análise de distribuição de poros, análises termogravimétricas e imagens microscópicas.

3.9.1. Análise de distribuição de poros

Para a análise de distribuição de poros, foram adotadas duas (2) técnicas distintas para a verificação da porosidade das pastas de cimento: (i) distribuição de poros por meio da condensação de nitrogênio e (ii) absorção de água por imersão. As técnicas de análises foram adotadas para as pastas de cimento com NTCs dispersos em solução de isopropanol por período de 1 hora e 30 minutos em frequência ultrassônica. Elas foram realizadas no estado endurecido, após o período de cura de 28 dias.

3.9.1.1. Absorção de água por imersão

Para a realização desse ensaio as orientações descritas na NBR 9778 (ABNT, 2005) foram adaptadas. As amostras de pasta de cimento, com 0%, 0,05% e 0,10% de NTCs dispersos em solução de isopropanol por 1 hora e 30 minutos em frequência ultrassônica, após 28 dias de cura, foram enviadas à estufa a 105°C, durante o período de 72 horas, resfriadas a temperatura ambiente por 30 minutos e pesadas em sequência, obtendo a massa seca (m_s). Em seguida as amostras secas

em estufa foram imersas em água para saturação durante 72 horas. Após esse período foi medida a massa submersa saturada (m_i) e a massa saturada com superfície seca (m_{sat}). Uma amostra de cada formulação foi utilizada para este ensaio.

Após o registro das medidas, conforme indicado nas Equações 2, 3, 4 e 5, foi determinado a absorção de água por imersão, o índice de vazios e a massa específica seca e saturada, respectivamente.

Equação 5 - Absorção de água (%)

$$\text{Absorção de água} = \frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100$$

Equação 6 - Índice de vazios (%)

$$\text{Índice de vazios} = \frac{M_{sat} - M_s}{M_{sat} - M_i} \times 100$$

Equação 7 - Massa específica da amostra seca (g/cm^3)

$$\text{Massa específica da amostra seca} = \frac{M_s}{M_{sat} - M_i}$$

Equação 8 - Massa específica da amostra saturada (g/cm^3)

$$\text{Massa específica da amostra saturada} = \frac{M_{sat}}{M_{sat} - M_i}$$

3.9.1.2. Distribuição de poros por condensação de nitrogênio

Os ensaios de distribuição de poros por meio da técnica de condensação de nitrogênio, foram ensaiados no equipamento NOVA 2200e *Surface Area & Pore Size Analyzer* disponível no do Laboratório de Pós-Graduação em Engenharia Civil - CEFET-MG - Campus II.

Por meio do presente método foram ensaiadas amostras de cimento anidro, amostras de cimento anidro com NTCs dispersos em meio não aquoso de

isopropanol nas proporções de 0,05%, 0,10%, 0,50% e 1,00%, e amostras dos fragmentos dos ensaios de resistência mecânica das pastas de cimento com 0%, 0,05% e 0,10% de NTCs dispersos em solução de isopropanol por período de 1 hora e 30 minutos em frequência ultrassônica. Uma amostra de cada formulação foi utilizada para este ensaio.

As amostras foram secas por 24 horas no vácuo à 30°C. A análise foi feita em 20 ponto de adsorção e 40 pontos de desorção. A distribuição dos poros foi realizada pelo método *DFT Method Pore Size Distribution* para os fragmentos de pasta de cimento hidratada e a área superficial foi obtida por meio do método *Multi-Point* para as amostras de cimento anidro com NTCs dispersos.

3.9.2. Análise termogravimétrica - TGA e DTG

Para a realização dos ensaios de termogravimetria, os fragmentos das pastas de cimento com 0%, 0,05% e 0,10% de NTCs dispersos em solução de isopropanol por período de 1 hora e 30 minutos em frequência ultrassônica foram triturados, moídos em almofariz de ágata e peneirados na peneira de 75 micrometros. Apenas o material passante foi ensaiado. O equipamento utilizado foi *Simultaneous Thermal Analyzer (STA)* da marca *PerkinElmer*, disponível no centro de tecnologia CTNano, executado da temperatura ambiente à 1000°C com taxa de incremento 10°C/min em atmosfera de ar sintético/oxigênio. Uma amostra de cada formulação foi utilizada para este ensaio.

3.9.3. Imagens microscópicas

A caracterização das amostras por meio de imagens microscópicas foi realizada no equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI, disponível no Centro de Microscopia da UFMG. Foram analisadas amostras dos NTCs após o processo de sonificação em isopropanol por 30 minutos e evaporação, amostras de cimento anidro com NTCs após o processo de dispersão e evaporação, e fragmentos das pastas de cimento hidratada com as seguintes concentrações: 0%, 0,05%, 0,10%, 0,50% e 1,00%. Houve sobre as amostras deposição de uma camada de 5 nanômetros de carbono para assegurar a condutividade dos elétrons e produção de imagens.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DOS NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EM SOLUÇÃO AQUOSA E SURFACTANTES

A Tabela 21 abaixo representa a distribuição das partículas, em micrometros, para as proporções de Mira 94 (dispersante do tipo lignosulfonato) e ADVA 525 (dispersante do tipo policarboxilato).

Tabela 21: Diâmetro das partículas de NTCs dispersos em surfactantes

Aditivo	Diâmetro a 10.00 %	Diâmetro a 50.00 %	Diâmetro a 90.00 %
<i>Mira 94</i>	45,734	124,486	380,477
<i>ADVA 525</i>	66,617	222,72	433,217

A Figura 12 representa o gráfico da curva granulométrica do MWCNT HP2627 disperso em cada um dos aditivos analisados. A faixa indicada como referência das dimensões dos NTCs (MWCNT HP2627) foi identificada de acordo com as informações do fornecedor.

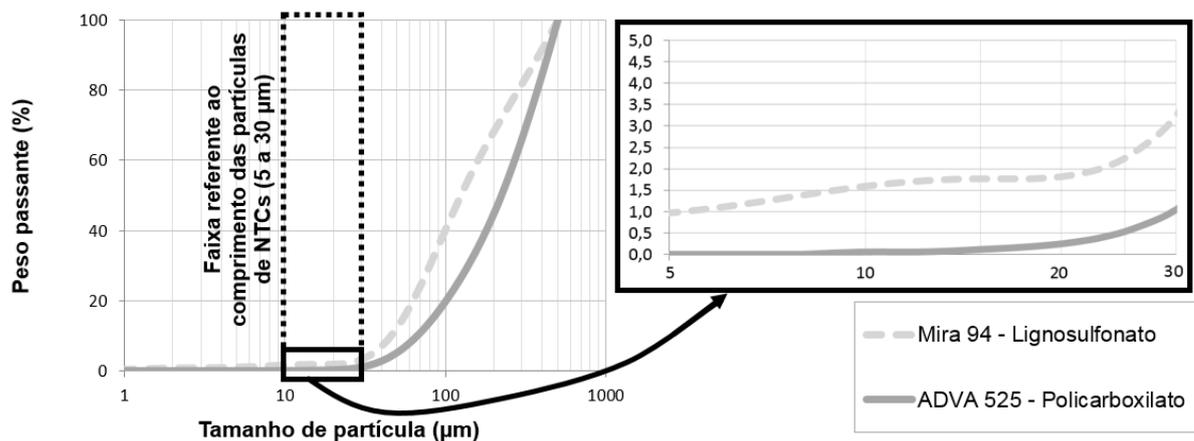


Figura 12: Gráfico da curva granulométrica dos NTCs disperso em cada um dos aditivos analisados

Por se tratar de uma mesma amostra de NTCs, sabe-se que as partículas apresentam a mesma dimensão (comprimento dos tubos entre 5µm e 30 µm, e diâmetro externo entre 10 nm e 50 nm), e apresentam, portanto, uma curva granulométrica dentro da faixa indicada na Figura 12. Entretanto, a diferença das

curvas pode ser resultado da tendência do nanomaterial em se aglomerar na presença da água.

Dessa forma, os resultados do granulômetro sugerem que o Mira 94, a base de lignosulfonato, apresenta uma melhor dispersão, uma vez que, em mesmas proporções e mesma amostragem do nanomaterial, permitiu a leitura de partículas menores e registrou um maior percentual de peso passante dentro da faixa representativa dos comprimento dos NTCs. Entende-se, dessa forma, que a dispersão em meio ao ADVA 525, a base de policarboxilato, não foi tão efetiva quanto à do aditivo a base de lignosulfonato, o que permitiu maior aglomeração e registro de partículas de maiores dimensões.

4.2. RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA: ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO, À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL E À TRAÇÃO NA FLEXÃO

4.2.1. Resultados de resistência à compressão e à tração das pastas de cimento contendo NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato

Os resultados de resistência à compressão das pastas com NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato encontram-se na Tabela 22 e na Figura 13.

Tabela 22: Resultados de resistência à compressão das pastas de cimento contendo NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF - MR	63,82	6,49	10,2	-
0,15 - MR	75,88	6,11	8,0	19%
0,30 - MR	67,07	11,21	16,7	5%
0,50 - MR	66,04	7,62	11,5	3%

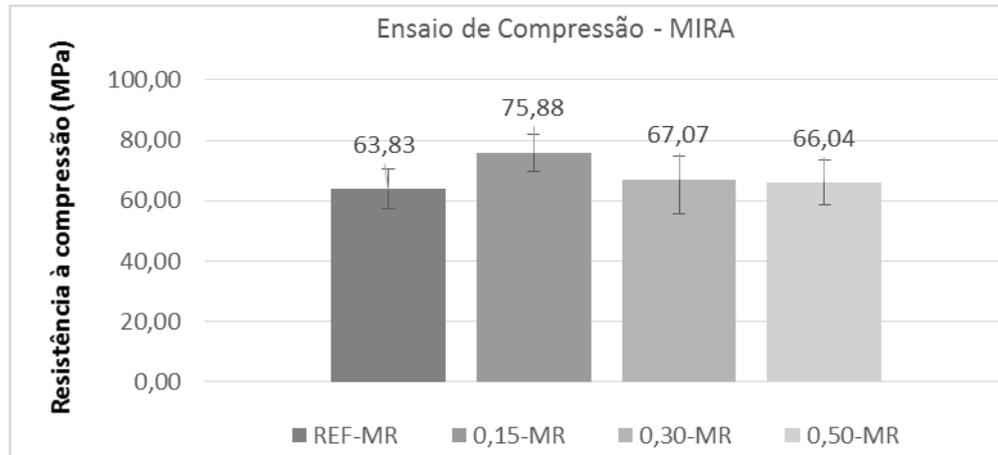


Figura 13: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão de pasta de cimento contendo NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato

Observa-se que para a resistência à compressão, a pasta de cimento com 0,15% de nanotubos teve um aumento de 19% em relação a referência. Para as demais pastas, com 0,30% e 0,50% de NTCs, os resultados não indicaram ganhos. Observa-se ainda que o desvio padrão alcançou 11MPa. Esse resultado pode ser um indicativo de aglomerações pontuais, que pode ter comprometido melhores desempenhos das pastas.

De acordo com a análise de variância ANOVA, que está apresentada nos anexos, nota-se que a diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de resistência à compressão por meio da dispersão em aditivo a base de lignosulfonato em um nível de confiança de 95%.

Os resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento contendo NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato encontram-se na Tabela 23 e na Figura 14.

Tabela 23: Resultados de resistência à tração por compressão diametral de pastas de cimento contendo NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF - MR	2,78	0,91	32,7	-
0,15 - MR	2,77	0,81	29,2	0%
0,30 - MR	2,91	0,22	7,6	5%
0,50 - MR	2,70	0,98	36,3	-3%

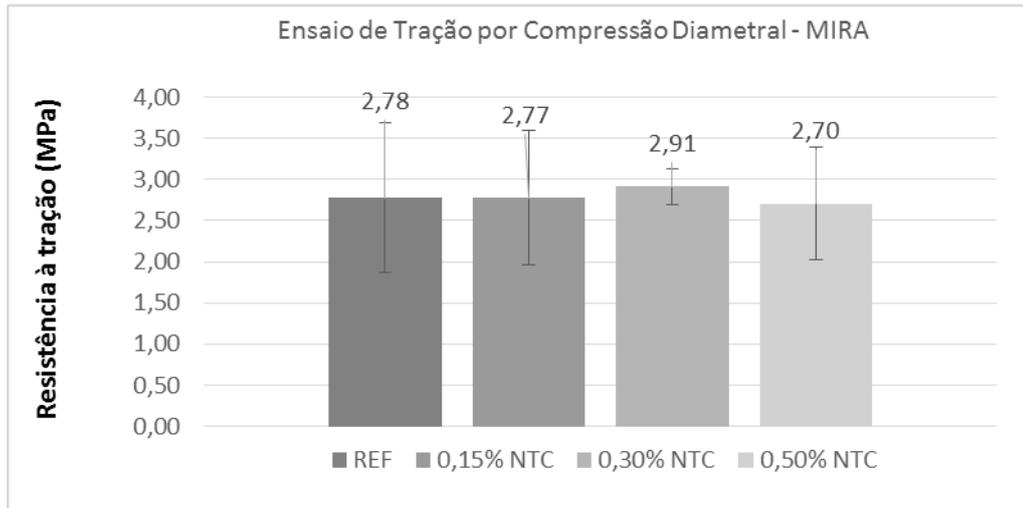


Figura 14: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento contendo NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato

Considerando os resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato, não foi observado melhorias expressivas. As pastas com 0,30% de nanotubos de carbono apresentaram ganhos de apenas 5% em relação a referência, sendo este o maior ganho indicado. Esse resultado foge às expectativas, considerando o excelente comportamento do nanomaterial aos esforços de tração.

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que a diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de resistência à tração por compressão diametral por meio da dispersão em aditivos a base de lignosulfonato em um nível de confiança de 95%.

Com os resultados obtidos, apesar da melhoria na compressão observada no compósito com adição de 0,15% de nanotubos de carbono, pode ser sugerido que não houve a dispersão efetiva dos nanotubos nesse método e com as proporções utilizadas.

Vale ressaltar que os plastificantes a base de lignosulfonato tem como característica o incremento de ar, que pode contribuir para perda de resistência mecânica (CORRÊA, 2010). No entanto, a referência analisada, mesmo sem a presença de NTCs, foi preparada com tal aditivo, fazendo com que a variação dos

resultados obtidos tanto na resistência à compressão quanto à tração seja atribuída apenas a presença dos NTCs.

4.2.2. Resultados de resistência à compressão e à tração das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato

Os resultados obtidos pela compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato encontram-se na Tabela 24 e na Figura 15.

Tabela 24: Resultados de resistência à compressão de pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF - AD	68,51	9,86	14,4	-
0,15 - AD	61,64	13,25	21,5	-10%
0,30 - AD	65,26	13,85	21,2	-5%
0,50 - AD	64,26	2,01	3,1	-6%

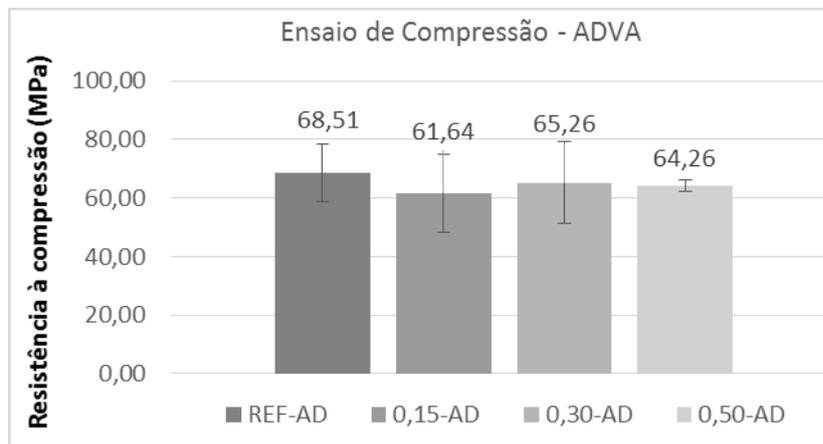


Figura 15: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão de pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato

Observa-se que para a resistência a compressão todas as pastas de cimento que tiveram incremento de NTCs (0,15%, 0,30% e 0,50% de NTCs) apresentaram resistência inferior à pasta de referência. Esses resultados sugerem que não houve dispersão efetiva por esse método.

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que a diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de resistência à compressão por meio da dispersão em aditivos a base de policarboxilato em um nível de confiança de 95%.

Os resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato encontram-se na Tabela 25 e na Figura 16.

Tabela 25: Resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF - AD	3,74	0,73	19,5	-
0,15 - AD	3,57	0,50	14,0	-4%
0,30 - AD	3,12	0,76	24,4	-17%
0,50 - AD	4,04	0,61	15,1	8%

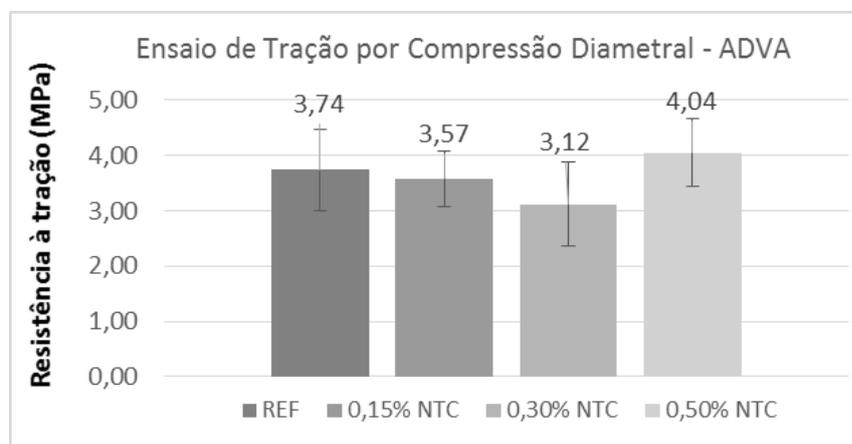


Figura 16: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato

Considerando os resultados de resistência à tração, apenas a pasta de cimento com 0,50% de NTCs apresentou ganhos de resistência de 8% em relação a pasta de referência. Porém, o fato das demais pastas (0,15% e 0,30% de NTCs) apresentarem resistência inferior à referência, é mais um indicativo de uma

dispersão pouco eficaz por meio do método adotado com as proporções utilizadas. Esse resultado diverge dos resultados apontados por Collins *et al.* (2012) em que houve o registro de 25% na resistência à compressão com 0,50% de NTCs. Essa divergência pode ser atribuída às diferenças dos materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento das pesquisas.

