

Vanessa Vilela Rocha

**INFLUÊNCIA DE NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EM
SUSPENSÃO NÃO AQUOSA DE ISOPROPANOL NO PROCESSO DE
HIDRATAÇÃO E NA MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO**

Tese de Doutorado

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Péter Ludvig

Belo Horizonte

Novembro de 2022

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da Instituição, da autora e dos orientadores.

Vanessa Vilela Rocha

Possui formação Técnica em Edificações, graduação em Engenharia de Produção Civil e mestrado em Engenharia Civil pelo Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), além de Licenciatura em Matemática pelo Claretiano. Doutoranda em Engenharia Civil no CEFET-MG, possui experiência na área de Engenharia Civil, com ênfase nas áreas de projetos industriais de siderurgia e mineração, implantação de projetos de ferrovias e docência em disciplinas de Estruturas para cursos de Engenharia

R672i Rocha, Vanessa Vilela
Influência de nanotubos de carbono dispersos em suspensão não aquosa de Isopropanol no processo de hidratação e na microestrutura de pastas de cimento / Vanessa Vilela Rocha. – 2022.
182 f. : il., gráfs, tabs., fotos.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Civil.
Orientador: Péter Ludvig.
Bibliografia: f. 148-161.
Tese (doutorado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Civil.

1. Nanotubos – Teses. 2. Carbono – Teses. 3. Cimento – Teses.
4. Álcool isopropílico – Teses. 5. Microestrutura – Teses. I. Ludvig, Péter.
II. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.
Departamento de Engenharia Civil. III. Título.

CDD 691.9

Vanessa Vilela Rocha

**INFLUÊNCIA DE NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EM
SUSPENSÃO NÃO AQUOSA DE ISOPROPANOL NO PROCESSO DE
HIDRATAÇÃO E NA MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO**

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

Prof. Péter Ludvig, D.Sc.

Orientador

Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Philippe Jean Paul Gleize, PhD

Universidade Federal de Santa Catarina

Manuel Houmard, PhD

Universidade Federal de Minas Gerais

Flávia Spitale Jacques Poggiali, PhD

Departamento de Engenharia Civil, CEFET-MG

Belo Horizonte, 04 de Novembro de 2022

*“Aqueles que passam por nós,
não vão sós, não nos deixam sós.
Deixam um pouco de si,
levam um pouco de nós.”*

Antoine de Saint-Exupéry em O Pequeno Príncipe

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, por ter me dado forças durante toda minha caminhada e a todos aqueles que, direta e/ou indiretamente, contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, minha irmã e meu marido, agradeço por existirem e por toda a compreensão, carinho e incentivo. Nada disto seria possível sem a presença e apoio de vocês. A alegria de minhas conquistas só é possível por ser compartilhada com vocês!

A meu orientador Péter, muito obrigada por toda a paciência, por acreditar nesse nosso trabalho e por não me deixar desistir! Sou grata por todos os ensinamentos e por estar sempre presente e à disposição quando eu precisava.

Ao CEFET-MG, pela bolsa de pesquisa no primeiro ano desse trabalho, e principalmente por toda a minha formação acadêmica e profissional de qualidade.

À toda equipe do PPGEC e EPC do CEFET-MG, por me permitir o uso dos laboratórios, orientar e auxiliar em todas as tarefas necessárias, principalmente ao Ivan e Davidson.

À equipe do CEFET-MG, principalmente ao grupo de nanotecnologia por me ajudarem em todos os momentos em que mais precisei, seja para auxiliar na execução dos ensaios, para compartilhar conhecimentos, ou mesmo para oferecer um ombro amigo.

À toda equipe do CTNano, em especial ao Tarcízo e ao Vinícius pelo apoio na condução dos ensaios.

À toda equipe do Departamento de Metalurgia do CEFET-MG, em especial a Elaine Carballo pelo enorme apoio e carinho na condução dos ensaios.

À Blossom Consult por ceder o laboratório para a realização dos ensaios de reologia.

Aos participantes das bancas da qualificação e de defesa da minha tese pelos ensinamentos e pelas considerações pontuadas para melhoria do trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

A construção civil é um dos setores mais poluente e geradores de resíduos, e visando minimizar os impactos gerados, a obtenção de uma matriz de cimento mais resistente e de maior durabilidade é apontada como oportunidade de pesquisa. Pesquisadores apontam o uso de nanotubos de carbono (NTCs) como reforço da matriz cimentícia, pois há indícios de que esse nanomaterial atua como nucleador dos produtos de hidratação e controladores de propagação de micro e nanofissuras contribuindo para ganhos de resistência mecânica. O presente trabalho busca dados científicos que justifiquem os efeitos dos NTCs dispersos nas partículas de cimento anidro em suspensão não aquosa, principalmente de isopropanol. Dessa forma, pastas de cimento com teores de 0,05% e 0,10% de NTCs são avaliadas quanto as propriedades no estado fresco, propriedades mecânicas e comportamento microestrutural. Por meio dos resultados, nota-se que a dispersão dos NTCs em suspensão não aquosa de acetona, etanol e isopropanol parecem eficazes na dispersão do nanomaterial, promovendo aumento de resistência à tração e compressão. Avaliando de maneira mais profunda a influência dos NTCs dispersos em suspensão não aquosa de isopropanol nas propriedades micro e nanoestruturais, foi registrado interferência nas propriedades da pasta de cimento no estado fresco. Foi registrado ligeiro aumento no limite de escoamento e na viscosidade plástica, pequeno aumento do pico de temperatura no calor de hidratação, impacto na trabalhabilidade das pastas de cimento, se fazendo necessário aumento na demanda de água para adquirir uma mesma consistência, além da leve retardação no processo de hidratação aumentando o tempo de pega. Quanto ao comportamento mecânico, é registrado redução de poros considerados prejudiciais à resistência mecânica (macroporos), aumento na energia de fratura e aumento da probabilidade de formação de C-S-H e maior densidade desse produto de hidratação. Dessa forma, a metodologia estudada reforça os indícios de que a presença de NTCs dispersos em suspensão não aquosa de isopropanol interfere na microestrutura da pasta de cimento atuando tanto na nucleação dos produtos de hidratação, quanto como controladores de propagação de fissura.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono; Cimento; Isopropanol; Microestrutura.

ABSTRACT

Civil construction is one of the most polluting and waste generators. In order to minimize the impacts is crucial to increase the resistance and durability of cement composites. Researchers suggest the use of carbon nanotubes (CNTs) as reinforcement of the cementitious matrix. Those nanomaterials act as a nucleator of the hydration products and controllers of the propagation of micro and nanocracks, increase the strength. Thus, cement pastes with addition of 0.05% and 0.10% of CNTs (by weight of cement) are evaluated according of their properties in the fresh, mechanical and microstructural properties. Through the results, it is noted that the dispersion of CNTs in non-aqueous suspension of acetone, ethanol and isopropanol seems to be effective in the dispersion of this nanomaterial, promoting an increase in tensile and compressive strength. Further evaluating the influence of CNTs dispersed in non-aqueous isopropanol suspension on the micro and nanostructural properties, record an interference cement paste fresh properties, suggesting a slight increase in the yield and in the plastic viscosity, a small increase in the temperature peak in the heat of hydration and impact on the workability of cement pastes, making it necessary to increase the demand for water to acquire the same consistency. In addition, it is recording the slight delay in the hydration process, increasing the setting time. Regarding the mechanical behavior, there are a reduction of pores considered harmful to mechanical strength (macropores), an increase in fracture energy and an increase in the probability of C-S-H formation and higher density of this hydration product. Thus, the methodology studied reinforces the evidence that the presence of CNTs dispersed in non-aqueous isopropanol suspension affects the microstructure of the cement paste, acting both in the nucleation of hydration products and as crack propagation controllers.

Keywords: Carbon Nanotubes; Cement; Isopropanol; Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1: Ligações de água entre as lamelas C-S-H. Fonte: RAMACHANDRAN e FELDMAN (1996) - Adaptado.	24
Figura 1. 2: Água associados a estrutura de C-S-H. Fonte: MEHTA e MONTEIRO (1994).	25
Figura 1. 3: Curva típica de indentação para cada uma das fases presentes na pasta de cimento (Fonte: YING et al., 2011 – Adaptado).....	47
Figura 1. 4: Análise de probabilidade de ocorrência por meio da curva da distribuição normal (Fonte: YING et al., 2011 – Adaptado)	47
Figura 1. 6: Curvas padrão de indentação consideradas (a) aceitáveis e (b) inaceitáveis (Fonte: KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH, 2009 – Adaptado) ...	50
Figura 1. 7: Módulo de Elasticidade e Dureza das fases do cimento hidratado (Fonte: KONSTANTOPOULOS, KOUMOULOS e CHARITIDIS, 2020).....	52
Figura 1. 8: NTC atuando como controladores de propagação da fissura (Fonte: MAKAR, MARGESON e LUH, 2005 - Adaptado).....	54
Figura 2. 1: Imagens de MEV e MET do NTCs adotado no presente trabalho (Fonte: CTNano).....	71
Figura 2. 2: Diâmetro e análises TG do NTCs adotado no presente trabalho (Fonte: CTNano).....	71
Figura 2. 3: Fluxograma do processo de dispersão dos NTCs na partícula de cimento anidro em suspensão não aquosa	73
Figura 2. 4: Imagem da realização do ensaio de Resistividade elétrico-volumétrica	77
Figura 2. 5: Aparato utilizado para o ensaio de tração diametral	78
Figura 2. 6: Resultado do Ensaio de Resistividade elétrico-volumétrica média	80
Figura 2. 7: Resultado do ensaio de tração por compressão diametral	83
Figura 2. 8: Resultado do ensaio de compressão axial.....	84
Figura 3. 1: Corpo de prova de tração direta.....	89
Figura 3. 2: A configuração do teste de flexão de três pontos: (a) sistema de aplicação de carga; (b) detalhe do extensômetro (clip gage) colocado no entalhe das amostras prismáticas para testes de flexão de três pontos.....	90

Figura 3. 3: Montagem do ensaio de tração direta: (a) Esboço mostrando a montagem e preparação dos corpos de prova; (b) Amostras devidamente posicionadas no equipamento antes do teste	92
Figura 3. 4: Resultado do ensaio de Flexão em Três Pontos.....	94
Figura 3. 5: Resultado do ensaio de Tração Direta	97
Figura 4. 1: Análise de calorimetria semi-adiabática em garrafa de Langavant	105
Figura 4. 2: Amostras de fragmentos de pasta de cimento embutidos em resina acrílica polimetilmetacrilato (PMMA)	110
Figura 4. 3: (a) Equipamento ultramicrodurômetro DUH-21S Dynamic Ultra Micro Hardness Tester; (b) amostra posicionada no ultramicrodurômetro.....	111
Figura 4. 4: Sistema de digitalização de imagem obtido pela objetiva do ultramicrodurômetro com ampliação de 400x e áreas distintas identificadas na imagem	112
Figura 4. 5: Imagens em um microscópio óptico, com ampliações de 50 μ m para avaliação da superfície das pastas das pastas (a) REF, (b) ISO-0,05 e (c) ISO-0,10	113
Figura 4. 6: (a) Equipamento Nanoindentador MFP-3D-SA ASYLUM RESEARCH; (b) amostra posicionada no Nanoindentador	115
Figura 4. 7: Resultados do ensaio de calorimetria representando o processo de hidratação nas primeiras 24 h	117
Figura 4. 8: Resultados do ensaio de reologia – curva ascendente e curva descendente.....	119
Figura 4. 9: Resultados do ensaio de reologia – curva descendente com análise linear (modelo de Bingham)	120
Figura 4. 10: Resultados do ensaio de reologia – curva descendente com análise polinomial (modelo de Bingham modificado).....	121
Figura 4. 11: Isotermas	125
Figura 4. 12: Volume acumulado de poros pelo método DFT	126
Figura 4. 13: Volume acumulado de poros pelo método BJH	126
Figura 4. 14: Distribuição incremental de poros por intrusão de mercúrio	129
Figura 4. 15: Difração de raio X das pastas de cimento.....	130
Figura 4. 16: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier das pastas de cimento	131

Figura 4. 17: Análise de termogravimetria das pastas de cimento	133
Figura 4. 18: Comportamento das pastas de cimento durante o ensaio de ultramicrodureza.....	136
Figura 4. 19: Comportamento das pastas de cimento durante o ensaio de nanoindentação.....	138
Figura 4. 20: Gráfico de frequência de C-S-H no ensaio de nanoindentação	141
Figura 4. 21: Gráfico de dureza de C-S-H no ensaio de nanoindentação	142
Figura 4. 22: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de cimento anidro após o processo de dispersão com (a) 0,05% de NTCs e (b) com 0,10% de NTCs	143
Figura 4. 23: Microscopia eletrônica de varredura das pastas de cimento ISO-0,05 e ISO-0,10.....	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. 1: Referências literárias de dureza e módulo de elasticidade adotadas para a identificação dessa fase do cimento hidratado (Fonte: SILVA, 2019)	48
Tabela 1. 2: Resumo dos principais trabalhos que abordam a análise da microestrutura de compósitos de cimento em presença de NTCs.	58
Tabela 2. 1: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento com NTCs.....	73
Tabela 2. 2: Formulações das pastas de cimento preparadas	74
Tabela 2. 3: Resultado do Ensaio de Resistividade elétrica-volumétrica média	79
Tabela 2. 4: Resultado do ensaio de tração por compressão diametral.....	82
Tabela 2. 5: Resultado do ensaio de compressão axial	83
Tabela 3. 1: Resultado do ensaio de Flexão em Três Pontos – Tração na Flexão ...	93
Tabela 3. 2: Resultado do ensaio de Flexão em Três Pontos – Energia de Fratura .	93
Tabela 3. 3: Resultado do ensaio de Tração Direta – Resistência a Tração.....	97
Tabela 3. 4: Resultado do ensaio de Tração Direta – Módulo de Elasticidade´	97
Tabela 4. 1: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento a serem utilizadas no ensaio de reologia (fator água/cimento 0,40).....	102
Tabela 4. 2: Características do reômetro CC39/Q1, da Anton Paar.....	107
Tabela 4. 3: Resultados de consistência e tempo de pega	116
Tabela 4. 4: Resultados da temperatura máxima registrada para cada uma das amostras no ensaio de calorimetria.....	117
Tabela 4. 5: Resultados do ensaio de reologia	121
Tabela 4. 6: Resultados do ensaio da área superficial e da largura e volume dos poros das pastas de cimento por adsorção de nitrogênio	124
Tabela 4. 7: Resultados de dureza por meio da ultramicrodureza	136
Tabela 4. 8: Resultados de Módulo de elasticidade por meio da ultramicrodureza.	136
Tabela 4. 9: Pontos analisados do ensaio de nanoindentação	138
Tabela 4. 10: Avaliação do módulo de elasticidade do C-S-H por meio do ensaio de nanoindentação.....	139

Tabela 4. 11: Avaliação da dureza do C-S-H por meio do ensaio de nanoindentação	
.....	141

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

-COOH	Carboxila
a/c	Fator água/cimento
Al ₂ SiO ₅	Aluminossilicato
AD	Alta densidade
BD	Baixa Densidade
BSE	Elétrons retroespalhados
C-OH	Ligação carbono-hidroxila
C ₂ S	Silicato dicálcico (belita)
C ₃ A	Aluminato tricálcico (aluminato)
C ₃ S	Silicato tricálcico (alita)
C ₄ AF	Ferroaluminato de cálcio
Ca(OH) ₂ / CH	Hidróxido de cálcio ou portlandita
Ca ⁺	Íons de cálcio
Ca/Si	Cálcio/Silicato
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Silicato de alumínio e cálcio hidratado
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CO ₂	Dióxido de carbono - gás carbônico
COOH	Ácido carboxílico
CP	Corpos de prova
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva

FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
HD C-S-H	C-S-H de alta densidade (do inglês <i>High Density</i>)
HNO ₃	Ácido nítrico
Hz	Hertz - Unidade de medida de frequência derivada do Sistema Internacional (SI), a qual expressa, em termos de ciclos por segundo
IP C-S-H	Produtos interno do C-S-H (do inglês <i>Inner product</i>)
ITZ	Zona de transição interfacial
LD C-S-H	C-S-H de baixa densidade (do inglês <i>Low Density</i>)
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
MIP	Porosimetria por intrusão de mercúrio (do inglês <i>Mercury Intrusion Porosimetry</i>)
MP	Matriz Porosa
NI/MEV	Nanoindentação acoplada com MEV
NTCs	Nanotubos de carbono
OG	Óxido de grafeno
OP C-S-H	Produtos externos do C-S-H (do inglês <i>outer product</i>)
PI	Produto Interno
PSI	Libra-força por polegada quadrada (do inglês <i>pound force per square inch</i>)
SDBS	Aditivo aniônico
TG / TGA	Análise termogravimétrica
TNE	Técnica de Nanoindentação Estatística
V300	Aditivo a base de policarboxilato

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
JUSTIFICATIVA	18
OBJETIVO.....	19
ESCOPO DO TRABALHO	19
1. CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
1.1. INTRODUÇÃO	21
1.2. METODOLOGIA DE COLETA DE BASE DE DADOS	22
1.3. SÍNTESE DA LITERATURA	23
1.3.1. Processo de hidratação do cimento Portland e o silicato de cálcio hidratado 23	
1.3.2. Influência dos NTCs nas propriedades da pasta de cimento no estado fresco 25	
1.3.2.1. <i>Consistência e Tempo de Pega</i>	25
1.3.2.2. <i>Calorimetria</i>	26
1.3.2.3. <i>Reologia</i>	27
1.3.3. Avaliação de dispersão de NTCs por meio da avaliação da condutividade elétrica	29
1.3.4. Análise da distribuição de poros de compósitos de cimento	30
1.3.4.1. <i>Adsorção de nitrogênio</i>	31
1.3.4.2. <i>Porosimetria por intrusão de mercúrio</i>	32
1.3.5. Análise de composição das pastas de cimento.....	36
1.3.5.1. <i>Difração de raios X (DRX)</i>	36
1.3.5.2. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	40
1.3.5.3. <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	42
1.3.6. Análise de dureza e módulo de elasticidade de compósitos de cimento por meio de ensaio de indentação.....	45
1.3.7. Análise de microscopia eletrônica de varredura de compósitos de cimento	52
1.4. CONSIDERAÇÕES BIBLIOGRÁFICAS	54

2. CAPÍTULO 2: DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM PARTÍCULAS DE CIMENTO ANIDRO EM DIFERENTES SOLUÇÕES NÃO AQUOSAS.....	64
2.1. INTRODUÇÃO	64
2.2. MATERIAIS E MÉTODOS	68
2.2.1. Materiais.....	68
2.2.2. Processo de dispersão dos Nanotubos de Carbono sobre as partículas de cimento anidro em suspensão não aquosa	71
2.2.3. Processo de preparação da pasta de cimento	73
2.2.4. Avaliação da condutividade elétrica-volumétrica.....	75
2.2.5. Análise de compressão axial e de tração por compressão diametral das pastas de cimento	78
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
2.3.1. Avaliação da condutividade elétrico-volumétrica.....	79
2.3.2. Análise de compressão e de tração por compressão diametral das pastas de cimento	82
2.4. CONCLUSÃO	85
3. CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DE TRAÇÃO E ENERGIA DE FRATURA DE PASTA DE CIMENTO PREPARADAS COM ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EM PARTÍCULAS DE CIMENTO ANIDRO EM MEIO A ISOPROPANOL	87
3.1. INTRODUÇÃO	87
3.2. MATERIAIS E MÉTODOS	88
3.2.1. Materiais.....	88
3.2.2. Processo de dispersão dos Nanotubos de Carbono nas partículas de cimento anidro em suspensão de isopropanol	88
3.2.3. Processo de preparação de pasta de cimento	88
3.2.4. Preparação dos corpos de prova	88

3.2.5. Testes de flexão de três pontos	89
3.2.6. Testes de tração direta.....	91
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	93
3.3.1. Testes de flexão em três pontos	93
3.3.2. Testes de tração direta.....	95
3.4. CONCLUSÃO	99
4. CAPÍTULO 4: ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PASTAS DE CIMENTO COM NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EM SUSPENSÃO DE CIMENTO ANIDRO EM SUSPENSÃO NÃO AQUOSA DE ISOPROPANOL	101
4.1. INTRODUÇÃO	101
4.2. MATERIAIS E MÉTODOS	102
4.2.1. Materiais.....	102
4.2.2. Processo de dispersão dos Nanotubos de Carbono e preparo das pastas de cimento hidratada	102
4.2.3. Propriedades da pasta de cimento no estado fresco	103
4.2.3.1. <i>Ensaio de Consistência</i>	103
4.2.3.2. <i>Tempo de Pega</i>	103
4.2.3.3. <i>Calorimetria</i>	104
4.2.3.4. <i>Reologia</i>	105
4.2.4. Determinação de massa específica por picnometria a hélio	107
4.2.5. Análise da distribuição de poros	107
4.2.5.1. <i>Análise da distribuição de poros por intrusão de mercúrio</i>	108
4.2.5.2. <i>Análise da distribuição de poros por adsorção de nitrogênio</i>	108
4.2.6. Análise de composição das pastas de cimento.....	108
4.2.6.1. <i>Difração de raios X (DRX)</i>	108
4.2.6.2. <i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	109
4.2.6.3. <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	109
4.2.7. Análise de ultramicrodureza	110
4.2.8. Análise de nanoindentação	112
4.2.9. Análise de microscopia	115

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	115
4.3.1. Propriedades da pasta de cimento no estado fresco	115
4.3.1.1. <i>Ensaio de Consistência e Tempo de Pega</i>	115
4.3.1.2. <i>Calorimetria</i>	116
4.3.1.3. <i>Reologia</i>	118
4.3.2. Determinação de massa específica por picnometria a hélio	123
4.3.3. Análise da distribuição de poros	124
4.3.3.1. <i>Análise da distribuição de poros por adsorção de nitrogênio</i>	124
4.3.3.2. <i>Análise da distribuição de poros por intrusão de mercúrio</i>	127
4.3.4. Análise de composição das pastas de cimento.....	129
4.3.4.1. <i>Difração de raios X (DRX)</i>	129
4.3.4.2. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	131
4.3.4.3. <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	132
4.3.5. Análise de ultramicrodureza	135
4.3.6. Análise de nanoindentação	137
4.3.7. Análise de microscopia	142
4.4. CONCLUSÃO	144
CONSIDERAÇÕES FINAIS	146
REFERÊNCIAS.....	148
CAPÍTULO 2: AVALIAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS	
EXPERIMENTAIS	162
CAPÍTULO 3: AVALIAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS	
EXPERIMENTAIS	171
CAPÍTULO 4: AVALIAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS	
EXPERIMENTAIS	175
PRODUÇÕES ACADÊMICAS DE PRINCIPAL AUTORIA DESENVOLVIDAS E	
PUBLICADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DO PRESENTE TRABALHO	
DOUTORADO:	179

INTRODUÇÃO

O cimento é apontado como um dos materiais mais consumidos no mundo e é responsável por uma grande parcela de emissão de dióxido de carbono (CO₂) (SOUZA, 2015). Técnicas sustentáveis, no entanto, podem ser adotadas com a finalidade de criar um conceito mais ecológico na indústria cimentícia, e uma dessas técnicas envolve medidas que visam melhorar o desempenho mecânico e de durabilidade dos compósitos de cimento (MEHTA, 2009; SCRIVENER, JOHN e GARTNER, 2016).

De acordo com Mexasa *et al.* (2011), a matriz de cimento geralmente exibe falhas na escala nanométrica devido ao fato de não haver reforços eficazes nessa região. Dessa forma, os autores ressaltam que o reforço dos materiais à base de cimento deve ser fornecido por meio de alterações em escala macro, micro e nano. Os nanomateriais de carbono, portanto, podem ser apontados como fortes candidatos para o aprimoramento das propriedades dos materiais à base de cimento.

Alguns autores defendem que a presença dos nanotubos de carbono (NTCs) é apontada como nucleador dos produtos de hidratação das pastas de cimento (MAKAR MARGESON e LUH, 2005; AHMED *et al.*, 2018; CARRIÇO *et al.*, 2018; BALASUBRAMANIAM *et al.*, 2017; PARVEEN *et al.*, 2015). A presença dos NTCs ainda contribui para melhores propriedades mecânicas e de durabilidade e são eficazes no refinamento dos mesoporos e na retenção de propagação das microfissuras (CARRIÇO *et al.*, 2018). Esse comportamento pode ser atribuído ao efeito fíler (LI, WANG e ZHAO, 2004; CHAIPANICH *et al.*, 2009, NOCHAIYA e CHAIPANICH, 2010; CARRIÇO *et al.*, 2018; TAFESSE e KIM, 2019). Ainda que o efeito fíler seja apontado como uma das justificativas para a densificação da matriz de cimento, as baixas porcentagens utilizadas, de modo geral inferiores a 1% (RASHAD, 2017), sugerem que o efeito dos NTCs na hidratação e na microestrutura dos compósitos de cimento seja mais relevante na melhoria das propriedades mecânicas dos compósitos de cimento que o efeito fíler apontado.

Outros autores apresentam evidências que compósitos de cimento preparados com NTCs apresentam o efeito fibroso em escala nanométrica (MAKAR,

MARGESON e LUH, 2005; HU *et al.*, 2014). Os nanotubos de carbono, se bem aderidos aos produtos de hidratação, podem atuar como pontes nas capilaridades dos poros (ZOU *et al.*, 2015) e como controladores de propagação de fissura (MAKAR, MARGESON e LUH, 2005), fatores que são apontados como justificativa para a redução da porosidade e o aumento da capacidade de resistência mecânica registrada nos compósitos.

Para o alcance de melhorias nas propriedades mecânicas e durabilidade, no entanto, é crucial um método de dispersão eficaz (LAVALL *et al.*, 2010). Devido aos diferentes métodos de dispersão, há resultados discrepantes sobre qual metodologia e quais proporções adequadas de modo a maximizar os ganhos de resistência e durabilidade. Uma das principais razões para a variabilidade dos resultados envolvendo a incorporação de NTCs para preparação de compósitos de cimento é a baixa dispersão (COLLINS *et al.*, 2012). Os diferentes métodos utilizados para dispersar os NTCs, que são altamente hidrofóbicos, dentro da pasta de água e cimento obtêm diferentes graus de sucesso.

De acordo com Paula (2014), há três métodos de dispersão mais estudados: (i) por meio da dispersão prévia em surfactante com sonificação, permitindo uma reação covalente entre os materiais (XU, LIU e LI, 2014, SIQUEIRA e GLEIZE, 2020), (ii) formação e crescimento dos NTCs nas partículas de cimento ou algum outro grão pela síntese *in-situ* do nanomaterial (SOUZA, 2015; LUDVIG *et al.*, 2017), (iii) pela suspensão dos NTCs junto com as partículas de cimento ou algum outro grão em um meio não aquoso, para evitar a hidratação do cimento, também com auxílio de frequências ultrassônicas (MAKAR e CHAN, 2009). Rashad (2017) afirma que a maioria das pesquisas realizadas envolveram a dispersão dos NTCs não funcionalizados em surfactantes e sonificação ou apenas a sonificação. Em seguida, o autor destaca o uso de acetona ou etanol como meio de dispersão. Apesar dos indícios de dispersão efetiva em suspensão de isopropanol (MAKAR e CHAN, 2009), a revisão elaborada por Rashad (2017) não aponta essa metodologia como um dos métodos preferidos pelos autores para a dispersão, sugerindo que mais estudos envolvendo essa metodologia possam ser apontados como uma oportunidade de pesquisa. No entanto, por meio de uma busca criteriosa pelo estado da arte que compõe a revisão desse trabalho, muitos estudos apontam resultados promissores quanto ao ganho de resistência mecânica em dispersão a isopropanol.

Por meio da dispersão dos NTCs nas partículas de cimento anidro em meio não aquoso de isopropanol foi registrado um aumento de aproximadamente 50% na resistência à compressão e tração por compressão diametral em pastas de cimento (ROCHA e LUDVIG, 2018), evidências de densificação dos produtos de hidratação (MAKAR e CHAN, 2009), evidências de forte interação entre o NTC e a matriz de cimento e indícios de influência no controle da fissuração (MAKAR MARGESON e LUH, 2005). Dessa forma, o presente estudo visa estudar a influência dos NTCs na hidratação do cimento por meio da dispersão do nanomaterial junto as partículas de cimento anidro em suspensão não aquosa. É esperado, por meio dos resultados alcançados, compreender a influência dos NTCs em escala microestrutural, podendo atuar como nucleadores dos produtos de hidratação ou controladores da abertura da fissura de modo a justificar o aprimoramento no comportamento mecânico dos compósitos de cimento.

JUSTIFICATIVA

A construção civil é apontada por ser um dos segmentos que mais polui o meio ambiente, e por isso é imperativo buscar novas soluções sustentáveis capazes de minimizar os impactos ambientais gerados (MEHTA, 2009; SCRIVENER, JOHN e GARTNER, 2016). De acordo com MEHTA (2009), técnicas sustentáveis podem ser adotadas com a finalidade de criar um conceito mais ecológico na indústria cimentícia, e uma dessas técnicas envolve medidas que visam melhorar o desempenho mecânico e durabilidade dos compósitos de cimento. O mesmo autor aponta que 45% do consumo de concreto ocorre em função de novas construções e 40% em função de reparos e reformas, o que reforça a ideia de que o aumento da durabilidade dos compósitos de cimento implica diretamente na redução do consumo de cimento. Scrivener, John e Gartner (2016) estimam ainda que o aumento da eficiência de uso pode evitar 15% consumo de cimento, o que representa cerca de 530 Mt de emissões de CO₂ a cada ano.

Sendo os nanomateriais de carbono apontados como componentes capazes de reforçar a matriz de cimento de modo a promover maior resistência mecânica e durabilidade nos compósitos de cimento, o presente trabalho se justifica pela busca da compreensão da influência dos NTCs dispersos em partículas de cimento anidro no processo de hidratação do cimento e identificar como a presença desse

nanomaterial contribui para matrizes de cimento mais resistentes. Por meio dessa técnica de dispersão e das proporções de NTCs utilizados, já foram registrados ganhos de resistência mecânica (ROCHA e LUDVIG, 2018) e uma nucleação favorecida dos produtos de hidratação (MAKAR e CHAN, 2009).

O presente trabalho, portanto, é focado nas seguintes perguntas de pesquisa: como a presença de nanotubos de carbono dispersos na superfície de partículas de cimento anidro com a ajuda de isopropanol afeta a microestrutura das pastas de cimento? Qual a origem dos ganhos em resistência mecânica registrados? A nucleação dos produtos de hidratação apontada é responsável por maior produção e/ou rigidez do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), responsável pela resistência mecânica dos compósitos de cimento?

OBJETIVO

Como objetivo geral, esse trabalho visa avaliar o efeito da adição dos NTCs na microestrutura de pastas de cimento. O trabalho é desenvolvido focado em identificar a influência desse nanomaterial na hidratação do cimento.