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que a diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de resistência à tração por compressão diametral por meio da dispersão em aditivos a base de policarboxilato em um nível de confiança de 95%.

4.2.3. Resultados de resistência à compressão e à tração das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

4.2.3.1. Sonificação por um período total de 2 horas e 30 minutos

Os resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol em frequência ultrassônica por um período total de 2 horas e 30 minutos encontram-se descritos na Tabela 26 e na Figura 17.

Tabela 26: Resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF-P	38,24	6,84	17,9	-
0,05-ISO-P-2:30	55,44	9,27	16,7	45%
0,10-ISO-P-2:30	51,74	5,91	11,4	35%

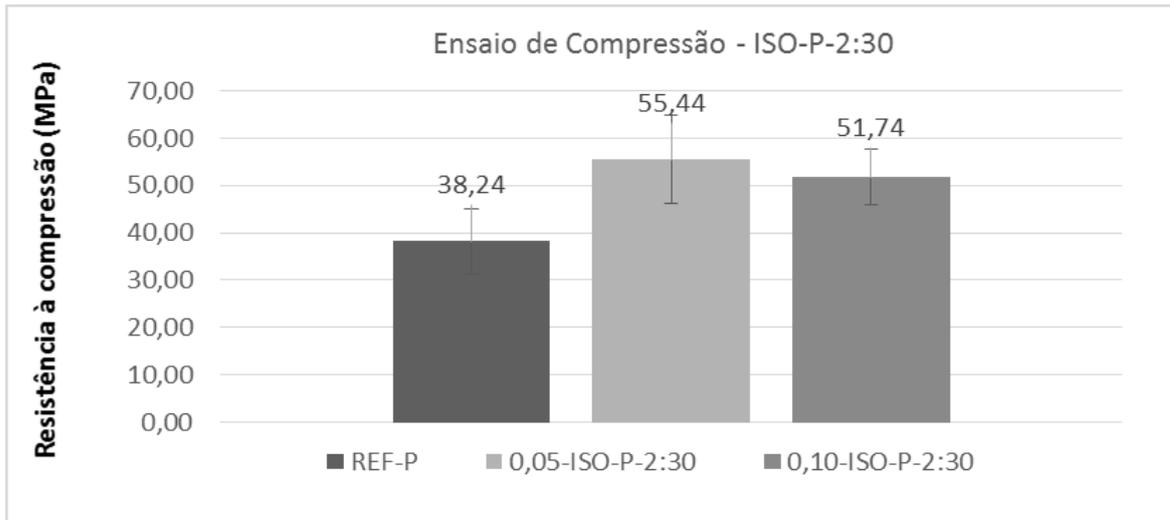


Figura 17: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Comparando com os resultados de resistência à compressão das referências, sem presença de NTCs, com e sem a presença de aditivos plastificante nota-se a queda da resistência expressiva em ausência dos plastificantes e do agente desincorporador de ar. Essa discrepância entre os resultados pode ser atribuída ao aumento da relação A/C necessária para adquirir trabalhabilidade semelhante sem a presença dos aditivos surfactantes, bem como uma matriz de cimento mais porosa devido à ausência do agente desicorporador de ar. As análises, no entanto, estão sendo feitas separadamente para cada método de modo a verificar a influência dos nanotubos de carbono no comportamento das pastas de cimento.

Nas pastas de cimento por meio do processo de dispersão adotado, observa-se que para a resistência à compressão de todas as pastas de cimento que tiveram incremento de NTCs (0,05% e 0,10%) apresentaram resistência superior à pasta de cimento sem adição de NTCs. Para a proporção de 0,05%, no entanto, o ganho foi maior, sendo registrado 45%, enquanto ao incremento de 0,10% foi registrado 35%.

Por outro lado, a análise de variância ANOVA, indica que diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de resistência à compressão por meio da dispersão em solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%. Apesar da análise estatística indicar que a diferença não é significativa a

diferença numérica de 45% é expressiva e os ganhos de resistência a compressão registrados em presença dos nanotubos de carbono podem ser considerados relevantes e um indicativo de dispersão eficaz.

Os resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol encontram-se na Tabela 27 e na Figura 18.

Tabela 27: Resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF-P	2,13	0,18	8,4	-
0,05-ISO-P-2:30	3,17	0,47	14,8	49%
0,10-ISO-P-2:30	2,55	0,09	3,5	20%

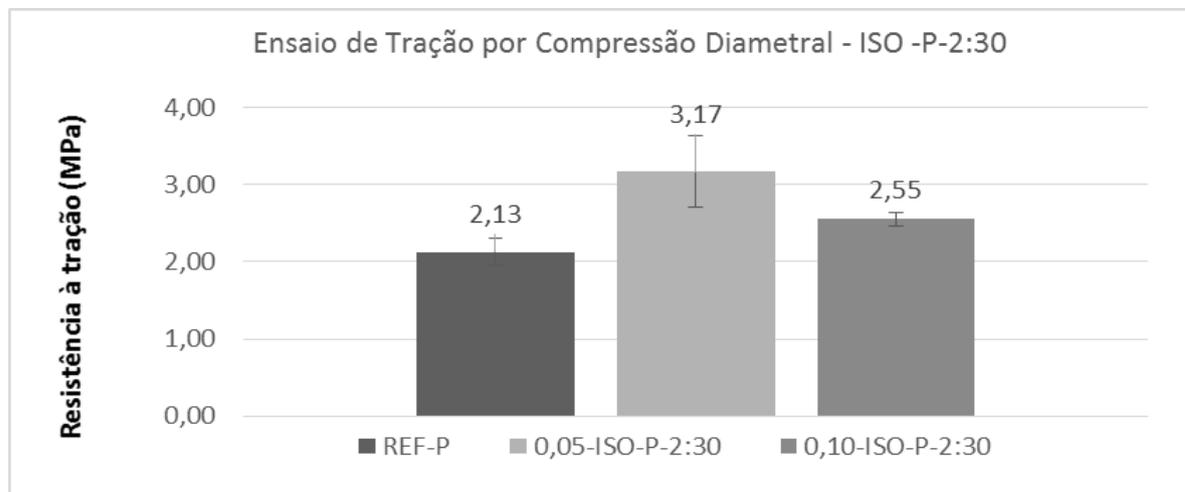


Figura 18: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral dos compósitos com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

A evolução dos valores avaliados para a resistência à tração por compressão diametral acompanhou a evolução dos valores de resistência à compressão das pastas de cimento com 0,05% e 0,10% de NTCs. O melhor comportamento, no entanto, foi observado para a pasta de cimento com adição de

0,05% de NTCs, indicando melhoria de 49%. Esse resultado sugere uma boa dispersão do nanomaterial por meio do método apresentado.

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que a diferença entre os grupos é significativa quanto aos resultados de resistência à compressão por meio da dispersão em solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%. O teste TUKEY indicou que um dos três exemplares da pasta de cimento com 0,05% de NTCs difere significativamente dos demais. A hipótese nula, portanto, foi rejeitada e isso indica que uma das amostras de pasta de cimento com 0,05% apresenta variação significativa de tensão média se comparada com uma (01) amostra da referência. Dessa forma, tanto a análise estatística quanto a análise numérica em presença de NTCs sugerem ganhos significativos de resistência.

As amostras com adição de 0,10% de NTC podem não terem apresentado maior ganho de resistência em função de um possível acúmulo deste nanomaterial nos locais de nuclearização de hidratação do cimento, comprometendo a reação. Esse fato sugere que há uma faixa ótima para a incorporação do NTCPM e que ela se encontra próxima à proporção de 0,05%, no qual a incorporação superior à essa quantidade compromete a dispersão e conseqüente melhorias nas propriedades mecânicas.

4.2.3.2. Sonificação por um período total de 1 hora e 30 minutos

Os resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol, dispersos em frequência ultrassônica por um período total de 1 hora e 30 minutos encontram-se na Tabela 28 e na Figura 19.

Tabela 28: Resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF-P	42,74	14,86	34,8	-
REF-ISO-P-1:30	44,40	8,05	18,1	4%
0,05-ISO-P-1:30	66,92	14,21	21,2	57%
0,10-ISO-P-1:30	56,37	13,21	23,4	32%

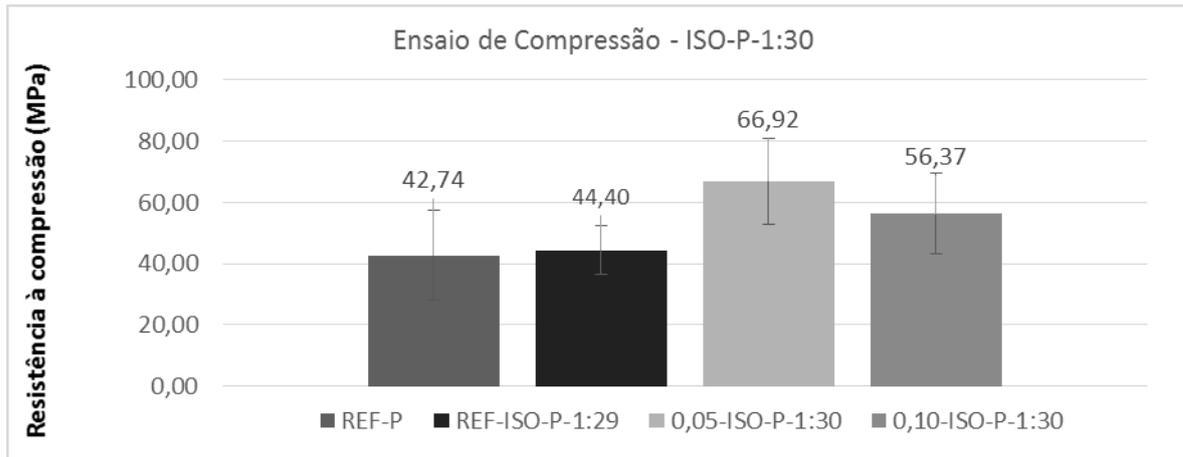


Figura 19: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de compressão por meio da dispersão em solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%.

Observa-se um ganho de 57% de resistência registrado nas pastas de cimento contendo 0,05% e de 32% contendo 0,10% de NTCs, comportamento semelhante ao observado no item 4.2.3.1, corroborando a assertiva que a faixa ótima para a incorporação do NTCPM se encontra próxima à proporção de 0,05%.

Os resultados dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol, dispersos em frequência ultrassônica por um período total de 1 hora e 30 minutos, encontram-se na Tabela 29 e na Figura 20.

Tabela 29: Resultados dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF-P	1,87	0,46	24,6	-
REF-ISO-P-1:30	1,89	0,63	33,3	1%
0,05-ISO-P-1:30	2,56	0,63	24,6	37%
0,10-ISO-P-1:30	2,38	0,35	14,7	28%

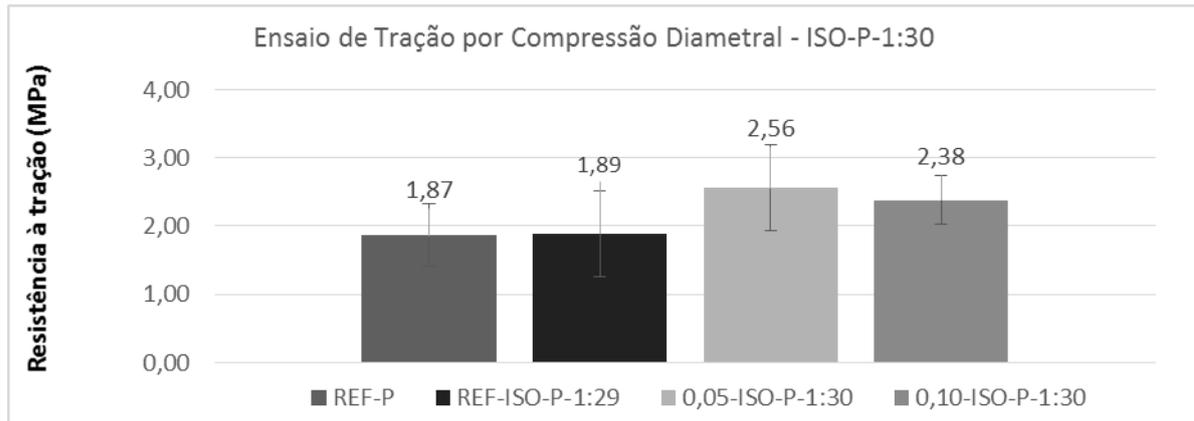


Figura 20: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropano

Assim como os resultados obtidos por um período de sonificação de 2 horas e 30 minutos, os resultados em presença de NTCs por período de 1 hora e 30 minutos de sonificação também indicaram melhor desempenho. Para a pasta de cimento nanoestruturada com 0,05% de NTCs, o maior ganho percentual de resistência à compressão e à tração por compressão diametral (57% e 37%, respectivamente) sugere dispersão mais efetiva se comparado aos ganhos da pasta de cimento nanoestruturada com 0,10% de NTCs (32% e 28%, respectivamente) também para o período de 1 hora e 30 minutos de sonificação. Dessa forma, os dois períodos de tempo adotados em meio a solução de isopropanol foram adequados para o processo de dispersão dos NTCs, de forma que os ganhos de resistência possam ser um indicativo da eficácia da metodologia dispersiva utilizada.

Nesses ensaios, foram utilizados dois tipos de referência: (i) REF-P: preparada apenas com a mistura de cimento e água, sem nenhum processo de sonificação e (ii) REF-ISSO-P-1:30: no qual uma parcela de 10% do cimento foi misturada ao isopropanol, levado à cuba ultrassônica por 1 hora e 30 minutos em agitação mecânica constante, e, após a evaporação do isopropanol misturado ao cimento remanescente e acrescentado à água para a preparação das pastas de cimento. Esse segundo tipo de referência foi preparado para verificar se a presença do isopropanol, mesmo sem a presença de NTCs, contribui para o ganho de resistência. Nota-se, no entanto, que os resultados desses dois tipos de referência, apresentam pouca variância entre os resultados de compressão e tração (4% e 1%, respectivamente), sugerido que os ganhos de resistência estão atribuídos à

presença dos NTCs e que a presença do isopropanol não compromete os resultados de maneira expressiva.

Por outro lado, a análise de variância ANOVA revela que a diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de resistência à tração por meio da dispersão em solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%. No entanto, os ganhos registrados de resistência a tração de 37% (0,05% NTC) e 28% (0,10% NTC) são numericamente expressivos.

Tanto os resultados obtidos para o período de sonificação total de 2 horas e 30 minutos quanto para o período de 1 hora e 30 minutos sugerem que incorporações superiores à 0,05% de NTCs por meio do método apresentado excedem o limite de dispersão e podem propiciar aglomerações no núcleo de hidratação que comprometem o alcance do desempenho máximo.

4.2.4. Resultados de resistência à compressão e à tração das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia em meio não aquoso de isopropanol

4.2.4.1. Argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia fina #100

Os resultados de resistência à compressão das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #100 em meio não aquoso de isopropanol, estão apresentados na Tabela 30 e na Figura 21.

Tabela 30: Resultados de resistência à compressão das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #100 em meio não aquoso de isopropanol

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento Da Resistência
REF-ISO-A100	44,84	0,30	0,0	-
0,02-ISO-A100	39,85	11,62	29,2	-11%
0,05-ISO-A100	42,03	1,13	2,7	-6%
0,10-ISO-A100	50,32	5,93	11,8	12%
0,30-ISO-A100	40,37	7,10	17,6	-10%
0,50-ISO-A100	39,34	8,88	22,6	-12%

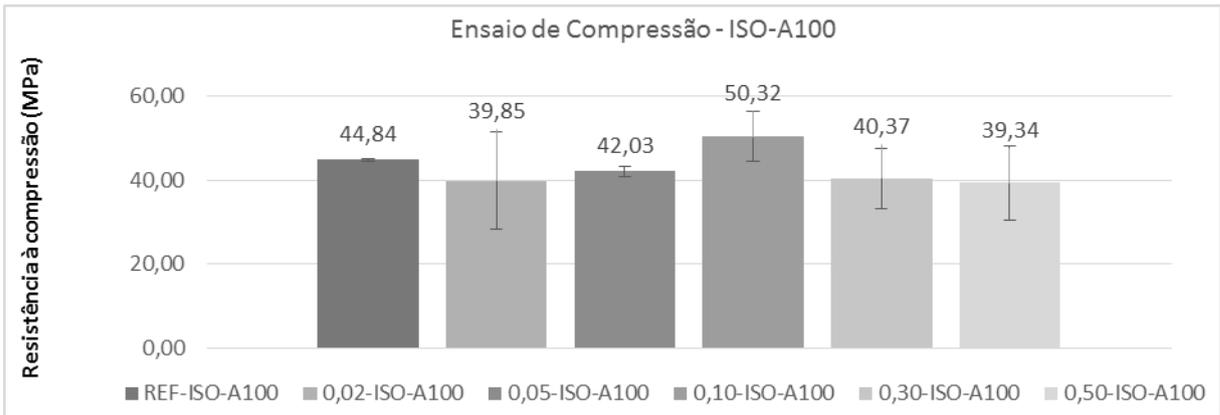


Figura 21: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #100 em meio não aquoso de isopropanol

Por meio dos resultados de resistência à compressão não é observado nenhuma tendência de ganhos. A incorporação de 0,10% de NTCs foi a única proporção em que foi registrado ganhos de resistência.

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que a diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de resistência à compressão por meio da dispersão em partículas de areia #100 e solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%.

Os resultados de resistência à tração por compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #100 em meio não aquoso de isopropanol, encontram-se na Tabela 31 e na Figura 22.