Como objetivos específicos podem ser citados:

- (i) Avaliar a efetividade da dispersão dos NTCs em suspensões não aquosas de etanol, acetona e isopropanol.
- (ii) Verificar a influência dos NTCs na tração direta e energia de fratura dos compósitos de cimento.
- (iii) Avaliar a microestrutura da pasta de cimento, especialmente o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) formado nas pastas de cimento preparadas com e sem os NTCs dispersos em suspensão de isopropanol.

ESCOPO DO TRABALHO

Este trabalho foi elaborado para tese de doutorado e foi desenvolvido em 4 capítulos distintos, conforme indicado abaixo. Cada capítulo apresenta sua

estruturação própria, indicando uma introdução, desenvolvimento (materiais, metodologia, resultados e discussão) e conclusão.

- **Capítulo 1: Revisão Bibliográfica**

- uma revisão teórica apontando as pesquisas já realizadas mais relevantes ao tema abordado, considerando as palavras-chave definidas para o presente trabalho.

- **Capítulo 2: Avaliação da dispersão de nanotubos de carbono em diferentes meios não aquosos**

- avaliação da dispersão NTCs em soluções não aquosas de isopropanol, etanol e acetona, por meio da resistência mecânica (resistência à compressão e à tração por compressão axial) e da resistividade elétrica.

- **Capítulo 3: Análise mecânica de pastas de cimento com nanotubos de carbono dispersos em isopropanol**

- avaliação de resistência mecânica (tração direta, energia de fratura) de pastas de cimento preparadas com NTC dispersos em isopropanol.

- **Capítulo 4:**

- avaliação microestrutural de pastas de cimento no estado fresco e hidratadas preparadas com NTCs dispersos em isopropanol.

CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. INTRODUÇÃO

Muitos estudos realizados envolvendo a incorporação dos NTCs na matriz de cimento apontam que a presença desses nanomateriais permite melhorias nas propriedades mecânicas de materiais à base de cimento (MAKAR e BEAUDOIN, 2003; RASHAD, 2017; LU, BINMENG e LI, 2017). Dentre essas melhorias, podem ser destacados o aumento da resistência à compressão e tração (LI, WANG e ZHAO, 2004), o aumento na energia e tenacidade à fratura (HU *et al.*, 2014) e o aumento nos índices de dureza e de ductilidade (HUNASHYAL *et al.*, 2014). Sabe-se ainda que os ganhos de resistência mecânica registrados são dependentes da eficácia do método de dispersão utilizado (LAVALL *et al.*, 2010), e quando bem dispersos, os NTCs podem atuar como reforço fibroso na microestrutura dos compósitos de cimento (MAKAR MARGESON e LUH, 2005) e como nucleadores dos produtos de hidratação (MAKAR e CHAN, 2009).

Macleod *et al.* (2019) analisaram os efeitos das aglomerações de NTCs nas pastas de cimento, e como resultado afirmaram que a dispersão ineficaz contribuiu para uma hidratação não homogênea, e ressaltaram a importância de intensificar os estudos acerca da influência do NTC bem disperso na hidratação do cimento. Dessa forma, os indícios de dispersão eficaz dos NTCs em partículas de cimento anidro em suspensão não aquosa de isopropanol e o efeito de nucleação do C-S-H (MAKAR e CHAN, 2009) indicam que a investigação sobre os efeitos dos NTCs no processo de hidratação é uma oportunidade de pesquisa.

O C-S-H tem papel primordial no comportamento mecânico e na durabilidade dos compósitos de cimento, sendo, portanto, a densificação e maior formação desse produto essencial para o aprimoramento das propriedades mecânicas da pasta de cimento. No entanto, a capacidade de nucleação dos produtos de hidratação em presença dos NTCs pode afetar os demais produtos, como por exemplo o hidróxido de cálcio (CH), que também será avaliado ao longo das análises experimentais realizadas e analisadas nos capítulos a seguir.

Para compreender a influência dos NTCs na microestrutura das pastas de cimento é preciso, primeiramente, entender o processo de hidratação do cimento

Portland. Além de ser o maior responsável pela resistência mecânica, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é o principal produto de hidratação e o principal responsável pela ligação de todos os sistemas baseados em cimento Portland (RICHARDSON, 1999). Zhang e Scherer (2017) afirmam que há uma variedade de técnicas utilizadas para caracterizar a composição do C-S-H, e destacam difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), adsorção / desorção de nitrogênio, porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão.

De modo a obter o estado da arte, ao longo do presente capítulo, de maneira sistemática, há a coleta e análise dos estudos já realizados envolvendo a incorporação dos NTCs em compósitos de cimento. A análise dos trabalhos apresentados nesse capítulo é focada na influência dos NTCs na hidratação do cimento, bem como as principais técnicas de análise utilizadas para a investigação da microestrutura de compósitos de cimento preparados com NTCs. Ao final dessa análise será possível avaliar não só as considerações gerais obtidas pelos pesquisadores, mas também as oportunidades de pesquisa envolvendo o tema.

1.2. METODOLOGIA DE COLETA DE BASE DE DADOS

A coleta dos artigos foi baseada no método ProKnow-C (ROCHA *et al.*, 2016; CHAVES *et al.*, 2012; LACERDA, 2012; AZEVEDO, 2013; WAICZYK *et al.*, 2013; ENSSLIN *et al.*, 2013 e AFONSO *et al.*; 2017). Esse método bibliométrico sistêmico é focado na coleta dos principais trabalhos envolvendo compósitos de cimento, nanotubos de carbono e análises microestruturais.

A busca foi realizada na base de dado do Science Direct, Scopus, Scielo e Google Acadêmico.

Por meio dos artigos coletados, e seleção sistemática, há a apresentação das principais análises de microestrutura utilizadas para verificar a influência dos NTCs nos compósitos de cimento, destacando as principais conclusões em relação à influência desse nanomaterial no comportamento mecânico e principalmente na microestrutura dos compósitos de cimento.

1.3. SÍNTESE DA LITERATURA

1.3.1. Processo de hidratação do cimento Portland e o silicato de cálcio hidratado

O cimento Portland pode ser definido como o aglomerante hidráulico resultante da moagem do clínquer Portland (NBR 5732, ABNT, 1991), e os compostos mais encontrados em sua composição são:

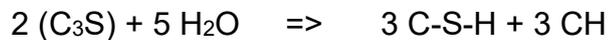
- C₃S - Silicato tricálcico (alita) - reage rápido com a água e é responsável por altas resistências iniciais das pastas de cimento;
- C₂S - Silicato dicálcico (belita) - reage mais lentamente com a água e é responsável por resistências em idades mais avançadas;
- C₃A - Aluminato tricálcico (aluminato) - reage imediatamente com a água e é responsável pela pega instantânea. O gesso é o responsável pelo controle da pega e pela trabalhabilidade;
- C₄AF - Ferro aluminato tetracálcico (ferrita) - libera bastante calor logo nas primeiras horas e reage com a água para formar a etringita. É responsável pela coloração do cimento.

Após a hidratação, os principais constituintes do cimento após as reações de hidratação são:

- **Silicato de Cálcio Hidratado - Ca₂SiO₄.H₂O ou C-S-H:** Os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), produto da hidratação da alita e da belita, representam aproximadamente 60% da pasta de cimento e são os principais responsáveis pela resistência e durabilidade das pastas (MEHTA e MONTEIRO, 2008);
- **Hidróxido de Cálcio ou Portlandita - Ca(OH)₂ ou CH:** O hidróxido de cálcio constitui cerca de 25% do volume da pasta hidratada e que não contribui para a resistência final do material endurecido (MEHTA e MONTEIRO, 2008). É o maior responsável por manter o pH alcalino,

promovendo a passivação das armaduras de aço (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018);

Equação 1. 1: Hidratação da Alita

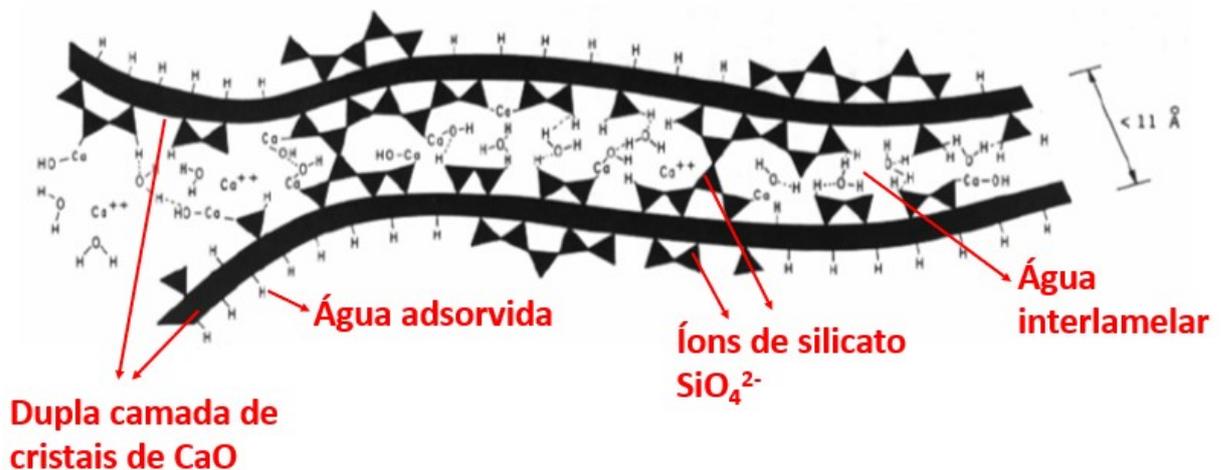


Equação 1. 2: Hidratação da Belita



O silicato de cálcio hidratado (CSH) não apresenta uma estequiometria definida e possui uma estrutura pouco cristalina, ou seja, a formação desse gel é influenciada pela composição do cimento, presença de aditivos e condições de cura, e não é possível estabelecer um padrão de cristalização característico (RICHARDSON, 2008). Porém, de forma geral, o C-S-H se apresenta como um aglomerado de lamelas, no qual cada uma dessas lamelas é formada por uma dupla camada de cristais de CaO com íons de silicato ligados em ambos os lados, e preenchido com água e íons dissolvidos, conforme ilustrado por Ramachandran e Feldman (1996) na Figura 1. 1.

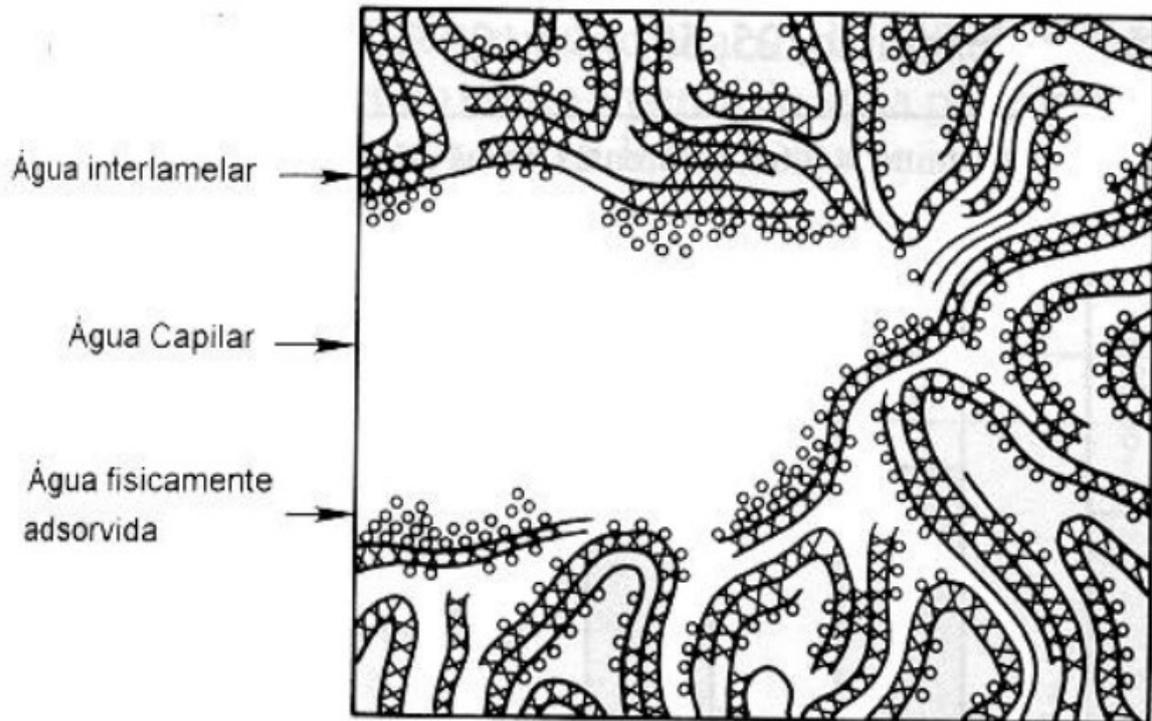
Figura 1. 1: Ligações de água entre as lamelas C-S-H. Fonte: RAMACHANDRAN e FELDMAN (1996) - Adaptado.



De acordo com Mehta e Monteiro (1994), a água livre presente na pasta de cimento endurecida pode se apresentar de maneiras distintas quanto sua interação com o C-S-H: (i) água capilar, localizada entre as placas de C-S-H e cuja remoção pode provocar retração; (ii) água fisicamente adsorvida pelas lamelas de C-S-H; (iii)

água interlamelar, associada à estrutura de C-S-H cuja remoção se dá por secagem intensiva e resulta em grande perda de volume de C-S-H; (iv) água quimicamente ligada aos produtos de hidratação. A Figura 1. 2 ilustra a relação da água às partículas de C-S-H.

Figura 1. 2: Água associada à estrutura de C-S-H. Fonte: MEHTA e MONTEIRO (1994).



1.3.2. Influência dos NTCs nas propriedades da pasta de cimento no estado fresco

1.3.2.1. Consistência e Tempo de Pega

De acordo com Medeiros *et al.* (2015), para que um compósito de cimento preparado com NTCs mantenha uma dada fluidez, se faz necessário o acréscimo de água ou aditivo superplastificante. Esse fenômeno é justificado pela área específica elevadíssima das nanopartículas, que tendem a consumir água por adsorção na superfície das partículas. Os autores apontam que a área específica dos NTCs ($\pm 250 \text{ m}^2/\text{g}$) é cerca de 625 vezes maior que a área específica do cimento ($\pm 0,4 \text{ m}^2/\text{g}$). Por meio de ensaios de consistência, os autores apontaram que quanto maior o teor

de NTCs, menor a consistência, ou seja, maior necessidade de água para manter a consistência registrada para a argamassa de referência (sem NTCs).

Com a adição de NTCs a consistência se reduz de acordo com Souza (2015), Parveen *et al.* (2015) e Collins *et al.* (2012). Entretanto, Parveen *et al.* (2015) considerou a redução da consistência desprezível (apenas 3,18%), enquanto Souza (2015) e Collins *et al.* (2012) apontaram que a presença dos NTCs consideram relevante a redução da consistência, que afeta diretamente na trabalhabilidade. Além disso, os autores ressaltam que para manter a consistência em uma mesma relação água/cimento deve ser adicionado maior quantidade de plastificante, o que pode retardar o tempo de pega. Souza (2015) identificou baixa influência dos NTCs no início do tempo de pega, e um aumento de até 30 minutos no final do tempo de pega.

Parveen *et al.* (2015) prepararam argamassas com 0,1% e 0,2% de NTCs em relação ao peso de cimento dispersos usando plastificante. Já Collins *et al.* (2012) dispersaram os NTCs também usando plastificante Mas para a preparação de pastas de cimento. Vale ressaltar que, ao longo desta tese de doutorado, sempre que for apresentado uma adição percentual de NTCs, será com relação ao peso total do cimento.

Assim como observado por Collins *et al.* (2012) e Parveen *et al.* (2015), as pastas de cimento preparadas por Zou *et al.* (2015) e Rocha e Ludvig (2017) em presença de NTCs dispersos com plastificantes também tiveram uma consistência de menor fluidez.

1.3.2.2. Calorimetria

De acordo com Souza *et al.* (2020), Skripkiūnas *et al.* (2018) e Makar e Chan (2009), as primeiras horas de hidratação dos compósitos de cimento são afetadas em presença adição dos NTCs, ainda que os autores tenham adotado metodologias diferentes para a avaliação dos efeitos exotérmicos.

Souza *et al.* (2020) avaliaram os efeitos exotérmicos promovidos pelas reações de hidratação do cimento através da medição da diferença de temperatura entre as pastas de cimento e uma referência inerte, ambas submetidas a mesmas

condições ambientais. Esse tipo de análise, conforme descrito na ASTM C1753-15, um sistema semi-adiabático de análise térmica por diferenças de temperaturas não convencionais. Como resultado, os pesquisadores observaram maior taxa de hidratação nas pastas de cimento em presença de 0,15% e 0,30% de NTCs crescidos diretamente no clínquer.

Skripkiūnas *et al.* (2018), por meio de análise de calorimetria exploratória diferencial, apontaram que em presença de 0,25% de NTCs há maior liberação de calor, sendo esse um indício que o nanomaterial provoca maior taxa de hidratação da pasta de cimento, assim como o verificado por Souza *et al.* (2020).

Já Makar e Chan (2009) avaliaram o processo de hidratação. Nas primeiras 24 horas por meio de calorimetria de condução isotérmica e apontaram que a adição de 0,5% de NTCs de parede simples em compósitos de cimento aceleram a relação de hidratação da alita (C_3S).

1.3.2.3. Reologia

Pastas de cimento apresentam comportamento diferente do fluido newtoniano, no qual necessitam de uma tensão de cisalhamento para começar a fluir (tensão de escoamento) e, uma vez que começa a fluir, a viscosidade plástica representa a resistência do material para fluir continuamente (SANT, FERRARIS e WEISS, 2008). Devido a essas propriedades, o modelo Bingham Não é apontado com o mais adequado para representar o comportamento reológico das pastas de cimento, e ainda que seja adotado por alguns pesquisadores (PAULA, 2014; ASSIS SOARES, 2019). O modelo de Bingham modificado, que corresponde à um polinômio de segunda ordem, é apontado como mais adequado para avaliação da reologia das pastas de cimento (JIANG *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2020).

De acordo com Assis Soares (2019), que comparou os dois modelos, sugere que o modelo de Bingham modificado se mostra mais apropriado para descrever o comportamento reológico porque ele se encaixa na porção não-linear da curva de fluxo em baixa taxa de cisalhamento e porque o ajuste das curvas apresentou maiores valores para o coeficiente de regressão, sugerindo que estão bem correlacionados com a curva de fluxo. Assis Soares (2019) também avaliou o comportamento reológico de pastas de cimento preparadas com 0,15% e 0,30% de

NTCs/NFC crescidos em clínquer de cimento Portland, e, em ambos os modelos de análise não foram apresentadas alterações significativas no comportamento reológico das pastas de cimento estudados. De modo geral, maiores concentrações de clínquer nanoestruturado impactam em maiores variações no comportamento reológico, de modo que em presença de 0,30% de NTCs foi registrado um aumento de 17,6% no limite de escoamento.

Paula (2014), por meio da incorporação de 0,1% e 0,3% de NTCs também crescidos em clínquer de pastas de cimento preparadas com e sem dispersante à base de polinaftaleno sulfonado “CFR-6L” para poços de petróleo, comparou o comportamento reológico das pastas de cimento. A análise realizada foi por meio da curva descendente de Bingham, e como resultado, ainda que o valor do limite de escoamento tenha sido até 12% superior e a viscosidade plástica 12% inferior entre as pastas, a autora sugere que, por meio da metodologia adotada e das proporções adotadas, não há alteração no comportamento reológico em presença dos NTCs.

Souza *et al.* (2020) também avaliaram o comportamento reológico de pastas de cimento com incorporação de 0,15% e 0,30% de clínquer nanoestruturado e superplastificantes por meio da curva descendente de Bingham modificado. Os autores apontaram que a adição do nanomaterial, independentemente da quantidade, apresenta maiores taxas de cisalhamento se comparado com a pasta de referência, sem NTCs. No entanto, não foram registradas alterações nas tensões de escoamento, em presença dos nanomateriais, fator apontado como relevante pelos autores, uma vez que afetam diretamente a trabalhabilidade. Já em relação à viscosidade plástica, Souza *et al.* (2020) observaram aumento dessa propriedade nas pastas de cimento nanoestruturadas (com 0,15% e 0,30%) se comparadas com a pasta de referência. Uma possível justificativa apresentada por eles é a capacidade dos NTCs/NFCs em absorver água, o que pode contribuir para melhorar a coesão da pasta de cimento.

Jiang *et al.* (2018) avaliaram o comportamento reológico de pastas de cimento preparadas com diferentes dosagens de nanosílica, NTCs e NFCs (em até 1,5%) dispersos usando plastificante do tipo policarboxilato e frequência ultrassônica. Como resultado, os autores observaram influência na tensão de

escoamento e na viscosidade plástica em função da maior absorção de água dos nanomateriais, assim como apresentado por Souza *et al.* (2020).

1.3.3. Avaliação de dispersão de NTCs por meio da avaliação da condutividade elétrica

Os NTCs, além de alta resistência mecânica, apresentam capacidade de condução elétrica (SKRIPKIŪNAS *et al.*, 2018). De acordo com Cwirzen *et al.* (2009) e Nasibulin *et al.* (2009), as pastas de cimento nanoestruturadas com NTCs apresentam condutividade elétrica até 40 vezes maior que a pasta de referência. No entanto, Rashad (2017) ressalta concentrações inferiores NTCs não provocam alterações na condutividade elétrica, sugerindo que a condução seja totalmente dependente da concentração do nanomaterial utilizada para a preparação do compósito.

Apesar dos trabalhos supracitados (SKRIPKIŪNAS *et al.*, 2018; CWIRZEN *et al.*, 2009; NASIBULIN *et al.*, 2009; RASHAD; 2017) apontarem que a quantidade de NTCs está diretamente relacionada ao aumento de condução elétrica, a eficácia do processo de dispersão não é apontada como fator relevante para tal. Jeevanagoudar *et al.*, 2017, em contraste com o visto na literatura, alegam que o dispersante pode aderir aos NTCs e afetar a medição da resistência elétrica, sendo recomendado por eles somente a técnica de dispersão direta e ultrassonificação.

Lim e Lee (2022) prepararam argamassas de cimento com nanotubos de carbono e nanopaletes de grafeno, de maneira isolada e combinada, em proporções de até 1,2% de cada nanomaterial, não funcionalizados e funcionalizados de maneira não covalente com melamina. Como resultado da análise de resistividade realizada por meio de diferença de voltagem aplicada, os autores apontaram que à medida que o teor de nanomaterial aumenta, a resistência elétrica diminuiu. No entanto, para uma razão de incorporação de até 0,3% de nanomateria a faixa de diminuição da resistência elétrica foi irrelevante. Para as pastas com reforço híbrido. De nanotubos de carbono e nanopaletes de grafeno, no entanto, resistência elétrica foi maior ou semelhante à da mistura, independentemente da funcionalização. Era esperado que uma matriz híbrida forneceria uma vantagem na formação de redes

condutoras, no entanto, os resultados refutaram essa hipótese para as condições adotadas.

Baggio *et al.* (2015) através de espectroscopia de impedância elétrica e através da medição da corrente frente à variação de tensão avaliaram pastas de cimento com 1% e 2% de incorporação de nanotubos de carbono dispersos em solução hiperplastificante e ultrassom. Como resultado, os autores concluíram que para proporções estudadas não parece haver percolação de corrente elétrica entre os NTC. No entanto, para adição de 2% de NTCs há aumento da condutividade elétrica.

As características microestruturais dos poros (distribuição, conectividade e tortuosidade) e a quantidade de fissuras são apontadas como influência direta na condutividade elétrica dos compósitos de cimento (SCHISSL, 1987). Sabendo disso, uma vez maior o volume de poros e maior a probabilidade de existirem poros com maiores diâmetros e interconectados haverá, menor a resistividade elétrica.

De acordo com Whittington, McCarter e Forde (1981) pode haver passagem da corrente elétrica por meio dos próprios compostos e produtos hidratados do cimento (C-S-H, água adsorvida ao C-S-H, e partículas não-hidratadas de cimento), promovendo as características condutoras aos compósitos de cimento, ainda que em maior resistividade.

1.3.4. Análise da distribuição de poros de compósitos de cimento

Zhang e Scherer (2017) afirmam que grande parte dos pesquisadores usam adsorção de nitrogênio e porosimetria por intrusão de mercúrio para avaliar os efeitos microestruturais de compostos de cimento. Os itens apresentados nesse capítulo de revisão bibliográfica apresentam os resultados apontados por pesquisadores que avaliaram compósitos de cimento com NTCs por essas metodologias.

1.3.4.1. Adsorção de nitrogênio

Por meio da aplicação da Lei dos Gases, quando um sólido (adsorvente) é exposto a um gás (adsorvato) ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, é possível avaliar a quantidade de gás adsorvida / dessorvida e obter as propriedades relacionadas à estrutura porosa desse sólido (SCHMITT, 2013). Vapor de água e gases inertes como hélio, argônio e nitrogênio são geralmente utilizados para as análises de adsorção e condensação (SCHMITT, 2013).

De acordo com a União Internacional de Química Aplicada e Pura (IUPAC) os poros podem ser classificados em: (i) microporos: poros de diâmetro inferiores a 20Å; (ii) mesoporos: diâmetros entre 20Å e 500Å; (iii) macroporos: diâmetros superiores a 500Å. As duas análises mais importantes realizadas para distribuição de poros em pastas de cimento por meio da condensação de nitrogênio são a DFT (*Density Functional Theory*) e BJH (*Barret, Joyner e Haland*) (PIUMBINI, 2013).

De acordo com Piumbini (2013), o método DFT é uma análise em nível molecular que leva em consideração a geometria das partículas e utiliza uma densidade realista durante a análise. A adsorção realizada nesse processo permite informações sobre a distribuição dos poros do tamanho médio para materiais micro e mesoporosos. Porém, as interações entre os fluidos e o potencial de adsorção depende da geometria dos poros e das interações fluido-parede dos poros) fazendo com que a confiabilidade dependa do sistema estudado.

Ainda de acordo com Piumbini (2013), o método BJH é baseado em suposições termodinâmicas aplicadas a um modelo matemático, que assume que os poros se esvaziam progressivamente à medida que a pressão diminui, ou seja, cada valor de pressão se relaciona a um diâmetro de poro e a quantidade de gás dessorvido se relaciona ao volume correspondente dos poros.

Souza (2015) e Ludvig *et al.* (2017) adotaram a metodologia BJH para avaliação da distribuição de tamanho poros na faixa nanométrica. Ludvig *et al.* (2017) analisaram argamassa com 0,30% de NTCs, crescidos diretamente no clínquer e preparados em presença de plastificante do tipo lignosulfonato. Eles observaram que a presença do nanomaterial aparentemente não afetou a distribuição de tamanho poros até 30 nm. Já Souza (2015) apontou que as pastas

de cimento com 0,1% NTCs apresentaram maior volume de poros, porém de diâmetros menores, nas pastas de cimento em presença de NTCs.

Apesar dos autores Souza (2015) e Ludvig *et al.* (2017) não terem relacionado o resultado da alteração na distribuição de tamanho poros à uma possível maior produção de IP (*inner product*) C-S-H ou LD (*low density*) C-S-H, pode ser uma hipótese a ser verificada. Conforme apontado por RICHARDSON (1999), geralmente os C-S-H apresentam volume de poros mais finos e que circundam os HD (*high density*) C-S-H e podem ser uma justificativa para os resultados apontados por Souza (2015), além do preenchimento dos poros dos NTCs pelo nitrogênio também contribui para o aumento do volume dos poros finos.

Apesar de Zhang e Scherer (2017) afirmarem a eficácia do método de porosimetria por condensação gasosa de nitrogênio para a análise da microestrutura de pasta de cimento por meio dos dados coletados da curva de desorção, na busca bibliométrica realizada não foram encontradas muitas pesquisas que fizeram uso dessa técnica para a análise de compósitos de cimento com NTCs. Uma possível justificativa pode ser pelo fato do porosímetro por intrusão de mercúrio (MIP) ser apontado como o método mais acurado, considerando as propriedades porosas dos compósitos de cimento, para fornecer a distribuição de tamanho poros (ALAFOGIANNI *et al.*, 2018). A análise de adsorção de nitrogênio apresenta como função principal a análise de área superficial, que se relaciona diretamente a dimensão e número dos poros (MANTELLATO *et al.*, 2016).

1.3.4.2. Porosimetria por intrusão de mercúrio

Por meio da análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, Xu, Liu e Li (2014), Hu *et al.* (2014), Nochaiya e Chaipanich (2010), Alafogianni *et al.* (2018), Isfahani, Li e Redaelli (2016) e Li, Wang e Zhao (2004) identificaram refinamento de poros em presença dos NTCs em compósitos de cimento nanoestruturados. Diferentemente, Tafesse e Kim (2019), que dispersaram NTCs em sílica ativa para a avaliação das pastas de cimento, tiveram como resultado aumento do volume de poros ou redução considerada irrisória.

Enquanto Xu, Liu e Li (2014), Hu *et al.* (2014) e Nochaiya e Chaipanich (2010) avaliaram a distribuição dos poros para pasta de cimento, Alafogianni *et al.*

(2018), Isfahani, Li e Redaelli (2016) e Li, Wang e Zhao (2004) avaliaram argamassas. Gao *et al.* (2018) também realizaram análise de porosimetria por intrusão de mercúrio, no entanto focado na avaliação da influência do tempo de sonificação.

As pastas de cimento com NTCs preparadas por Xu, Liu e Li (2014) foram dispersas em surfactante do tipo TNWDIS em solução aquosa e frequência ultrassônica. Os teores de nanomaterial variaram de 0,025% a 0,20%. Por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) os autores apontaram menor porosidade em presença de NTCs. Ainda de acordo com os autores, o número de poros de diâmetro maiores que 50 nm (macroporos), considerados prejudiciais, foram reduzidos e o número de poros menores que 50 nm (mesoporos) foi aumentado. Esses resultados fizeram com que os autores levantassem a hipótese de que há boa interação entre os NTCs e o cimento hidratado, resultando em alterações microestruturais em nanoescala.

Nochaiya e Chaipanich (2010) prepararam pasta de cimento com NTCs em teores de 0,5% e 1% dispersos em solução aquosa. Os nanomateriais foram dispersos em solução aquosa com frequência ultrassônica por uma hora e, em seguida, acrescido de plastificante policarboxilato. As análises de MIP (microscopia por intrusão de mercúrio) resultaram em uma porosidade total de 27,17%, 25,52% e 22,74% para as pastas de referência, e as pastas com 0,05% e com 0,10% de NTCs, respectivamente. Além disso, de acordo com a distribuição dos poros, os autores observaram que a presença dos NTCs afetou os mesoporos, reduzindo o volume de poros nessa região, contribuindo para uma matriz mais densa.

Ainda de acordo com Nochaiya e Chaipanich (2010), baseado nas imagens fornecidas pelo MEV, afirmam que os NTCs parecem atuar como um fíler e preenchem os vazios das pastas. Porém, por meio dos ensaios de porosidade e as proporções dos teores de nanomaterial acrescentado, é mais condizente que a redução de porosidade esteja relacionada à nucleação e à densificação dos produtos de hidratação em presença dos NTCs.

Pastas de cimento preparadas por Wang, Han e Liu (2013) com 0,12% de NTCs disperso em solução aquosa com plastificante de goma aniônica árabe (GA) e

frequência ultrassônica também apresentaram redução de 20,92% no volume total dos poros. Os autores ainda apontaram que em presença do nanomaterial tem-se uma matriz mais compacta, cujo diâmetro médio dos poros é cerca de 29,6 nm, ao passo que sem os NTCs é 67,9 nm. Os autores concluem que a presença dos NTCs contribui para uma matriz mais densa e de distribuição de poros mais uniforme, com boa interação entre os NTCs e os produtos de hidratação e uma distribuição de carga mais eficiente.

Hu *et al.* (2014) afirmam que não é a redução na porosidade que influencia nos ganhos em resistência mecânica, durabilidade e rigidez observados em compósitos de cimento em presença de NTCs, e sim a distribuição do tamanho dos poros. Por meio de análises de MIP, os autores observaram drástica redução espacial nos poros com diâmetros entre 25 e 50 nm em presença de NTCs que foram dispersos usando surfactantes. Como efeito da redução do volume de poros nessa faixa, os autores atribuíram os ganhos de até 42,9% e 19,2% na energia de fratura e na tenacidade à fratura dos compósitos, respectivamente, com adição de 0,1% de NTCs.

Isfahani, Li e Redaelli (2016) analisaram argamassas de razão água:cimento:areia de 0,45:1:3, por meio da porosimetria por intrusão de mercúrio, avaliaram argamassas com adição de 0,044%, 0,088%, 0,1%, 0,2% e 0,3% de NTCs. Como resultado, observaram redução de porosidade para todas as concentrações avaliadas, com exceção das amostras com 0,3% de NTC. Além disso, os autores observam que o volume de micro (menores que 2 nm) e macroporos (maiores que 50 nm) diminuiu em presença dos NTCs, e afirmam que essa redução de volume de poros em escala micro e macro é mais relevante para obter ganhos em resistência mecânica que a redução de porosidade total.

Li, Wang e Zhao (2004) prepararam argamassas com NTCs para serem analisadas quanto a microscopia por intrusão de mercúrio. A argamassa preparada apresentou relação água:cimento:areia de 0,45:1:1,5. Os resultados apontados pelos autores indicaram uma redução de poros de até 64% e 82% de redução dos poros de diâmetro maiores que 50 nm com a presença de 0,5% de NTCs tratados por ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4). Já em presença de 0,5% de fibras de carbono não tratados, a porosidade total foi aproximadamente 31% maior, e

cerca de 2,7 vezes maior para os poros de diâmetro maiores que 50 nm. Além disso, os autores indicaram que o mínimo raio de poro identificado nas argamassas com NTCs foi 13,77 nm, ao passo que em presença das fibras de carbono o resultado apontado foi de 22,33 nm. Esse resultado sugere que a presença dos NTCs, diferentemente da presença de fibras de carbono, contribui para o refinamento dos macroporos. Os autores não discutiram os efeitos do NTCs para micro e mesoporos, porém os resultados também indicam a redução de poros nesses intervalos de tamanho de poros presença dos NTCs (de 17,76% para 10,8% para os microporos e de 15,09% para 10,13% para os mesoporos). Os autores ressaltaram a forte interação dos produtos de hidratação com os NTCs, bem como o efeito de controle de abertura de fissuras, que garante a transferência de carga ao ser submetido a uma tensão.

Alafogianni *et al.* (2018) prepararam argamassas com teores de até 0,8% de NTCs dispersos com aditivos do tipo V300 (à base de policarboxilato) ou SDBS (aditivo aniônico) e observaram que a presença dos NTCs contribuiu para o aumento do número de poros do mesoporos (menores que 50 nm) e redução da porosidade de até 55%. Os autores ressaltaram a importância do método de dispersão adequado para o refinamento dos poros, e ainda atribuíram esse registro de aumento de mesoporos à presença dos próprios NTCs de paredes múltiplas utilizados, que apresentam cavidades ocas internas entre aproximadamente 3 e 4 nm, e poros de agregados entre 10 e 40 nm. Além da análise da porosimetria por intrusão de mercúrio, os autores avaliaram a porosidade por ensaios de permeabilidade de gás metanol e absorção de água por imersão, além de avaliar a durabilidade por meio da avaliação de penetração de íons de cloreto. Por meio destes ensaios, Alafogianni *et al.* (2018) concluíram que o nanoreforço nas argamassas podem contribuir para a redução de absorção de mercúrio devido à capilaridade e refinamento dos poros, ou aumentar a absorção devido a interação entre os produtos de hidratação e NTC, contribuindo para o transporte de substâncias. Por meio da metodologia adotada, a presença de NTCs entre 0,2 e 0,4% reduzem a permeabilidade e a sorptividade.

Tafesse e Kim (2019) dispersaram NTCs em sílica ativa e prepararam pastas de cimento que foram analisadas quanto a microestrutura. Por meio de MIP os autores apontaram aumento de porosidade de até 30% em presença de 0,6% de

NTCs, para um teor água cimento de 0,25. Para o compósito de cimento preparado com teor água cimento de 0,40, a variação de porosidade foi menor que 8%, e considerada constante pelos autores. Esse resultado pode estar relacionado à dispersão ineficaz dos NTCs e presença de aglomerados, conforme confirmado pelos autores por meio de imagens microscópicas. Os autores concluem ainda, que a presença dos NTCs não afetou o volume de poros dos compósitos de cimento, e atuaram simplesmente como nano-fílers devido a presença de aglomerações de NTCs e nano-sílica.

Gao *et al.* (2018) analisaram por MIP pasta de cimento preparadas com NTC e óxido de grafeno (OG) dispersos em solução aquosa com plastificante à base de policarboxilato e sujeito a frequências ultrassônicas em períodos variados. O objetivo foi avaliar a influência do tempo de sonificação aplicado, e como resultado os autores apontaram uma menor porosidade alcançada nas pastas cuja dispersão ocorreu em solução submetida à frequência ultrassônica de 40 e 60 minutos. Porém, ao analisar a distribuição de poros, os autores constataram que não há divergências relevantes após 20 min de ultrassonificação.

1.3.5. Análise de composição das pastas de cimento

1.3.5.1. Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) permite conhecer a estrutura atômica de uma matéria por meio dos fenômenos de absorção, emissão, e espalhamento na interação entre a radiação de raios X e a matéria (NAPOLITANO *et al.*, 2007). Sabendo que o DRX detecta as partes cristalinas dos produtos de hidratação do cimento (EL-GAMAL *et al.*, 2017) e visando o mapeamento de pastas de cimento hidratada, é feito o uso dessa técnica para analisar a hidratação dos compósitos de cimento. Rossignolo *et al.* (2005) avaliaram a presença do hidróxido de cálcio CH de distintas pastas de cimento, cuja avaliação comparativa do teor de CH nas pastas estudadas foi feita por meio da análise dos valores do pico característico $2\theta = 18,1^\circ$. Já Terezza (2007), também para avaliação de pastas de cimento, destacou como principais picos: $2\theta = 34,2^\circ$, para o hidróxido de cálcio (CH ou portlandita); $2\theta = 15,7^\circ$, para etringita; e $2\theta = 32,32^\circ$ para o silicato tricálcico (C_3S).

Já Tavares e Gois (2010) apontam $2\theta = 9^\circ$ para a etringita, $2\theta = 29^\circ$ para o carbonato de cálcio (CaCO_3), $2\theta = 33^\circ$ para o aluminato tricálcico (C_3A), $2\theta = 29^\circ$, 32° e 34° para o silicato tricálcico (C_3S), $2\theta = 47^\circ$ para o aluminato tricálcico (C_3A), e $2\theta = 32^\circ$ e 41° para o silicato tricálcico (C_2S) e ferroaluminato de cálcio (C_4AF), respectivamente. Os autores, ressaltaram que por meio da análise de tais picos é possível verificar o grau de hidratação das pastas.

Para verificar a interferência dos NTCs no processo de hidratação dos compósitos de cimento, pesquisadores avaliaram os principais picos de hidratação apresentados após a realização do ensaio de DRX. Os resultados apresentados são divergentes, de tal forma que alguns pesquisadores defendem que, por meio da análise de DRX, há indícios de nucleação dos produtos de hidratação (BALASUBRAMANIAM *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2018; AHMED *et al.*, 2018; KAUR e KOTHIYAL, 2019) enquanto outros afirmam que tal metodologia isoladamente não é suficiente para a aferição da influência dos NTCs no processo de hidratação (EL-GAMAL *et al.*, 2017; SKRIPKIŪNAS *et al.*, 2018; ZHANG, KAI e LIEW, 2017; SEDAGHATDOOST, BEHFARNIA e BAYATI, 2018; TAFESSE e KIM, 2019).

Argamassas preparadas com NTCs, de razão cimento:areia de 1:3, foram analisados por meio do DRX no trabalho desenvolvido por Balasubramaniam *et al.* (2017). Os autores consideraram o pico $2\theta = 18^\circ$ como o indicador de hidratação efetiva. Os picos $2\theta = 14^\circ$, $2\theta = 28^\circ$, $2\theta = 39^\circ$ foram atribuídos respectivamente para a etringita, CH e aluminossilicato (Al_2SiO_5). Além disso, para essas misturas, foi observado um pico intenso para $2\theta = 18^\circ$, o que foi apontado pelos autores como uma reação aumentada de íons Ca^{2+} e CH, sugerindo a hidratação efetiva dessas misturas maior e formação de C-S-H que contribuiu na redução de porosidade. Os resultados observados pelo DRX foram condizentes com os ganhos em resistência mecânica: 77% e 48% na resistência à tração por compressão diametral e 17% e 35% na resistência à compressão, para as misturas com 0,025% e 0,05% de NTCs, respectivamente.

El-Gamal *et al.* (2017) demarcaram no gráfico gerado pelo DRX os picos da portlandita (CH) e do carbonato de cálcio (CaCO_3). Vale ressaltar que, para a avaliação do C-S-H, que é uma estrutura amorfa (pouco cristalina), essa estrutura foi associada pelos autores com base nos picos do silicato dicálcio (C_2S). Os

pesquisadores analisaram pastas de cimento preparadas com substituição de rejeitos cerâmicos nas proporções de 5% e 10% e com adição de NTCs dispersos em solução aquosa com plastificante nas proporções de 0,05% e 0,10%. Por meio da análise de DRX os autores repararam que as amostras preparadas com 0,05% de NTCs apresentaram os mesmos padrões de difração que a referência, sugerindo que a inclusão dos NTCs não afeta o processo de hidratação.

Skripkiūnas *et al.* (2018) também analisaram pastas de cimento em presença de 0,25% de NTCs e os resultados obtidos por DRX não permitiu a identificação de diferenças nos produtos de hidratação em comparação com a pasta de cimento sem NTCs. Os resultados da análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês *differential scanning calorimetry*) confrontaram os resultados das análises do DRX e acusaram o aumento do grau de hidratação em presença dos NTCs.

Lee *et al.* (2018) relacionaram a intensidade dos picos nas posições $2\theta = 20,8^\circ$ e 26° correspondente ao silicato de alumínio e cálcio hidratado ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$); $2\theta = 26^\circ$ e 34° correspondente ao C_2S (que está relacionado a formação C-S-H) e $2\theta = 17,2^\circ$ e $24,3^\circ$ correspondente ao hidróxido de cálcio (CH). Os autores prepararam argamassa com NTCs e nanossílica, dispersas em solução aquosa com frequências ultrassônicas, e observaram que o pico associado ao CH foi reduzido, sugerindo menor formação desse produto. Além disso, o pico associado ao C-S-H (avaliado por meio do C_2S , nas posições $2\theta = 26^\circ$ e 34°) apresentou-se mais acentuado, o que implica em uma microestrutura mais densa e compacta, contribuindo para ganhos de resistência mecânica registrados.

Kaur e Kothiyal (2019) defendem que uma vez que o C-S-H é um produto amorfo, sua identificação é mais difícil. No entanto, os autores estimaram a hidratação por meio dos picos de C_2S ($2\theta = 32,7^\circ$) e C_3S ($2\theta = 32,2^\circ$), que são os maiores componentes do cimento anidro e são consumidos durante a hidratação para formação do C-S-H. Além disso, Kaur e Kothiyal (2019) também apontam os picos $2\theta = 18,3^\circ$, $34,2^\circ$, $47,1^\circ$ e $50,1^\circ$ como indicadores da presença do CH. Os autores prepararam argamassas reforçadas com NTCs funcionalizados e óxido de grafeno (OG), separadamente, e dispersos usando plastificantes, e como resultado observaram picos para $2\theta = 18,3^\circ$ acentuados nas argamassas reforçadas com

NTCs e OG, bem como o declínio nos picos de C_2S e C_3S , sugerindo melhor hidratação dos compósitos em presença dos nanomateriais, o que justifica os ganhos de resistência mecânica observados.

Zhang, Kai e Liew (2017) avaliaram pastas de cimento com adição de 0,1% e 0,2% de NTCs por meio da DRX e usaram a equação de Bragg para identificar os cristais presentes no material. O pico $2\theta = 18^\circ$ que corresponde aos cristais de CH foram usados para verificar a diferença de hidratação entre os compósitos preparados com diferentes teores de NTCs. Os autores apontaram que a presença do nanomaterial não interfere no processo de hidratação.

Ahmed *et al.* (2018) também ressaltaram que os principais produtos formados na hidratação do cimento após 28 dias são amorfos e, portanto, não podem ser identificados por DRX. Dessa forma, as análises foram feitas com os picos de difração sobrepostos com outras fases, resultando em uma análise semi-quantitativa de C-S-H não considerada confiável. Os autores analisaram os picos de CH à $2\theta = 18,0^\circ$, $47,1^\circ$ e $54,4^\circ$ e observam que eles são claramente mais fortes e mais nítidos em pastas com NTCs. Esse resultado é em função de uma maior formação de portlandita com maiores formas de cristalinidade em presença dos NTCs. Isso sugere um efeito acelerador dos NTCs sobre a taxa de hidratação, que é confirmado por meio de análises FTIR.

Sedaghatdoost, Behfarnia e Bayati (2018) prepararam argamassas com teores de 0,05%, 0,10% e 0,15% de NTCs dispersos em solução aquosa com plastificante do tipo policarboxilato e frequência ultrassônica e avaliaram os produtos de hidratação com curas nas temperaturas de 20, 200, 400, 600 e $800^\circ C$. Por meio dos resultados obtidos pelos gráficos gerados nas análises de DRX, é sugerido que a argamassa em presença de 0,1% de NTC, aquecidas a $200^\circ C$, apresentam a hidratação mais completa.

Tafesse e Kim (2019) avaliaram pastas de cimento com 0,3 e 0,6% de NTCs dispersos em sílica ativa, e afirmam que os picos dos NTCs podem ser observados à $2\theta = 20$ à 30° , porém como coincide com os picos dos demais produtos de hidratação, não é possível realizar uma distinção precisa. Diante dos resultados, os autores afirmam que a presença dos NTCs exerce pouca influência nos produtos de

hidratação, independentemente da idade do compósito, e ressaltam a importância de uma análise de termogravimetria em um futuro trabalho para que fosse verificado com maior precisão a influência dos NTCs na hidratação do cimento.

1.3.5.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

FTIR é um método simples e rápido para verificar a variação dos produtos de hidratação de cimento (SHI *et al.*, 2018). O uso do FTIR para a avaliação da hidratação de pastas de cimento reforçadas com 0,08% NTCs dispersos em água e plastificante foi realizado por SHI *et al.* (2018). Os autores realizaram as análises de pastas após 8 horas de cura, por 12 horas para verificar a influência dos NTC, dispersos em solução aquosa com frequência ultrassônica, na fase inicial de hidratação do cimento. Os autores avaliaram as bandas de 400 a 4000 cm^{-1} , e apontaram como os picos de absorção dos elementos do cimento anidro: (i) C_3S : 935, 521 cm^{-1} ; (ii) C_2S : 935, 521 cm^{-1} ; (iii) C_3A : 935, 521 cm^{-1} ; (iv) C_4AF : 935, 521 cm^{-1} . Já para o cimento hidratado, as bandas relatadas foram: (i) CH: 3643, 3437 e 1651 cm^{-1} ; (ii) CaCO_3 : 874, 1420 e 1480 cm^{-1} ; (iii) SO_4 : 1117 cm^{-1} ; (iv) C-S-H: 980, 516 e 463 cm^{-1} . Por meio das análises de FTIR, os autores puderam avaliar não só a hidratação do C-S-H, mas também a velocidade de hidratação. Como resultado, Shi *et al.* (2018) apontaram que a presença dos NTCs não influenciou nas primeiras horas de hidratação do C-S-H, porém o processo de hidratação pareceu mais rápido e extenso para os compósitos nanoestruturados.

Ahmed *et al.* (2018) avaliaram pastas de cimento preparadas com NTCs funcionalizados e não funcionalizados em teores de 0,05%, 0,1% e 0,5% de NTC, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} . Os autores avaliaram a hidratação em função da vibração do grupo OH livre presente na portlandita formada por meio do pico de absorção em 3650 cm^{-1} . Os resultados coletados sugerem que a quantidade de CH formada na hidratação é menor nas pastas de cimento com NTCs em detrimento de um atraso na hidratação. Esse resultado, no entanto, foi refutado pela análise da DRX. As vibrações associadas ao C-S-H foram relacionadas às faixas entre 3500 e 3000 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} e inferiores a 1000 cm^{-1} , e como resultado da análise nessas faixas, os autores confirmam que a presença de NTCs aumenta a taxa de hidratação

e induzem a um efeito de nucleação, resultado esse corroborado pelas análises de DRX.

Balasubramaniam *et al.* (2017) ressaltam as limitações da DRX na detecção do C-S-H e por meio do FTIR relacionaram a faixa a 970 cm^{-1} para esse produto de hidratação, bem como a banda 3643 cm^{-1} para a intensidade do grupo OH do CH. Os autores não apontaram variações expressivas na faixa 970 cm^{-1} , porém foi observado a diminuição na intensidade da banda 3643 cm^{-1} para os compósitos com NTCs para todos as três idades de hidratação analisados (1, 7 e 28 dias), o que pode ser em função de uma interação entre a portlandita e a carboxila ($-\text{COOH}$) ou entre a ligação carbono-hidroxila ($\text{C}-\text{OH}$) presente nos NTCs.

Skripkiūnas *et al.* (2018) analisaram pasta de cimento com e sem presença de 0,25% de NTCs. Apesar de não terem observado alterações nas pastas de cimento por meio da análise de DRX, os resultados da análise por FTIR sugerem alterações na composição dos hidrosilicatos de cálcio por meio da diminuição da intensidade do sinal na banda de 3000 à 2750 cm^{-1} e nas bandas 990 , 520 e 450 cm^{-1} . Além disso, os autores apontaram que em presença de NTCs há a diminuição da intensidade das bandas de absorção entre 3750 e 3500 cm^{-1} , 1500 e 1250 cm^{-1} e 1000 e 750 cm^{-1} , associadas a diminuição do teor de hidróxido de cálcio livre. Eles apontaram também que a variação da banda 1115 cm^{-1} indicou a diminuição da fase de etringita na matriz de cimento que sugere o aumento do grau de hidratação do cimento.

Li, Wang e Zhao (2004) prepararam pasta de cimento de relação água/cimento 0,45 para a análise de FTIR com 0,5% de nanotubos de carbono tratados com ácido. Os autores ressaltaram a diferença entre a referência e a pasta nanoestruturada na faixa entre 1200 e 400 cm^{-1} , o que foi atribuído a alterações na fase de formação do C-S-H. Essa diferença de fase não foi observada para as pastas preparadas com fibras de carbono, sugerindo que nesse caso não houve alteração no processo de hidratação.

Parveen *et al.* (2015) ressaltam a complexidade do processo de hidratação do cimento, que ainda é influenciado pela presença de aditivos, e relacionam alguns picos obtidos por meio do espectro de FTIR. Os autores avaliaram argamassas com

teores de 0,1 e 0,2% de NTCs dispersos em solução aquosa e plastificante e observaram que a banda de 3645cm^{-1} , que corresponde a vibração do grupo hidroxila (OH) do CH, que foi aumentada para as argamassas com NTCs, sugerindo que a presença dos NTCs não retarda o processo de hidratação. O pico na banda 1650cm^{-1} , que corresponde a C-S-H, também foi mais proeminente em presença dos NTCs, principalmente para os NTCs funcionalizados. Porém, as bandas entre 970 e 1100cm^{-1} foram atribuídas à vibração da sílica formada durante a hidratação do cimento e formação de C-S-H, e nesse caso, a argamassa de referência, sem NTCs, aparenta maior produção do gel. A faixa 1417 cm^{-1} foi relacionada à formação do CaCO_3 e foi mais intensa nas argamassas em presença dos NTCs, atribuído provavelmente à maior hidratação e formação de CH que reagiu com o CO_2 .

As argamassas preparadas com NTCs funcionalizados dispersos em solução de acetona preparadas por Musso *et al.* (2009) também foram avaliadas por meio do espectro de FTIR e, como resultado, apresentaram picos característicos na banda de 1721 cm^{-1} correspondente ao grupo carboxílico utilizado para a funcionalização. Os autores não identificaram por meio do FTIR influência dos NTCs no processo de hidratação.

Já Nasibulina *et al.* (2012) também utilizaram NTCs funcionalizados em mistura de ácidos nítrico e sulfúrico dispersos em acetona para preparação de pasta de cimento. Como resultado, os autores identificaram picos na banda entre 3600 – 3300 cm^{-1} correspondem a vibrações de alongamento O-H em álcoois, fenóis e –COOH. Os autores reforçam que a formação de ligações entre os grupos funcionais na superfície dos NTCs e o produto da reação de hidratação do cimento é fator crucial para melhorar as propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios.

1.3.5.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

De acordo com Fordham e Smalley (1984), a hidratação do cimento Portland é complexa e composta principalmente de silicatos de cálcio hidratada (C-S-H), produto que apresenta variabilidade estequiométrica. A capacidade do C-S-H de ligar a água em vários níveis de energia e os tipos e forças de ligação desta água podem ser investigados por meio de análises de termogravimetria (FORDHAM e SMALLEY, 1984). Os autores analisaram amostras de pasta de cimento hidratadas a

4 meses e identificaram os seguintes picos: (i) 100°C: desidratação da água dos poros; (ii) 180°C, 350°C e 400°C: desidratação do C-S-H; (iii) 600°C: desidroxilação CH; (iv) 780°C: descarbonatação de CaCO₃.

Bhatty e Reid (1985) também analisaram pasta de cimento por termogravimetria e apontaram as seguintes faixas de desidratação: (i) 105 à 440°C: desidratação devido à retirada da água do C-S-H; (ii) 440 à 580°C: perda de massa pela desidroxilação do CH; (iii) 580 à 1000°C: perda de massa pela descarbonação do CaCO₃. As faixas de queima adotadas por HOPPE FILHO (2008) são: (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.

Almeida *et al.* (2013) de maneira similar a Fordham e Smalley (1985) e Bhatty e Reid (1985) apontaram os seguintes picos: (i) 100°C: perda de peso devido à desidratação do poro da água; (ii) 100°C à 300°C: diferentes estágios de desidratação de C-S-H; (iii) 500°C: desidroxilação do CH; (iv) 700°C: descarbonatação do CaCO₃.

Com a adição de NTCs nos compósitos de cimento ensaiados por análise de termogravimetria, Carriço *et al.* (2018) e Parveen *et al.* (2015) afirmam que os nanomateriais parecem atuar como nucleadores dos produtos de hidratação. Já Chaipanich *et al.* (2009), por meio da mesma análise não identificaram variações na decomposição avaliada.

Carriço *et al.* (2018) usaram a técnica de termogravimetria para avaliar a decomposição de concreto preparados com diferentes teores de NTCs, diferentes razões de aspecto dos NTCs e diferentes fatores água cimento. Os autores afirmam que a técnica permite analisar a influência dos NTCs na reação de hidratação do cimento e a possibilidade de atuarem como locais de nucleação adicionais. Ao autores associaram a perda de água na faixa de 140 à 400°C à decomposição de gesso, etringita e perda de água ligada em produtos de hidratação especialmente do C-S-H. A perda de peso entre 440 e 520°C foi atribuída à decomposição do hidróxido de cálcio (CH). Os resultados confirmam que a hidratação mais alta é

alcançada em compósitos reforçados com NTCs, e que temperatura de início da decomposição de CH foi menor em amostras com NTCs. Os autores ainda atribuem esse resultado à nucleação dos produtos de hidratação em presença do NTC, resultando em maior formação de produtos de hidratação e de maneira mais uniforme.

Chaipanich *et al.* (2009), por meio das análises de termogravimetria, avaliaram a decomposição do C-S-H em uma temperatura de aproximadamente 110°C e não observaram variações entre as argamassas preparadas com e sem NTCs. As argamassas foram preparadas com a relação água:cimento:areia de 0,50:1:3. Os autores, dessa forma, justificaram a maior densidade registrada em argamassas preparadas com NTCs e cinzas volantes ao efeito fíler, e sugerem que os ganhos em resistência mecânica alcançados estão mais relacionados ao comportamento físico das argamassas em presença dos NTCs (principalmente ao efeito fibroso de controle de abertura de fissuras) uma vez que os NTCs não são capazes de reagir quimicamente e então não podem contribuir para maior formação de produtos de hidratação como o C-S-H.

A análise termogravimétrica das argamassas de Parveen *et al.* (2015) apontou 3 diferentes perdas de massa: (i) em aproximadamente 100°C atribuído ao C-S-H; (ii) em aproximadamente 400°C atribuído a portlandita (CH) e (i) em aproximadamente 700°C atribuído ao CaCO₃. No primeiro pico não houve variações relevantes nas curvas das argamassas, sugerindo que não houve alterações na formação de C-S-H em presença dos NTCs. No entanto, as argamassas nanoestruturadas indicaram maior decomposição de CH (condizente com o resultado da análise de FTIR), sugerindo que os NTCs induzem a hidratação e formação de portlandita, e menor degradação do CaCO₃. A menor degradação de CaCO₃, no entanto, não foi considerada confiável pelos autores, uma vez que é dependente das condições de armazenamento e presença de CO₂.

Sedaghatdoost, Behfarnia e Bayati (2018), apesar de não terem realizado a análise de termogravimetria, registraram a perda de massa após o aquecimento a 20, 200, 400, 600 e 800°C e registram menor perda de massa a 800°C em presença de NTCs, e esse resultado foi atribuído à redução de poros e densificação da argamassa em presença dos NTCs. Para o aquecimento a 600°C foi registrado

menor perda de massa das argamassas com NTCs e a justificativa apontada foi o aumento de rigidez do C-S-H, dificultando a perda de água dos materiais. Além disso, os autores apontaram que entre as temperaturas de 20 à 400°C, a perda de massa foi maior para as argamassas com NTCs em função da maior absorção de água do nanomaterial devido à alta área superficial. Essa mesma faixa, no entanto, foi apontada por outros autores (CARRIÇO *et al.*, 2018; ALMEIDA *et al.*, 2013; FORDHAM e SMALLEY, 1984; BHATTY e REID, 1985) como a decomposição do C-S-H, e a maior produção desse produto em hidratação pode ter sido uma possível justificativa para o resultado apresentado, embora os autores não tenham trazidos essa informação na discussão do trabalho.

1.3.6. Análise de dureza e módulo de elasticidade de compósitos de cimento por meio de ensaio de indentação

O uso da técnica de nanoindentação permite a análise dos compósitos de cimento em microescala permitindo a identificação do módulo de elasticidade de algumas fases dos compostos de cimento, dentre eles dois tipos de C-S-H: o de baixa densidade (LD C-S-H, do inglês *Low Density*) e o de alta densidade (HD C-S-H, do inglês *High Density*) (HU *et al.*, 2014; FU *et al.*, 2018).

Constantinides e Ulm (2007) ressaltam o comportamento complexo do C-S-H, e apresentam o trabalho de pesquisa envolvendo a técnica de centenas de testes de nanoindentação para avaliar o comportamento desse gel. Os autores afirmam que o LD C-S-H e o HD C-S-H exibem um comportamento nanogranular único impulsionado pelas forças de contato partícula-partícula, devido às trocas das unidades nanogranulares no decorrer do processo de hidratação. Eles apontam ainda que o módulo de elasticidade superior a 50 GPa representam as partículas não hidratadas, ao passo que o módulo inferior a 50 GPa podem representar 4 fases distintas: LD C-S-H, HD C-S-H, CH e a fase porosa, sendo então um método indireto de estimar os produtos de hidratação e a fração volumétrica dos poros capilares

Dejong e Ulm (2006) também confirmaram a presença dos dois tipos de C-S-H por meio de ensaios de nanoindentação, porosimetria por intrusão de mercúrio e termogravimetria. Como resultado, os autores apontaram que ambas as fases do C-

S-H apresentam um comportamento nanogranular único, e que o comportamento está mais relacionado às interações de contato entre as partículas que às propriedades dos minerais. O HD C-S-H apresenta maior rigidez devido ao maior número de pontos de interações, o que deixa a partícula mais estabilizada.

A rigidez do C-S-H também está associada ao local de formação, e podem ser classificados como: (i) produtos internos: IP C-S-H (do inglês *inner product*), que é formado nos contornos das partículas anidras, se desenvolvendo para o interior dos grãos; (ii) produtos externos OP C-S-H (do inglês *outer product*) que vão ocupando os espaços preenchidos pela água (RICHARDSON e GROVES, 1993).

Dejong e Ulm (2006) afirmam que os HD C-S-H são associados aos IP C-S-H, uma vez que ficam circundados por LD C-S-H (OP C-S-H). Richardson (1999) afirmam ainda que o IP C-S-H geralmente são o resultado da hidratação dos maiores grãos de cimento e apresentam uma fina distribuição de poros, geralmente abaixo de 10 nm de diâmetro. O autor ainda afirma que os grãos de cimento anidro mais finos ou tardiamente hidratados geralmente resultam em LD C-S-H, com porosidade substancial e circundado por uma zona C-S-H de maior densidade.

Diante a assertiva de Dejong e Ulm (2006) de que quando o C-S-H é envolvido pela hidratação da ferrita e do aluminato aumenta a densidade composto, torna-se válido também a verificação se há maior formação desses compostos em presença de NTCs. Tanto o aumento da densidade do LD C-S-H quanto a maior formação de C-S-H podem afetar a fração volumétrica dos poros e ser uma justificativa para o aumento de resistência mecânica apontados por ROCHA *et al.* (2019), em pastas de cimento preparadas com NTCs dispersos em partículas de cimento anidro em suspensão não aquosa de isopropanol.