Tabela 31: Resultados de resistência à tração por compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #100 em meio não aquoso de isopropanol

	Resistência Média (Mpa)	Desvio Padrão (Mpa)	Coeficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF-ISO-A100	3,19	0,24	7,5	-
0,02-ISO-A100	2,73	0,57	20,9	-15%
0,05-ISO-A100	2,69	0,11	4,1	-16%
0,10-ISO-A100	2,42	0,13	5,4	-24%
0,30-ISO-A100	2,72	0,14	5,2	-15%
0,50-ISO-A100	2,50	0,14	5,6	-22%

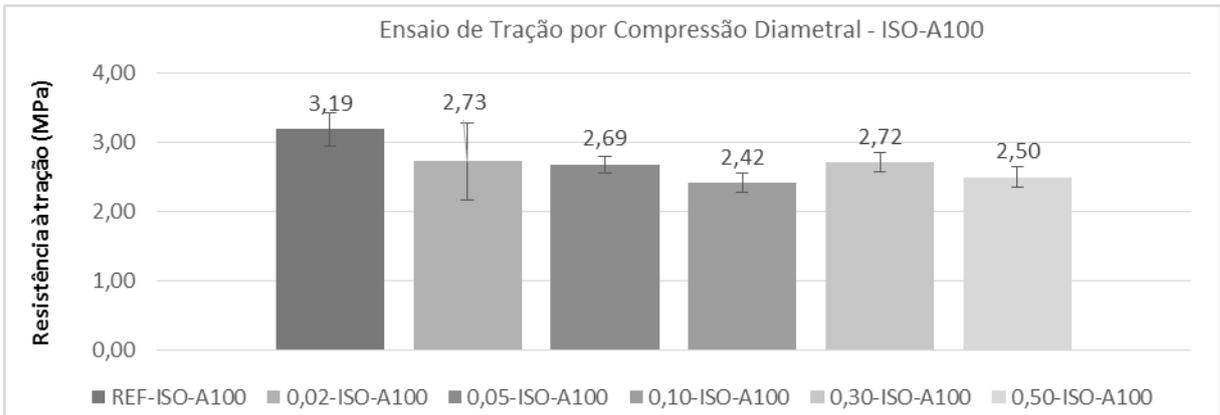


Figura 22: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #100 em meio não aquoso de isopropanol

Por meio dos resultados de resistência à tração por compressão diametral não é observado nenhum ganho de resistência. Todas as argamassas em presença de NTCs (0,02%, 0,05%, 0,10%, 0,30% e 0,50%) apresentaram resistência a tração inferior à referência.

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de resistência à tração por meio da dispersão em partículas de areia #100 e solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%. De acordo com o teste TUKEY, porém, uma das amostras de argamassa com 0,10% rejeitou a hipótese nula e sugere que a variância de tensão média dessa amostra comparada com uma (01) amostra da referência é significativa.

A queda de resistência registrada pode ter sido em função de aglomerações, portanto, os resultados de resistência à tração e compressão indicam baixa dispersão efetiva dos NTCs nas partículas de areia fina e sugerem fraca interação entre os NTCs e a areia.

4.2.4.2. Argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia médio fina #50

Os resultados de resistência à compressão das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #50 em meio não aquoso de isopropanol, encontram-se na Tabela 32 e na Figura 23.

Tabela 32: Resultados de resistência à compressão das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #50 em meio não aquoso de isopropanol

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF-ISO-A50	46,82	0,86	1,8	-
0,02-ISO-A50	50,30	2,11	4,2	7%
0,05-ISO-A50	45,38	1,76	3,9	-3%
0,10-ISO-A50	52,13	0,69	1,3	11%
0,30-ISO-A50	51,58	1,63	3,2	10%
0,50-ISO-A50	36,23	7,88	21,8	-23%

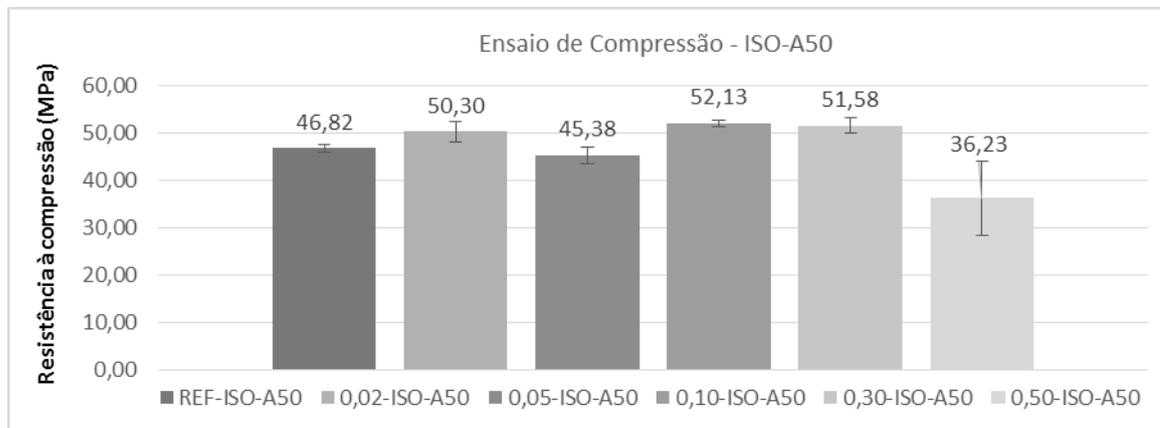


Figura 23: Gráfico representativo dos resultados de resistência à compressão das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #50 em meio não aquoso de isopropanol

Por meio dos resultados de compressão é verificado que as incorporações de 0,02%, 0,10% e 0,30% de NTCs registraram ganhos de resistência, sendo a incorporação de 0,10% o registro de ganho máximo, registrando 11%. No entanto, não é observado nenhuma tendência de ganho e a incorporação de 0,50% de NTC é o resultado mais expressivo indicando 23% de queda de resistência nessa

proporção de incorporação de nanomaterial. Esse resultado sugere dispersão pouco efetiva e possível aglomeração nessa concentração.

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que a diferença entre os grupos é significativa quanto aos resultados de compressão por meio da dispersão em partículas de areia #50 e solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%. A análise TUKEY identificou que a variância se encontra nas amostras em presença de 0,50% de NTC, nas quais são as amostras que apresentaram resultado mais expressivo de queda de 23% da resistência se comparado com a referência. A hipótese nula, portanto, foi rejeitada e isso indica que as amostras de argamassa com 0,50% apresentam variação significativa de tensão média se comparada com quatro (04) demais amostras: (i) referência, (ii) com adição de 0,02% de NTCs, (iii) com adição de 0,10% de NTCs e (vi) com adição de 0,30% de NTCs.

Os resultados de resistência à tração por compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #50 em meio não aquoso de isopropanol, encontram-se na Tabela 33 e na Figura 24.

Tabela 33: Resultados de resistência à compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #50 em meio não aquoso de isopropanol

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência
REF-ISO-A50	2,48	0,18	7,3	-
0,02-ISO-A50	2,82	0,34	12,1	14%
0,05-ISO-A50	2,40	0,16	6,7	-3%
0,10-ISO-A50	2,96	0,18	6,1	20%
0,30-ISO-A50	2,72	0,03	1,1	10%
0,50-ISO-A50	2,92	0,35	12,0	18%

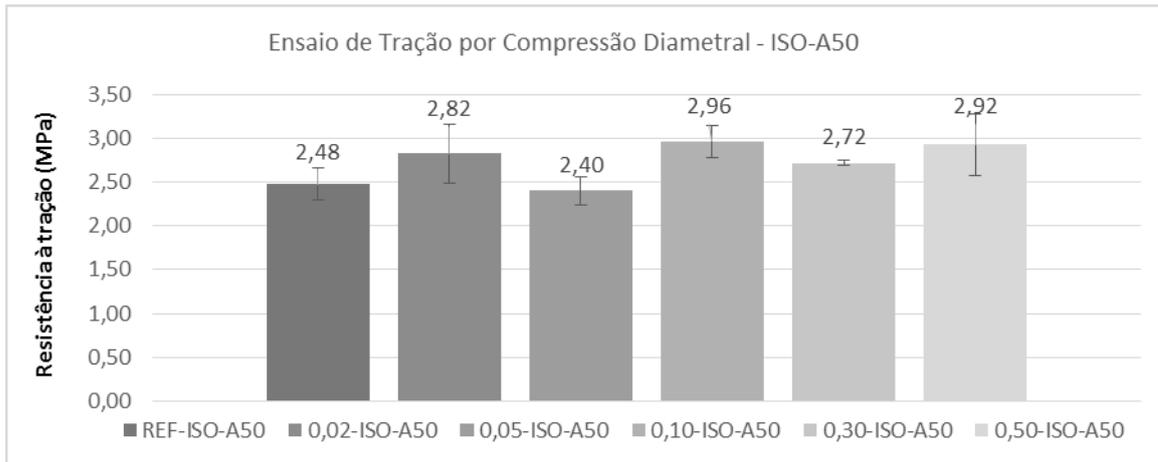


Figura 24: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração por compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia #50 em meio não aquoso de isopropanol

Por meio dos resultados de resistência à tração, no entanto, foram observados ganhos de resistência em todos os compostos nanoestruturados, com exceção da argamassa com 0,05% de NTCs. A máxima resistência observada, assim como no resultado de compressão, foi em presença de 0,10% de NTCs, registrando 20% de ganho.

Com acréscimo de 0,05% de NTCs os resultados de tração indicaram ganho de 18% de resistência, não sendo condizendo com a queda expressiva observada no ensaio de compressão para essa mesma proporção.

Apesar dos ganhos observados e do fato de ambas as resistências de compressão e tração apresentarem os maiores ganhos em concentrações de 0,10%, a falta de um padrão de melhorias e de convergência dos resultados não permite afirmar se houve dispersão efetiva nem mesmo se o limite de dispersão foi alcançado aproximadamente à proporção de 0,10%. É, portanto, indicado estudos mais aprofundados do método de dispersão em solução de isopropanol para preparação de argamassas.

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que a diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de tração por meio da dispersão em partículas de areia #50 e solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%.

4.2.5. Resultados de resistência à tração na flexão das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Os resultados de resistência à tração na flexão das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol, em frequência ultrassônica por um período total de 1 hora e 30 minutos encontram-se na Figura 25.

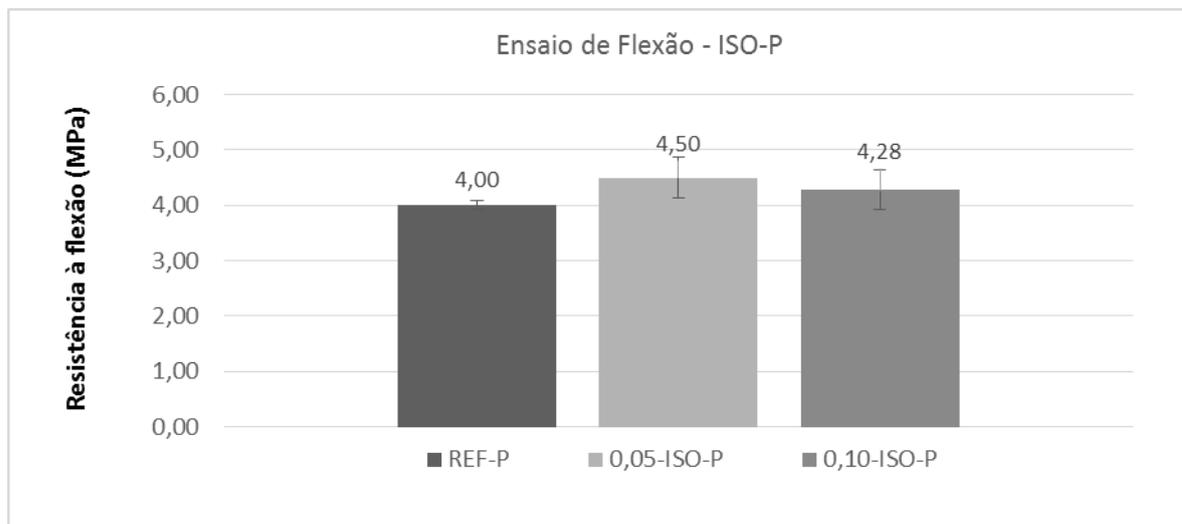


Figura 25: Gráfico representativo dos resultados de resistência à tração na flexão das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

A Tabela 34 abaixo apresenta os resultados de resistência (i) à tração na flexão e (ii) à tração por compressão diametral das pastas de cimento preparadas com nanotubos de carbono dispersos nas partículas de cimento e isopropanol por período de 1 hora e 30 minutos.

Tabela 34: Resultados de resistência à tração na flexão e de tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

	Resistência à tração na Flexão				Resistência à tração por compressão diametral			
	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)	Aumento da Resistência	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)	Aumento da Resistência
REF-P	4,00	0,09	2,3	-	1,87	0,46	24,6	-
0,05-ISO-P	4,50	0,36	8,0	12%	1,89	0,63	24,6	28%
0,10-ISO-P	4,28	0,36	8,4	7%	2,56	0,63	14,7	37%

Nota-se que os resultados de resistência à tração na flexão são aproximadamente o dobro da resistência à tração por compressão diametral, além de apresentarem menores coeficientes de variação.

Contudo, os resultados de resistência à tração na flexão apresentaram o mesmo comportamento dos resultados de resistência à compressão e à tração por compressão diametral, no qual as pastas de cimento em presença de NTCs apresentaram melhores desempenhos se comparado à referência. O ganho de resistência à tração na flexão em presença dos nanotubos, no entanto, são menos expressivos: 12% para as pastas com 0,05% e 7% para as pastas com 0,10% de NTCs.

Dessa forma, os resultados de resistência à tração na flexão são condizentes com a ideia de que o limite de dispersão por tal método é próximo à 0,05%, e que nessa proporção o ganho de resistência alcançado é máximo. Os ganhos de resistência à tração na flexão, podem ser atribuídos tanto a redução da porosidade em função da densificação dos produtos de hidratação quanto a atuação dos NTCs controlando a propagação das fissuras mencionado por MAKAR *et al.* (2005).

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que a diferença entre os grupos não é significativa quanto aos resultados de resistência à tração na flexão

por meio da dispersão em solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%.

4.2.5.1. Resistência à compressão

A Figura 26 indicada abaixo se refere aos resultados de resistência à compressão realizado com os fragmentos dos corpos de prova do ensaio de flexão.

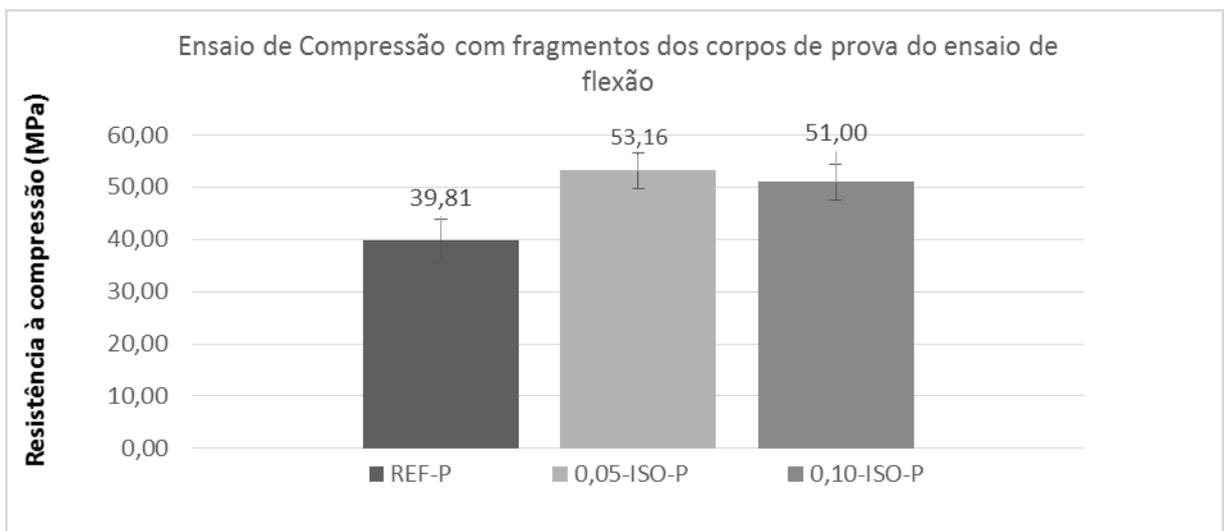


Figura 26: Gráfico representativo dos resultados de resistência a compressão com os fragmentos do ensaio de flexão das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

A Tabela 35 abaixo apresenta os resultados de resistência a compressão das pastas de cimento ensaiada dois métodos distintos: (i) corpos de prova cilíndricos, (ii) fragmentos dos corpos de prova de flexão, ambos preparados com nanotubos de carbono dispersos nas partículas de cimento e isopropanol por período de 1 hora e 30 minutos.

Tabela 35: Resultados dos resultados de compressão realizados em corpos de prova cilíndricos e fragmentos dos corpos de prova prismáticos.

	Resultados de compressão com fragmentos do ensaio de Flexão				Resultado de compressão em CPs cilíndricos Ø5cm x 10cm			
	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)	Aumento da Resistência	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de Variação (%)	Aumento da Resistência
REF-P	39,81	3,99	10,0	-	42,74	14,86	34,8	-
0,05-ISO-P	53,16	2,89	5,4	34%	66,92	14,21	21,2	57%
0,10-ISO-P	51,00	3,46	6,8	28%	56,37	13,21	23,4	32%

É observado que os resultados de compressão dos fragmentos apresentaram resultados respectivamente 7%, 26% e 11% inferiores aos corpos de prova cilíndricos nas proporções 0%, 0,05% e 0,10% de NTCs. Além da diferença da própria metodologia de cálculo, uma possível fadiga previamente sofrida durante o ensaio de flexão pode ter contribuído para a discrepância dos resultados do ensaio de compressão com os fragmentos dos corpos de prova do ensaio de flexão, no qual, inclusive, sofreram queda após a ruptura.