Ying *et al.* (2011) realizaram ensaio de nanoindentação em pasta de cimento, sem nenhum aditivo de nanomaterial, em uma matriz de 400 pontos de indentação a cada 20 mm, a uma velocidade de 0,2 mN/s, a um carregamento máximo de 2 mN. Por meio da análise realizada, os autores apresentaram a curva típica de indentação para cada uma das fases presentes na pasta de cimento hidratada, conforme mostrado na Figura 1. 3. Já a Figura 1. 4, também resultado da

pesquisa de YING *et al.* (2011), apresenta análise de probabilidade de ocorrência por meio da curva da distribuição normal.

Figura 1. 3: Curva típica de indentação para cada uma das fases presentes na pasta de cimento (Fonte: YING *et al.*, 2011 – Adaptado)

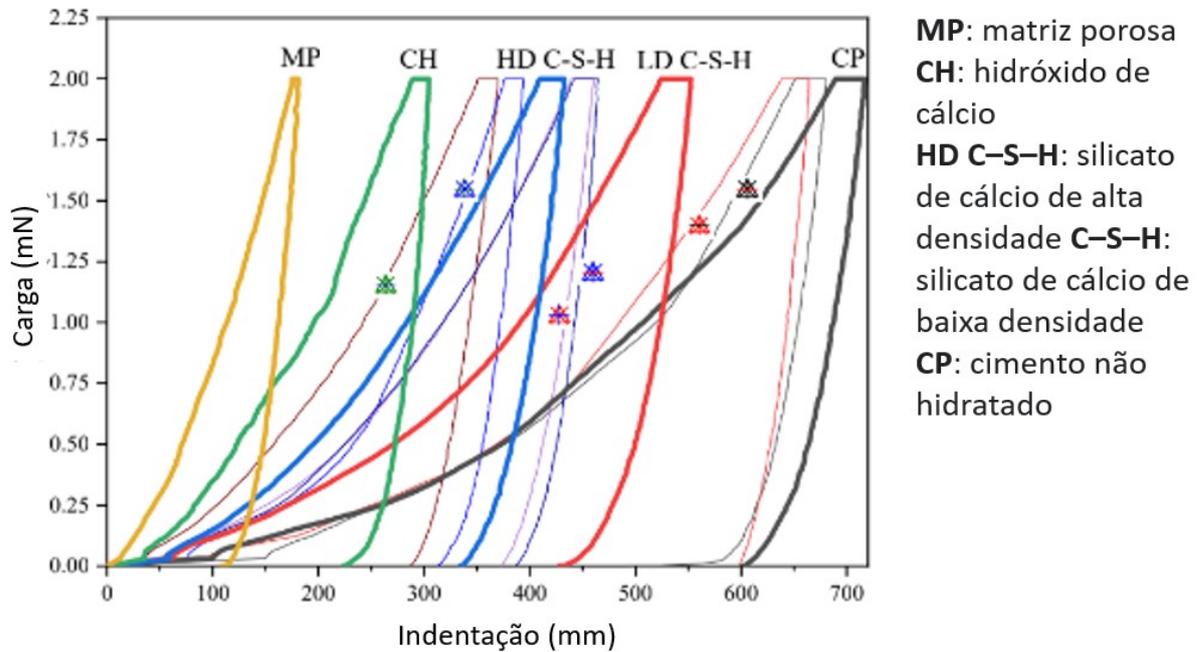
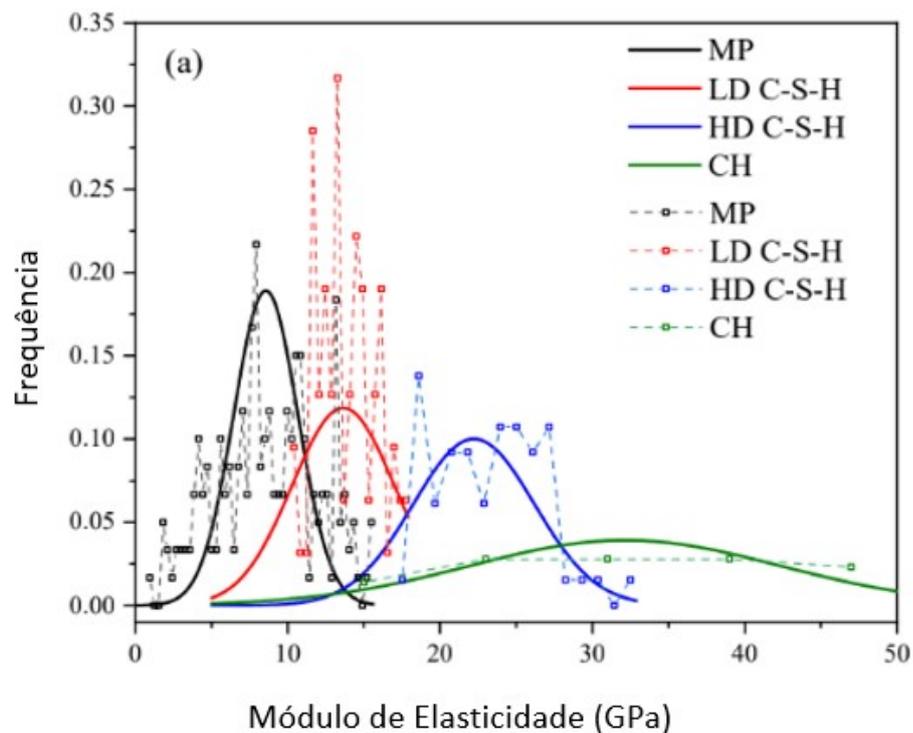


Figura 1. 4: Análise de probabilidade de ocorrência por meio da curva da distribuição normal (Fonte: YING *et al.*, 2011 – Adaptado)



Silva (2019) preparou pastas de cimento em presença de cinza de cavaco de eucalipto para a realização do ensaio de ultramicrodureza com penetração instrumentada, com o objetivo de avaliar a dureza e o módulo de elasticidade das fases do material cimentício a partir da ativação alcalina da cinza utilizada. As amostras, antes de serem ensaiadas foram lixadas com lixa de granulometrias de 120#, 240#, 320#, 400# e 600# e posteriormente polidas em politriz com uso de pasta diamantada de 9 μm . Como resultado, o pesquisador conseguiu avaliar a dureza e o módulo de elasticidade dos produtos de hidratação e concluiu que os materiais álcali-ativados tendo como percursos a cinza de cavaco de eucalipto com a sílica ativa, apresentam fases com morfologia e propriedades semelhantes às fases apresentadas pelo cimento Portland.

Pelisser, Gleize e Michel (2009) avaliaram as propriedades nanomecânicas de dureza e módulo de elasticidade de pastas de cimento de fator água/cimento de 0,5, através da técnica de indentação instrumentada em micro e nano-escala. A amostra foi submetida a ensaio em duas matrizes: (i) matriz de 2 por 3 pontos, totalizando 6 indentações; (ii) matriz de 4 por 4 pontos, totalizando 16 indentações, ambas com um espaçamento de 200 μm , sob carga de 2 mN. Como resultado, os autores registraram $17,2 \pm 2,9$ MPa de módulo de elasticidade para a matriz (i) e $10,8 \pm 4,2$ MPa para a matriz (ii). Os valores médios de dureza superficial ficaram em torno de 0,9 GPa para ambas as matrizes, sugerindo formação de LD C-S-H.

Para a avaliação do C-S-H, Silva (2009) se baseou em referências literárias de dureza e módulo de elasticidade adotadas para a identificação dessa fase do cimento hidratado, conforme apresentado na Tabela 1. 1.

Foram identificadas poucas pesquisas envolvendo a avaliação de análises de nanoindentação para a avaliação de compósitos de cimento com adição de NTCs. No entanto, as pesquisas identificadas apresentam indícios de que em presença de nanomateriais de carbono aumenta a probabilidade de formação e de densidade de C-S-H (KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH, 2009; KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH, 2010; BARBHUIYA e CHOW, 2017; LONG *et al.*, 2018).

Tabela 1. 1: Referências literárias de dureza e módulo de elasticidade adotadas para a identificação do C-S-H (Fonte: SILVA, 2019)

Informações sobre a amostra	C-S-H	Módulo de Elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)	Método	Referência
a/c = 0,42	Ca/Si<1	20 ± 2	0,8 ± 0,2	-	(ACKER, 2001)
	Ca/Si>1	31 ± 4	0,9 ± 0,2		
a/c = 0,4 (1 mes em água)	BD	21,7 ± 2,2	-	TNE	(CONSTANTINIDES e ULM, 2004)
	AD	29,4 ± 2,4	-		
a/c = 0,45 (25 dias, água, 20°C±/-3 °C)	OP	25,74± 10,84	0,88 ± 0,36	NI/MEV	(HUGHES e TRTIK, 2004)
	PI	22,97	0,88		
a/c = 0,35 (28 dias, água, 20°C±/-3 °C)	BD	23,4 ± 3,4	0,73 ± 0,15	TNE	(ZHU <i>et al.</i> , 2007)
	AD	31,4 ± 2,1	1,27 ± 0,180		
a/c = 0,50 (30dias, água, a 20 °C)	BD	18,1 ± 4,0	-	TNE	(JENNINGS <i>et al.</i> , 2007)
	AD	31,0 ± 4,0	-		
a/c = 0,50 (5 meses)	BD	18,2 ± 4,2	0,45 ± 0,14	TNE	(CONSTANTINIDES e ULM, 2007)
	AD	29,4± 4,0	0,83 ± 0,18		
a/c = 0,45 (1 mes, água, 20°C)	BD	22,89 ± 0,76	0,93 ± 0,11		
	Bd	31,16 ± 2,51	1,22 ± 0,07	TNE	(MONDAL <i>et al.</i> , 2007)
	AD	41,15 ±1,75	1,43±0,29		
a/c = 0,3	BD	23,7 ± 5,9	0,68 ± 0,18	TNE	(VANDAMME e UHM, 2009)
	AD	36,1 ± 3,4	1,01 ± 0,16		
a/c = 0,4	BD	26,84 ± 3,62	0,88 ± 0,13	TNE	(HOWIND <i>et al.</i> , 2011)
	AD	32,92 ± 3,36	1,21 ± 0,20		
a/c = 0,2	BD	~44	1,3	NI/MEV	(CHEN <i>et al.</i> , 2010)
	BD	~50	1,3		
a/c = 0,4	BD	23,03± 4,48	0,561 ± 0,121	TNE	(VANDAMME e UHM, 2013)
	BD	31,35 ± 3,18	0,812 ± 0,131		
a/c = 0,4	NI/MEV_1	28,3 ± 8,0	0,45 ± 0,20	TNE	(HU <i>et al.</i> , 2014)
	NI/MEV_2	31,7 ±11,4	1,17 ± 0,46		
	NI/MEV_3	39,2 ± 12,8	1,99 ± 0,71		

LEGENDA:

AD = Alta Densidade

NI/MEV = Nanoindentação acoplada com MEV

TNE = Técnica de Nanoindentação Estatística

BD = baixa Densidade

PI = Produto Interno

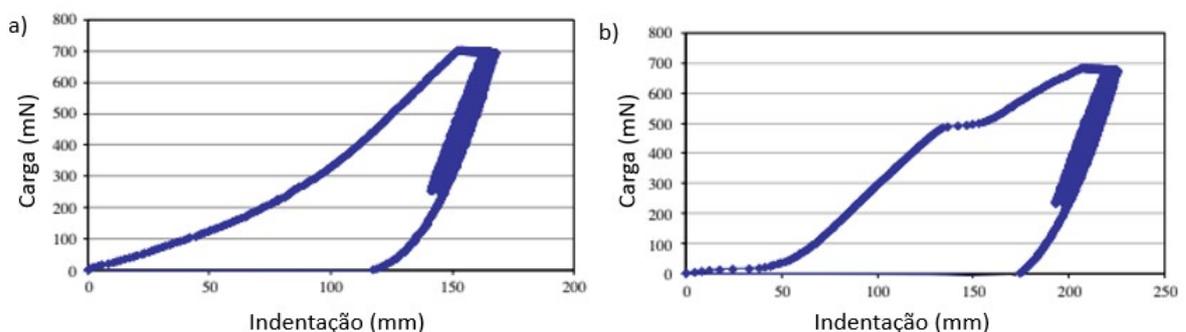
Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2009) prepararam pasta de cimento com diferentes teores de NTCs curtos e longos, e observaram que independente dos compósitos analisados é possível observar as quatro fases distintas (LD C–S–H, HD C–S–H, CH e a fase porosa). Por meio da análise gráfica, foi identificado que o módulo de elasticidade da pasta de cimento sem a presença dos NTCs estava entre 15 e 20 GPa devido à baixa rigidez de C–S–H, fase dominante da nanoestrutura de cimento. Já o módulo de elasticidade registrado para as amostras reforçadas com NTCs foi entre 20 e 25 GPa atribuído à maior rigidez C–S–H, sugerindo que a rigidez

desse produto foi aumentada devido à incorporação dos NTCs, o que levou a redução da porosidade. A menor porosidade leva à redução de tensões capilares, impactando positivamente a capacidade de deformação precoce dos nanocompósitos.

Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2009) reforçam ainda a importância do preparo da superfície da amostra, que precisa ser extremamente lisa para acuidade dos resultados. Para tal, as amostras ensaiadas foram polidas e receberam lapidação de pasta diamantada e um microscópio ótico foi utilizado para verificação da eficácia do polimento. Ainda que adequadamente preparadas, devido à presença de grandes vazios ou rachaduras no material, curvas de nanoindentação irregulares podem ocorrer devido a porosidade intrínseca do material, e não podem ser incluídos na análise (MONDAL, SHAH e MARKS, 2008). Os autores realizaram ensaios em pastas de cimento com até 0,08% de NTCs. Cada amostra foi submetida a pelo menos 3 análises de 144 pontos de indentação (matrizes 12x 12), submetidas a um carregamento máximo de 700 mN. A velocidade de indentação não foi informada.

Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2009) ilustram o padrão das curvas carga X indentação que podem ser consideradas aceitáveis e inaceitáveis, conforme mostrado Figura 1. 5. Nota-se na figura b um comportamento irregular, podendo ser em função da irregularidade do ponto ensaiado.

Figura 1. 5: Curvas padrão de indentação consideradas (a) aceitáveis e (b) inaceitáveis (Fonte: KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH, 2009 – Adaptado)



Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010), que apresenta a mesma metodologia para o ensaio de nanoindentação realizada por Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2009), observaram por meio do gráfico de probabilidade um aumento na ocorrência da faixa atribuída ao C-S-H (15 a 25 MPa) e redução na faixa atribuída aos poros (menor que 10 MPa) na presença dos NTCs. Esse resultado sugere redução da nanoporosidade da pasta de cimento e nucleação do C-S-H.

Barbhuiya e Chow (2017) também avaliaram pastas de cimento com nanofibras de carbono em adições de 0,2% por meio de testes de nanoindentação. Os autores realizaram análises de 320 pontos de indentação por amostra, espaçadas a 20 μm , com um carregamento máximo de 50 μN e uma velocidade de indentação, a uma velocidade de 2 mm/s. Como resultado, os autores concluíram que a presença dos nanomateriais contribuem para o aumento da formação e da densidade do C-S-H, levando ao ganho de resistência de compressão.

Long *et al.* (2018) avaliaram a microestrutura de pastas de cimento preparadas com 0,1, 0,125, 0,2 e 0,25% de óxido de grafeno (OG) dispersos em solução aquosa usando frequências ultrassônicas. Apesar de não abordar os estudos envolvendo a presença de NTCs, nesse trabalho os autores fazem a investigação microestrutural por meio de técnicas de nanoindentação. Por meio dos resultados de nanoindentação, os autores também identificaram as quatro fases distintas e apontaram a redução do LD C-S-H e aumento do HD C-S-H, sugerindo que o óxido de grafeno apresenta efeito nucleador dos produtos de hidratação, reforçando a eficácia dessa técnica para a avaliação da microestrutura do C-S-H.

Konstantopoulos, Koumoulos e Charitidis (2020) utilizaram argamassas 3:1, com fator água/cimento de 0,5, na presença de até 0,1% de NTCs sintetizados pelo método DQV (deposição química de vapor) para avaliar diferentes métodos de métricas de alta precisão buscando dados para prever a composição dos produtos de hidratação. O ensaio foi realizado com aplicação de carga máxima de 30.000 μN , em 790 pontos distintos por amostra, espaçados a cada 5 μm . Para a avaliação da composição da pasta de cimento, os autores adotaram a referência descrita na Figura 1. 6. O resultado foi positivo, de modo que altos níveis de precisão alcançados (97,6%) para previsibilidade dos produtos de hidratação apresentam o

potencial da tecnologia computacional para estudar outras possíveis formulações de cimento.

Figura 1. 6: Módulo de Elasticidade e Dureza das fases do cimento hidratado (Fonte: KONSTANTOPOULOS, KOUMOULOS e CHARITIDIS, 2020)

Pasta de cimento	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza (GPa)
Fase de baixa Rigidez	0-13	<0,40
LD C-S-H	7-34	0,40-0,80
HD C-S-H	25-39	0,80-1,25
Portlandita (CH)	<35	1,31-1,66
Portlandita anisotrópica (CH)	≥99	≥2,80
Clínquer	93-160	3-10

Apesar do objetivo do trabalho realizado por Konstantopoulos, Koumoulos e Charitidis (2020) fugir do propósito de identificar a interferência dos NTCs na microestrutura dos compósitos de cimento, os dados apresentados apontam a nanoindentação como uma metodologia adequada para a identificação dos compósitos de cimento.

1.3.7. Análise de microscopia eletrônica de varredura de compósitos de cimento

O uso de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) está apresentada em quase todos os trabalhos referenciados, sugerindo que essa análise qualitativa é essencial para corroborar os resultados apresentados por meio das demais técnicas.

Para a avaliação da dispersão dos NTCs nas partículas de cimento anidro em suspensão não aquosa de isopropanol, Rocha e Ludvig (2017) por meio da análise de MEV apresentaram imagens que demonstram a dispersão eficaz por tal metodologia, uma vez que é possível observar o filamento de NTC envolvendo o grão de cimento anidro e indícios que os produtos de hidratação da pasta endurecida com proporções de 0,05 e 0,10% de NTCs estão bem aderidos aos filamentos dispersos.

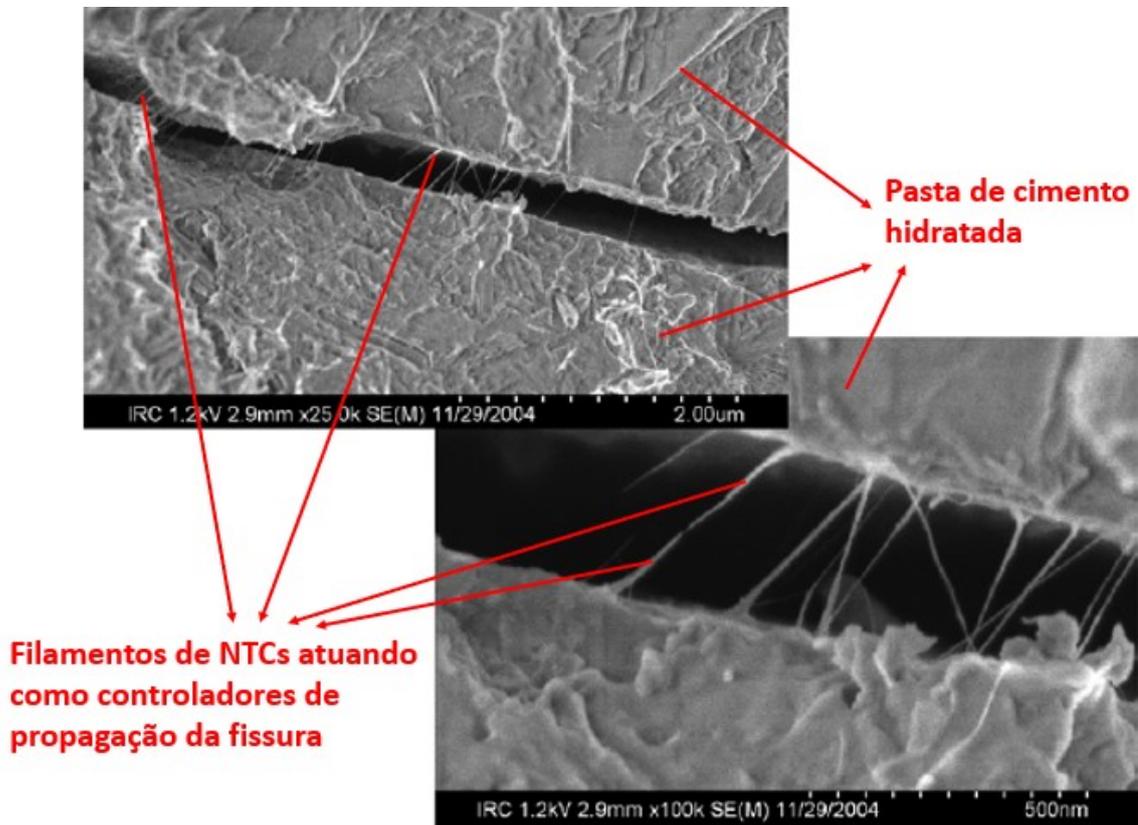
Makar e Chan (2009), também por meio das imagens geradas pelo MEV, registraram que para as pastas preparadas em presença de 1% de NTCs é visível a presença dos produtos de hidratação após 60 minutos da preparação da pasta, sugerindo que os NTCs permitem a hidratação precoce da pasta cimento. Além disso, por meio do acompanhamento de imagens microscópicas nas primeiras 24 horas de hidratação, os autores observaram não só a aceleração do processo de hidratação, mas também maior formação de CH e C-S-H aos redores dos filamentos de NTC, indicando que o nanomaterial atua como nucleador dos produtos de hidratação.

Makar, Margeson e Luh (2005), por sua vez, avaliaram pastas de cimento preparadas com 2% de NTCs dispersos em isopropanol. As imagens de microscopia eletrônica de varredura evidenciam a interação entre os NTCs e a matriz de cimento e indicam um aumento da dureza pelo princípio do processo de hidratação. A presença dos filamentos de NTCs é apontada nas imagens de MEV como agente para o controle de propagação de fissuração, conforme apresentado na Figura 1. 7.

Gurumurthy *et al.* (2014) avaliaram em microscopia eletrônica de varredura a dispersão dos NTCs e a interação microestrutural entre o nanomaterial e a matriz de cimento em pastas com adição de 0,75% de NTCs e 1% de nano óxido de alumínio dispersos em suspensão aquosa de etanol. As imagens indicaram dispersão eficaz dos NTCs na matriz de cimento pela metodologia utilizada, em que o nanomaterial aparece atuando como ponte de microfissuras, sendo apontado como razão principal para a redução da propagação das fissuras e melhoria das propriedades mecânicas alcançadas.

Musso *et al.* (2009) dispersaram em acetona três tipos de nanotubos de carbono: (i) não tratados (*as-grown*), (ii) alinhado (*annealed*) e (iii) funcionalizado (*carboxyl functionalized*) para a preparação de concreto, com adição de 0,5% de NTCs. Como resultado, os autores identificaram redução na resistência mecânica das pastas preparadas com NTCs funcionalizados e melhora nas pastas de cimento em presença de NTCs rotulados. Além disso, os autores apontam dispersão favorável dos NTCs dentro na matriz de cimento, em que é observado via microscópio eletrônico de varredura um menor grau de emaranhamento entre NTCs adjacentes.

Figura 1. 7: NTCs atuando como controladores de propagação da fissura (Fonte: MAKAR, MARGESON e LUH, 2005 - Adaptado)



1.4. CONSIDERAÇÕES BIBLIOGRÁFICAS

Por meio dos dados apresentados ao longo desse capítulo de revisão bibliográfica, foi possível identificar os principais trabalhos envolvendo, principalmente, a microestrutura de compósitos de cimento. A busca realizada foi focada nas palavras-chave definidas para este trabalho: (i) nanotubos de carbono; (ii) cimento; (iii) isopropanol; (iv) microestrutura.

Observa-se que a maioria dos trabalhos envolvendo avaliação microestrutural de NTCs realizaram análise de microscopia eletrônica de varredura, o que sugere que essa análise é a mais relevante para a avaliação microestrutural. Análogo a imagens obtidas pelo MEV, foi identificado um trabalho de pesquisa em que é apresentado imagens petrográficas (SEDAGHATDOOST, BEHFARNIA e BAYATI, 2018).

Quanto às análises da distribuição de tamanho poros, observa-se que a análise de porosimetria por intrusão de mercúrio é mais utilizada que a investigação por adsorção de nitrogênio, embora ambas as metodologias tenham trazidos avaliações relevantes acerca da análise de distribuição de tamanho de poros. As duas técnicas permitem avaliações complementares, de modo que a adsorção de nitrogênio apresenta análises referentes a região mesoporosa, enquanto a porosimetria por intrusão de mercúrio, a região macroporosa. Dado as características da pasta de cimento, que apresenta muito macroporo, os resultados obtidos pela porosimetria por intrusão de mercúrio é mais adequada, sendo uma justificativa por mais pesquisas utilizando essa metodologia em comparação com adsorção de nitrogênio. Vale ressaltar ainda que a investigação da distribuição dos poros é apontada como fator relevante para justificar os ganhos em resistência mecânica (ISFAHANI, LI e REDAELLI, 2016). Também para verificação da distribuição de poros, foi registrado análise de permeabilidade de gás metanol para a em argamassas preparadas com e sem NTCs (ALAFOGIANNI *et al.*, 2018) e absorção de água (CARRIÇO *et al.*, 2018; COELHO *et al.*, 2018).

As técnicas de FTIR e DRX para investigação da hidratação dos compósitos de cimento, apesar de ser uma técnica indireta, aparecem nos trabalhos avaliados. Por meio de tais técnicas, os resultados são divergentes e há indícios tanto de que os NTCs contribuem para o aumento da taxa de hidratação (AHMED *et al.*, 2018; SKRIPKIŪNAS *et al.*, 2018) quanto que atuam apenas como efeito filler (TAFESSE e KIM, 2019). Vale ressaltar que não foram identificadas no portfólio bibliográfico desse trabalho, análises por DRX e FTIR para avaliar a hidratação dos compósitos de cimento preparados com os NTCs dispersos em suspensão de isopropanol. Essa lacuna de pesquisa avigora a necessidade de realizar tais investigação que possam contribuir com informações adicionais sobre a contribuição dessa metodologia na hidratação do cimento Portland e a atuação dos NTCs como reforço da matriz cimentícia.

O uso da termogravimetria, apesar da complexidade da pasta de cimento, principalmente do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), permite associar a decomposição de cada produto de hidratação à temperatura de queima. Por meio dos trabalhos analisados nessa revisão bibliográfica, o uso de TG para avaliar a composição dos compósitos de cimento indicam maior decomposição de C-S-H em

presença de NTCs (SEDAGHATDOOST, BEHFARNIA e BAYATI, 2018; CARRIÇO *et al.*, 2018) sugerindo que o nanomaterial atua como nucleador desse produto de hidratação. Similar ao ensaio de análise de termogravimetria, há a avaliação da perda de massa em função do aumento da temperatura (SEDAGHATDOOST, BEHFARNIA e BAYATI, 2018).

Além dos ensaios supracitados, foi identificada análise de calorimetria por meio de exploratória diferencial (DSC) (SKRIPKIŪNAS *et al.*, 2018) e de análise térmica diferencial não convencional, por meio da garrafa de Langavant (SOUZA *et al.*, 2020) para identificação dos produtos de hidratação do cimento, corroborando os resultados obtidos por meio da análise de FTIR e/ ou DRX.

Apesar da análise de indentação não ter sido utilizada pela maioria dos autores que envolvem a formação desse portfólio bibliográfico considerado a avaliação de compósitos de cimento com NTCs, esse ensaio permite a avaliação quantitativa da influência do NTC no módulo de elasticidade e na rigidez do C-S-H. Uma das possíveis causas é a dificuldade do preparo das amostras dos materiais cerâmicos. O resultado apresentado por Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2009), Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) e Barbhuiya e Chow (2017) foi positivo e promissor quanto a presença dos NTCs na formação do gel C-S-H de maior densidade. Vale ressaltar que esses trabalhos realizados envolvem a dispersão dos NTCs em presença de surfactante.

Sendo a dispersão dos NTCs crucial para a influência no processo de hidratação, a investigação de nanoindentação em pastas de cimento preparadas com NTCs dispersos em suspensão não aquosa de isopropanol pode trazer informações adicionais. Observa-se, ainda, que nos trabalhos que compõem o estado da arte desse trabalho, corroborando Rashad (2017), não é evidenciando a dispersão de NTCs sem nenhum tipo de tratamento prévio em partículas de cimento anidro em meio a soluções não aquosas. Dessa forma, maiores análises envolvendo esse tipo de dispersão para investigação microestrutural envolvendo distribuição dos poros, composição das pastas e análises de nanoindentação podem ser apontadas como uma oportunidade de pesquisa.

O resumo dos principais trabalhos que abordam sobre a influência dos NTCs na microestrutura das pastas de cimento está apresentado na Tabela 1. 2. Alguns trabalhos envolvendo dispersão em soluções não aquosa de acetona e etanol (HUNASHYAL *et al.*, 2011; KORDKHEILI *et al.*, 2012), apesar de não apresentar em análises microestruturais, também foram referenciados na Tabela 1. 2.

Tabela 1. 2: Resumo dos principais trabalhos que abordam a análise da microestrutura de compósitos de cimento em presença de NTCs.