Porém, apesar das diferenças registradas, ambos os casos relatam que a presença dos NTCs contribuiu para o ganho de resistência, e o ganho máximo foi observado nas proporções de 0,05%, conforme os demais ensaios, reforçando a dispersão máxima nessa proporção.

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que o ensaio de compressão realizado com os fragmentos dos corpos de prova de flexão não apresentou diferença entre os grupos significativa por meio da dispersão em solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%.

4.2.5.2. Energia de Fratura

Os resultados da energia de fratura encontram-se na Tabela 36 e na Figura 27.

Tabela 36: Resultados de energia de fratura das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

	Energia de Fratura (N.m)	Desvio Padrão (N.m)	Coefficiente de variação (%)	Ganho de Resistência à Fratura
REF-P	12,78	1,37	10,7	-
0,05-ISO-P	21,73	5,75	26,5	70%
0,10-ISO-P	17,30	4,01	23,2	35%

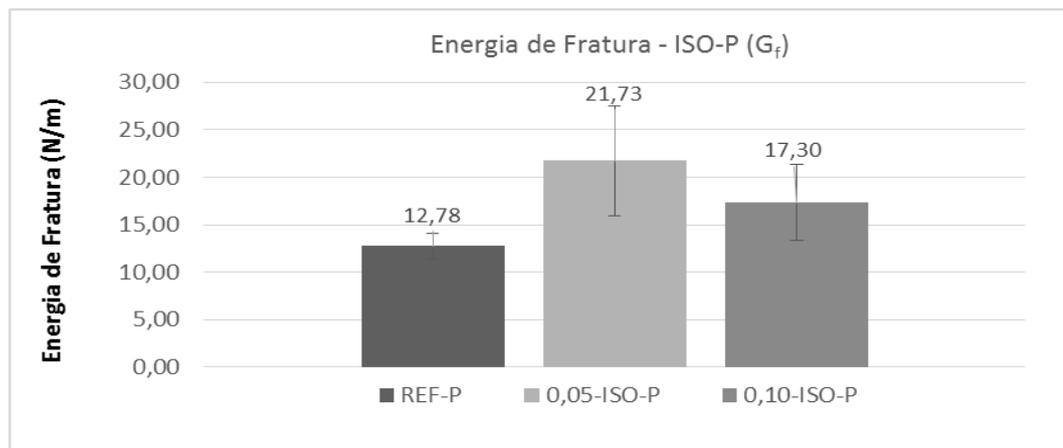


Figura 27: Gráfico representativo dos resultados de energia de fratura das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que a diferença entre os grupos não é significativa quanto à energia de fratura das pastas de cimento com NTCs dispersos em solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%. No entanto, o ganho de 70% e 35% registrados são expressivos e indicam que as pastas em presença de NTCs precisam ser submetidas a maiores tensões para fazer a trinca avançar. Mais uma vez, a alta energia de fratura registrada nas pastas com acréscimo de 0,05% de NTCs sugerem a dispersão efetiva dessa proporção do método estudado e indicativo do limite de dispersão eficaz nessa proporção.

Esse fato pode ser justificado pela atuação dos NTCs como pontes nas capilaridades dos poros e controle a propagação da fissura como é sugerido por ZOU *et al.* (2015) e MAKAR *et al.* (2005). Uma vez que os nanotubos se apresentam bem dispersos e aderidos aos produtos de hidratação das pastas de cimento, como resultado, eles são capazes de resistir às tensões de tração internas que ocorrem

durante o carregamento, fazendo com que seja necessária maior aplicação de força para propagação da fissura até o rompimento do corpo de prova.

4.2.5.3. Tenacidade a fratura

Os resultados de tenacidade a fratura encontram-se na Tabela 37 e na Figura 28.

Tabela 37: Resultados de tenacidade a fratura das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

	Tenacidade a Fratura (MPa.m ^{1/2})	Desvio Padrão (MPa.m ^{1/2})	Coefficiente de variação (%)	Ganho de Tenacidade à Fratura
REF-P	0,39	0,01	2,6	-
0,05-ISO-P	0,45	0,02	4,4	14%
0,10-ISO-P	0,42	0,03	7,1	7%

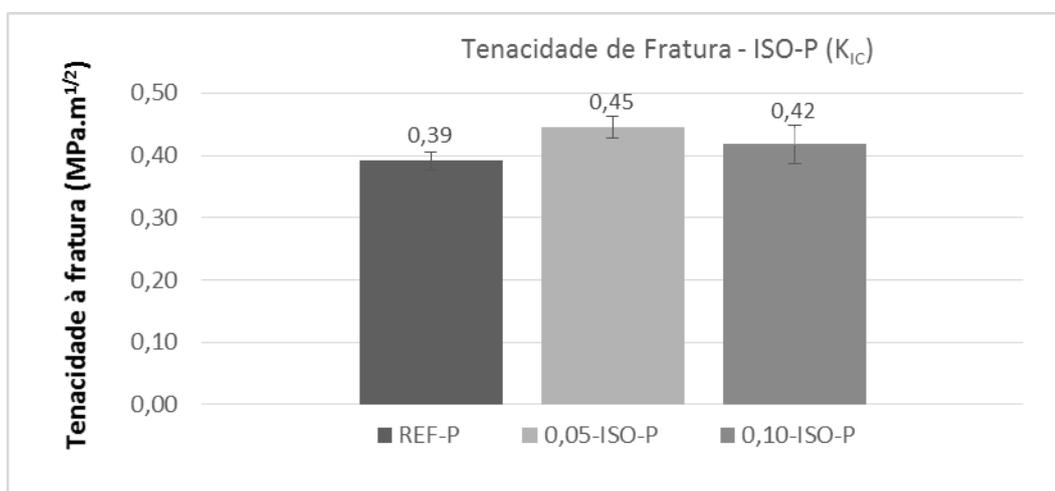


Figura 28: Gráfico representativo dos resultados de tenacidade a fratura das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

De acordo com a análise de variância ANOVA nota-se que a diferença entre os grupos não é significativa quanto à energia de fratura das pastas de cimento com NTCs dispersos em solução não aquosa de isopropanol em um nível de confiança de 95%.

O comportamento quanto a tenacidade de fratura apresentou ganhos similares à resistência a flexão, e registrou 14% de ganho de tenacidade a fratura para as pastas com 0,05% e 7% para as pastas com 0,10% de NTCs. Esses resultados sugerem que em presença de NTCs a resistência dos materiais à propagação das fissuras é maior. Esse fato pode estar associado à capacidade do NTC de absorver alta deformação (MELO, 2009), no qual bem dispersos e aderidos aos produtos de hidratação do cimento contribuem para maior tenacidade.

4.3. RESULTADOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICA: ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE POROS, ANÁLISE TGA E IMAGENS MICROSCÓPICAS

4.3.1. Resultados das análises de distribuição de poros por absorção de água por imersão

A Tabela 40 apresenta os resultados de distribuição de poros por absorção de água por imersão, índice de vazios e massa específica das pastas de cimento com nanotubos de carbono dispersos em isopropanol e sonificação por 1 hora e 30 minutos.

Tabela 38: Resultados do ensaio de distribuição de poros por absorção de água por imersão

	Absorção de água (%)	Índice de vazios (%)	Massa específica da amostra saturada (g/cm ³)	Massa específica da amostra seca (g/cm ³)
REF-P	20,90%	34,03%	1,97	2,47
0,05-ISO-P	18,48%	31,96%	2,05	2,54
0,10-ISO-P	19,23%	32,76%	2,03	2,53

Os resultados obtidos por meio das análises de distribuição de poros por absorção de água por imersão reforçam os resultados de caracterização previamente analisados para as pastas de cimento: em presença de NTCs os índices de vazios são menores, houve registro de menor absorção de água e maior massa específica tanto da amostra saturada quanto da amostra seca, que pode ser associado à formação de produtos de hidratação mais densos nessa proporção,

contribuindo para a redução da porosidade e ganhos de resistência mecânica. Assim como observado no ensaio de caracterização mecânica, os resultados dos quatro (04) parâmetros analisados por meio desse ensaio sugerem que em presença de 0,05% de NTCs o limite de dispersão foi atingido e nessa proporção houve maior densificação dos produtos de hidratação e conseqüente redução de porosidade.

4.3.2. Análises de distribuição de poros por condensação de nitrogênio

A Tabela 38 abaixo indica os resultados da área superficial dos cimentos anidro com os NTCs dispersos, em que, após o processo de dispersão, o isopropanol foi evaporado e a mistura seca foi analisada.

Tabela 39: Área superficial do cimento e do cimento anidro com NTCs

Identificação	Área Superficial (m ² /g)
Cimento anidro	1,687
Cimento + 0,05% NTC	1,761
Cimento + 0,10% NTC	1,986
Cimento + 0,50% NTC	2,141
Cimento + 1,00% NTC	3,419

Conforme esperado, em presença dos nanotubos de carbono foi registrado maior área superficial. Por meio desses resultados foi estabelecido a relação NTCs por área superficial de cimento utilizado durante a dispersão.

A Tabela 39 abaixo retrata a concentração de NTCs, em gramas (g), por área superficial, em m² do meio em que foi disperso.

Tabela 40: Concentração de NTCs (g) por área superficial (m²/g)

Identificação	Composição Massa de NTC (g)	Relação NTC (g) / Área Superficial do cimento (m ² /g)
0,05-ISO-P	1,50	0,89
0,10-ISO-P	3,00	1,78

Por meio da Tabela 39 percebe-se que o ganho máximo de resistência por meio da metodologia de dispersão em isopropanol e sonificação apresentou o limite efetivo de dispersão na relação de 0,89 gramas de NTC para cada m²/g de cimento utilizado.

A Figura 29 indica a distribuição de poros de fragmentos da pasta de cimento com NTCs dispersos em isopropanol em uma escala manométrica que varia até 40 nm.

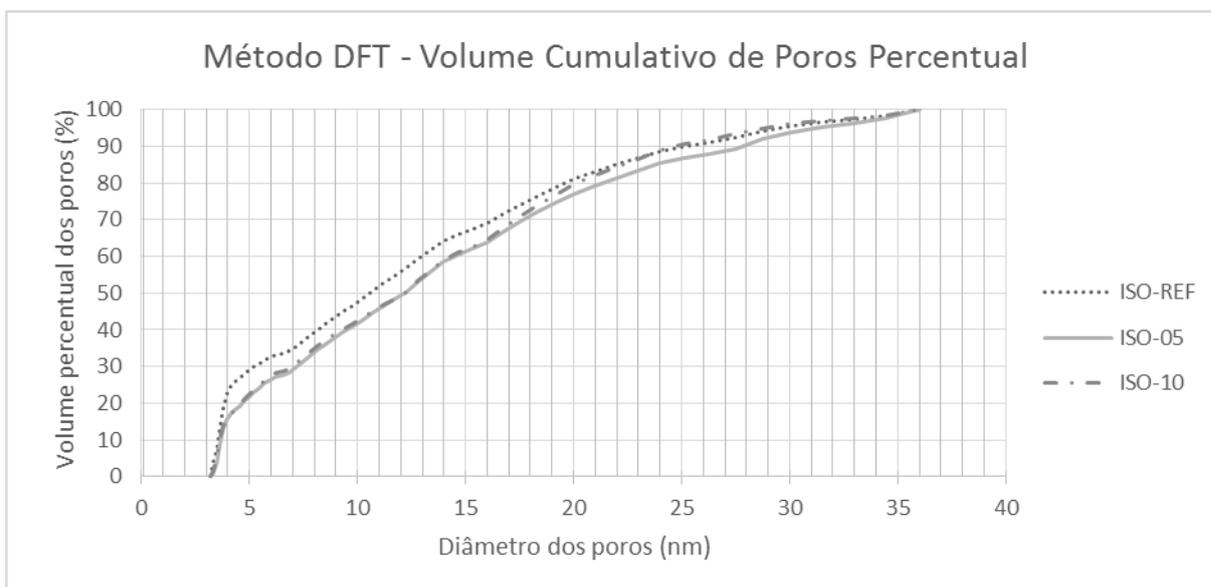


Figura 29: Resultados obtidos por meio do ensaio de distribuição de poros por condensação de nitrogênio

Por meio da Figura 29 é observado que, na faixa de 0 a 40 nm, a referência, pasta de cimento sem adição de NTCs, tem o maior teor percentual de poros finos de diâmetro abaixo de 20 nm. Já as curvas que representam a distribuição de poros das pastas de cimento em presença de 0,05% e 0,10% de NTCs apresentam comportamento similar, com maior teor percentual de poros entre 20 nm e 40 nm.

Por meio de uma análise sobre o gráfico e registro aproximado dos diâmetros médios, correspondente ao volume de poros acumulado de 50 %, tem-se 10,5 nm para a referência e 12,1 nm para as pastas contendo NTCs. Comparativamente, a referência apresenta redução de poros de diâmetros médios de 15%.

Já por meio da análise correspondentes ao volume acumulado de 90 %, os valores para a referência e para a proporção de 0,10% de NTC são similares, registrando o valor aproximado de 28 nm. Já para a pasta de cimento em presença de 0,05% de NTCs o valor de volume acumulado é de 25 nm. Dessa forma, na proporção de volume acumulado a 90%, as pastas de cimento de referência e em presença de 0,10% de NTCs apresentam redução de poros de diâmetros médios de aproximadamente 12% comparando com a pasta de cimento contendo 0,05% de NTCs.

Os resultados da Figura 29, que representam os poros de diâmetros até 40 nm, apontam que Referência apresenta o menor teor percentual de poros na faixa de diâmetros estudadas. Essas análises de distribuição de poros por condensação de nitrogênio confrontam os resultados de distribuição de poros por absorção de água por imersão, no qual houve indícios de redução do índice de vazios em presença dos NTCs. A influência dos NTCs, no entanto, pode ter sido mais relevante em presença de poros de diâmetro superiores à 40 nm.

4.3.3. *Análise TGA e DTG*

A Figura 30 abaixo ilustra o resultado dos ensaios de termogravimetria realizado.

De acordo com a Figura 30, percebe-se três intervalos de queima: (i) 30°C à 400°C, relacionado a decomposição do C-S-H; (ii) 400°C à 600°C, relacionado a decomposição do CH e dos NTCs utilizados e (iii) 600°C à 1000°C, relacionado a decomposição do CaCO₃, conforme sugerido por HOPPE FILHO (2008).

Nas três faixas indicadas, pode ser extraído os picos de temperatura, que são, aproximadamente:

- 0°C à 400°C: (i) 85°C para a referência, (ii) 80°C para pasta de cimento com 0,05% de NTCs e (iii) 85°C para pasta de cimento com 0,05% de NTCs.

- 400°C à 600°C: (i) 435°C para a referência, (ii) 430°C para pasta de cimento com 0,05% de NTCs e (iii) 425°C para pasta de cimento com 0,05% de NTCs.

- 600°C à 1000°C: (i) 690°C para a referência, (ii) 670°C para pasta de cimento com 0,05% de NTCs e (iii) 675°C para pasta de cimento com 0,05% de NTCs.

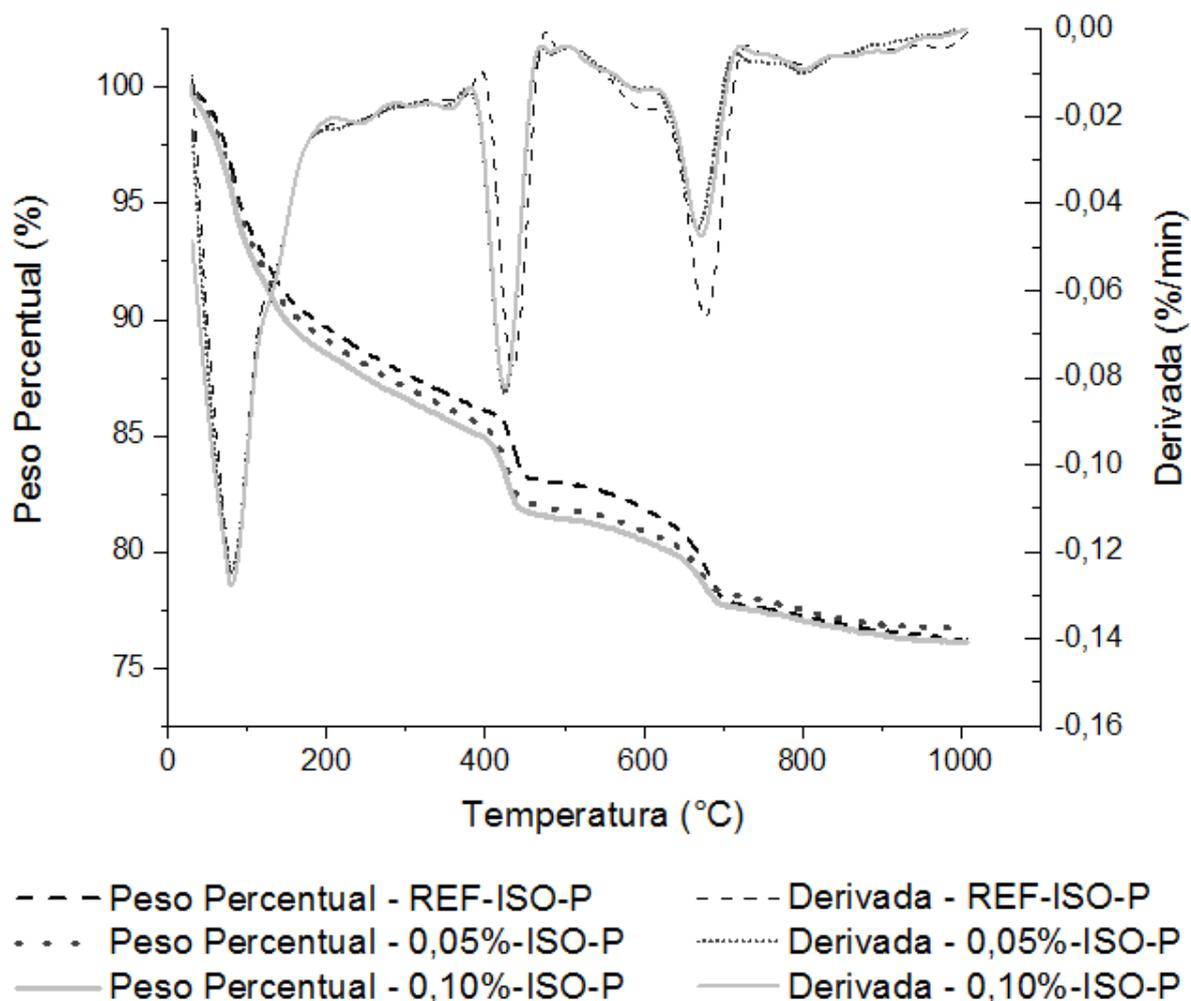


Figura 30: Resultados do ensaio de termogravimetria TGA e DTA

Em posse desses resultados, nota-se variações pouco expressivas em presença dos NTCs, sugerindo baixa interferência dos NTCs nos picos de temperatura em tais proporções.