Artigo	Compósito	Fator Água/Cimento	Concentração de NTCs (em relação ao peso do cimento)	Método de dispersão	Principais análises de microestrutura	Conclusões mais relevantes
LI, WANG e ZHAO (2004)	Pasta e argamassa	0,45	0,50%	NTCs funcionalizados por ácido nítrico e ácido sulfúrico e dispersos por meio de metilcelulose (0.4% em relação ao peso do cimento)	FTIR, MIP e MEV	Refinamento dos poros em presença dos NTCs
MAKAR MARGESON e LUH (2005)	Pasta	0,80 e 0,50	2%	Solução não aquosa de isopropanol	MEV e dureza Vickers	Evidências de ligação entre o NTC e a matriz de cimento, e indícios de influência no controle da fissuração. Resultados da dureza Vickers sugere diferença real no comportamento
MAKAR e CHAN (2009)	Pasta	0,50	1%	Solução não aquosa de isopropanol	Calorimetria, perda de massa em função da temperatura e MEV	Aumento do calor de hidratação inicial em função da formação do CH e evidências de nucleação dos produtos de hidratação e densificação do C-S-H
CHAIPANICH et al. (2009)	Argamassa	0,50	0,5 e 1%	Em solução aquosa com cinzas volantes e frequência ultrassônica	DRX (apenas para a caracterizações dos NTCs), TG, EDS (apenas para confirmar a presença do NTC na argamassa) e MEV	Boa interação entre os NTCs, as cinzas volantes e a matriz de cimento, maior densidade em presença das cinzas volantes e do NTC, que atuam como o efeito filler
KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH (2009)	Pasta	0,3	0,048; 0,08 e 0,10% de NTCs curtos. 0,025; 0,048 e 0,08% de NTCs longo	Em solução aquosa com frequência ultrassônica	Nanoindentação e MEV	Maior rigidez do C-S-H e menor porosidade das pastas em presença dos NTCs

Artigo	Compósito	Fator Água/Cimento	Concentração de NTCs (em relação ao peso do cimento)	Método de dispersão	Principais análises de microestrutura	Conclusões mais relevantes
MUSSO <i>et al.</i> (2009)	Concreto	0,40 e 0,56	0,5% de NTCs funcionalizados com grupo carboxila	Em solução não aquosa de acetona com frequência ultrassônica de diferentes tipos de NTCs	MEV, TG	A presença de NTCs puros e recozidos, sem nenhum tipo de funcionalização indicaram aumento no módulo de ruptura e resistência a compressão. O concreto em presença de NTCs funcionalizadas como carboxila tiveram pior desempenho mecânico
NOCHAIYA e CHAIPANICH (2010)	Pasta	0,50	0,5 e 1%	Em solução aquosa e frequência ultrassônica por 1 hora	MIP e MEV	Refinamento da região de mesoporos em presença de NTC e boa interação entre os NTCs e os produtos de hidratação do cimento
KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH (2010)	Pasta	0,5	0,08%	Em solução aquosa combinada com surfactante e frequência ultrassônica	Avaliação da energia de fratura. nanoindentação e MEV	A presença dos NTCs melhoram as propriedades nano e macromecânicas da pasta de cimento, aumentando a quantidade de alta rigidez C-S-H e diminuindo a porosidade
HUNASHYAL <i>et al.</i> (2011)	Argamassa	0,40	2,25% de fibras de carbono e 0,5% de NTCs	Em solução não aquosa de acetona com frequência ultrassônica	Sem avaliação de microestrutura, avaliação apenas do comportamento mecânico	Maior capacidade de carga das barras nanoestruturadas sob tração direta (aumento da resistência a tração)
NASIBULINA <i>et al.</i> (2012)	Pasta	0,40	0,02 a 0,09% de NTCs	Em solução não aquosa de acetona com frequência ultrassônica	FTIR	Aumento de 2 vezes na resistência à compressão da pasta com NTCs funcionalizado lavado com acetona, possivelmente devido à interação química entre a matriz do cimento e os grupos funcionais (-COOH e -OH). Além disso, indícios de presença de C-S-H formados na superfície dos NTCs

Artigo	Compósito	Fator Água/Cimento	Concentração de NTCs (em relação ao peso do cimento)	Método de dispersão	Principais análises de microestrutura	Conclusões mais relevantes
KORDKHEILI <i>et al.</i> (2012)	Painéis de cimento com adição de NTCs e fibras de bagaço e cloreto de cálcio (CaCl ₂)	Não informado	0,5%, 1,0% e 1,5%	Em solução não aquosa de acetona com frequência ultrassônica	Sem avaliação de microestrutura, avaliação das propriedades físicas e mecânicas	Módulo de flexão e resistência ao impacto foram aprimorados com maior porcentagem de nanotubos de carbono, bem como diminuição da absorção máxima de água
WANG, HAN e LIU (2013)	Pasta	0,35	0,12%	Em solução aquosa, plastificante de goma aniônica árabe (GA) e frequência ultrassônica	MIP e MEV	Matriz mais densa e de distribuição de poros mais uniforme em presença de NTCs
XU, LIU e LI (2014)	Pasta	0,33	0,025; 0,05; 0,1 e 0,2%	Surfactante TNWDIS em solução aquosa e frequência ultrassônica	MIP e MEV	Menor porosidade total com NTCs, resultando em um material de alta densidade e melhor distribuição espacial de poros
HU <i>et al.</i> (2014)	Pasta	0,2	0,05 e 0,10%	Em solução aquosa, vários tipos de plastificante e frequência ultrassônica	MIP e MEV	Redução nos poros com diâmetros entre 25 e 50 nm em presença de NTCs dispersos usando surfactantes
GURUMURTHY <i>et al.</i> (2014)	Pasta	0,40	0,75% de NTC e 1% de Nano-Aluminium oxide	Em solução de etanol com frequência ultrassônica	MEV	Ligação adequada entre a matriz de cimento e os NTCs e, conseqüente inibição de microfissuras
PARVEEN <i>et al.</i> (2015)	Argamassa	0,5	0,1 e 0,2%	Em solução aquosa, plastificante pluronic ou SDBS, agitação mecânica e frequência ultrassônica	FTIR, TG e MEV	NTCs atuam como nucleadores de CH e contribuem para a formação de uma matriz mais densa

Artigo	Compósito	Fator Água/Cimento	Concentração de NTCs (em relação ao peso do cimento)	Método de dispersão	Principais análises de microestrutura	Conclusões mais relevantes
SOUZA (2015)	Pasta	0,40	0,1 e 0,3%	NTCs crescidos diretamente no clínquer e plastificante do tipo lignosulfonato	BET e MEV	Em presença de NTCs há maior volume de poros, porém de diâmetros menores
ISFAHANI, LI e REDAELLI (2016)	Argamassa	0,45	0,044; 0,088; 0,1; 0,2 e 0,3%	NTC funcionalizados e não funcionalizados dispersos em solução aquosa com superplastificante misturada manualmente	MIP e MEV	Redução de volume de micro e macroporos em presença dos NTCs
BALASUBRAMANIA M <i>et al.</i> (2017)	Argamassa	Variando de 0,28 a 0,80	0,025; 0,05 e 0,5%	Diversos métodos: NTCs funcionalizados, dispersos usando plastificante policarboxilato, frequência ultrassônica e banho de gelo	FTIR, DRX e MEV	Maior resistência mecânica e indícios de nucleação dos produtos de hidratação em presença de 0,025 e 0,05% de NTCs funcionalizados e dispersos usando plastificante policarboxilato
ZHANG, KAI e LIEW (2017)	Pasta	0,4	0,10 e 0,20%	Em solução aquosa, plastificante polivinilpirrolidona e frequência ultrassônica	DRX e MEV	A presença dos NTCs não afeta a hidratação, mas as condições de autoclave combinadas com a presença dos NTCs contribuem para a hidratação adicional
LUDVIG <i>et al.</i> (2017)	Argamassa	0,4 e 0,43	0,30%	NTCs crescidos diretamente no clínquer e plastificante do tipo lignosulfonato	BET, TG (apenas para caracterizar os NTCs e a sílica) e MEV	A presença do nanomaterial aparentemente não afetou a distribuição de tamanho de poros até 30nm
BARBHUIYA e CHOW (2017)	Pasta	0,40	0,2%	NTCs produzidos por deposição química de vapor, disperso em superplastificante e frequência ultrassônica	Nanoindentação e MEV	Aumento da densidade do C-S-H e ganho de resistência de compressão

Artigo	Compósito	Fator Água/Cimento	Concentração de NTCs (em relação ao peso do cimento)	Método de dispersão	Principais análises de microestrutura	Conclusões mais relevantes
SHI <i>et al.</i> (2018)	Pasta	0,40	0,08%	Água e plastificante	FTIR e MEV (apenas no cimento anidro para verificar a dispersão, e não na pasta de cimento hidratada)	O processo de hidratação pareceu mais rápido e extenso em presença de NTCs porém, não afetou o endurecimento
AHMED <i>et al.</i> (2018)	Pasta	0,45	0,05, 0,1 e 0,5% de NTC funcionalizado e não funcionalizados	Água e surfactante comercial polianiônico com base no sal de sódio de um ácido policarboxílico, agitação e frequência ultrassônica	FTIR, DRX e MEV	NTCs aumentam a taxa de hidratação e induzem a um efeito de nucleação
CARRIÇO <i>et al.</i> (2018)	Concreto	0,35, 0,45 e 0,55	0,015 e 0,1%	Surfactante aniônico poli (ácido carboxílico) e frequência ultrassônica	TG, MEV, absorção de água por imersão e por capilaridade	Nucleação de produtos de hidratação e hidratação mais uniforme em presença de NTCs
COELHO <i>et al.</i> (2018)	Pasta	0,25	0,05 e 0,10%	Em partículas de sílica ativa em solução não aquosa de isopropanol	Absorção de água por imersão e por capilaridade	Resultado de uma matriz mais densa em presença de NTCs por meio dos ensaios de absorção de água
SKRIPKIŪNAS <i>et al.</i> (2018)	Pasta	0,30	0,25%	Água e plastificante do tipo policarboxilato (0,6%)	FTIR, DRX e DSC	Não houve ganhos significativos de densidade em presença dos NTCs, porém há indícios de maior hidratação devido a redução de hidróxido de cálcio livre e de etringita
ALAFOGIANNI <i>et al.</i> (2018)	Argamassa	0,5	0,2; 0,4; 0,6 e 0,8%	Em solução aquosa, plastificante V300 ou SDBS e frequência ultrassônica	Permeabilidade de gás metanol, absorção de água por imersão e MIP	NTCs contribuem para o aumento do número de mesoporos e redução da porosidade total

Artigo	Compósito	Fator Água/Cimento	Concentração de NTCs (em relação ao peso do cimento)	Método de dispersão	Principais análises de microestrutura	Conclusões mais relevantes
SEDAGHATDOOST, BEHFARNIA e BAYATI (2018)	Argamassa	0,485	0,05; 0,10 e 0,15%	Em solução aquosa, plastificante do tipo poliacrilato e frequência ultrassônica	DRX, perda de massa em função da temperatura e imagens petrográficas	Argamassa em presença de 0,1% de NTC e aquecidas a 200°C apresentam a hidratação mais completa
GAO <i>et al.</i> (2018)	Pasta	0,4	0,05% de NTC e 0,025% de GO	Em solução aquosa, plastificante do tipo poliacrilato e frequência ultrassônica	MIP e MEV	A menor porosidade total registrada foi de 40 e 60 min, porém não foi apontado divergências relevantes na distribuição de poros após 20min de ultrassonificação
LEE <i>et al.</i> (2018)	Argamassa	0,45	0,01; 0,03; 0,05; 0,07%	Em solução aquosa com frequência ultrassônica	MEV e DRX	Matriz mais densa em presença de NTCs e nanossílica, com indícios de maior concentração de C-S-H
JIANG <i>et al.</i> (2018)	Pasta	Variadas em até 0,5	Mistura física de 0,1%, 0,5% e 1,0% de nano partículas (NTCs / NGCs, dióxido de titânio e nanossílica)	0,1%, 0,5% e 1,0%	Avaliação reológica	NTC/NFC não modificou, de maneira significativa, o comportamento reológico da matriz cimentícia
LONG <i>et al.</i> (2018)	Pasta	0,40	0,1; 0,125; 0,2 e 0,25% de óxido de grafeno (OG)	Dispersão em solução aquosa e frequências ultrassônicas	Nanoindentação, MEV, MIP, EDS e BSE e tomografia computadorizada de raios X	Sugere que o óxido de grafeno apresenta efeito nucleador dos produtos hidratação, capaz de refinar os poros. Reforçam a eficácia da nanoindentação para a avaliação da microestrutura do C-S-H
TAFESSE e KIM (2019)	Pasta de cimento com sílica ativa	0,25 e 0,40	0,3 e 0,6%	Disperso em sílica ativa	DRX, MIP e MEV	Os NTCs parecem não afetar o processo de hidratação, não afetam o diâmetro dos poros e atuam como efeito filler
SOUZA <i>et al.</i> (2020)	Pasta	0,40	0,15 e 0,30%	NTCs crescidos diretamente no clínquer e plastificante do tipo lignosulfonato e poliacrilato.	Avaliação reológica, FTIR e TG	Aumento na taxa de hidratação, redução do tempo inicial de pega, além de aumento de resistência mecânica a tração e a compressão

CAPÍTULO 2: DISPERSÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM PARTÍCULAS DE CIMENTO ANIDRO EM DIFERENTES SOLUÇÕES NÃO AQUOSAS

2.1. INTRODUÇÃO

Conforme apontado capítulo de revisão bibliográfica, os nanotubos de carbono (NTCs) têm chamado a atenção da comunidade científica nas últimas décadas devido às suas extraordinárias propriedades mecânicas, térmicas e elétricas, como alta resistência à tração e módulo de elasticidade, principais razões para a incorporação desse nanomaterial nos compósitos de cimento (MAKAR e BEAUDOIN, 2003). No entanto, o comportamento hidrofóbico desses nanomateriais tendem a causar a aglomerações no qual os aglomerados formados podem comprometer as propriedades mecânicas (COLLINS *et al.*, 2012; AHMED *et al.*, 2018), fazendo com que uma dispersão e distribuição homogênea dos NTCs sejam essenciais para melhor adesão entre o nanomaterial e a matriz de cimento.

Pesquisas com NTCs em materiais à base de cimento sugerem melhoria nas propriedades mecânicas das pastas de cimento (AL-RUB *et al.*, 2012), redução da porosidade (ZOU *et al.*, 2015), aumento da energia de fratura (WANG *et al.*, 2013) e aumento na tenacidade à fratura, fazendo com que em presença de NTCs bem dispersos e aderidos na matriz de cimento suportem aplicação de tensões mais elevadas até causar fissuras e ruptura dos corpos de prova (HU *et al.*, 2014).

Rashad (2017) aponta que o uso de acetona e etanol como meio de dispersão aliado a sonificação, sem nenhum método adicional de tratamento dos NTCs, e com tratamento adicional dos NTCs, como o quarto e quinto método de dispersão mais adotado no trabalho de revisão realizado, respectivamente. De acordo com este autor, esses métodos de dispersão envolvendo meios não aquosos ficam atrás dos seguintes métodos considerados mais adotados: (i) presença de um surfactante e frequência ultrassônica, (ii) apenas sonificação sem presença de tratamento adicional nos NTCs, (iii) surfactante e /ou sonificação em NTCs tratados.

Corroborando a afirmação de Rashad (2017), pesquisas envolvendo a dispersão de nanomateriais de carbono em meios não aquosos de etanol, acetona e

isopropanol, acompanhado de frequências ultrassônicas têm apresentado indícios de efetiva dispersão por meio de registros de ganhos em resistência mecânica (GURUMURTHY *et al.*, 2014; NASIBULINA *et al.*, 2012; MUSSO *et al.*, 2009; HUNASHYAL *et al.*, 2011; KORDKHEILI *et al.*, 2012; KORDKHEILI *et al.*, 2014; ROCHA e LUDVIG, 2017). Esses solventes, quando adicionados às pastas de cimento hidratadas, atuam como inibidores do processo de hidratação (ZHANG e SCHERER, 2017). Vale, portanto, ressaltar que o uso para fins de avaliação da dispersão dos NTCs envolve a remoção por meio da evaporação antes de iniciar o processo de hidratação (adição de água nas partículas do cimento anidro com e sem adição de NTCs).

Makar e Beaudoin (2003) avaliaram em microscopia eletrônica de varredura o cimento anidro após a dispersão de NTCs nas partículas de cimento em meio não aquoso de etanol e as imagens sugerem dispersão efetiva por tal metodologia, citando como oportunidade de pesquisa a investigação da interação entre os NTCs e o cimento hidratado, bem como o desempenho mecânico dos compósitos de cimento preparados por tal metodologia.

Gurumurthy *et al.* (2014) por sua vez, conforme sugerido por Makar e Beaudoin (2003), avaliaram o comportamento mecânico de pastas de cimento com adição de 0,75% de NTCs (percentual indicado em massa sempre que aparecer ao longo do texto) e 1% de nano óxido de alumínio (de maneira isolada e combinada) dispersos em etanol com frequência ultrassônica para preparação de pastas de cimento. Os autores alcançaram 95% de aumento na tenacidade em presença de apenas NTCs e 204% em presença combinada de NTC e nano óxido de alumínio. Para a resistência à compressão, o aumento de resistência alcançado foi de 36,16% e 58,31%, respectivamente. Os autores atribuem as melhorias nas propriedades mecânicas alcançadas a efetiva dispersão dos nanomateriais pela metodologia alcançada, permitindo interação entre os NTCs e a matriz de cimento.

O uso de acetona para a dispersão de NTCs aliada à frequência ultrassônica também é apontado como promissor para melhorar a dispersão do nanomaterial em compósitos de cimento (SANCHEZ; 2009). Nasibulina *et al.* (2012) funcionalizaram os NTCs em mistura de ácidos nítrico e sulfúrico a 80°C e, na sequência, os NTCs foram sonificados a 2000 rpm em solução de acetona para remover fragmentos

carbonáceos carboxilados. Esses autores avaliaram as pastas de cimento preparadas com NTCs e os resultados indicaram aumento em quase 100% de resistência mecânica em presença de até 0,03% de NTCs. Os autores acreditam que os resultados apresentados são devidos à interação química entre a matriz do cimento e os grupos funcionais (-COOH e -OH) uma vez que as pastas de cimento preparadas com NTCs funcionalizados e dispersos usando surfactantes, sem o processo de dispersão em acetona, apresentaram pior desempenho mecânico.

Musso *et al.* (2009) e Hunashyal *et al.* (2011) utilizaram 0,5% de NTC dispersos em acetona para preparação de compósitos de cimento e apontaram aumento na resistência à tração. Kordkheili *et al.* (2012) e Kordkheili *et al.* (2014) também em meio a acetona dispersaram NTCs a serem utilizados em preparação de pastas de cimento com adição de até 1,5%. Como resultado os autores observaram aumento de resistência à compressão e à flexão na presença de 0,5% de NTCs. Na presença de 1% e 1,5% de NTCs os autores observaram redução do desempenho mecânico, o que pode indicar que o limite de dispersão por essa metodologia não ultrapassa 0,5%.

Makar Margeson e Luh (2005) e Makar e Chan (2009), por meio de dispersão de 2% e 1% de NTCs, respectivamente, dispersos em solução não aquosa de isopropanol e sonificação para preparação de pastas de cimento, indicaram evidências de nucleação dos produtos de hidratação e densificação do C-S-H, forte ligação entre o NTCs e a matriz de cimento, e indícios de influência no controle da fissuração. Rocha e Ludvig (2017) prepararam pasta de cimentos com NTCs dispersos pela mesma metodologia e observaram ganhos de aproximadamente 50% na resistência à compressão e tração na presença de 0,05% de NTCs. O fato das pastas de cimento em presença de 0,10% de NTCs terem apresentado resistência mecânica inferior em comparação a pasta com inclusão de 0,05% de NTCs, ainda que tenham apresentado melhor desempenho mecânico em comparação a pasta de referência, sugerem que por tal metodologia a dispersão máxima é alcançada na presença de 0,05% do nanomaterial utilizado.

Apesar de resultados promissores para o uso de solução não aquosa e sonificação para dispersão de nanotubos de carbono não funcionalizados e preparação de compósito de cimento, não foi identificado na literatura análise

comparativos entre esses meios de dispersão. Dessa forma, visando verificar a eficácia da dispersão por meio desses meios de dispersão não aquosos, esse capítulo aborda os resultados de ensaios experimentais em que foi realizado a dispersão e preparação de pasta de cimento em meio não aquoso de isopropanol, etanol e acetona. As pastas de cimento foram avaliadas quanto a resistência mecânica e a condutividade elétrica.

A avaliação da resistência mecânica é apontada como um método indireto de avaliação da eficácia de dispersão das partículas de cimento (ALSHAREFA *et al.*, 2017), em que uma dispersão eficaz promove aumento de resistência mecânica devido à nucleação dos produtos de hidratação e efeito fibroso em escala nano / microestrutural, agindo como pontes de transferência de tensão e evitando a propagação da fissura e promovendo melhora na capacidade de detecção da deformação mecânica (NASTI *et al.*, 2016; QIAO *et al.*, 2016).

A avaliação de condutividade elétrica também pode ser apontada com um método indireto de avaliação de dispersão dos NTCs devido às ótimas propriedades condutoras desse nanomaterial, fazendo com que, quando bem dispersos, garantam um aumento da condutividade elétrica do composto cimentício em que ele foi adicionado (COELHO, 2021).

De acordo com Jesus (2018) resistividade elétrica é a propriedade que avalia a capacidade de um compósito de cimento resistir à passagem da corrente elétrica, de modo que quanto menor a resistividade, maior a condução de corrente elétrica. Devido às propriedades condutivas dos NTCs, a adição do nanomaterial pode contribuir para o aumento da condutividade elétrica, uma vez alcançado o limiar de percolação mínimo. De acordo com Fernandes (2016), no entanto, a resistividade elétrica do cimento não é significativamente alterada se a adição de NTCs for inferior ao limiar de percolação ou quando ocorre aglomeração na matriz. No estudo desenvolvido por Baggio *et al.* (2015) é apontado que para adição de 2% de NTCs parece não haver percolação de corrente elétrica entre os NTCs fazendo com que não seja identificado aumento da condutividade elétrica. No entanto, eles não mencionam a relação da dispersão eficaz ao aumento de condutividade. A ideia desse estudo é verificar se, mesmo que em baixas quantidades de adição de NTCs, inferior ao limiar de percolação, porém, de maneira bem dispersa, os filamentos do

nanomaterial são capazes de diminuir as distâncias que os elétrons devem percorrer dentro da fase com maior resistência elétrica, promovendo aumento da condução elétrica e queda na resistividade.

Por outro lado, a presença de NTCs também é apontada como responsável pela nucleação dos produtos de hidratação, contribuindo para redução de porosidade e da interconectividade dos poros, de modo que a transferência de elétrons ocorra através do gel C-S-H provocando o aumento da resistividade (MA *et al.*, 2018).

Dessa forma, o presente capítulo irá relacionar a condutividade elétrico-volumétrica de pastas de cimento preparadas com NTCs dispersos em suspensão não aquosa com a resistência mecânica. Os NTCs serão dispersos nas partículas de cimento anidro em suspensão de isopropanol, etanol e acetona com sonificação, e, após a preparação da pasta de cimento, serão avaliados quanto à resistividade elétrica, à compressão e à tração por compressão diametral. Por meio dos resultados será possível correlacionar a eficácia da dispersão em cada um dos meios adotados.

2.2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.2.1. Materiais

Para o desenvolvimento desse capítulo da pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

- (i) nanotubos de carbono de paredes múltiplas produzido no CTNano por deposição de vapor químico (CVD) usando etileno como precursor de carbono e ferro e cobalto suportados em Al_2O_3 como complexo catalisador / substrato. As Figura 2. 1 e Figura 2. 2 indicam as imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET) do nanomaterial e as análises de termogravimetria (TG). Por meio das figuras foi possível, respectivamente, visualizar imagens de alta resolução da superfície e avaliar a variação da massa de uma amostra em função da temperatura, permitindo a

caracterização de dimensões e pureza fornecida pelo produtor, registrando as seguintes propriedades descritas abaixo:

- a. Comprimento dos tubos estimados entre 5 μm e 30 μm identificados no MEV (microscópico eletrônico de varredura);
 - b. 99% dos tubos com diâmetro externo entre 0,8 μm e 30 μm , identificados no MET (microscópico eletrônico de transmissão);
 - c. Contaminantes ~5% (Al_2O_3 – Co – Fe)
 - d. Pureza maior que 95% (TG)
 - e. Área superficial específica 100 m^2/g identificadas por adsorção de N_2 .
- (ii) cimento CP-V de alta resistência inicial devido à maior pureza do material (menor concentração de ativos se comparado aos demais cimentos comerciais). Os limites de composição desse tipo de cimento podem ser vistos abaixo, conforme especificações da NBR 16697 (ABNT, 2019):

Tabela 2. 1: Limites de composição do cimento Portland (porcentagem de massa).
 Fonte: NBR 16697 (ABNT, 2019).

Designação normalizada		Sigla	Classe de resistência	Sufixo	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático
Cimento Portland comum		CP I	25, 32 ou 40	RS ou BC	95 – 100	0 – 5		
		CP I-S			90 – 94	0	0	6 – 10
Cimento Portland composto com escória granulada de alto-forno		CP II-E			51 – 94	6 – 34	0	0 – 15
Cimento Portland composto com material pozolânico		CP II-Z			71 – 94	0	6 – 14	0 – 15
Cimento Portland composto com material carbonático		CP II-F			75 – 89	0	0	11 – 25
Cimento Portland de alto forno		CP III			25 – 65	35 – 75	0	0 – 10
Cimento Portland pozolânico		CP IV			45 – 85	0	15 – 50	0 – 10
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V ^a	ARI		90 – 100	0	0	0 – 10
Cimento Portland branco	Estrutural	CPB	25, 32 ou 40		75 – 100	–	–	0 – 25
	Não estrutural		–	–	50 – 74	–	–	26 – 50

^a No caso de cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP V-ARI RS), podem ser adicionadas escórias granuladas de alto-forno ou materiais pozolânicos.

- (iii) Álcool Isopropílico 100° INPM;
- (iv) Acetona pura;
- (v) Álcool etílico absoluto;
- (vi) água potável da linha de abastecimento da cidade de Belo Horizonte, Minas Gerais.

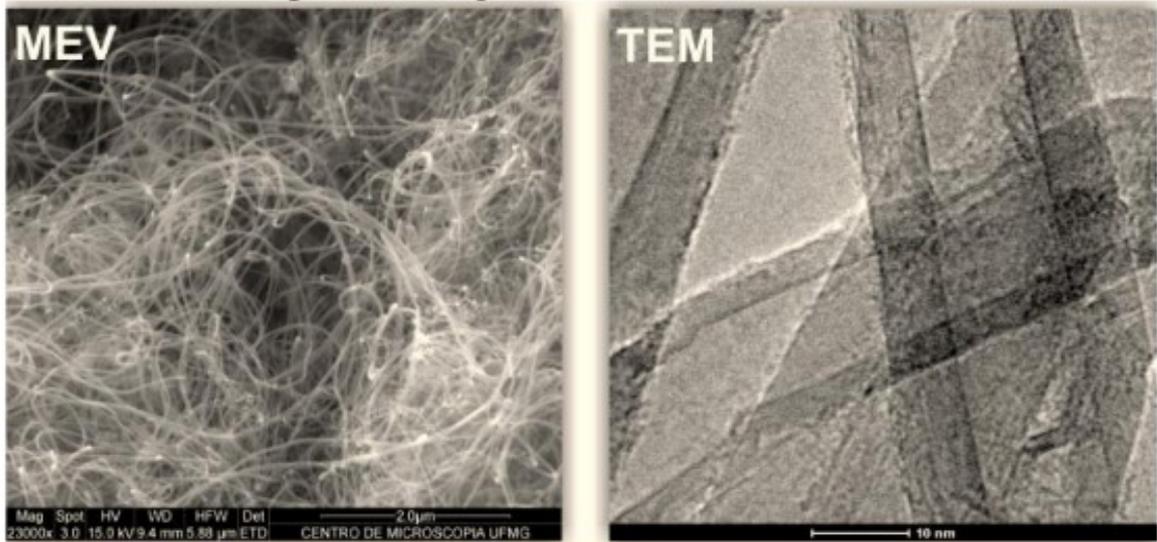


Figura 2. 1: Imagens de MEV e MET do NTCs adotadas no presente trabalho (Fonte: CTNano)

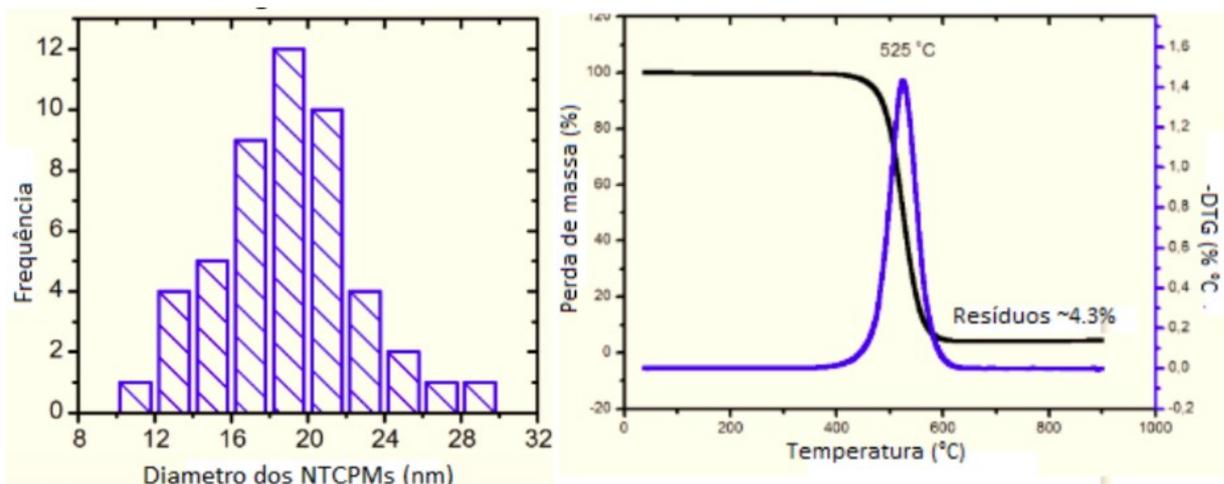


Figura 2. 2: Diâmetro e análises TG do NTCs adotados no presente trabalho (Fonte: CTNano)

2.2.2. Processo de dispersão dos Nanotubos de Carbono sobre as partículas de cimento anidro em suspensão não aquosa

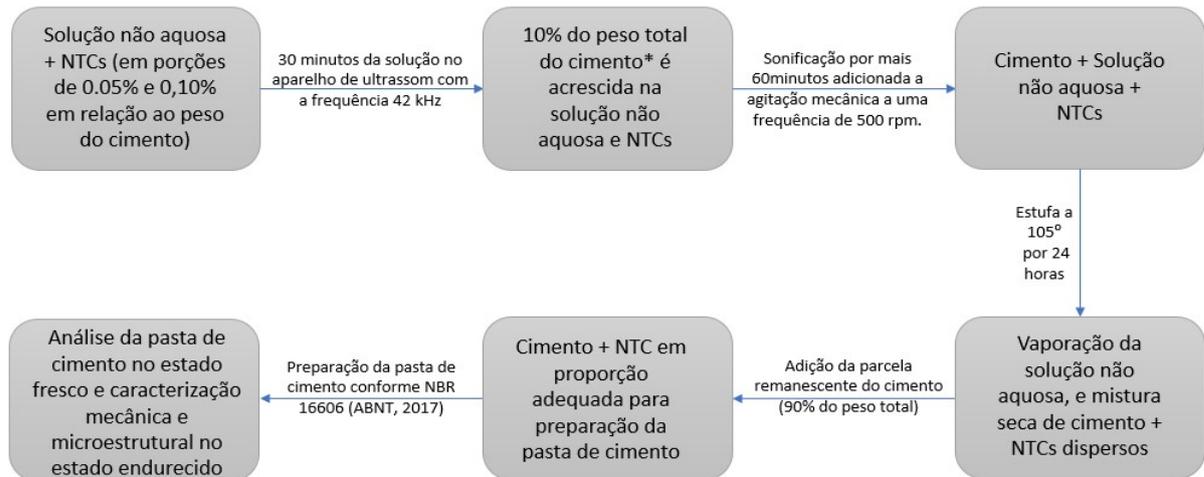
O processo de dispersão nas partículas de cimento foi realizado com nanotubos de carbono nas três formulações descritas por Rocha e Ludvig (2017): proporções de 0%, 0,05% e 0,10% em relação ao peso do cimento, e relação água / cimento de 0,33. O processo de dispersão está descrito na

Figura 2. 3. Para o presente trabalho, além da dispersão em isopropanol, a mesma metodologia foi aplicada para a dispersão em dois outros diferentes meios não aquosos: acetona e etanol.