A Tabela 41 indica a perda de massa das amostras nas três faixas de temperatura indicadas.

Tabela 41: Perda de massa registrada pela análise termogravimétrica

	Perda de massa das amostras por faixa de temperatura					
	0°C à 400°C		400°C à 600°C		600°C à 1000°C	
	Massa (mg)	Percentual (%)	Massa (mg)	Percentual (%)	Massa (mg)	Percentual (%)
REF	0,573	11,53%	0,202	4,06%	0,236	4,75%
0,05%	0,622	12,17%	0,226	4,42%	0,168	3,29%
0,10%	0,634	12,68%	0,213	4,27%	0,173	3,47%

Nota-se que no primeiro intervalo de queima as pastas nanoestruturadas apresentam maior perda de peso percentual, sugerindo maior presença de C-S-H em presença de NTCs.

Sendo o C-S-H o produto de hidratação responsável pela resistência dos compósitos de cimento, esse fator é condizente com o ganho de resistência das pastas de cimento em presença de NTCs dispersos em isopropanol registrado na caracterização mecânica. A análise termogravimétrica, no entanto, sugere que pasta de cimento com 0,10% de NTC apresenta maior presença de C-S-H, ao passo que a maior resistência mecânica foi registrada em presença de 0,05% de NTC.

No segundo intervalo também é registrado maior perda de massa percentual em presença dos NTCs sugerindo maior presença de CH nas pastas de cimento nanoestruturadas. A pasta de cimento em presença de 0,05% de NTC é a que apresentou a maior perda de massa percentual nesta faixa de temperatura. De acordo com as análises TG e DTG dos NTCs adotados no presente trabalho, fornecida pelo Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG e representado na Figura 3, a temperatura de queima do nanomaterial encontra-se nessa segunda faixa de temperatura (400°C à 600°C). Porém, como o incremento de NTCs adotado foi de apenas 0,05% e 0,10% da massa de cimento utilizada para a preparação das pastas, a massa referente a queima dos NTCs foi considerada irrelevante e desconsiderada para esta análise.

O resultado de termogravimetria obtido nessas duas faixas de temperatura corrobora a sugestão apontada por MAKAR e CHAN (2009) de que a presença dos NTCs altera a morfologia dos produtos de hidratação do C₃A e aumenta de formação de C-S-H e produção de CH na superfície do nanomaterial.

O terceiro intervalo, no entanto, sugere maior queda de peso percentual na referência, pasta de cimento sem NTCs. Como esse intervalo se relaciona à decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3), que é formado em presença de gás carbônico (CO_2) que permeia os poros da matriz de cimento, a maior concentração de CaCO_3 pode ter sido em função da maior porosidade da referência que permitiu maior permeabilidade do gás entre os poros da pasta de referência. A pasta de cimento com 0,05% de NTCs apresentou o menor teor de queima percentual nessa faixa de temperatura, o que pode estar relacionado a menor porosidade nessa pasta, sendo condizente com o resultado obtido no ensaio de distribuição de poros por absorção de água por imersão e com o resultado de caracterização mecânica.

Dessa forma, os resultados obtidos na análise termogravimétrica corroboram os resultados de caracterização mecânica, sugerindo maior densificação do C-S-H e maior refinamento dos poros em presença do NTCs, o que implica maiores resistências.

4.3.4. *Imagens de microscopia eletrônica de varredura*

A Figura 31 se refere à imagem dos NTCs após serem submetidos a 30 minutos de frequência ultrassônica de 42 Hz.

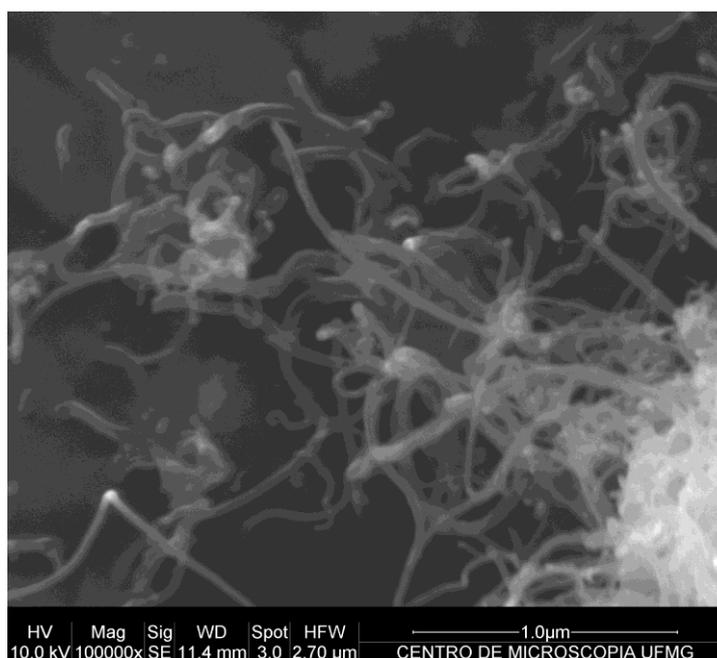


Figura 31: MEV dos NTCPMs

Por meio da Figura 31 não é observado alteração na estrutura dos NTCs, sugerindo que o processo de dispersão de NTCs em meio não aquoso de isopropanol e sonificação não provoca alterações na estrutura do nanomaterial.

A Figura 32 ilustra o cimento anidro com NTCs dispersos em proporção de 0,05%.

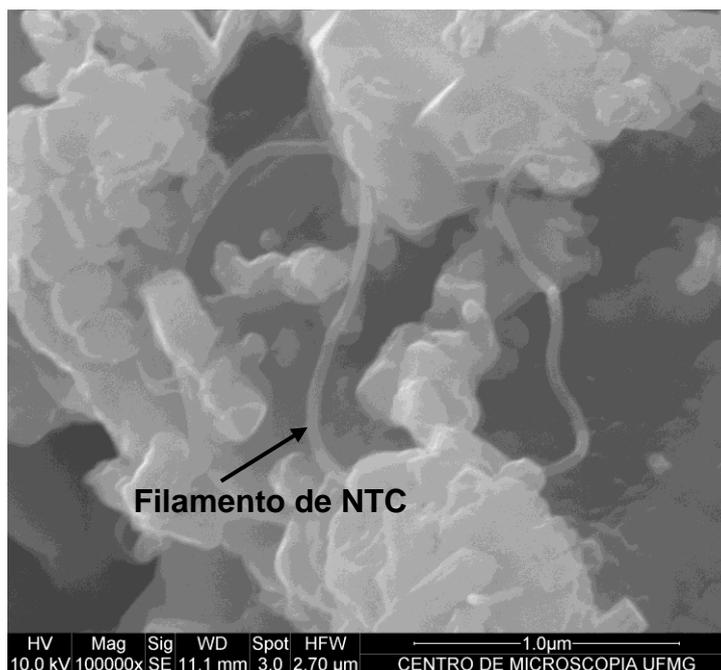


Figura 32: MEV de cimento anidro com NTCs dispersos em proporção de 0,05%

Por meio da Figura 32 é possível visualizar um filamento de NTC entre as partículas de cimento anidro. Não é observado nenhum tipo de aglomerado, sugerindo que o processo de dispersão adotado nas proporções de 0,05% propiciou dispersão eficaz.

A Figura 33 ilustra o cimento anidro com NTCs dispersos em proporção de 0,10%.

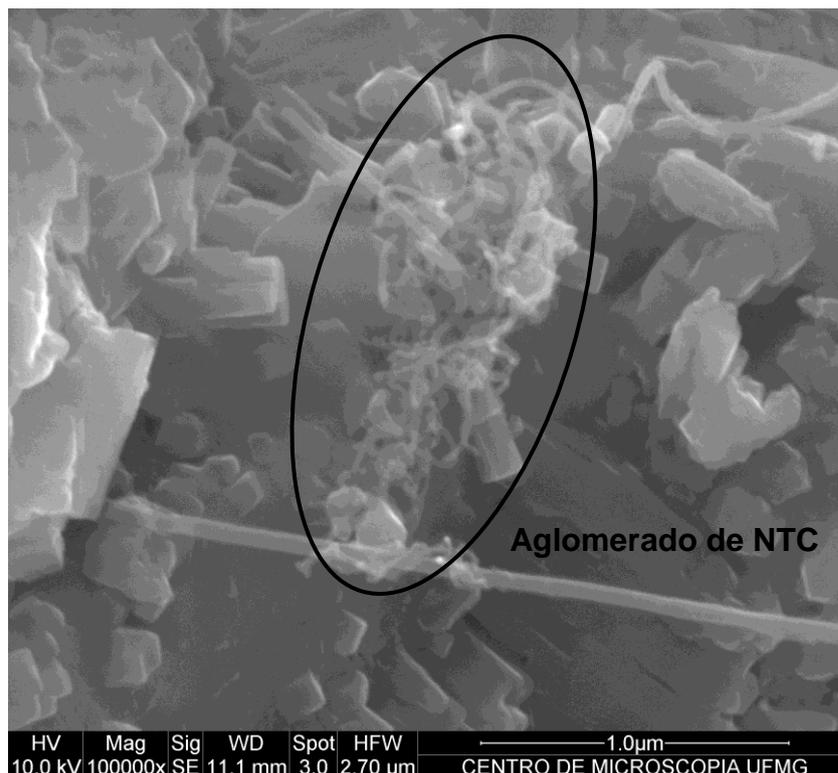


Figura 33: MEV de cimento anidro com NTCs dispersos em proporção de 0,10%

Diferentemente do que foi observado na Figura 32, na Figura 33 há indícios de presença de pequenos aglomerados de NTCs entre as partículas de cimento anidro nas proporções de 0,10%. Esse comportamento pode ser uma das justificativas para o desempenho mecânico inferior das pastas de cimento com tal proporção, se comparado às pastas com incremento de 0,05% de NTC.

A Figura 34 ilustra o cimento anidro com NTCs dispersos em proporção de 1,00%.

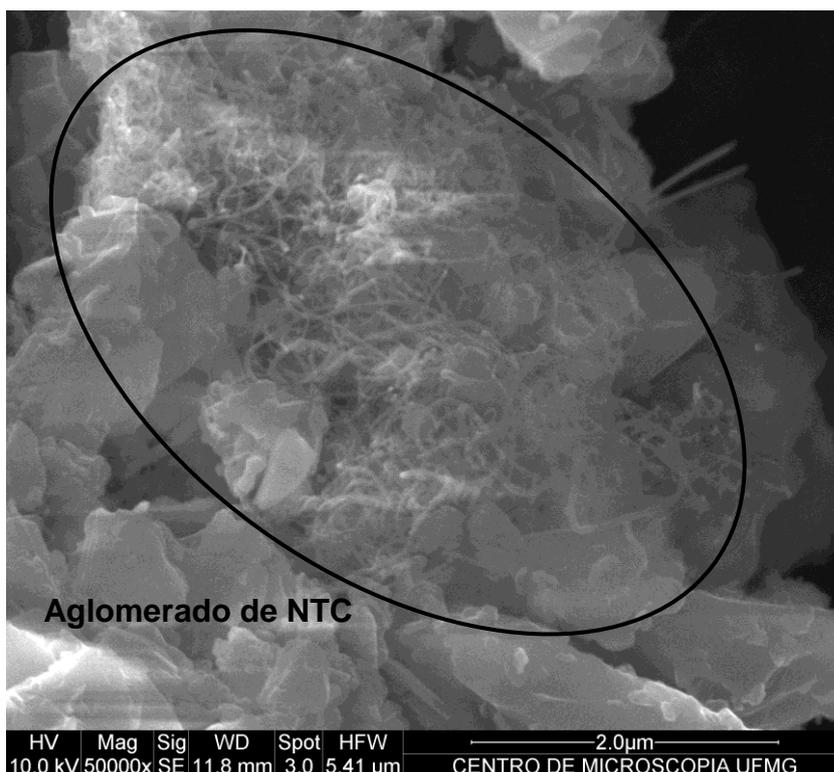


Figura 34: MEV de cimento anidro com NTCs dispersos em proporção de 1,00%

Na Figura 34 é mostrado um grande emaranhado de NTCs, o que significa que para a proporção de 1% de NTCS a metodologia adotada não apresentou dispersão eficaz.

A Figura 35 ilustra fragmentos da pasta de cimento hidratada com presença de 0,05% de NTC.

Nas imagens microscópicas das pastas de cimento com 0,05% e 0,10% de NTCs não é clara a presença dos nanomateriais, o que sugere que eles podem estar bem aderido aos produtos de hidratação da pasta do cimento. No entanto, os pequenos fragmentos circulados na Figura 35 podem representar partes fragmentadas de NTCs que se encontram bem dispersos na matriz da pasta de cimento com 0,05% de NTCs.

A Figura 36 ilustra fragmentos da pasta de cimento hidratada com presença de 0,50% de NTC.



Figura 35: MEV de pasta de cimento hidratada com NTC em proporção de 0,05% com indicação de NTCs incorporados nos produtos de hidratação

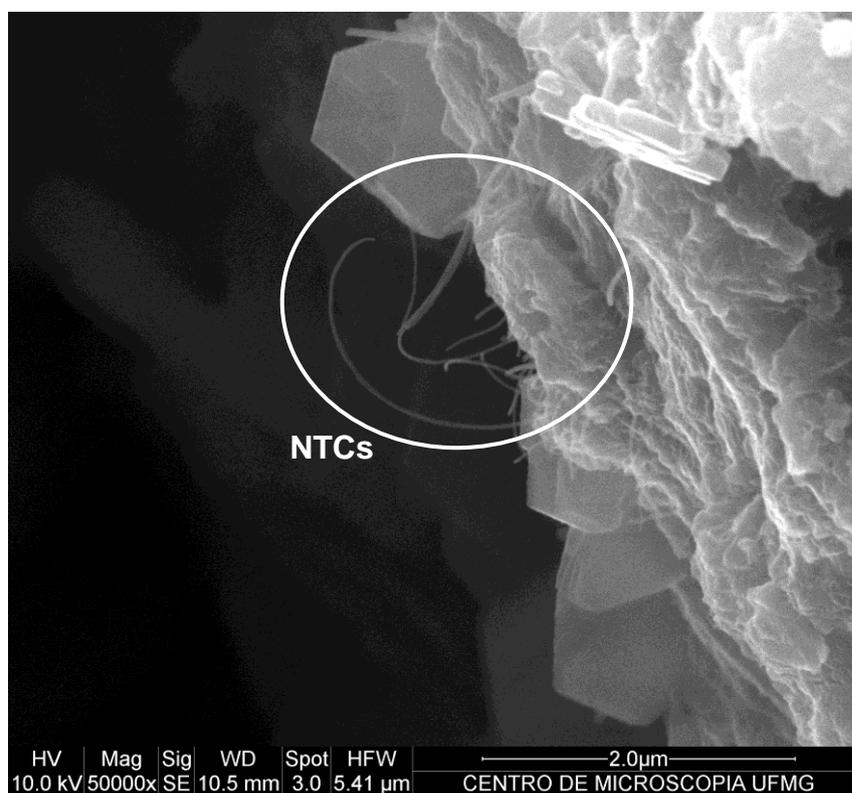


Figura 36: MEV de pasta de cimento hidratada com NTC em proporção de 0,50%

É visível na figura 36 alguns filamentos de NTC na superfície da pasta de cimento. Por meio da figura não é possível afirmar a interação do nanomaterial com a pasta de cimento, mas há indícios de uma pequena formação de aglomerado e má aderência aos produtos de hidratação.

A Figura 37 ilustra fragmentos da pasta de cimento hidratada com presença de 1,00% de NTC.



Figura 37: MEV de pasta de cimento hidratada com NTC em proporção de 1,00%

Na Figura 37 é indicado a presença de NTCs aglomerados. Essa figura, além de sugerir a baixa eficácia da dispersão, sugere também a baixa aderência entre o nanomaterial e os produtos de hidratação do cimento nessa proporção.

Por meio das imagens microscópicas geradas, portanto, há indícios que sustentam os resultados obtidos nos ensaios de caracterização: a dispersão dos NTCs nas partículas de cimento anidro em meio não aquoso de isopropanol, com os materiais especificados e as condições descritas, é efetiva e o limite de dispersão é de aproximadamente 0,05% em relação ao peso do cimento.

5. CONCLUSÕES

Das formas de dispersão e proporções utilizadas para o desenvolvimento do presente trabalho, a dispersão dos NTCs nas partículas de cimento em suspensão não aquosa de isopropanol se mostrou eficaz, resultando em melhores propriedades físicas e mecânicas e sugerindo forte interação entre os NTCs e as partículas de cimento. A tentativa de dispersar os NTCs nas partículas de areia por mesma metodologia não obteve indícios de dispersão efetiva, sugerindo fraca interação entre os NTCs e as partículas de areia.

A tentativa de dispersão dos NTCs nos surfactantes sugere resultado eficaz em meio aquoso nas proporções utilizadas de 4 ml de plastificante e 40mg de NTCPMs, principalmente para o Mira 94, que é a base de lignosulfonato e indicou menor distribuição granulométrica dadas as mesmas condições e proporções de nanomaterial. Porém, para preparação de pastas de cimento os resultados de resistência mecânica não indicaram ganhos nas proporções 0%, 0,15%, 0,30% e 0,50% em relação ao peso de cimento, sendo indicativos de baixa dispersão por meio dessa metodologia. No entanto, é sugerido a realização de novos ensaios com menores concentrações de NTCs e tentativa de verificar o limite de dispersão por tal metodologia.