O processo de dispersão seguiu os seguintes passos:

- (i) Para cada formulação, a devida proporção de NTC é acrescida a aproximadamente 300ml de isopropanol e levados ao aparelho de ultrassom à frequência ultrassônica de 42 kHz, por 30 minutos. Nessa etapa não tem adição de cimento.
- (ii) Imediatamente após esse período, a suspensão de NTCs com isopropanol foi acrescida da devida quantidade de cimento necessária para a preparação dos compósitos, ou seja, 10% do peso total de cimento.
- (iii) Em seguida, a mistura de cimento anidro e NTCs é agitada e sonificada por mais 1 hora.
- (iv) Após o período de sonificação, a mistura é levada a estufa à 105°C por 24 horas para a evaporação do isopropanol, até identificado massa constante.

Após o período em estufa, a mistura seca de cimento e NTC, para cada uma das formulações descritas na Tabela 2.3, é acrescida de água para a preparação da pasta de cimento. O processo de preparação e mistura é realizado conforme descrito no item 6.2 da NBR 16606 (ABNT, 2018).



* Limitações de pesquisa: o fato da dispersão ocorrer em apenas 10% da pasta de cimento se deve ao fato do tamanho limitado da cuba ultrassônica frente ao volume de dispersão necessário ao desenvolvimento dessa pesquisa.

Figura 2. 3: Fluxograma do processo de dispersão dos NTCs na partícula de cimento anidro em suspensão não aquosa

2.2.3. Processo de preparação da pasta de cimento

Os traços utilizados para a produção das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento em meio as soluções são aquosas encontram-se descritos na Tabela 2. 2.

Tabela 2. 2: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento com NTCs

Identificação	Descrição	Material	Composição – Massa (g)
REF	Pasta de referência sem NTCs e sem dispersão em solução não aquosa	Cimento CPV – Holcim Lafarge	3.000,00
		Água	990,00
ISO-0 ACE-0 ETA-0	Pastas sem NTCs e com dispersão em solução não aquosa	Cimento CPV – Holcim Lafarge	3.000,00
		Água	990,00
ISO-0,05 ACE-0,05 ETA-0,05	Pastas com 0,05% de NTCs e com dispersão em solução não aquosa	Cimento CPV – Holcim Lafarge	3.000,00
		Água	990,00
		NTC – 0,05%	1,50
ISO-0,10 ACE-0,10 ETA-0,10	Pastas com 0,10% de NTCs e com dispersão em solução não aquosa	Cimento CPV – Holcim Lafarge	3.000,00
		Água	990,00
		NTC – 0,10%	3,00

Para a preparação da pasta de referência (REF) e da pasta referência de cada um dos meios (ISO-0, ACE-0 e ETA-0) foi utilizado apenas cimento e água. Para os demais traços nanoestruturados, 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 2.2.2 do presente capítulo.

As pastas foram preparadas conforme descrito no item 6.2 da NBR 16607 (ABNT, 2018), em uma cuba de inox com capacidade de 5 litros e misturada por uma argamassadeira eletrônica.

Em sequência à preparação da pasta, foram moldados 08 corpos de prova cilíndricos com 05 cm de diâmetro e 10 cm de altura para cada um dos traços. Os moldes foram previamente lubrificados com óleo queimado, preenchidos com a pasta em duas camadas, cada camada adensada em mesa vibratória por 30 segundos.

Após o período de 24 horas do preparo da pasta de cimento, o molde cilíndrico é retirado e as amostras foram banhadas em tanque de água saturada com cal até completados 28 dias do preparo, atingindo a data de ensaio da pasta de cimento endurecida.

Foram utilizados os 08 corpos de prova para a avaliação da condutividade elétrico-volumétrica e, na sequência, 04 corpos de prova foram destinados ao ensaio de compressão e os outros 4 ao ensaio de tração por compressão diametral. Para a análise da condutividade elétrico-volumétrica, os dois resultados de maior desvio padrão foram desconsiderados e para os ensaios de compressão e tração o resultado de maior desvio padrão foi desconsiderado.

As formulações das pastas preparadas estão descritas na Tabela 2. 3.

Tabela 2. 3: Formulações das pastas de cimento preparadas

Identificação	Descrição
REF	Pasta de cimento preparada sem adição de nanotubos de carbono sem nenhum processo de sonificação.

ISO-0	Pasta de cimento preparada sem adição de nanotubos de carbono e com o cimento puro disperso em meio não aquoso de isopropanol por 1h30 no aparelho de ultrassom.
ISO-0,05	Pasta de cimento preparada com adição de 0,05% de nanotubos de carbono dispersos em meio não aquoso de isopropanol por 1h30 no aparelho de ultrassom.
ISO-0,10	Pasta de cimento preparada com adição de 0,10% de nanotubos de carbono dispersos em meio não aquoso de isopropanol por 1h30 no aparelho de ultrassom.
ACE-0	Pasta de cimento preparada sem adição de nanotubos de carbono e com o cimento puro disperso em meio não aquoso de acetona por 1h30 no aparelho de ultrassom.
ACE-0,05	Pasta de cimento preparada com adição de 0,05% de nanotubos de carbono dispersos em meio não aquoso de acetona por 1h30 no aparelho de ultrassom.
ACE-0,10	Pasta de cimento preparada com adição de 0,10% de nanotubos de carbono dispersos em meio não aquoso de acetona por 1h30 no aparelho de ultrassom.
ETA-0	Pasta de cimento preparada sem adição de nanotubos de carbono e com o cimento puro disperso em meio não aquoso de etanol por 1h30 no aparelho de ultrassom.
ETA-0,05	Pasta de cimento preparada com adição de 0,05% de nanotubos de carbono dispersos em meio não aquoso de etanol por 1h30 no aparelho de ultrassom.
ETA-0,10	Pasta de cimento preparada com adição de 0,10% de nanotubos de carbono dispersos em meio não aquoso de etanol por 1h30 no aparelho de ultrassom.

2.2.4. Avaliação da condutividade elétrica-volumétrica

A avaliação da condutividade elétrica-volumétrica é realizada conforme modelo proposto por NETO (2019), no Laboratório de Eletrônica do CEFET-MG -

Campus II, e preceitos da NBR 9204 Concreto endurecido - Determinação da resistividade elétrico-volumétrica - Método de ensaio (ABNT, 2012):

Corpos de prova cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, na idade de 28 dias, saturados com água e colocados entre duas placas de cobre com palhas de aço úmidas nas superfícies de contato entre eles, para garantir a passagem da corrente elétrica. Uma diferença de potencial de aproximadamente 8V entre dois eletrodos será aplicada por meio de uma Fonte de Tensão Contínua - ICEL-PS. Os valores da tensão total do circuito e da corrente elétrica contínua que passa no corpo de prova são registrados por meio de um multímetro Minipa Et 2042c, escala 200mA. A resistividade elétrico-volumétrica da pasta de cimento hidratada é determinada conforme indicado na **Equação 1**.

Equação 1: Resistividade elétrico-volumétrica da pasta de cimento hidratada

$$\rho = \frac{R \times S}{L} = \frac{V \times S}{L \times I}$$

Em que:

ρ = Resistividade elétrica ($\Omega \times m$);

R = Resistência elétrica (Ω);

I = Corrente (A);

V = Diferença de potencial (V);

L = Comprimento do corpo de prova (m);

S = Área da seção transversal (m^2).

A Figura 2. 4 representa uma imagem ilustrativa do ensaio realizado.

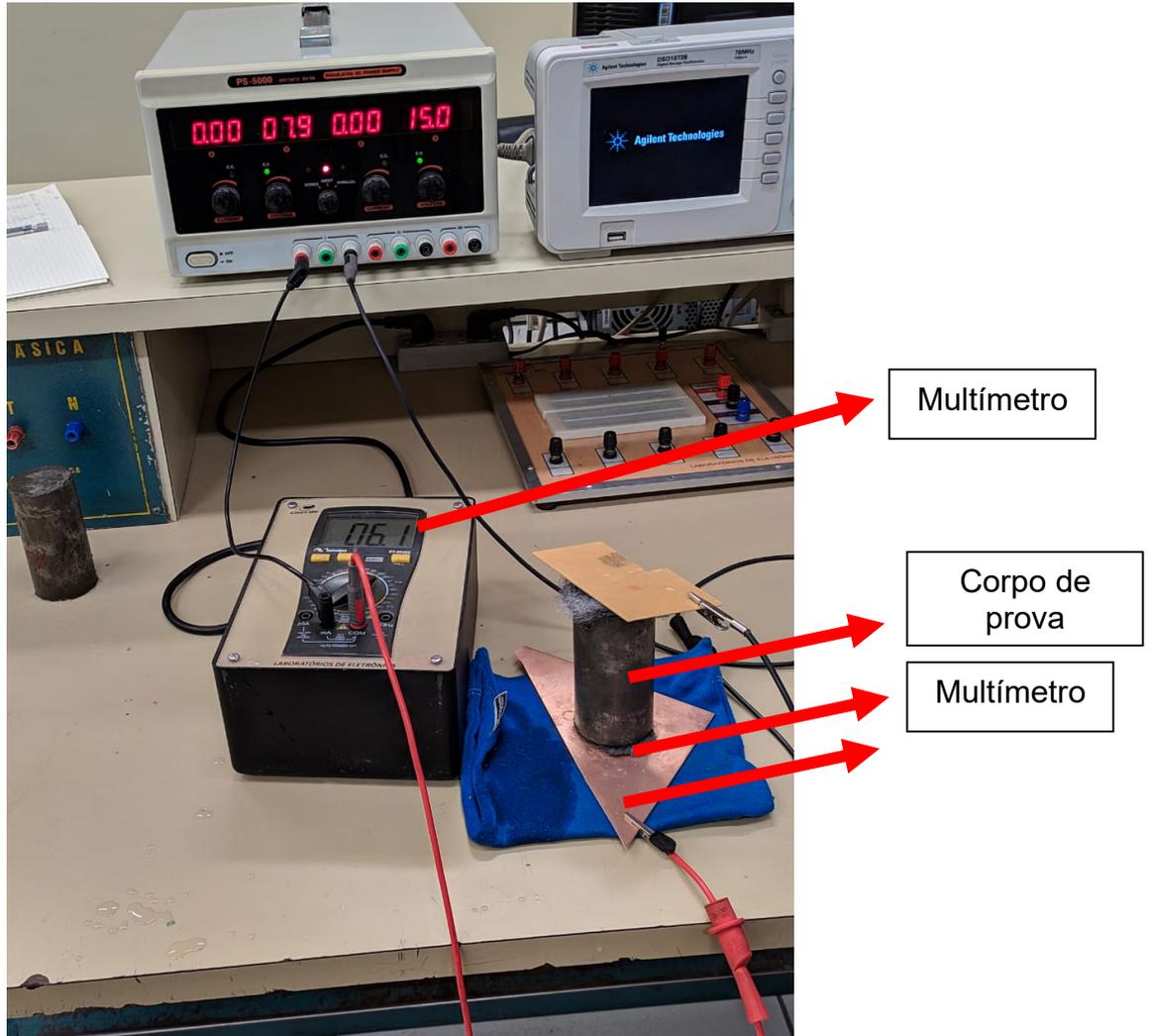


Figura 2. 4: Imagem da realização do ensaio de Resistividade elétrica-volumétrica

Os resultados obtidos por meio desse ensaio têm por objetivo verificar a influência da dispersão e da quantidade de NTCs na condutividade elétrica das pastas de cimento nanoestruturadas. Os resultados foram estatisticamente avaliados quanto a variância simples ANOVA, apresentando um intervalo de confiança 95%. A análise foi realizada baseando na seguinte hipótese nula: as variâncias de condutividade médias não são significativas. Para as análises estatísticas em que a hipótese nula é rejeitada e a variação entre os resultados é significativa (valor crítico P menor que 0,05), é realizada uma análise estatística de múltiplas variâncias, TUKEY para verificar a variância entre as amostras e identificar exatamente as amostras em que há variância significativa. As tabelas e imagens das análises encontram-se disponibilizadas em anexos.

2.2.5. Análise de compressão axial e de tração por compressão diametral das pastas de cimento

Completado 28 dias desde a preparação das pastas, 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.

O ensaio de tração por compressão diametral também foi realizado após 28 dias da preparação da pasta em corpos cilíndricos de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura, e com auxílio de um aparato fabricado especialmente para realização de tal ensaio, conforme ilustrado na Figura 2. 5, com o objetivo de evitar o desalinhamento das superfícies de aplicação da carga.



Figura 2. 5: Aparato utilizado para o ensaio de tração diametral

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 calculada a resistência à tração.

Os resultados de compressão e de tração foram estatisticamente avaliados conforme descrito no item 2.2.4, na avaliação da condutividade. A análise foi realizada baseando na seguinte hipótese nula: as variâncias de tensões médias de compressão e tração por compressão diametral não são significativas.

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.3.1. Avaliação da condutividade elétrico-volumétrica

A Tabela 2. 4 e a Figura 2. 6 apresentam os resultados da resistividade média obtidos por meio do ensaio de condutividade elétrico-volumétrica. Para fins comparativos, foram realizadas duas análises distintas: primeiramente foi avaliado a variação da resistividade em relação a pasta de referência, que não sofreu nenhum processo de dispersão em suspensão não aquosa, e na sequência foi avaliada a variação da resistividade em pastas de cimento que foram dispersas em um mesmo meio não aquoso.

Tabela 2. 4: Resultado do Ensaio de Resistividade elétrico-volumétrica média

	Resistividade Média ρ ($\Omega \cdot m$)	Desv. Padrão	Coef. Var. (%)	Aumento da Resistividade (REF)	Aumento da Resistividade (Meio não aquoso)
REF	23,261	0,172	0,74%	-	-
ISO-0	22,921	0,167	0,73%	-1,46%	-
ISO-0,05	24,165	0,526	2,18%	3,89%	5,43%
ISO-0,10	24,561	0,859	3,50%	5,59%	7,16%
ETA-0	23,015	0,504	2,19%	-1,06%	-
ETA-0,05	23,177	0,282	1,22%	-0,36%	0,71%
ETA-0,10	23,349	0,290	1,24%	0,38%	1,45%
ACE-0	19,630	0,297	1,51%	-15,61%	-
ACE-0,05	19,762	0,527	2,66%	-15,04%	0,68%
ACE-0,10	19,392	0,425	2,19%	-16,63%	-1,21%

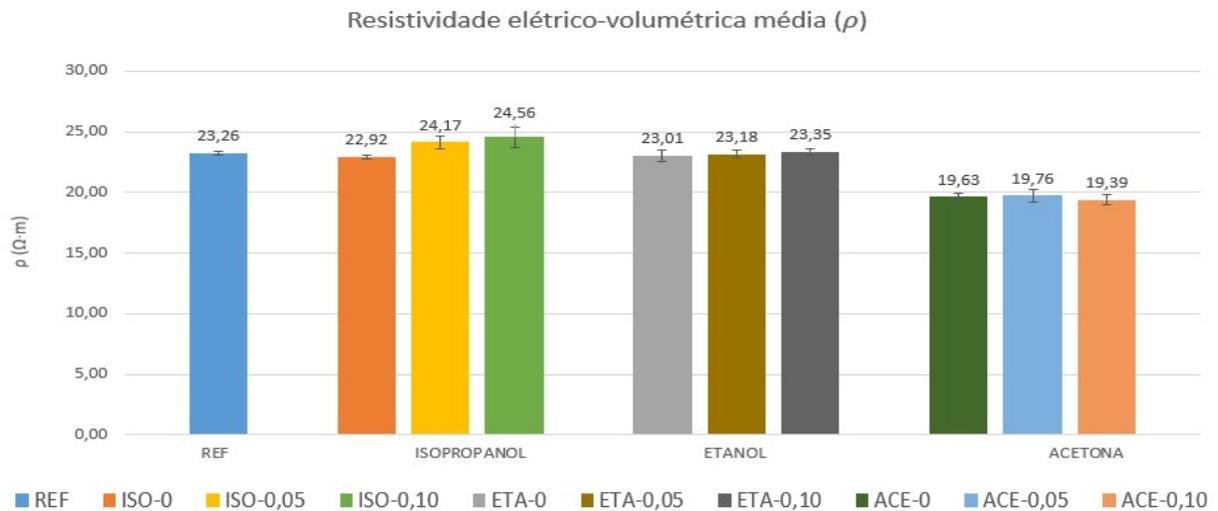


Figura 2. 6: Resultado do Ensaio de Resistividade elétrica-volumétrica média

Para verificar apenas a influência do meio de dispersão, sem influência dos NTCs, primeiramente, é analisado apenas a influência do meio de dispersão, avaliando estatisticamente as amostras sem a presença de NTCs (REF, ACE-0, ETA-0 e ISO-0). Nota-se, comparando com a pasta REF, baixa variação na resistividade das pastas ETA-0 e ISO-0 (em que a resistividade varia pouco menos de 1%), contrastando com uma queda de 15,61% na resistividade da pasta ACE-0. Na análise estatística, a hipótese nula é rejeitada e indica que há variação significativa de resistividade média entre as amostras. Por meio da análise Tukey é apontado que apenas a pasta de cimento dispersa em acetona apresenta variação significativa se comparada à referência e aos demais meios de dispersão. Esse resultado sugere que a dispersão das partículas de cimento em meio a acetona afeta a resistividade elétrica das pastas de cimento, possivelmente devido à interação química entre a matriz do cimento e os grupos funcionais presentes nesse solvente (NASIBULINA *et al.*, 2012). Para isopropanol e etanol, a variância desses meios não afetam a resistividade elétrica de maneira significativa.

Avaliando a resistividade dentro de cada um dos meios de dispersão, observa-se pequena variação para os meios de acetona e etanol comparando as pastas com e sem NTCs. Para as pastas dispersas em meio a etanol, a resistividade das pastas com 0,10% de NTCs foram 1,45% maiores se comparada a ETA-0, e para as pastas dispersas em meio a acetona com 0,10% de NTCs, foram 1,21% menores se comparada a ACE-0. Estatisticamente, as variâncias para esses dois

meios não são consideradas significativas (conforme dados apresentados no ANEXO CAPÍTULO 2).

Já para as pastas dispersas em meio a isopropanol, a resistividade elétrica sofreu maior variação se comparada à acetona e ao etanol, alcançando 5,43% e 7,16% de aumento de resistividade na presença de 0,05% e 0,10% de NTCs, respectivamente. Além de mais expressivos, estatisticamente a hipótese nula é rejeitada para a variância entre as pastas nanoestruturadas e a ISO-0, representando estatisticamente variação significativa de resistividade média por esse método de dispersão na presença de 0,05% e 0,10% de NTC.

A avaliação estatística da variância entre todas as amostras, naturalmente corrobora com os resultados individuais, e rejeita a hipótese nula mostrando a variância significativa entre as pastas nanoestruturadas com dispersão em isopropanol e também das pastas de acetona com a referência (REF) e as demais pastas dispersas em meio a etanol e isopropanol, reforçando que, ainda que não tenha sido observado influência de NTCs na condutividade elétrica, a dispersão em meio a acetona pode aumentar as propriedades de condução elétrica.

Inicialmente, era esperado que a presença de filamentos bem dispersos de NTCs, devido às propriedades condutoras desse nanomaterial, interferisse de modo a aumentar a condutividade, ou seja, reduzisse a resistividade. No entanto, devido às baixas proporções utilizadas (até 0,10%), os resultados corroboram com as pesquisas que apontam que a incorporação de até 2% de NTCs não contribui para o aumento na condutividade (Baggio *et al.*, 2015). A queda de resistividade apresentada para as pastas dispersas em acetona (com e sem nanotubos de carbono) pode ser em função de alguma interação química entre a matriz de cimento e os grupos funcionais da acetona ($-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$), que contribuem para a reação de troca iônica conforme apontado por Nasibulina *et al.* (2012), sendo esse assunto uma oportunidade de pesquisas futuras que envolvem esse tema em específico.

Apesar da presença de até 0,10% de NTCs ser apresentada na literatura como fator irrelevante para aumento da condutividade das pastas de cimento (Baggio *et al.*, 2015), a resistividade elétrica dos compósitos de cimento depende do grau de hidratação e eleva-se conforme o aumento dos produtos de hidratação

(Helene, 1993). A incidência de poros não conectados na matriz da pasta de cimento permite que a condutividade ocorra através do gel C-S-H, contribuindo para o aumento da resistência elétrica e, conseqüentemente, o aumento da resistividade (Hansson e Hansson, 1983). Isso pode ser uma justificativa para o aumento da resistividade das pastas ISO-0,05 e ISO-0,10, podendo ser apontado como um indicativo de maior presença de C-S-H nessas pastas de cimento nanoestruturadas, indicando uma dispersão eficaz de NTCs por esse método de dispersão em suspensão não aquosa de isopropanol, permitindo que o nanomaterial atuasse como nucleador dos produtos de hidratação.

2.3.2. Análise de compressão e de tração por compressão diametral das pastas de cimento

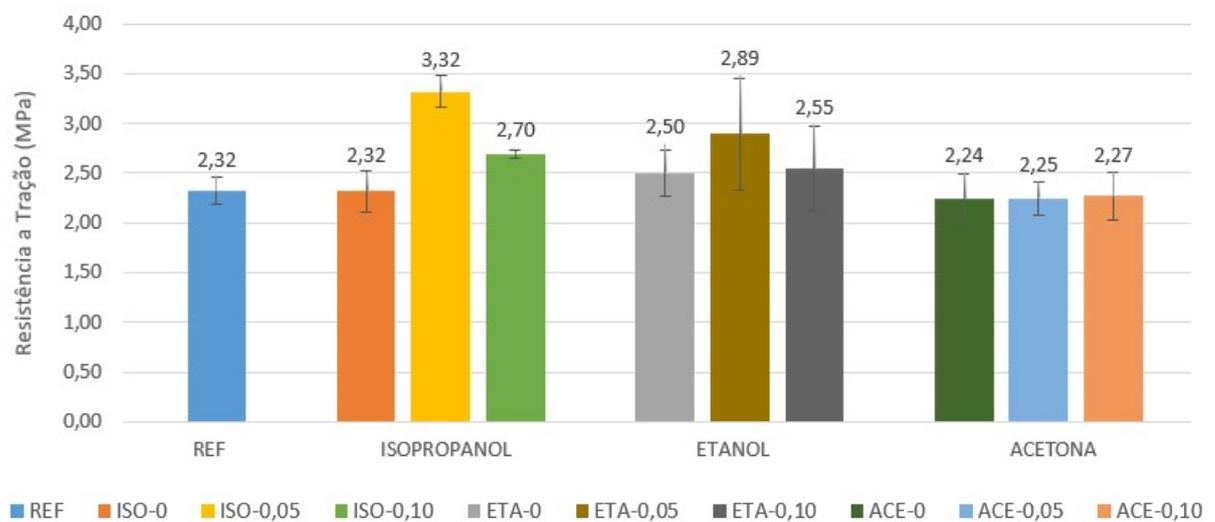
Nas Tabelas 2. 5 e 2 .6 e nas Figura 2. 7 e Figura 2. 8 estão apresentados os resultados de compressão e de tração obtidos por meio de ensaios de compressão axial e de tração por compressão diametral. Assim como realizado para a análise de condutividade, foram realizadas duas análises distintas: primeiramente foi avaliada a variação em relação à pasta de referência, que não sofreu nenhum processo de dispersão em suspensão não aquosa e na sequência foi avaliada a variação da resistividade em pastas de cimento que foram dispersas em um mesmo meio não aquoso.

Tabela 2. 5: Resultado do ensaio de tração por compressão diametral

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência (REF)	Aumento da Resistência – (Meio de dispersão)
REF	2,32	0,130	6%	-	-
ISO-0	2,32	0,212	9%	-0,39%	-
ISO-0,05	3,32	0,157	5%	42,79%	43,35%
ISO-0,10	2,70	0,037	1%	15,93%	16,39%
ETA-0	2,24	0,254	11%	-3,49%	-
ETA-0,05	2,25	0,163	7%	-3,42%	0,07%
ETA-0,10	2,27	0,239	11%	-2,22%	1,32%
ACE-0	2,50	0,228	9%	7,62%	-
ACE-0,05	2,89	0,562	19%	24,48%	15,67%
ACE-0,10	2,55	0,417	16%	9,55%	1,80%

Tabela 2. 6: Resultado do ensaio de compressão axial

	Resistência Média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Aumento da Resistência (REF)	Aumento da Resistência – (Meio de dispersão)
REF	57,94	3,632	6%	-	-
ISO-0	55,07	3,190	6%	-4,95%	-
ISO-0,05	79,86	7,478	9%	37,82%	45,00%
ISO-0,10	62,30	1,843	3%	7,52%	13,12%
ETA-0	58,70	2,337	4%	1,30%	-
ETA-0,05	75,09	3,241	4%	29,59%	27,92%
ETA-0,10	62,96	16,128	26%	8,65%	7,25%
ACE-0	58,45	4,530	8%	0,88%	-
ACE-0,05	72,71	8,964	12%	25,49%	24,40%
ACE-0,10	68,16	3,651	5%	17,63%	16,61%

Ensaio de Tração por Compressão Diametral**Figura 2. 7:** Resultado do ensaio de tração por compressão diametral

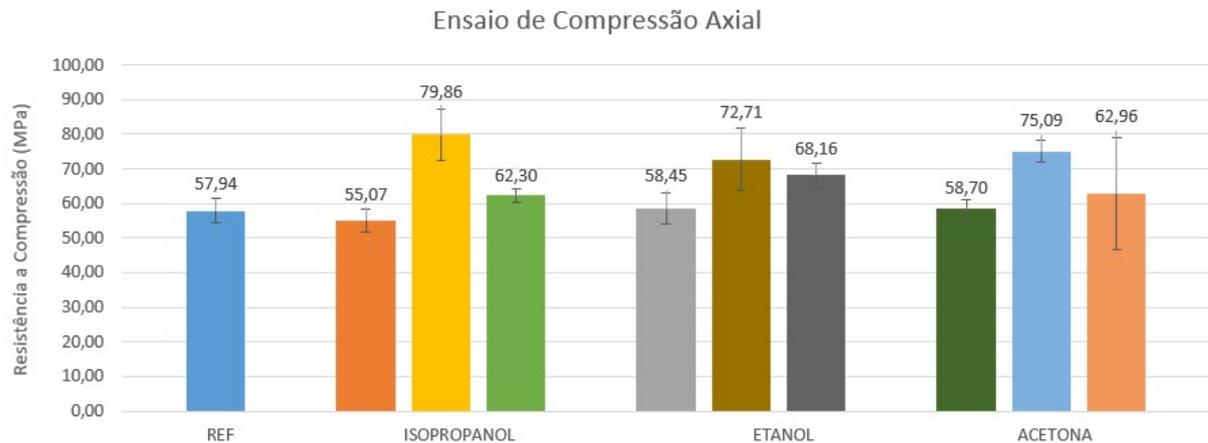


Figura 2. 8: Resultado do ensaio de compressão axial

Comparando as pastas REF, ACE-0, ETA-0 e ISO-0 com a pasta REF, observa-se baixa variação nas resistências à compressão e à tração, sendo alcançado variações máximas de 4,95% para o isopropanol e 7,6% para a acetona, respectivamente. Estatisticamente, a hipótese nula não é rejeitada, demonstrando que não há variação significativa entre as amostras nem para a tração, nem para a compressão devido à dispersão do cimento anidro em meios não aquosos de isopropanol.

Avaliando cada um dos meios de dispersão individualmente, observa-se um padrão para o ganho de resistência à compressão, em presença de NTCs, em que os valores mais expressivos são alcançados na presença de 0,05% de nanomaterial, independente do meio. Para 0,10% ainda é registrado um ganho de resistência à compressão, porém menos expressivo, sugerindo que para os três meios de dispersão utilizados o limite é alcançado próximo a concentrações de 0,05% de NTCs. A partir dessa quantidade, pode haver formação de aglomerados que comprometem a hidratação e podem também atuar como ponto de concentração das tensões que comprometem a resistência das pastas de cimento (COLLINS *et al.*, 2012).

Ainda que para os três meios de dispersão o comportamento quanto a compressão seja similar, em presença de 0,05% de NTCs dispersos em isopropanol, a resistência apresentou variação estatisticamente significativa, em que o alcance em relação a ISO-0 alcançou 45% de aumento, conforme apresentado nos Anexos.

Para a resistência à tração, a dispersão em isopropanol e etanol mantiveram o comportamento registrado para compressão, em que os ganhos de resistência registrados foram mais expressivos em presença de 0,05% de adição de NTCs. Para tração por compressão diametral, esse traço (ISO-0,05) também é apontado com variação estatisticamente significativa em relação a ISO-0, registrando 43,35% de aumento.

Para os resultados de tração em dispersão em meio a acetona, diferentemente dos demais, não houve registro de ganhos de resistência. As amostras nanoestruturadas não apresentaram variações estatisticamente significativas em relação a ACE-0, podendo considerar o maior ganho de 1,32% na pasta ACE-0,10 irrelevante.

2.4. CONCLUSÃO

Considerando o ganho de resistência mecânica, principalmente os resultados de resistência à compressão, a acetona, o isopropanol e o etanol se mostraram eficazes na dispersão de nanotubos de carbono sugerindo dispersão eficaz em proporções de até 0,10% de NTCs. Esse resultado reforça as hipóteses de que, por meio de tal metodologia, os NTCs estejam bem aderidos aos produtos de hidratação e atuem como pontes nos poros (ZOU *et al.*, 2015), contribuindo para o aumento na resistência mecânica através do controle de propagação da fissura (MAKAR *et al.*, 2005).

Os resultados de resistividade, por outro lado, para as proporções de NTCs utilizadas, foram menos expressivos se comparados com os resultados de resistência mecânica. Como consequência, foi registrado o oposto do esperado para as pastas dispersas em isopropanol e etanol, que apresentaram aumento de resistividade. A correlação inversa proposta por Ma *et al.* (2018) em que a maior resistência mecânica está associada com menor resistividade elétrica, e vice-versa não foi observada nesse trabalho, possivelmente devido ao fato de que as proporções de NTCs utilizadas, inferiores a 2% de NTCs, não tenham contribuído para o aumento na condutividade (BAGGIO *et al.*, 2015).

Para a acetona, ainda identificada a redução significativa da resistividade, o fato da pasta ACE-0 ter indicado resistividade similar as pastas ACE-0,05 e ACE-

0,10 sugere que o meio de dispersão em acetona tenha sido o maior responsável pela queda de resistividade. Uma hipótese é a possibilidade de as partículas de cimento terem maior ou menor afinidade com a acetona do que com os demais solvente avaliados. No entanto, para maior compreensão dessa influência da dispersão das partículas de cimento em meio não aquoso de acetona na resistividade dos compósitos de cimento, maiores estudos específicos deverão ser conduzidos, sendo essa, uma oportunidade de pesquisa identificada.

Ainda que com baixas proporções de NTCs, a variância média de resistividade elétrico-volumétrica para a dispersão em isopropanol se mostrou significativa, com aumento de resistividade na presença de NTCs. Esse resultado, aliado ao resultado de aumento de resistência mecânica, sugere que a presença dos NTCs tenha atuado como nucleadores dos produtos de hidratação para as pastas nanoestruturadas dispersas em isopropanol, uma vez que, quando maior a hidratação da pasta de cimento, maior a resistividade (HELENE, 1993). Além disso, pode ser que para as pastas ISO-0,05 e ISO-0,10 a incidência de poros menores e não conectados na matriz da pasta de cimento seja maior, não permitindo o alojamento de moléculas de água nesses poros, fazendo com que a condutividade ocorra por meio do gel C-S-H contribuindo para o aumento da resistividade (HANSSON e HANSSON, 1983).

A avaliação microestrutural das pastas de cimento com NTCs dispersos nas partículas de cimento anidro em meio a isopropanol será avaliada no Capítulo 4 do presente trabalho.

CAPÍTULO 3: AVALIAÇÃO DE TRAÇÃO E ENERGIA DE FRATURA DE PASTA DE CIMENTO PREPARADAS COM ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EM PARTÍCULAS DE CIMENTO ANIDRO EM MEIO A ISOPROPANOL

3.1. INTRODUÇÃO

De acordo com os resultados apresentados no Capítulo 2, há indícios que a incorporação de com NTCs dispersos em suspensão não aquosa de isopropanol em matrizes de pasta de cimento promove o aprimoramento das propriedades mecânica. Os resultados alcançados de maiores resistências à compressão e à tração por compressão diametral em presença dos NTCs identificados podem ocorrer devido a nucleação dos produtos de hidratação, contribuindo para uma matriz mais densa e menos porosa (XU, LIU e LI, 2014), e / ou, atuando com controladores da propagação de fissura devido a interação NTCs com os produtos de hidratação do cimento (CARRIÇO *et al.*, 2018; TAFESSE e KIM, 2019). Vale ressaltar que ainda não há um consenso sobre a simultaneidade desses fenômenos, ou seja, eles podem acontecer ao mesmo tempo ou de maneira isolada.

Dando continuidade aos estudos das propriedades mecânicas das pastas de cimento preparadas pelo método de dispersão supracitado, esse capítulo investiga a energia de fratura, módulo de elasticidade e resistência a tração direta de pastas de cimento reforçadas com NTCs.

A maioria dos trabalhos realizados para a avaliação da resistência à tração de compósitos de cimento nanoestruturados são realizados por métodos indiretos, conforme apresentado no Capítulo 2?, devido à fragilidade dos materiais cerâmicos. Dessa forma, podemos destacar como oportunidade de pesquisa a realização de ensaio de tração direta, apresentada nesse capítulo. Além disso, também podemos destacar como uma oportunidade de pesquisa a avaliação da abertura da fissura por equipamentos de maior sensibilidade. A realização desse ensaio permite avaliar não só a energia de fratura das pastas analisadas, mas também aferir a eficácia da metodologia de dispersão apresentada na capacidade do nanomaterial atuar como controlado da propagação da fissura (MAKAR *et al.*, 2005). Dessa forma, por meio não só desse ensaio, mas de todo o presente trabalho, podemos citar como objetivo

específico a busca pela identificação de qual dos fenômenos é mais relevante por meio da metodologia adotada: a nucleação dos produtos de hidratação ou o reforço fibroso das pastas de cimento em presença dos NTCs.

3.2. MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1. Materiais

Os materiais utilizados são os mesmos indicados no item 2.2.1 do Capítulo 2.

3.2.2. Processo de dispersão dos Nanotubos de Carbono nas partículas de cimento anidro em suspensão de isopropanol

A metodologia de dispersão adotada é a mesma descrita no item 2.2.2 do Capítulo 2, representada na

Figura 2. 3. O único meio não aquoso analisado nesse capítulo é o isopropanol devido ao fato de ter sugerido melhores resultados quanto a resistência mecânica e a possibilidade de melhor nucleação de produtos de hidratação em presença de NTCs.

Por meio dos resultados obtidos no capítulo 2, não foi identificado diferença no comportamento mecânico devido ao processo de sonificação das partículas de cimento anidro em suspensão de isopropanol sem a presença de NTCs. Portanto, os traços a serem preparados serão: REF, ISO -0,05 e ISO-0,10.

3.2.3. Processo de preparação de pasta de cimento

A metodologia de dispersão adotada é a mesma descrita no item 2.2.3 do Capítulo 2.

3.2.4. Preparação dos corpos de prova

Foram preparados 8 corpos de prova para cada tipo de pasta de cimento, no qual 4 deles eram prismáticos com 160 mm de comprimento, 40 mm de largura e 40 mm de altura, utilizados para testes de flexão em três pontos. Os outros 4 foram usados para testes de tração direta. Eles apresentavam seção transversal de 24 mm

x 40 mm, conforme apresentado na Figura 3. 1. A geometria adotada foi definida conforme especificações do corpo de prova descritos por Mechtcherine *et al.* (2011) para a realização de ensaios de tração direta em compósitos à base de cimento com incorporação de fibras curtas de PVA.

Tanto para a análise de flexão em três pontos, quanto a análise de tração direta, o resultado com maior desvio da média foi desconsiderado, e os resultados apresentados correspondem à análise realizada com três amostras para casa ensaio.

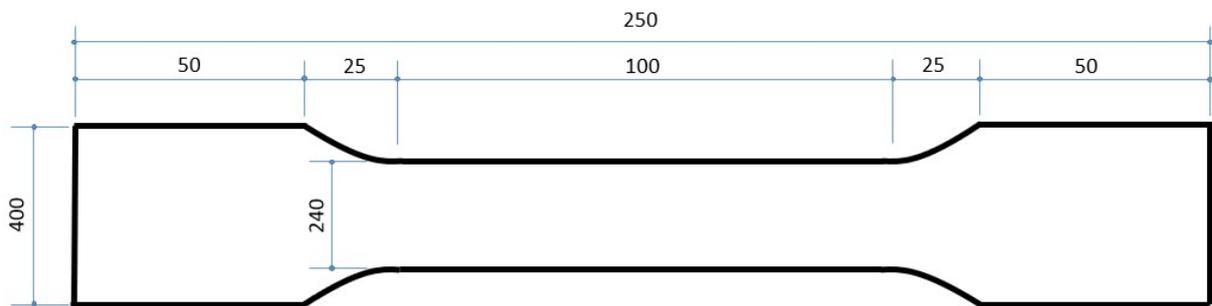


Figura 3. 1: Corpo de prova de tração direta

Os ensaios de flexão de três pontos e de tração direta foram realizados após 28 dias de cura em tanque de água saturada com cal.

3.2.5. Testes de flexão de três pontos

Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados com um dispositivo constante de controle de abertura de fissura (*crack mouth opening displacement - CMOD*) servo-hidráulico MTS, e com uma célula de carga de 2,5 kN. O ensaio foi realizado a uma taxa de deslocamento CMOD constante de 0,008 mm / min a fim de manter o crescimento de fissura estável. A distância entre os apoios é de 150 milímetros.

Foi realizado um entalhe na parte central inferior dos corpos de prova prismáticos para condução da fissura e controle da abertura da trinca. O corte foi realizado com serra diamantada e os corpos de prova colocados em aparato metálico específico desenvolvido para esta finalidade a fim de garantir o alinhamento do corte nas barras prismáticas. O entalhe foi executado em uma profundidade de 10 mm, aferida com paquímetro. Próximo ao entalhe, duas placas de metal foram

fixadas, e um extensômetro (*clip gage*) modelo MTS 632.02B-20 foi utilizado para medir o deslocamento da abertura da boca da fissura (CMOD), conforme mostrado na Figura 3. 2. Por meio desse dispositivo, é possível acompanhar o pós pico da curva tensão x deformação, permitindo o acompanhamento da abertura de fissura após a carga máxima resistida e uma avaliação mais precisa da energia de fratura.

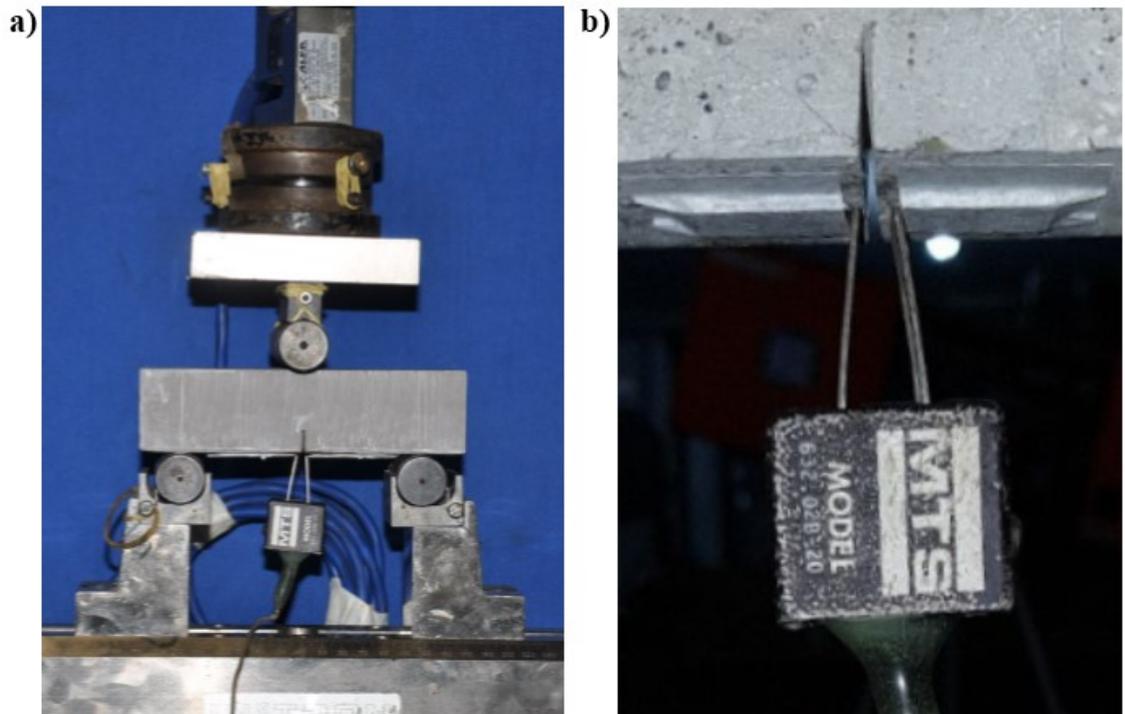


Figura 3. 2: A configuração do teste de flexão de três pontos: (a) sistema de aplicação de carga; (b) detalhe do extensômetro (*clip gage*) colocado no entalhe das amostras prismáticas para testes de flexão de três pontos.

A resistência à flexão pode ser calculada a partir da Equação 3. 1, onde F é a carga máxima aplicada, L é a distância entre os suportes, b é a largura do corpo de prova, h é a altura do corpo de prova e a é a profundidade do entalhe.

Equação 3. 1: Resistência a flexão três pontos ((HU et al., 2014)

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2b(h-a)^2}$$

Conforme sugerido por Mechtcherine *et al.* (2011), a área abaixo do gráfico Carga x CMOD, limitada a 0,04 mm de deslocamento, foi usada para calcular a energia de fratura. Os resultados de resistência à flexão e energia de fratura foram

os valores médios das três amostras (após eliminada a amostra de maior desvio) de cada tipo de pasta.

Os resultados obtidos foram estatisticamente avaliados quanto a variância simples ANOVA, apresentando um intervalo de confiança 95%. A análise foi realizada baseando na seguinte hipótese nula: as variâncias de tensão média de tração por flexão não são significativas. O mesmo foi feito para a energia de fratura, baseando na seguinte hipótese nula: as variâncias de energia de fratura não são significativas.

3.2.6. Testes de tração direta

Com 28 dias após o preparo dos corpos de prova, eles foram submetidos aos ensaios de tração foram colocados e fixados com cola rápida em uma placa metálica circular fixada ao equipamento, conforme mostrado na Figura 3. 3a.

A cola utilizada baseou-se em uma mistura 1: 1 de endurecedor (SQ-3180) e resina epóxi (SQ-2007) da marca Redelease.

A mistura dos dois componentes da cola foi agitada manualmente até atingir uma coloração amarelo brilhante homogênea. O tempo médio de colagem / presa para a cura da cola em cada lado da amostra foi de 2 horas, para garantir que a amostra não se movesse durante a preparação da outra extremidade. Sequencialmente, o teste foi realizado. Garras de metal foram fixadas ao corpo de prova e dois transdutores de medição (10 mm de comprimento) foram colocados em cada lado do corpo de prova para registrar o deslocamento linear, conforme mostrado na Figura 3. 3b.

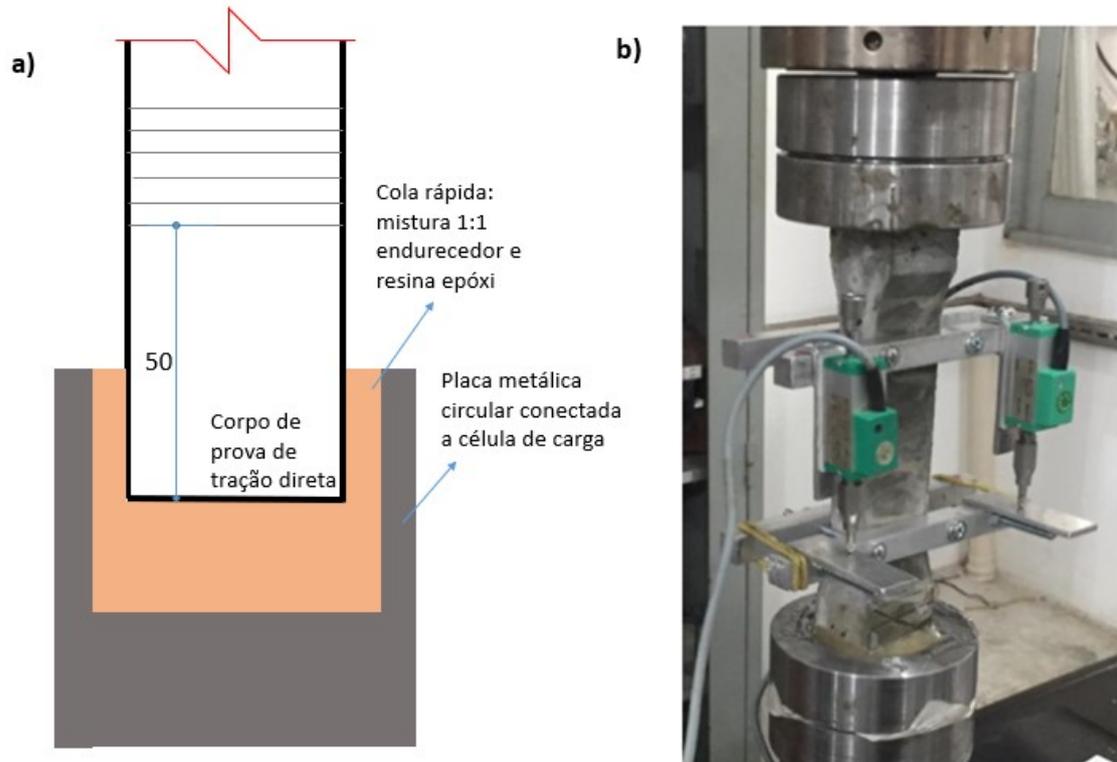


Figura 3. 3: Montagem do ensaio de tração direta: (a) Esboço mostrando a montagem e preparação dos corpos de prova; (b) Amostras devidamente posicionadas no equipamento antes do teste

Os ensaios de tração foram realizados em um aparato servo-hidráulico MTS 810 como controlador de deslocamento e célula de carga de 250 kN. Todas as amostras foram testadas sob uma taxa de deslocamento de 0,06 mm / min. A carga máxima aplicada dividida pela área da seção transversal (240 mm x 400 mm) foi usada para calcular a tensão de tração. A relação entre a tensão de tração e a deformação, obtida na fase elástica durante o ensaio de tração, registrou o módulo de Elasticidade.

Assim como realizado para os resultados de tração por flexão três pontos, foi realizado análise estatística ANOVA para os resultados de tração direta baseando nas seguintes hipóteses nulas: (i) as variâncias de tensão média de tração direta não são significativas, (ii) as variâncias médias nos módulos de elasticidade não são significativas.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1. Testes de flexão em três pontos

Os resultados obtidos nos ensaios de flexão em três pontos são mostrados nas Tabela 3. 1 e 3. 2. A Figura 3. 4 mostra os gráficos correspondentes ao comportamento tensão × CMOD dos corpos de prova mais representativos de cada um dos traços REF, ISO-0,05 e ISO-0,10 durante o carregamento.

Tabela 3. 1: Resultado do ensaio de Flexão em Três Pontos – Tração na Flexão

	Resistência máxima à Tração na Flexão (MPa)	Desv. Padrão (MPa)	Coef. Var. (%)	Aumento de Tração na Flexão em Três Pontos
REF	1,21	0,18	14,88%	-
ISO-0,05	1,63	0,12	7,39%	35%
ISO-0,10	1,76	0,07	3,69%	46%

Tabela 3. 2: Resultado do ensaio de Flexão em Três Pontos – Energia de Fratura

	Tensão máxima (N)	Energia de Fratura (kJ)	Desv. Padrão (MPa)	Coef. Var. (%)	Aumento da Energia de Fratura
REF	193,35	6.72×10^{-6}	0.48×10^{-6}	7,16%	-
ISO-0,05	281,60	12.76×10^{-6}	2.45×10^{-6}	19,22%	90%
ISO-0,10	261,49	8.99×10^{-6}	0.92×10^{-6}	10,27%	34%

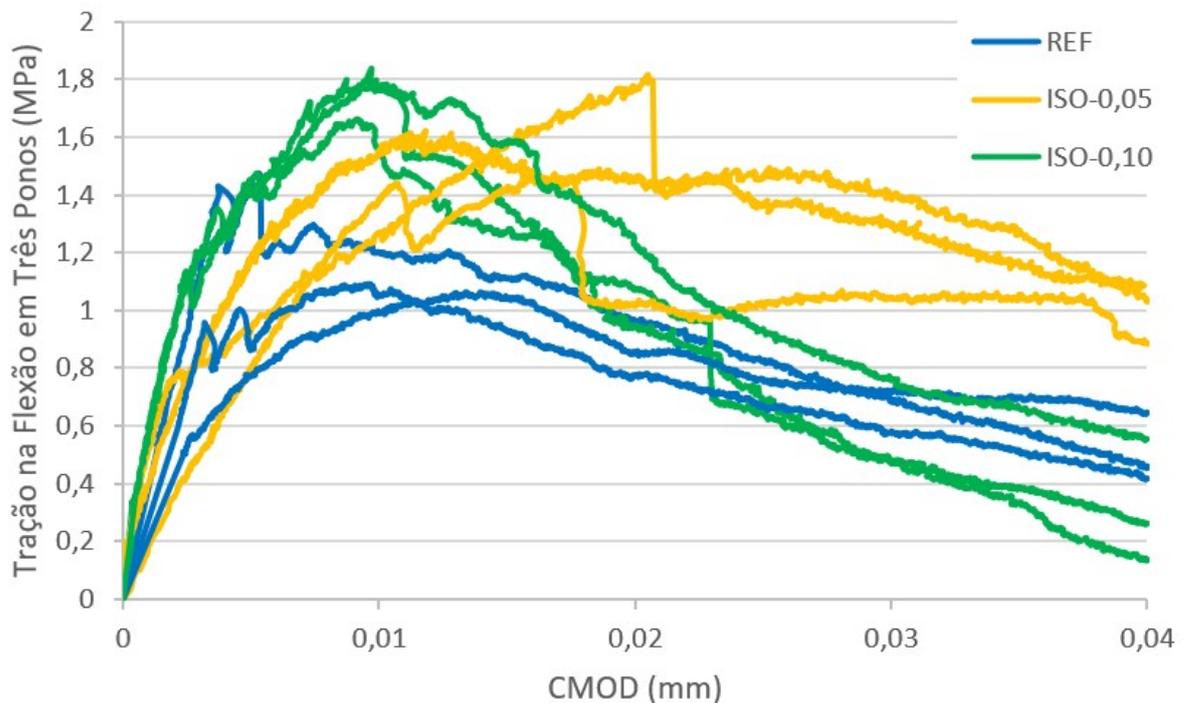


Figura 3. 4: Resultado do ensaio de Flexão em Três Pontos

De acordo com os resultados apresentados, é possível observar que a presença dos NTCs afeta a resistência à tração na flexão de modo que as pastas nanoestruturadas permitem aplicação de maiores carregamentos, corroborando os resultados apresentados no Capítulo 2. Esse comportamento sugere um mecanismo de reforço eficaz e uma forte ligação entre os produtos de hidratação do cimento e NTCs, sugerindo que os nanomateriais ajudam a conter a propagação da fissura, principalmente na pasta ISO-0,05 em que é observado maior energia de fratura. Os ensaios de tração na flexão apresentaram aumento de 46% na resistência à flexão na presença de 0,10% de NTCs, enquanto a pasta de cimento com 0,05% indicou ganho de 35%. De acordo com a análise estatística, apresentada nos anexos, é possível afirmar que a diferença entre os valores médios das resistências à tração na flexão é significativa.

O aumento da energia de fratura é visível na Figura 3. 4, no qual a pasta de cimento com 0,05% de NTCs é capaz de manter maior nível de tensão mesmo após o pico de carga. Diferentemente, a pasta REF é capaz de resistir um carregamento inferior e a pasta ISO-0,10 apresentara queda de resistência mais abrupta após atingir a carga máxima.

Os maiores valores encontrados em relação à energia de fratura e carregamento máximo das pastas ISO-0,05 e ISO-0,10 em comparação à REF podem ser justificados pela presença de NTCs, atuando como controladores de propagação de trincas (ALSHAREFA *et al.*, 2017) e locais de nucleação de produtos de hidratação de cimento (MAKAR e CHAN, 2009).

A diferença apontada pela energia de fratura é mais expressiva na presença de 0,05% dos NTCs: ganho de 90%. Na presença de 0,10% de NTCs o aumento de energia fratura foi igual a 34%. De acordo com a ANOVA, apresentada nos anexos, é possível afirmar que as diferenças entre as médias de energia de fratura também são significativas. Esses resultados corroboram os resultados indicados no Capítulo 2, sugerindo que a dispersão em isopropanol é eficaz e permite que os NTCs atuem como controladores da propagação de trincas, principalmente a pasta de cimento ISO-0,05 que foi capaz de absorver mais energia de fratura.

Esses resultados estão relacionados à dispersão efetiva obtida pelo método adotado, e o ganho mais expressivo na energia de fratura de ISO-0,05 quando comparado à pasta ISO-0,10 pode estar relacionado ao teor ótimo de NTCs utilizando esta metodologia (ROCHA e LUDVIG, 2017). Possíveis aglomerados em nível microestrutural na pasta ISO-0,10 podem ser a causa de sua menor energia de fratura em comparação com o ISO-0,05. A análise microestrutural será apresentada no Capítulo 4 de modo a confirmar esses indicativos.

3.3.2. Testes de tração direta

Os resultados obtidos nos ensaios de tração direta são apresentados na Tabela 3. 2: **Resultado do ensaio de Flexão em Três Pontos – Energia de Fratura**

	Tensão máxima (N)	Energia de Fratura (kJ)	Desv. Padrão (MPa)	Coef. Var. (%)	Aumento da Energia de Fratura
REF	193,35	6.72 x 10 ⁻⁶	0.48 x 10 ⁻⁶	7,16%	-
ISO-0,05	281,60	12.76 x 10 ⁻⁶	2.45 x 10 ⁻⁶	19,22%	90%
ISO-0,10	261,49	8.99 x 10 ⁻⁶	0.92 x 10 ⁻⁶	10,27%	34%

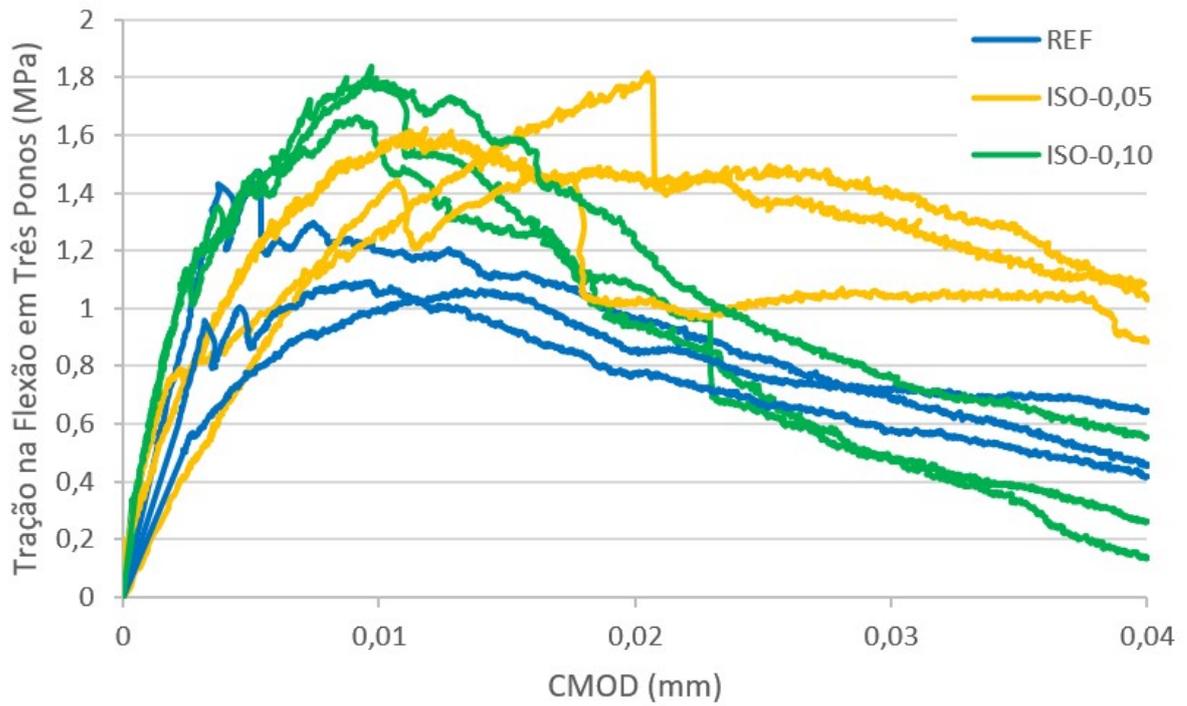


Figura 3. 4: Resultado do ensaio de Flexão em Três Pontos

Tabela 3. 3 e Figura 3. 5. Elas são correspondentes ao comportamento de tensão de tração versus deformação dos corpos de prova durante o carregamento das pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10.

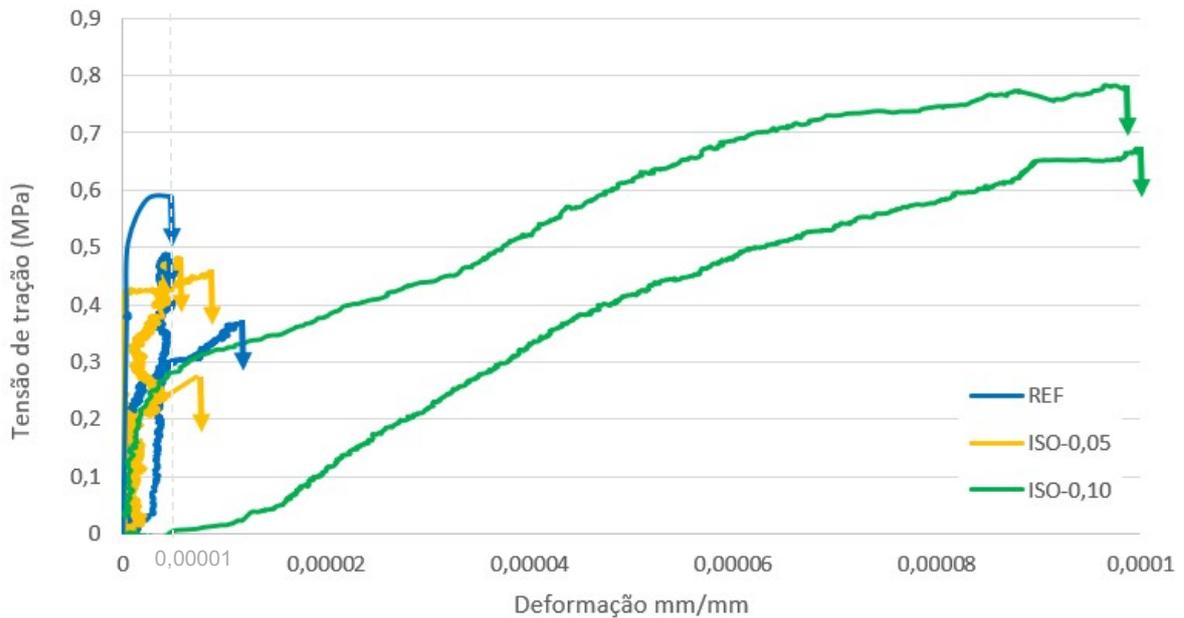


Figura 3. 5: Resultado do ensaio de Tração Direta**Tabela 3. 3:** Resultado do ensaio de Tração Direta – Resistência a Tração

	Resistência à Tração (MPa)	Desv. Padrão (MPa)	Coef. Var. (%)	Aumento Percentual de Tração
REF	0,45	0,035	7,78%	-
ISO-0,05	0,63	0,032	5,08%	38%
ISO-0,10	0,66	0,084	12,73%	45%

Tabela 3. 4: Resultado do ensaio de Tração Direta – Módulo de Elasticidade

	Módulo de Elasticidade (GPa)	Desv. Padrão (GPa)	Coef. Var. (%)	Aumento de Módulo de Elasticidade
REF	33,16	5,065	15,27%	-
ISO-0,05	32,31	1,605	4,97%	-3%
ISO-0,10	15,44	5,245	33,97%	-53%

Os resultados dos ensaios de tração direta estão de acordo com os valores de resistência à tração na flexão apresentados pelos ensaios de flexão em três pontos, em que os resultados em presença de NTCs são mais expressivos. As resistências à tração por meio do ensaio de tração direta e de tração na flexão apontam um melhor desempenho na pasta ISO-0,10, em torno de 46% de melhoria na tração na flexão, enquanto a pasta de cimento ISO-0,05 alcançou 38% de melhoria na tração direta. De acordo com a ANOVA, apresentada nos anexos, é possível afirmar que a diferença entre as médias dos valores de resistência à tração direta é significativa.