A dispersão dos NTCs nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol e frequências ultrassônicas resultou em ganhos de resistência para as pastas de cimento nas proporções de 0,05% e 0,10%. Os melhores resultados alcançados em 0,05% sugerem que o limite de dispersão foi alcançado próximo a essa proporção, e quando excedida compromete o desempenho mecânico das pastas de cimento. Esse comportamento foi observado nos ensaios de resistência à compressão, à tração por compressão diametral e à tração na flexão.

Além disso, a presença de 0,05% de NTCs resultou em um ganho de 70% na energia de fratura e 14% a tenacidade a fratura, sugerindo que por tal método de dispersão e em tais proporções os NTCs estão bem aderidos aos produtos de hidratação e atuam como pontes nas capilaridades dos poros (ZOU *et al.*, (2015) controlando a propagação da fissura (MAKAR *et al.* (2005) e permitindo maiores deformações antes da ruptura.

Os resultados de porosidade, tanto por meio da técnica de condensação de nitrogênio, quanto por absorção de água por imersão indicaram que as pastas de cimento em presença de NTCs apresentaram refinamento dos poros, sendo que a pasta de cimento com 0,05% apresentou indícios de uma matriz mais densa. A análise de termogravimetria realizada também sugere densificação do C-S-H e refinamento de poros nas pastas de cimento nanoestruturadas, sendo esses fatores possíveis justificativas para os resultados de caracterização mecânica indicando ganhos de resistência nas pastas de cimento nanoestruturadas. Os resultados de porosidade e de caracterização mecânica corroboram os indícios de forte ligação entre os NTCs e a matriz de cimento por meio a dispersão em isopropanol, bem como a nucleação dos produtos de hidratação sugeridos por MAKAR e CHAN (2009).

As imagens microscópicas corroboram os resultados de caracterização mecânicas alcançados, uma vez que há indícios de aglomerações em proporções superiores à 0,05%, que podem ter sido uma das causas para a queda de resistência observada no composto de 0,10%.

Já a dispersão dos NTCs nas partículas de areia em meio não aquoso de isopropanol para a preparação de argamassas não foi observado indícios de dispersão efetiva. Não foi observada tendência de ganhos de resistência para as argamassas nanoestruturadas nas proporções adotadas. Esse resultado refuta a afirmativa de LI *et al.* (2005) que os NTCs podem atuar como fíler nos compósitos de cimento.

Dessa forma, das metodologias apresentadas, a dispersão de NTCs nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol, para os materiais, proporções e condições estudadas, se mostraram eficazes. Os resultados de caracterização física e mecânica sugerem que o limite efetivo de dispersão apresentado por tal metodologia é 0,05% uma vez que as propriedades da pasta de cimento nanoestruturadas tiveram suas propriedades otimizadas nessa proporção. Quando as proporções de NTCs são excedidas, a presença de aglomerações pode ser responsável pela queda de resistência registrada pelos compósitos.

5.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por meio dos resultados obtidos nessa dissertação de mestrado é sugerido:

- (i) Verificar a relação ótima de NTCs e surfactantes a base de lignosulfonato e policarboxilato em solução aquosa por meio de proporções diversas e análises no granulômetro a laser, de modo que a curva granulométrica se aproxime da distribuição granulométrica dos NTCs ensaiados.
- (ii) Por meio da relação ótima de NTCs e surfactantes a base de policarboxilato e lignosulfonato, preparar compósitos de cimento e associar o desempenho mecânico à dispersão de NTCs.
- (iii) Preparar argamassa e concreto por dispersão de NTCs em isopropanol nas partículas de cimento e verificar os ganhos de resistência mecânica e a influência dos nanomateriais na zona de transição interfacial (ITZ).
- (iv) Verificar o impacto dos NTCs na microestrutura dos produtos de hidratação dos compósitos de cimento por meio da dispersão em isopropanol nas partículas de cimento.
- (v) Verificar a influência dos NTCs na durabilidade de compósitos de cimento por meio da dispersão em isopropanol nas partículas de cimento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **NBR 5732:1991 - Cimento Portland Comum**. Rio de Janeiro 1991.

_____. **NBR 7215:1997 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro 1997.

_____. **NBR NM 43:2003 - Cimento portland - Determinação da pasta de consistência normal**: Rio de Janeiro 2003.

_____. NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos—determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. **Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Normas Técnicas**, 2005.

AL-JABRI, K.; SHOUKRY, H. Use of nano-structured waste materials for improving mechanical, physical and structural properties of cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 636-644, 12/30/ 2014. ISSN 0950-0618.

AL-RUB, R. K. A.; ASHOUR, A. I.; TYSON, B. M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. **Construction and Building Materials**, 2012.

ALSHAREFA, J. M.; TAHAA, M. R.; KHAN, T. A. Physical dispersion of nanocarbons in composites—a review. **Technology Journal**, v. 79, n. 5, p. 69-81, 2017.

ASHBY, M. F.; JONES, D. R. Engenharia de materiais: uma introdução a propriedades, aplicações e projeto. **Vol. I, 3ª edição.[SI]: Campus**, 2007.

ASTM. ASTM 349-02, 2002. Standard test methods for compressive strength of hydraulic-cement mortars (using portions of prisms broken in flexure). American Society for Testing Materials, 2002.

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

_____. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland**. 2012. Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CHAVES, A. Nanociência e nanotecnologia. **Revista ComCiência**. Disponível em: <http://comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>, acesso em, v. 9, 2002.

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

CORRÊA, A. C. A. **Estudo do desempenho dos aditivos plastificantes e Polifuncionais em concretos de cimento portland tipo CP111-40**. 2010. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal Fluminense

CORSINI, R. Inovações ultrafinas. **Revista Técnica**, v. Edição 160, 2010.

CWIRZEN, A.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; PENTTALA, V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. **Advances in cement research**, v. 20, n. 2, p. 65-74, 2008. ISSN 0951-7197.

FEITOSA, J. P. M. **Funcionalização Covalente e não Covalente de Nanotubos de Carbono**. 2009. (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Ceará

FERNANDES, F. M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**. 2008. (Dissertação de Mestrado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.

FILHO, A. G. d. S.; FAGAN, S. B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v. 30, 2007.

GODEFROID, L. B. et al. Tenacidade à fratura e crescimento de trinca por fadiga de dois aços bifásicos de emprego automotivo. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 58, n. 1, p. 45-50, 2005. ISSN 0370-4467.

GOMES, A. S.; MELO, C. P. d. A iniciativa brasileira em nanociência e nanotecnologia. **Parcerias Estratégicas**, v. 9, n. 18, p. 105-135, 2010. ISSN 2176-9729.

GONÇALVES, J. P.; TOLEDO FILHO, R. D.; FAIRBAIRN, E. d. M. R. Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica. **CEP**, v. 44031, p. 460, 2006.

HELENE, P. R. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. **São Paulo**, v. 231, p. 14, 1993.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. vol.27 2004.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. 2008. Universidade de São Paulo

HOPPE FILHO, J. et al. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. **Revista Matéria**, v. 22, n. 3, 2017. ISSN 1517-7076.

HU, Y. et al. Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes. **Construction and Building Materials**, v. 70, p. 332-338, 2014. ISSN 0950-0618.

LAVALL, R. L. et al. Nanocompósitos de poliuretana termoplástica e nanotubos de carbono de paredes múltiplas para dissipação eletrostática. **Quim. Nova**, v. 33, n. 1, p. 133-140, 2010.

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1239-1245, 5// 2005. ISSN 0008-6223.

LIU, Y.; GAO, L.; SUN, J. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Sodium Lignosulfonate and Subsequent Quantum Dot Decoration. **Journal of Physical Chemistry** 2007.

LUDVIG, P. **Synthesis and characterization of portland cement manufactured with carbon nanotubes**. 2012. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas, UFMG

LUDVIG, P. et al. Using converter dust to produce low cost cementitious composites by in situ carbon nanotube and nanofiber synthesis. **Materials**, v. 4, n. 3, p. 575-584, 2011.

MAKAR, J.; BEAUDOIN, J. Carbon nanotubes and their application in the construction industry. **Special Publication-Royal Society Of Chemistry**, v. 292, p. 331-342, 2004. ISSN 0260-6291.

MAKAR, J.; MARGESON, J.; LUH, J. Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications. 2005, Conference on Construction Materials.

MAKAR, J. M.; CHAN, G. W. Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes. **The American Ceramic Society**, 2009.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. Ibracon, 2008. ISBN 8598576123.

MELO, V. S. **Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento portland**. 2009. (Dissertação de Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais

MELO, V. S. et al. Desempenho de argamassas de cimento Portland contendo nanotubos de carbono e aditivo de melamina. **Construindo**, v. 3, n. 01, 2011. ISSN 2318-6127.

NOLLI FILHO, P. R. **Propriedades mecânicas do concreto de alto desempenho com adição de nanosílica estabilizada**. 2015. (Teste para obtenção do título de mestre em Construção Civil). Programa de Pós-graduação em Construção Civil, UFMG.

PAULA, J. N. d. **Comportamento reológico e mecânico de pastas de cimento fabricado com nanotubos de carbono crescidos em clínquer para poços de petróleo**. 2014. (Tese de Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas, UFMG

PEDROSO, F. L. Concreto: as origens e a evolução do material construtivo mais usado pelo homem. **Concreto e construções**, v. 53, p. 14-19, 2009.

QUARCIONI, V. A. et al. Estimativa da porosidade de argamassas de cimento e cal pelo método de cálculo de volumes. **CEP**, v. 5508, p. 901, 2009.

RASTOGI, R. et al. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2008.

REALES, O. A. M.; JARAMILLO, Y. P. A.; DELGADO, C. **Surfactants as dispersants for carbon nanotubes in water: hydration of cement**. 19th International Conference on Chemistry of Construction Materials. Innsbruck 2017.

RIBEIRO, S.; RIBEIRO, G.; RODRIGUES, J. Tenacidade à fratura de cerâmicas de carbeto de silício, alumina e argila vermelha pelos métodos IF e SEVNB (Fracture toughness of silicon carbide, alumina and red clay based ceramics by IF and SEVNB methods). **Cerâmica**, v. 60, p. 509-515, 2014.

SOUZA, T. d. C. C. **Síntese contínua e caracterização de cimento Portland fabricado com nanotubos de carbono**. 2015. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

TONDER, P. V.; MAFOKOANE, T. Effects of multi-walled carbon nanotubes on strength and interfacial transition zone of concrete. **Construction Materials and Structures**, 2014.

VOGT, J. C. **Estudo da influência de adições no módulo de elasticidade dinâmico, na resistência à fadiga e na tenacidade à fratura para concretos convencionais**. 2006. (Tese de Mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas, UFMG

WANG, B.; HAN, Y.; LIU, S. Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 8-12, 2013. ISSN 0950-0618.

YU, J. et al. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. **Carbon** 45, 2007.

ZOU, B. et al. Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. **Carbon**, v. 85, p. 212-220, 2015. ISSN 0008-6223.

ANEXOS

5.2. AVALIAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A.1. Análise estatística dos resultados de compressão e tração das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de lignosulfonato

Na Tabela 42 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato. A Figura 38 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 42: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	252,21	3	84,07	1,28	0,35	4,07	NS
Dentro dos grupos	526,02	8	65,75				
Total	778,23	11					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

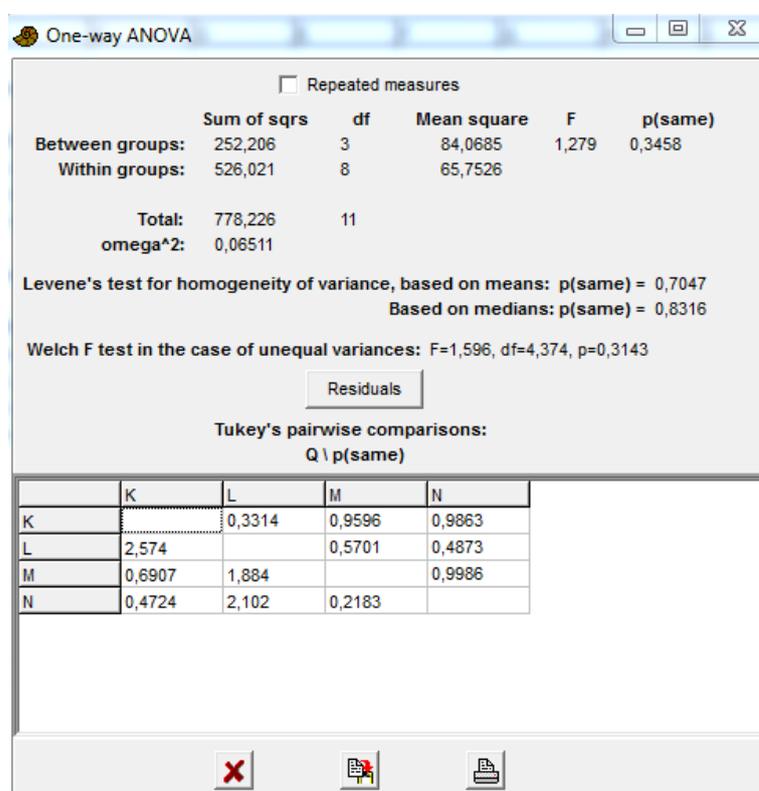


Figura 38: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato

A Tabela 43 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato. A Figura 39 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 43: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	0,07	3	0,02	0,05	0,99	4,07	NS
Dentro dos grupos	4,02	8	0,50				
Total	4,09	11					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

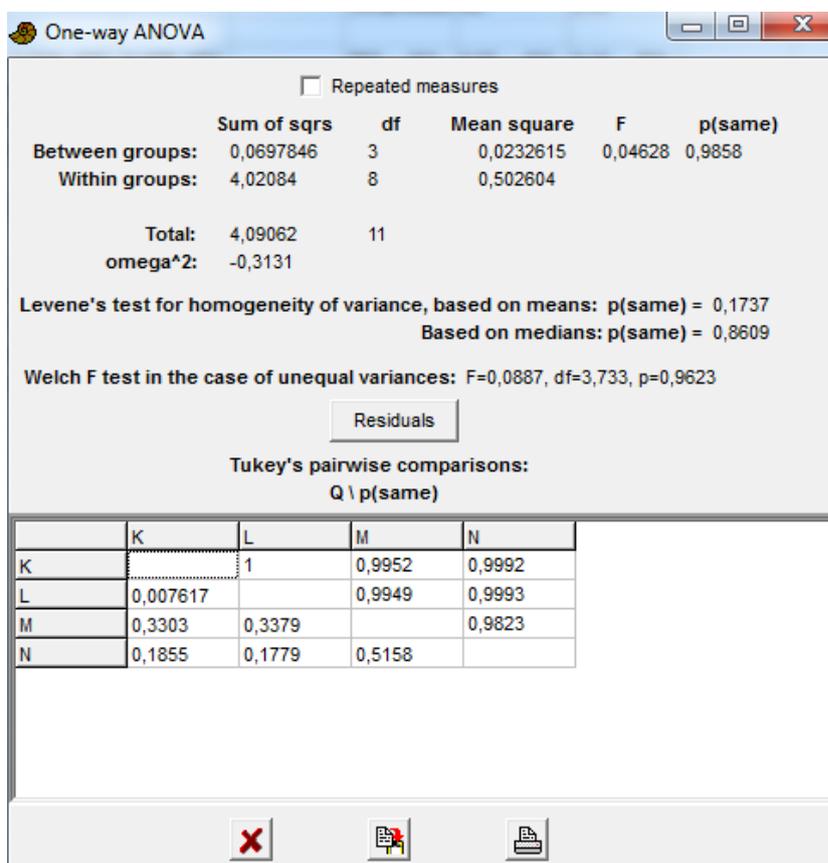


Figura 39: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de lignosulfonato

A.2. Análise estatística dos resultados de compressão e tração das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivo a base de policarboxilato

Na Tabela 44 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de compressão das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de policarboxilato. A Figura 40 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 44: Análise estatística de variância ANOVA para resultados compressão de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de policarboxilato

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	72,58	3	24,19	0,21	0,89	4,07	NS
Dentro dos grupos	937,04	8	117,13				
Total	1009,62	11					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

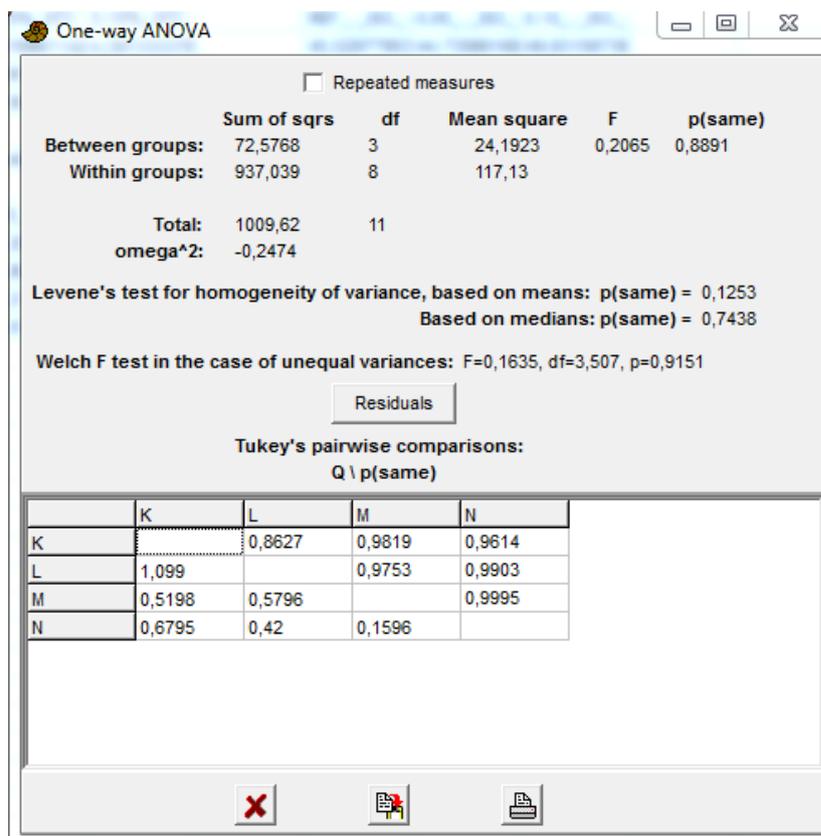


Figura 40: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados compressão de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de policarboxilato

Na Tabela 45 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de policarboxilato. A Figura 41 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 45: Análise estatística de variância ANOVA para resultados tração por compressão diametral de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de policarboxilato

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	1,34	3	0,45	1,03	0,43	4,07	NS
Dentro dos grupos	3,48	8	0,43				
Total	4,81	11					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

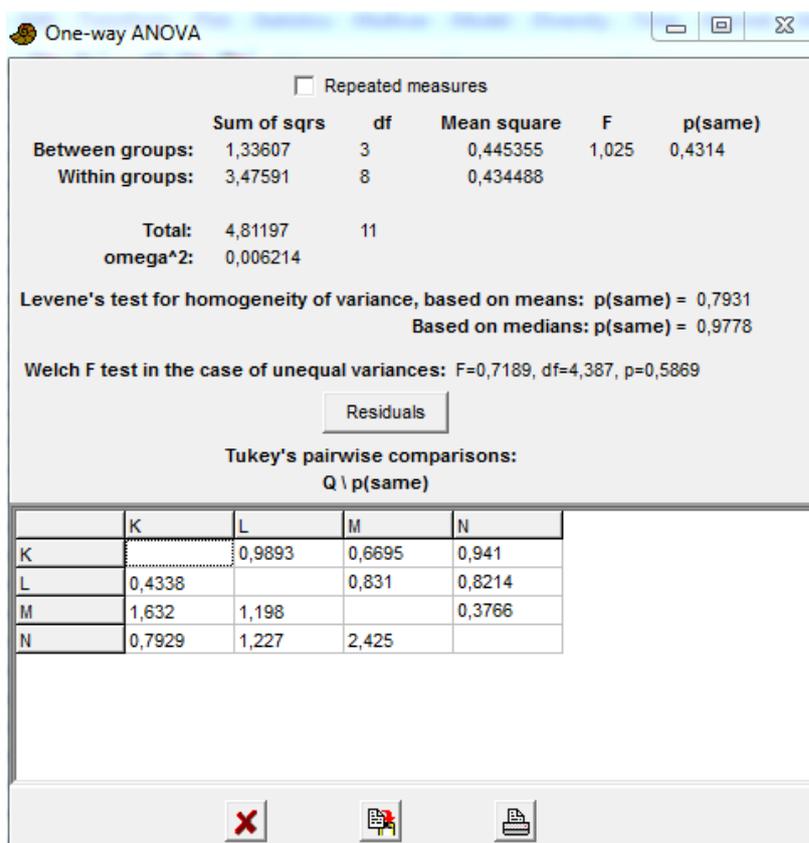


Figura 41: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados tração por compressão diametral de pasta de cimento com NTCs dispersos em aditivos a base de policarboxilato

A.3. Análise estatística dos resultados de compressão e tração das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Na Tabela 46 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de compressão das pastas de cimento com NTCs em solução de isopropanol e período de 2 horas e 30 minutos de dispersão. A Figura 42 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 46: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão em pasta de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	491,45	2	245,72	4,40	0,07	5,14	NS
Dentro dos grupos	335,20	6	55,87				
Total	826,65	8					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

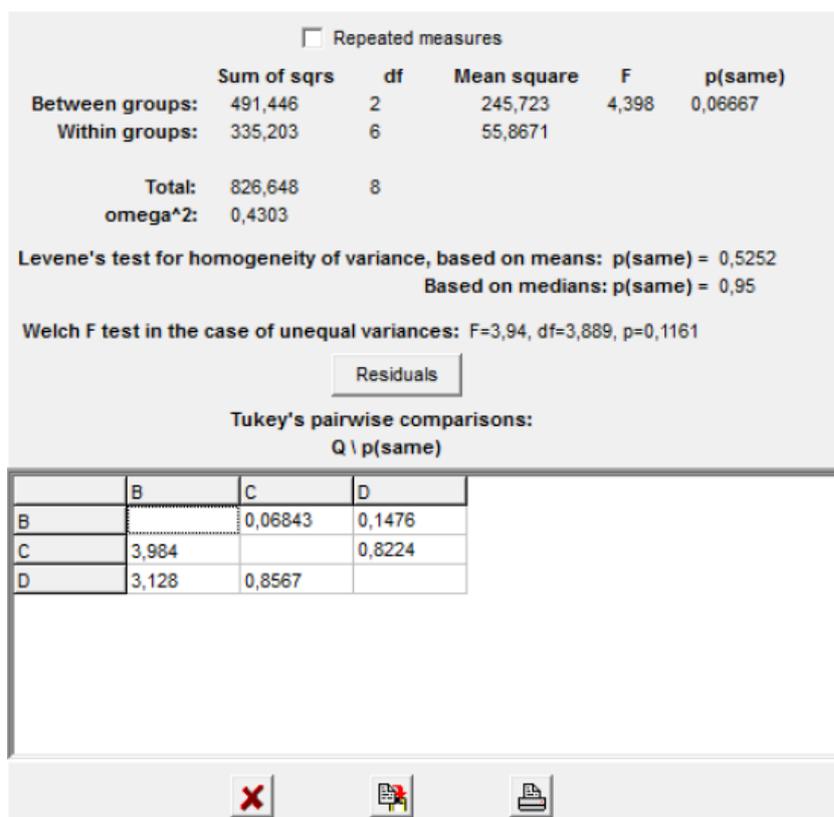


Figura 42: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão em pasta de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol

Na Tabela 47 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs em solução de isopropanol e período de 2 horas e 30 minutos de dispersão. A Figura 43 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 47: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	1,65	2	0,82	9,58	0,014	5,14	S
Dentro dos grupos	0,52	6	0,09				
Total	2,16	8					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

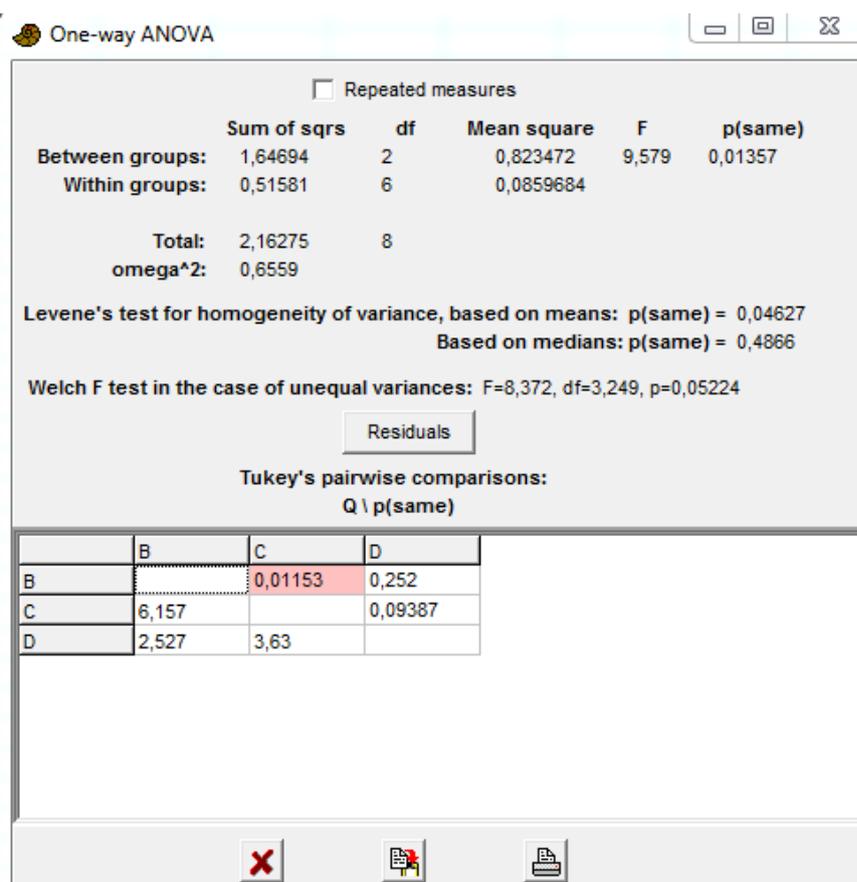


Figura 43: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos por 2 horas e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol

Na Tabela 48 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para os resultados de compressão das pastas de cimento com NTCs em solução de isopropanol e período de 1 hora e 30 minutos de dispersão. A Figura 44 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 48: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão em pasta de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	1152,13	3	384,04	1,58	0,270	4,07	NS
Dentro dos grupos	1948,96	8	243,62				
Total	3101,09	11					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

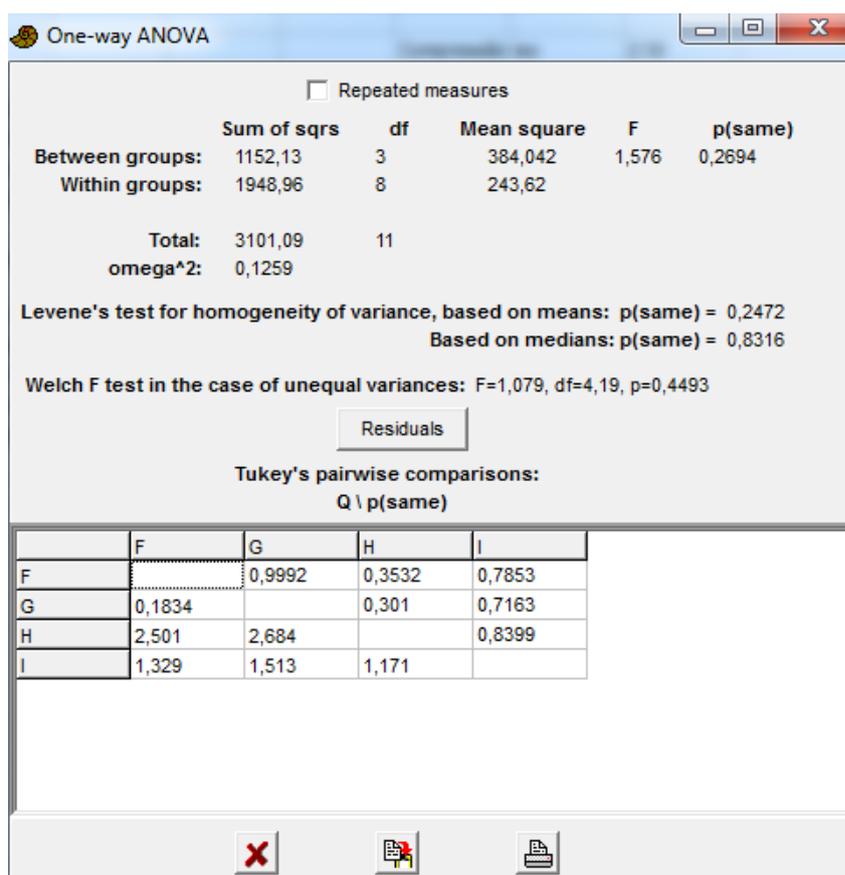


Figura 44: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão em pasta de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol

Na Tabela 49 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de tração por compressão diametral das pastas de cimento com NTCs em solução de isopropanol e período de 2 horas e 30 minutos de dispersão. A Figura 45 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 49: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	1,10	3	0,37	1,69	0,245	4,07	NS
Dentro dos grupos	1,73	8	0,22				
Total	2,82	11					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

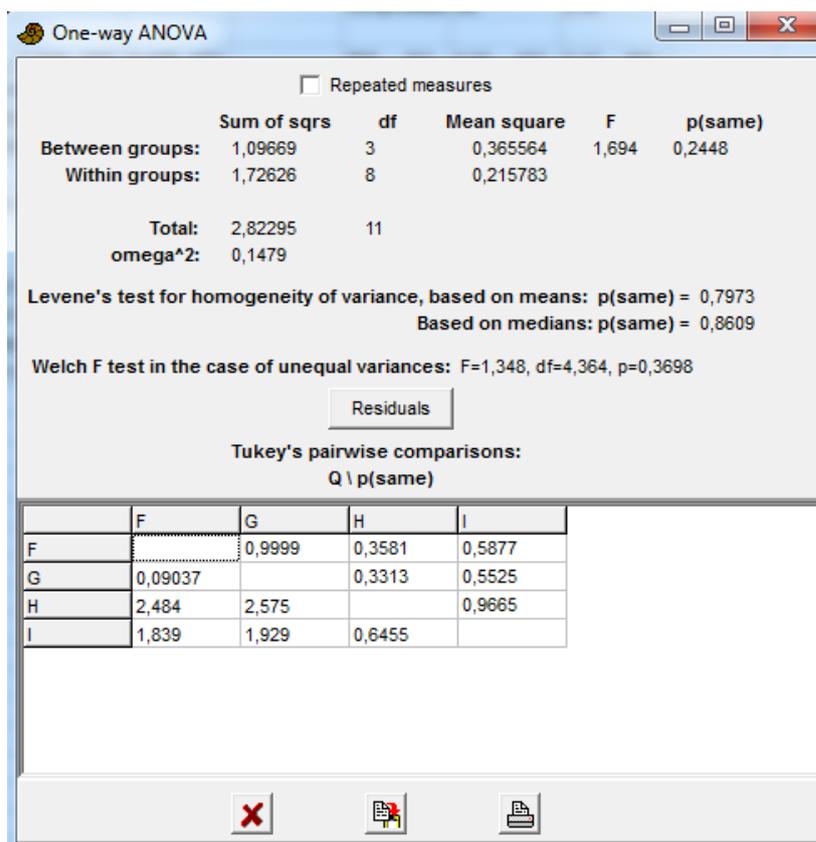


Figura 45: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tração por compressão diametral em pasta de cimento com NTCs dispersos por 1 hora e 30 minutos em meio não aquoso de isopropanol

A.4. Análise estatística dos resultados de compressão e tração das argamassas com NTCs dispersos nas partículas de areia em meio não aquoso de isopropanol

Na Tabela 50 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de compressão das argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #100 em solução de isopropanol. A Figura 46 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 50: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #100 em solução de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	263,33	5	52,67	1,05	0,43	3,11	NS
Dentro dos grupos	601,68	12	50,14				
Total	865,00	17					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

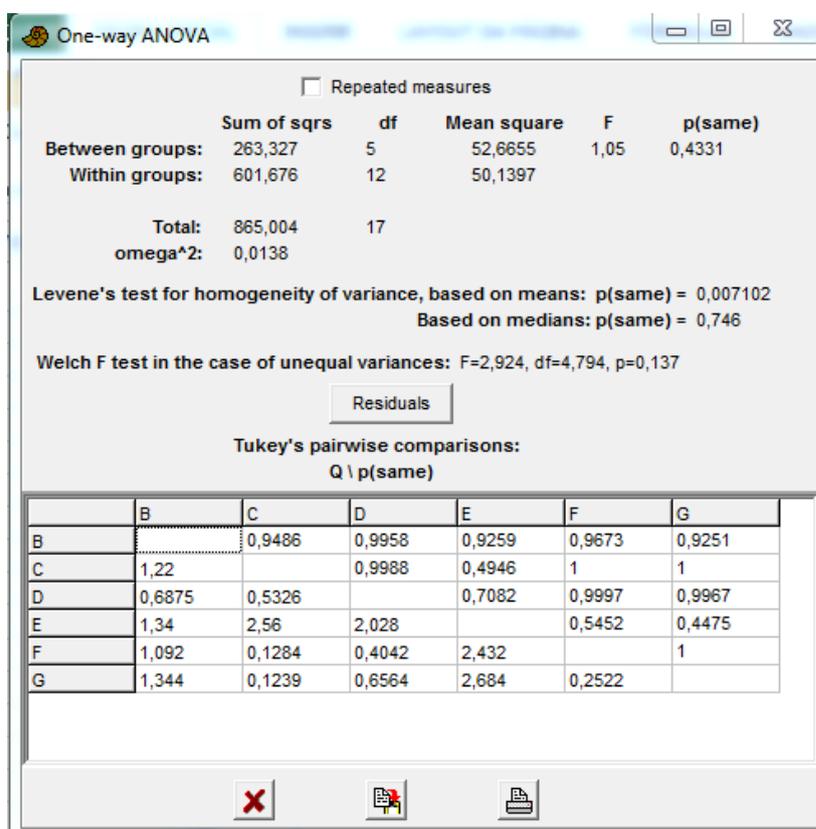


Figura 46: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #100 em solução de isopropanol

Na Tabela 51 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de tração por compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #100 em solução de isopropanol. A Figura 47 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 51: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tração por compressão diametral em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #100 em solução de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	1,08	5	0,22	2,90	0,06	3,11	NS
Dentro dos grupos	0,89	12	0,07				
Total	1,97	17					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

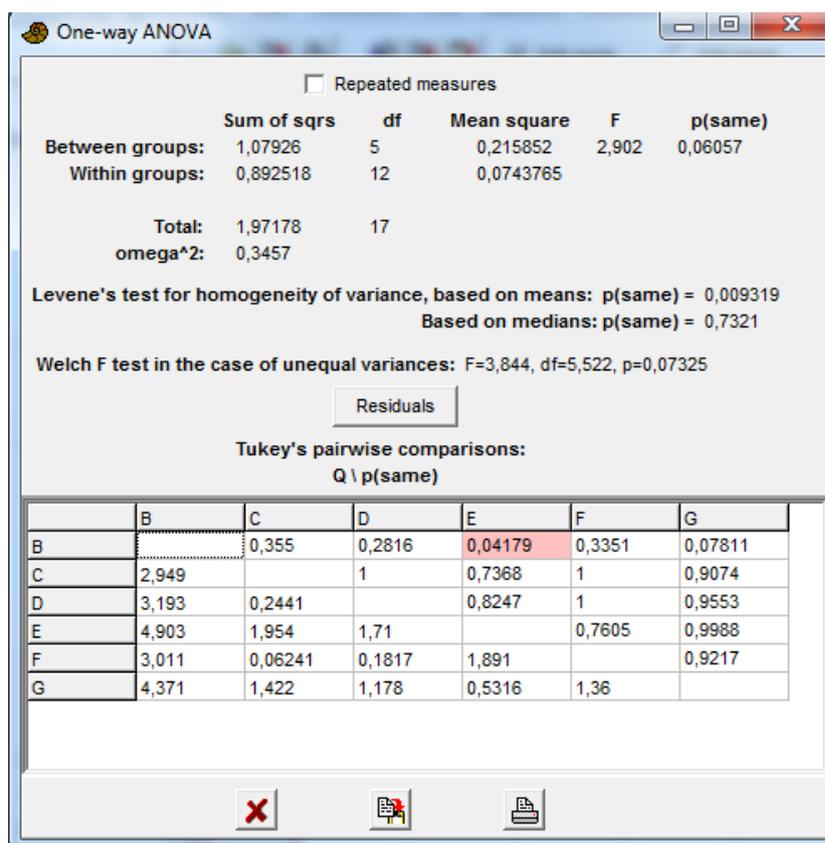


Figura 47: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tração por compressão diametral em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #100 em solução de isopropanol

Na Tabela 52 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para os resultados de compressão das argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #50 em solução de isopropanol. A Figura 48 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 52: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #50 em solução de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	530,56	5	106,11	8,66	0,001	3,11	S
Dentro dos grupos	147,00	12	12,25				
Total	677,56	17					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

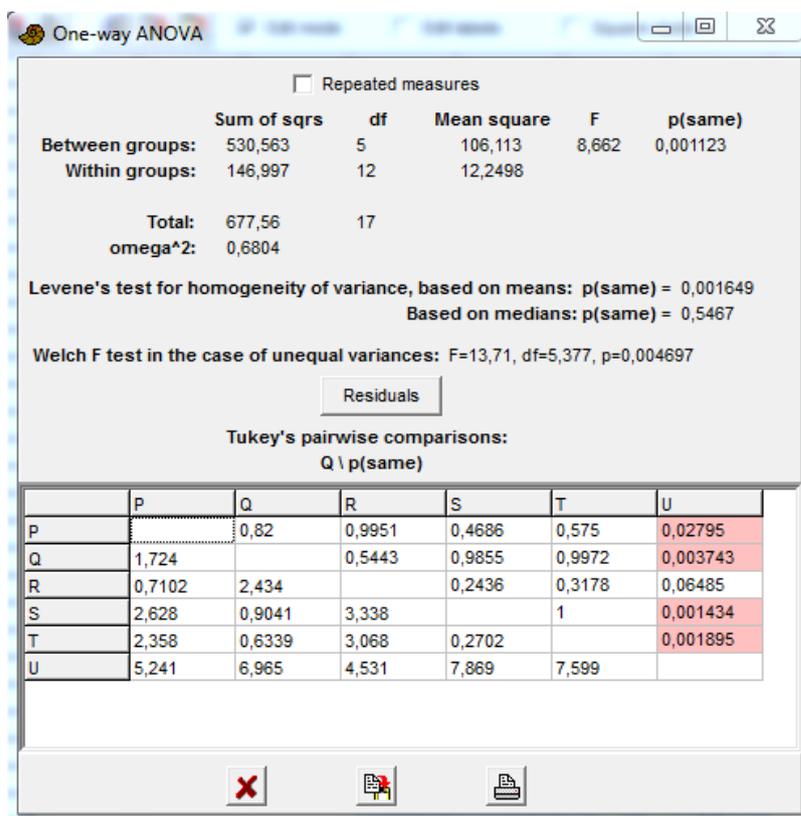


Figura 48: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #50 em solução de isopropanol

Na Tabela 53 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para os resultados de tração por compressão diametral das argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #50 em solução de isopropanol. A Figura 49

apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 53: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tração por compressão diametral em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #50 em solução de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	0,82	5	0,16	3,00	0,06	3,11	NS
Dentro dos grupos	0,66	12	0,05				
Total	1,48	17					

SQ: soma quadrática; gl: grau de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

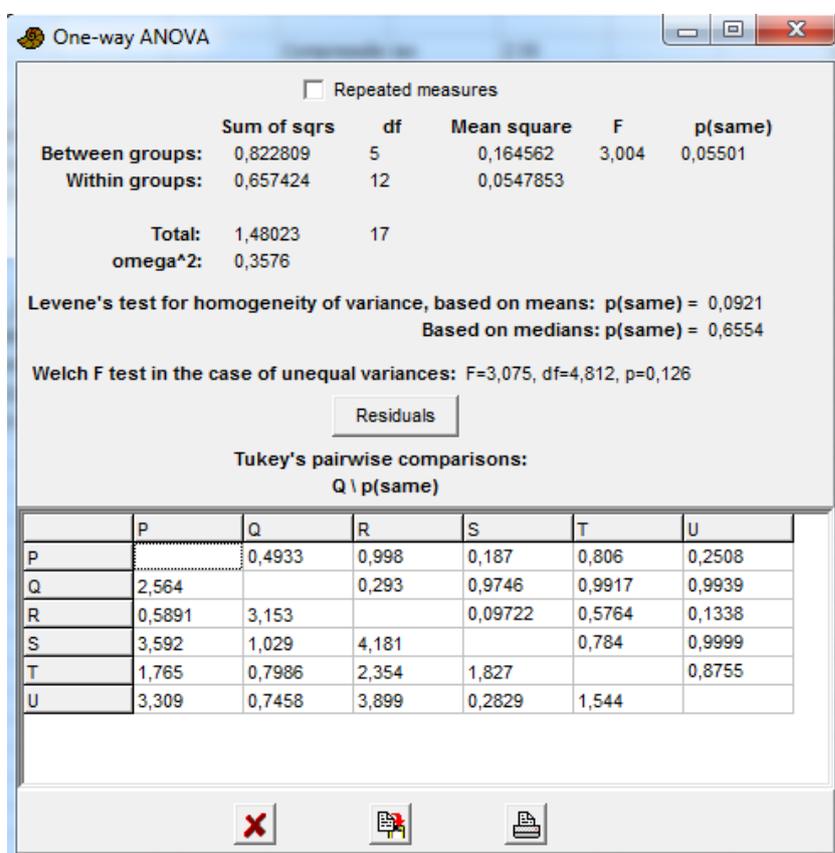


Figura 49: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tração por compressão diametral em argamassas com NTCs dispersos em partículas de areia #50 em solução de isopropanol

A.5. Análise estatística dos resultados de flexão das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Na Tabela 54 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de flexão das pastas de cimento com NTCs em solução de isopropanol. A Figura 50 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 54: Análise estatística de variância ANOVA para resultados flexão em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	0,42	2	0,21	2,07	0,21	5,14	NS
Dentro dos grupos	0,61	6	0,10				
Total	1,03	8					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

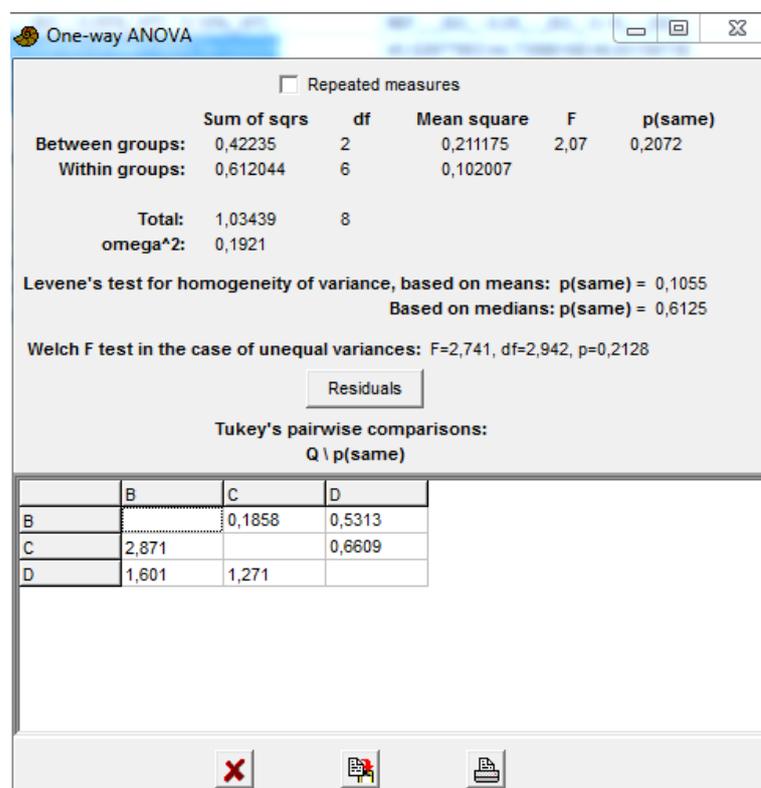


Figura 50: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados flexão em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Na Tabela 55 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para as para os resultados de compressão com os fragmentos do ensaio de flexão

realizado nas pastas de cimento com NTCs em solução de isopropanol. A Figura 51 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 55: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de compressão com fragmentos dos corpos de prova do ensaio de flexão em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	411,22	2	205,61	17,04	0,0009	4,26	NS
Dentro dos grupos	108,57	9	12,06				
Total	519,79	11					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

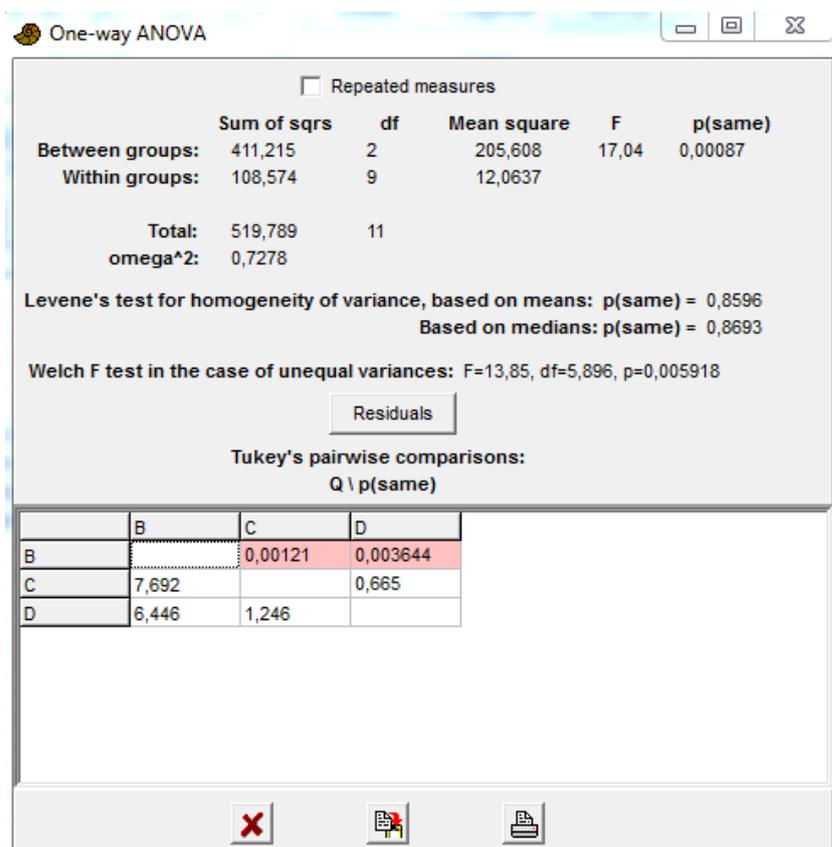


Figura 51: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de compressão com fragmentos dos corpos de prova do ensaio de flexão em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Na Tabela 56 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para os resultados de energia de fratura realizado nas pastas de cimento com

NTCs em solução de isopropanol. A Figura 52 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 56: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de energia de fratura em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	120,09	2	60,04	3,53	0,10	5,14	NS
Dentro dos grupos	102,07	6	17,01				
Total	222,16	8					

SQ: soma quadrática; gl: grau de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

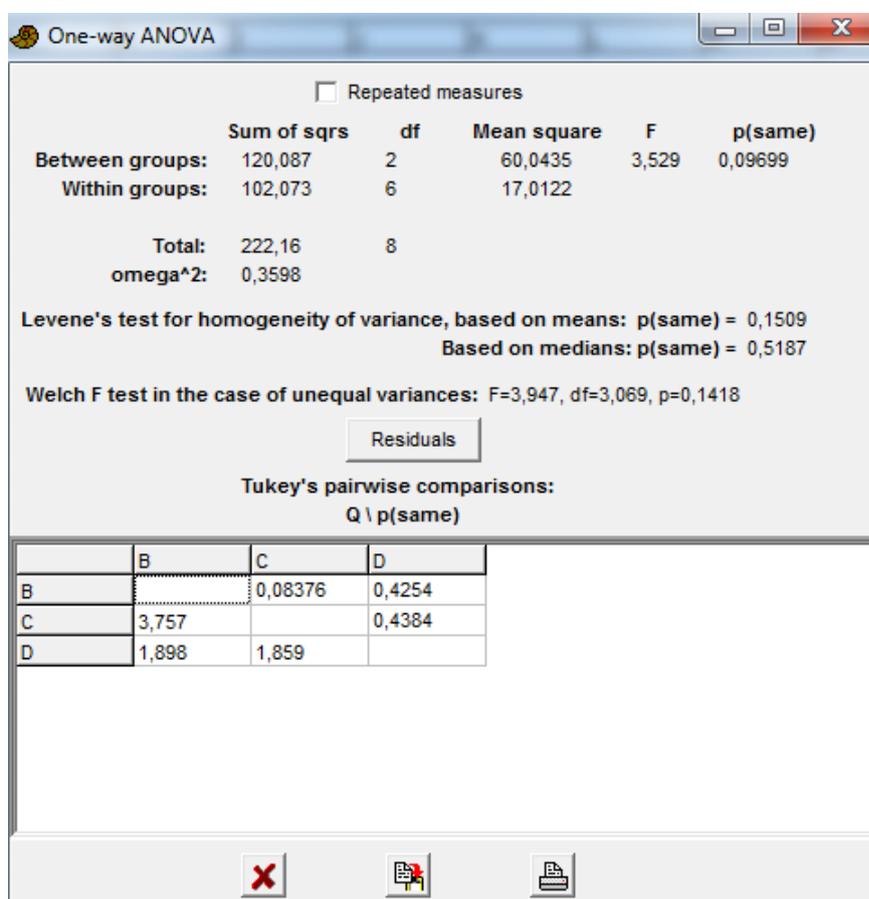


Figura 52: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de energia de fratura em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Na Tabela 57 está indicado a análise estatística de variância ANOVA para os resultados de tenacidade a fratura realizado nas pastas de cimento com NTCs em solução de isopropanol. A Figura 53 apresenta a figura gerada pelo programa Past com a comparação Tukey realizada entre as amostras.

Tabela 57: Análise estatística de variância ANOVA para resultados de tenacidade a fratura em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico	Significância
Entre grupos	0,0044	2	0,0022	4,57	0,06	5,14	NS
Dentro dos grupos	0,0029	6	0,0005				
Total	0,0073	8					

SQ: soma quadrática; gl: graus de liberdade (n-1); MQ: média quadrática; F: valor calculado de F; p: nível de significância; S: valor significativo; NS: valor não significativo; Se $p < 5\%$ = efeito significativo

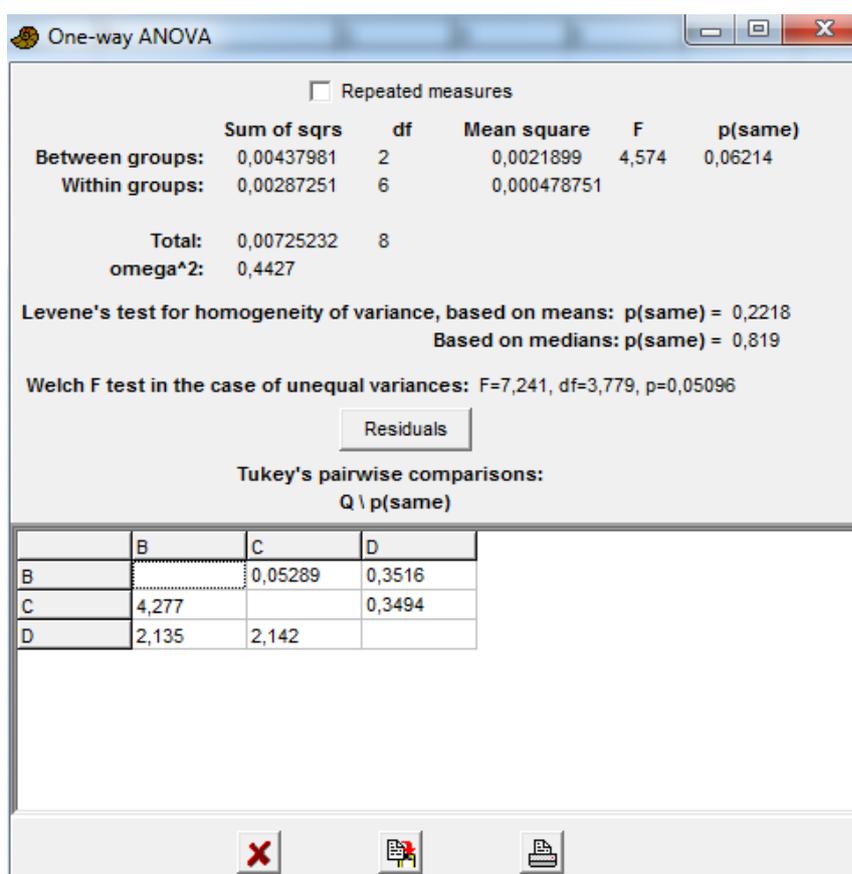


Figura 53: Análise estatística de variância ANOVA e Tukey para resultados de tenacidade a fratura em pasta de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio não aquoso de isopropanol