Observa-se ainda, por meio do gráfico indicado na Figura 3. 5, que em presença de 0,10% de NTCs tem-se uma deformação máxima, alcançando aproximadamente 0,00010 mm / mm, frente a uma deformação de aproximadamente 0,00001 mm / mm e pouco maior que 0,00001 mm / mm para as pastas ISO-0,05 e REF, respectivamente. Esse comportamento pode estar atrelado a maior presença de NTCs na pasta ISO-0,10, em que, mesmo com indícios de aglomeração, a maior resistência desse nanomaterial à tração permitiu registros de maior deformação, sendo um indicativo de maior ductilidade desse compósito.

Por outro lado, comparando a tensão no limite de proporcionalidade para uma deformação de 0,00010 mm / mm, observa-se uma tensão de aproximadamente 46,6 GPa para a pasta ISO-0,05, comparado a 32,5 GPa e 33,1 GPa para as pastas ISO-0,10 e REF. Nesse caso da tensão no limite de proporcionalidade, o melhor comportamento da pasta ISO-0,05 vai ao encontro do resultado de energia de fratura, sendo um indício que, nessa proporção os NTCs podem atuar como controladores da propagação de micro e nanofissuras, permitindo maiores tensões dada uma certa deformação admissível.

Vale ressaltar que poucos resultados podem ser encontrados na literatura sobre ensaios de tração direta em compósitos cerâmicos devido à fragilidade desses compósitos e à dificuldade de montagem deste ensaio. Os dados apresentados nesse capítulo, principalmente por apresentar mais informações sobre pasta de cimento reforçada com NTCs, reforça a viabilidade desse ensaio podendo ser indicado como uma oportunidade de pesquisa envolvendo tal metodologia.

Apesar dos resultados expressivos de ganho de 90% na energia de fratura em pasta de cimento na presença de 0,05% dos NTCs em relação à referência REF, os resultados de tração registram melhor ductilidade da pasta de cimento com NTCs com adição de até 0,10%. Esse resultado pode estar relacionado ao fato de que, em presença de 0,05% de NTCs pode haver menor formação de aglomeração e maior atuação de reforço fibroso uma vez que os filamentos se encontram mais bem dispersos na matriz de cimento. Por outro lado, em presença de 0,10% de NTCs, apesar de formação de pequenos aglomerados, pode haver maior nucleação dos produtos de hidratação que podem contribuir para maior densidade e ductilidade da matriz. Esse comportamento das pastas ISO-0,05 e ISO-0,10 sugere a coexistência dos dois fenômenos: reforço fibroso e nucleação em presença do NTCs.

No Capítulo 2, por meio da mesma metodologia de dispersão em meio a isopropanol, o ensaio de tração por compressão diametral aponta melhor desempenho em presença de 0,05% de NTCs. A diferença registrada é natural devido às especificações e metodologias distintas utilizadas em cada um dos testes. A metodologia apresentada no Capítulo 2 é uma maneira indireta de registro de resistência a tração, correlacionada a capacidade de resistência à compressão. Esse resultado sugere que, em proporções superiores a 0,05%, as possíveis

aglomerações formadas não são capazes de comprometer a resistência à tração, conforme resultados de tração observados em ISO-0,10.

O módulo de elasticidade caiu cerca de 53% na ISO-0,10 sugerindo que a presença de 0,10% dos NTCs aumenta a ductilidade do compósito de cimento, permitindo-lhe atingir uma maior capacidade de deformação antes do pico de carga, conforme percebido no gráfico da Figura 3. 5. A redução do módulo de elasticidade registrada na pasta de cimento com 0,10% de NTCs pode ser atribuída a maior presença de NTCs, uma vez que a adição de 0,05% de CNT não registrou diferença substancial em comparação a REF. Vale ressaltar que os NTCs podem projetar uma resistência à tração com valores próximos a 100 GPa (NETO, 2019), sendo os dados apresentados um indicativo que a adição dos NTCs utilizados na metodologia descrita apresenta potencial para melhorar a fragilidade dos compósitos de cimento.

3.4. CONCLUSÃO

De acordo com os resultados, os NTCs dispersos em suspensão de partículas de cimento anidro em meio a suspensão não aquosa de isopropanol são eficazes e adequados para preparar compósitos de cimento com propriedades mecânicas aprimoradas. A resistência à tração na flexão e a energia de fratura foram melhoradas na presença de NTCs, corroborando pesquisas que afirmam que eles podem ser usados como material de reforço nanoestrutural (MAKAR MARGESON e LUH, 2005). O comportamento do reforço registrado pode estar relacionado à influência dos NTCs no processo de hidratação e fortes ligações entre os NTCs e a pasta de cimento hidratada, conforme sugerido por outros autores (MAKAR e CHAN, 2009). O ganho de 90% na energia de fratura dos compósitos com 0,05% dos NTCs em comparação com 34% do ganho obtido pela pasta de cimento com 0,10%, sugere uma melhor dispersão dos NTCs na proporção de 0,05%. No entanto, a adição de 0,10% do NTCs parece afetar o módulo de elasticidade, reduzindo seu valor e contribuindo para o alcance de um maior nível de deformação antes de atingir a capacidade máxima de carregamento.

As melhorias no desempenho mecânico observadas neste trabalho, mesmo sem funcionalização ou uso de plastificantes, estão de acordo com os resultados obtidos por outros pesquisadores utilizando diferentes metodologias de dispersão

como funcionalização química (ZOU *et al.*, 2015), surfactantes (HU *et al.*, 2014) ou síntese *in situ* (LUDVIG *et al.*, 2017), e corroboram não só o fato de que os NTCs são adequados para o aprimoramento das propriedades mecânicas do compósito de cimento, mas também corroboram o apresentado no Capítulo 2, que sugere eficiência do processo de dispersão.

Os resultados apresentados nos Capítulos 2 e 3 reforçam a capacidade dos NTCs de promover melhorias nas propriedades mecânicas das pastas de cimento. O Capítulo 4, no entanto, buscará a melhor compreensão sobre o processo de hidratação das pastas de cimento de modo a justificar as melhorias nas propriedades mecânicas identificadas por meio do processo de dispersão em suspensão não aquosa de isopropanol.

CAPÍTULO 4: ANÁLISE MICROESTRUTURAL DE PASTAS DE CIMENTO COM NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EM SUSPENSÃO DE CIMENTO ANIDRO EM SUSPENSÃO NÃO AQUOSA DE ISOPROPANOL

4.1. INTRODUÇÃO

Conforme apresentado nos resultados dos Capítulos 2 e 3, a presença dos NTCs dispersos em suspensão não aquosa de isopropanol para a preparação de pastas de cimento promovem melhorias nas propriedades mecânicas, fazendo com que a adição de 0,05% e 0,10% de NTCs apresentem maior resistência à compressão, tração e energia de fratura. Os resultados apresentados são coerentes com as pesquisas sobre o tema envolvendo outros métodos de dispersão, em que há indícios que esse aprimoramento estrutural seja causado não só pela capacidade dos nanomateriais atuarem como controladores de propagação da fissura (MAKAR MARGESON e LUH, 2005; GURUMURTHY *et al.*, 2014; HU *et al.*, 2014), mas também devido à maior nucleação dos produtos de hidratação (MAKAR e CHAN, 2009; AHMED *et al.*, 2018; CARRIÇO *et al.*, 2018; BALASUBRAMANIAM *et al.*, 2017). Diante desses indicativos, o presente capítulo irá investigar os efeitos microestruturais dos NTCs dispersos em isopropanol, que sustentem os ganhos de resistência alcançados.

Na investigação literária apresentada no Capítulo 1, foram identificadas poucas pesquisas envolvendo o processo de dispersão apresentado, principalmente em âmbito microestrutural, sendo essa uma oportunidade de pesquisa. Dessa forma, complementando as análises realizadas nos capítulos anteriores, será abordado o comportamento das pastas de cimento REF, ISO-0,05 e ISO-0,10 no estado fresco quanto à consistência, tempo de pega, calorimetria e reologia. Já para o estado endurecido, após o período de 28 dias de preparo, serão avaliadas as propriedades quanto a distribuição de poros, composição de produtos de hidratação e indentação.

4.2. MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1. Materiais

Os materiais utilizados são os mesmos indicados no item 2.2.1 do Capítulo 2.

4.2.2. Processo de dispersão dos Nanotubos de Carbono e preparo das pastas de cimento hidratada

A metodologia de dispersão adotada é a mesma descrita no item 2.2.2 dos Capítulo 2. No entanto, assim como descrito no Capítulo 3, o único meio de dispersão adotado foi o isopropanol, ou seja, para o preparo das pastas REF, ISO - 0,05 e ISO-0,10.

Os ensaios realizados nesse capítulo foram realizados com os fragmentos das pastas de cimento hidratado após 28 dias de cura em água saturada com cal, exceto os ensaios realizados para a identificação das propriedades frescas das pastas de cimento: (i) consistência; e (ii) tempo de pega, (iii) calorimetria e (iv) reologia, em que o ensaio foi realizado imediatamente após a preparação da pasta de cimento (adição de água).

Os traços adotados para a preparação das pastas de cimento são conforme descritos na

Tabela 2. 2 para as pastas REF, ISO -0,05 e ISO-0,10. No entanto, para o ensaio de reologia, a adoção do fator água cimento de 0,33 não permitiu a rotação do equipamento, tendo sido necessário a adoção de um fator água cimento de 0,40. As proporções adotadas para a preparação da pasta para o ensaio de reologia estão descritas na Tabela 4. 1.

Tabela 4. 1: Proporções de materiais utilizados para a preparação de pastas de cimento a serem utilizadas no ensaio de reologia (fator água/cimento 0,40)

Identificação	Material	Composição – Massa (g)
REF	Cimento CPV – Holcim Lafarge	300,00
	Água	120,00

Identificação	Material	Composição – Massa (g)
ISO-0,05	Cimento CPV – Holcim Lafarge	300,00
	Água	120,00
	NTC – 0,05%	0,15
ISO-0,10	Cimento CPV – Holcim Lafarge	300,00
	Água	120,00
	NTC – 0,10%	0,30

4.2.3. Propriedades da pasta de cimento no estado fresco

Imediatamente após o preparo da pasta de cimento, os três tipos de pasta de cimento foram analisados seguindo a metodologia descrita a seguir.

4.2.3.1. Ensaio de Consistência

O procedimento para a avaliação da consistência das pastas de cimento seguiu o especificado na NBR 16607 (ABNT, 2018) para preparação da pasta. A consistência registrada foi o quanto a agulha de Vicat penetrou a pasta a partir do topo do cilindro, em milímetros. A avaliação ocorreu no Laboratório de Pós-Graduação em Engenharia Civil - CEFET-MG - Campus II.

4.2.3.2. Tempo de Pega

O procedimento para a avaliação da consistência das pastas de cimento seguiu o especificado na NBR 16607 (ABNT, 2018), em que foi estipulado os seguintes intervalos de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento para a preparação da pasta:

- Início do tempo de pega: até o momento em que a agulha de Vicat penetra na pasta até uma distância do fundo entre 3 e 5 mm;

- Final do tempo de pega: até o momento em que a agulha de Vicat penetra 0,5 mm na pasta (considerando o topo do cilindro).

A avaliação ocorreu no Laboratório de Pós-Graduação em Engenharia Civil - CEFET-MG - Campus II.

4.2.3.3. *Calorimetria*

A análise de calorimetria foi realizada conforme descrito no trabalho de Souza *et al.* (2020). A avaliação do calor de hidratação ocorreu por meio de análise térmica de diferenças não convencionais entre as amostras (pastas de cimento) e uma referência inerte (nesse caso, areia e água) em uma garrafa de Langavant, conforme representado na Figura 4. 1.

As amostras e a referência inerte foram submetidas as mesmas condições, de modo que o sistema opere de maneira semi-adiabática e a diferença de temperatura é registrada devido aos efeitos exotérmicos da reação de hidratação do cimento. Essa metodologia, no entanto, não é capaz de identificar o calor de hidratação inicial no momento em que a água entra em contato com o cimento. A leitura é iniciada após o posicionamento da mistura já homogeneização das pastas de cimento.

Os dados de temperatura de cada uma das três amostras ensaiadas foram coletados durante as primeiras 24 horas de hidratação, a cada 15 s. A capacidade calorífica específica variou de 10 a 80 °C, determinado por calorimetria exploratória diferencial (*differential scanning calorimetry* - DSC). As avaliações ocorreram no Laboratório de ensaios do CTNano.

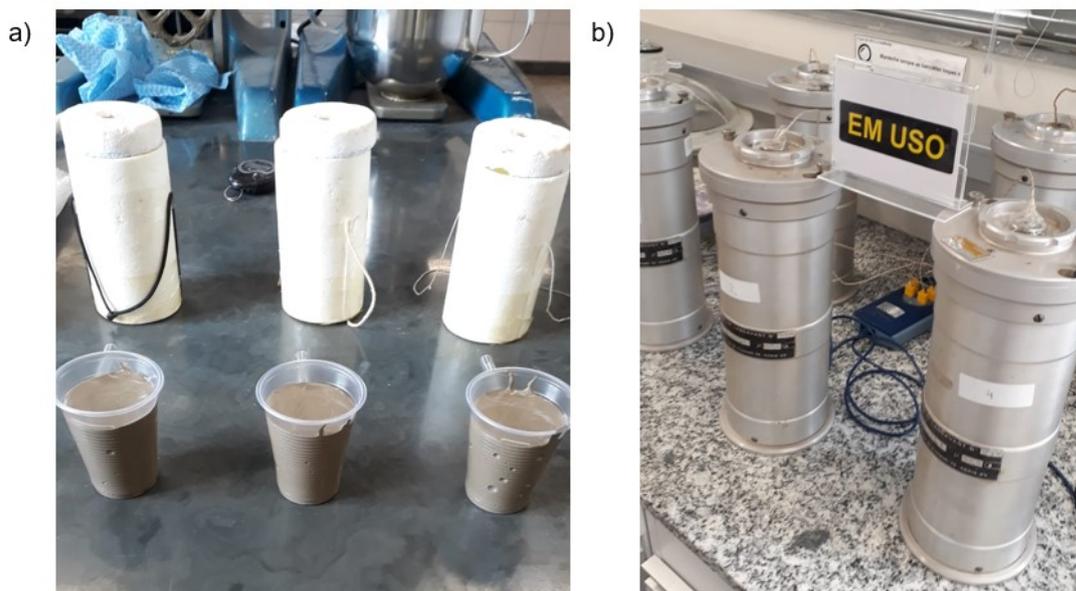


Figura 4. 1: Análise de calorimetria semi-adiabática em garrafa de *Langavant*

4.2.3.4. Reologia

Conforme apresentado durante a revisão bibliográfica (Capítulo 1), as pastas de cimento necessitam a aplicação de uma tensão de cisalhamento inicial (tensão de escoamento) para começar a fluir, diferentemente do fluido newtoniano. Após o início do fluxo, a viscosidade plástica da pasta reflete a resistência do material ao fluxo contínuo

Os parâmetros reológicos foram determinados por meio da reometria rotacional, em que foi gerada uma curva de fluxo em função da tensão de cisalhamento e da taxa de cisalhamento para se avaliar o comportamento das três pastas de cimento estudadas.

Imediatamente após o preparo, a pasta de cimento é inserida dentro do copo e na sequência, o Bob é posicionado para realizar as rotações que conduzirão os testes. O rotor é girado em velocidades conhecidas (taxas de cisalhamento) que vão de 5 a 100 s^{-1} (curva ascendente) e de 100 a 5 s^{-1} (curva descendente). O equipamento realizou leituras a cada 2 segundos registrando a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e a tensão de cisalhamento (τ) no qual as curvas identificadas foram traçadas.

O ensaio foi conduzido no reômetro CC39/Q1, da Anton Paar, no Laboratório Odilon Junqueira Júnior, da empresa Blossom Consult. As características do equipamento estão indicadas na Tabela 4. 2.

Para a descrição do comportamento reológico das pastas de cimento, foi adotado o modelo de Bingham (SOUZA *et al.*, 2020; ASSIS SOARES, 2019) e o modelo de Bingham modificado (PAULA, 2014; ASSIS SOARES, 2019) em que uma relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é assumida, e caracterizada por dois parâmetros: limite de escoamento (LE) e viscosidade plástica (VP) conforme Equações abaixo:

Modelo de Bingham

$$\tau = LE + VP \gamma$$

Modelo de Bingham modificado

$$\tau = LE + VP \gamma + C \gamma^2$$

Em que:

τ = a tensão de cisalhamento (taxa de deformação) aplicada ao material (Pa)

LE = a tensão de escoamento (Pa)

VP = a viscosidade plástica (Pa.s)

γ = a taxa de cisalhamento (s^{-1})

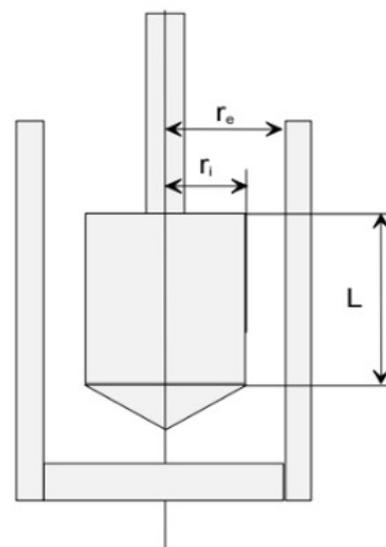
C = a constante de regressão

Neste trabalho, os dados da curva descendente são usados para obtenção dos parâmetros reológicos uma vez que os dados são mais estáveis (JIANG *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2020) e se adequarem melhor ao modelo de Bingham.

Para o método linear (modelo de Bingham) foram utilizadas as leituras descendentes que variam de 30 a 100 s^{-1} . Já para o método polinomial (modelo de Bingham modificado), todos os pontos analisados foram considerados (5 a 100 s^{-1}).

Tabela 4. 2: Características do reômetro CC39/Q1, da Anton Paar

Dimensões	
Medida do Bob (raio, r_i)	19,50 mm
Medida do Copo (raio, r_e)	21,00 mm
Comprimento da Lacuna L	60,00 mm
Ângulo do Cone	120°
Dados Geométricos	
Volume da amostra	55,96 ml
Comprimento Ativo	142,80 mm
Comprimento de Posicionamento	72,50 mm
Fatores de conversão	
Fatores de conversão C_{SS}	5,9049 Pa / mNm
Fatores de conversão C_{SR}	1,4157 s ⁻¹ / min ⁻¹



4.2.4. Determinação de massa específica por picnometria a hélio

A massa específica é determinada por meio do picnômetro a hélio, modelo Pentapyc 5200e Gas Pycnometer (Quantachrome) disponível no Laboratório de Pesquisa e Pós-Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG. Os ensaios foram realizados com fragmentos da pasta de cimento hidratada considerado apenas o material passante na peneira com abertura de 1,2 mm.

4.2.5. Análise da distribuição de poros

Assim como o material utilizado para a determinação de massa específica e área superficial específica, as análises de distribuição dos poros das pastas de cimento são realizadas em fragmentos de pasta de cimento hidratada, moída e retido na peneira com abertura de 1,2 mm.

As amostras foram secas por 24 horas no vácuo à 30°C. A análise foi feita em 20 ponto de adsorção e 20 pontos de desorção. A distribuição dos poros foi analisada pelos métodos *DFT* e *BJH Method Pore Size Distribution* e a área superficial foi obtida por meio do método *BET Multi-Point*.

4.2.5.1. *Análise da distribuição de poros por intrusão de mercúrio*

Os ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio são realizados no Laboratório de Pesquisa e Pós-Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG, em um equipamento POREMASTER - *Automatic Pore Size Analyzer* na marca Quantachrome, capaz de aplicar uma pressão máxima de intrusão de 33000 Psi (227,5 MPa).

4.2.5.2. *Análise da distribuição de poros por adsorção de nitrogênio*

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

Por meio dessa análise, foi avaliado a distribuição dos poros das pastas de cimento pelos métodos DFT e BJH e as isotermas de cada uma das pastas. Além disso, também foi avaliado a área superficial específica e o volume dos poros.

4.2.6. Análise de composição das pastas de cimento

As análises de distribuição dos poros das pastas de cimento são realizadas em fragmentos de pasta de cimento hidratada, moída e passante na peneira com abertura de 75 μm .

4.2.6.1. *Difração de raios X (DRX)*

Os ensaios de difração de raios X (DRX) são realizados em equipamento da marca *Shimadzu*, modelo XRD – 7000, localizado no Laboratório de Pesquisa e Pós-Graduação em Engenharia Civil do CEFET-MG. O difratômetro operou com radiação de cobre ($\text{Cu-}\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA, em varreduras com velocidade angular de $0,02^\circ$ por segundo e intervalo de medida de ângulos de Bragg (2θ) entre 5° e 80° . A região do pico $2\theta = 18^\circ$ será avaliado como o indicador de hidratação efetiva (BALASUBRAMANIAM *et al.*, 2017; ZHANG, KAI e LIEW, 2017; AHMED *et al.*, 2018) e os picos de C_2S ($2\theta = 32,7^\circ$) e C_3S ($2\theta = 32,2^\circ$), também são avaliados

para verificar o consumo do cimento anidro durante a hidratação para formação do C-S-H.

Vale ressaltar que o DRX detecta as partes cristalinas dos produtos de hidratação do cimento (EL-GAMAL *et al.*, 2017), sendo as variações identificadas, portanto, uma maneira análoga de avaliar os produtos de hidratação.

4.2.6.2. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os ensaios de FTIR são realizados com reflexão interna total resultando em uma onda evanescente (ATR) no equipamento modelo IRPrestige-21, *Shimadzu*, com resolução de 4cm^{-1} , utilizando um comprimento de onda na faixa de 4000 a 400cm^{-1} , localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais do departamento de Química do CEFET-MG.

Assim como o DRX, o FTIR detecta as partes cristalinas dos produtos de hidratação do cimento. A avaliação da hidratação ocorre por meio da observação dos picos de absorção identificados por pesquisadores que avaliaram pastas de cimento com NTCs por meio da análise de FTIR (SHI *et al.* (2018); SOUZA *et al.* (2020):

- $3643, 3437$ e 1651cm^{-1} - vibrações do grupo OH livre presentes no hidróxido de cálcio (Portlandita - $\text{Ca}(\text{OH})_2$)
- Faixa de $1420\text{--}1480\text{cm}^{-1}$ e 874cm^{-1} - vibrações do carbonato, CO_3^{2-} - associado a formação do CaCO_3
- 1117cm^{-1} - vibrações enxofre-oxigênio (S-O) do sulfato, SO_4^{2-} - associado a formação de etringita
- $980, 516$ e 463cm^{-1} - vibrações do silício- oxigênio - associado a formação do C-S-H

4.2.6.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de termogravimetria (TGA) são realizados no equipamento *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.

Foram adotadas três faixas de temperatura distintas para análise (BHATTY e REID, 1985; HOPPE FILHO, 2008; ALMEIDA *et al.*, 2013):

- (i) 30°C à 400°C - decomposição do C-S-H;
- (ii) 400°C à 600°C - decomposição do CH e dos NTCs utilizados
- (iii) 600°C à 1000°C - decomposição do CaCO₃

4.2.7. Análise de ultramicrodureza

Para a realização do ensaio de ultramicrodureza, fragmentos de cada um dos tipos de amostra foram preparadas em moldes de silicone para embutimento a frio e na sequência foram lixadas e polidas.

O embutimento foi feito em resina acrílica polimetilmetacrilato (PMMA) e foi submetido a lixamento conforme a seguinte sequência granulométrica: #120, #240, #320, #400, #600. Em seguida, foi realizado um polimento com pasta diamantada de 3µm. Segue abaixo, representado na Figura 4. 2 a imagem das amostras preparadas.

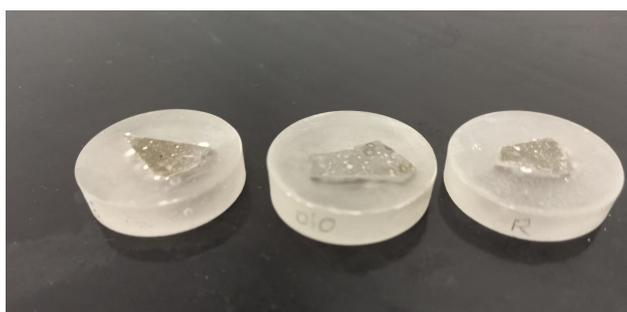


Figura 4. 2: Amostras de fragmentos de pasta de cimento embutidos em resina acrílica polimetilmetacrilato (PMMA)

O ensaio foi conduzido no ultramicrodurômetro DUH-21S Dynamic Ultra Micro Hardness Tester da marca Shumadzu no Laboratório do Departamento de Metalurgia do CEFET-MG. As imagens do equipamento estão apresentadas na

Figura 4. 3. Foi utilizado indentador Vickers, que é uma pirâmide de diamante de base quadrada com ângulo de abertura entre as faces opostas de 136° .

O ensaio foi conduzido sob carregamento e descarregamento, e aplicação de uma força mínima de 0,2 mN e máxima de 25 mN, com a velocidade de 6,662 mN/segundos, permanecendo por 5 segundos com o carregamento máximo de 25 mN.

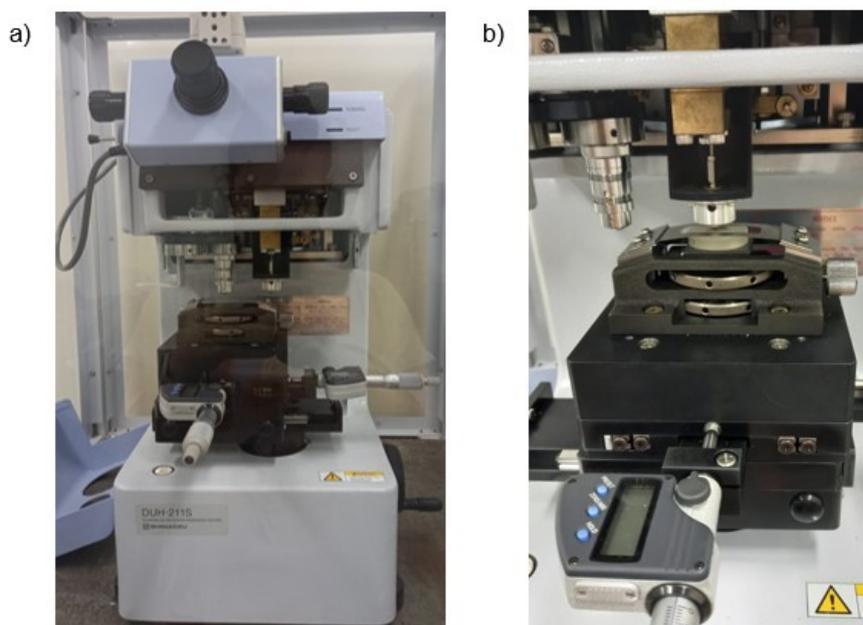


Figura 4. 3: (a) Equipamento ultramicrodurômetro DUH-211S Dynamic Ultra Micro Hardness Tester; (b) amostra posicionada no ultramicrodurômetro

Para cada uma das amostras foram realizados pontos de indentação em áreas distintas da amostra, identificadas direto no equipamento que apresenta uma lente objetiva e um sistema de digitalização de imagens com ampliação de 400x. Por meio das imagens geradas, 3 áreas foram identificadas, conforme mostrado na Figura 4. 4:

- A) Áreas mais claras – provavelmente áreas com maior densidade e produtos de hidratação;
- B) Áreas mais escuras – provavelmente áreas com maior incidência de poros;

C) Áreas mais brilhantes – pelos resultados de módulo de elasticidade obtidos, reflete ao clínquer não hidratado.

As análises foram realizadas com os módulos de elasticidade entre 15 GPa e 33 GPa, encontrados majoritariamente nas áreas A e B, em que apresentaram comportamento esperado, conforme descrito por Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah, 2009. Não foi possível identificar filamentos de NTCs na objetiva.

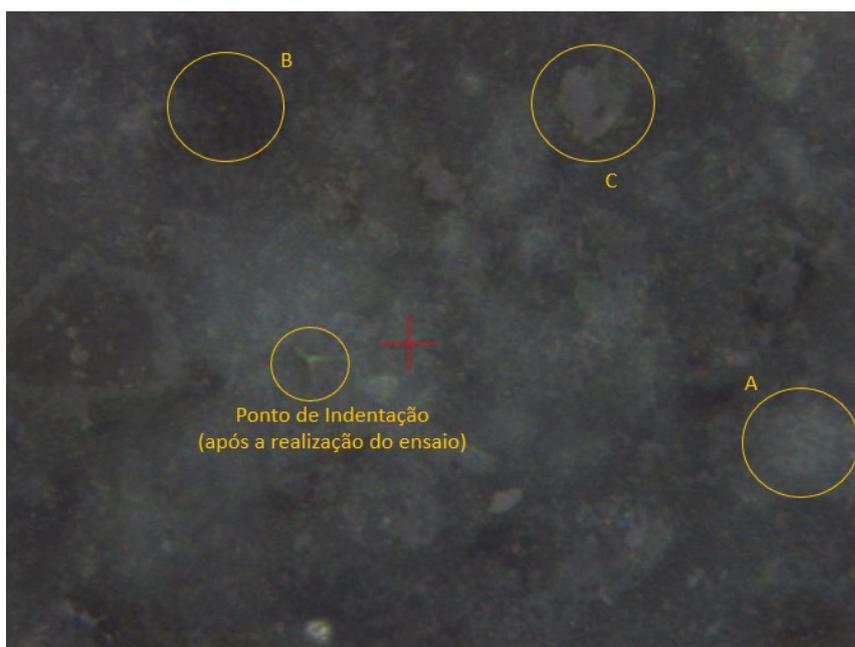


Figura 4. 4: Sistema de digitalização de imagem obtido pela lente objetiva do ultramicrodurômetro com ampliação de 400x e áreas distintas identificadas na imagem

4.2.8. Análise de nanoindentação

O mesmo preparo realizado para as amostras que foram submetidas ao ensaio de microdureza foi realizado para as amostras de nanoindentação: fragmentos de pasta de cimento embutidos em resina acrílica polimetilmetacrilato, lixados e polidos. Além desse preparo, foi utilizado uma politriz semiautomática Struers Tegramin, 25 Struers, para aplicação de solução de diamante na sequência de 9, 3, 1 e 0,25 microns, durante 30 minutos em lixa #2000 usando sempre um lubrificante de álcool isopropílico.

Após o preparo, as amostras foram avaliadas em um microscópio óptico para garantir que a superfície estivesse plana o suficiente para a realização do ensaio. Apesar da porosidade características das pastas de cimento, as amostras

foram consideradas ótimas para nanoindentação, sob o ponto de vista de preparo. As imagens obtidas da microscopia ótica após o preparo das amostras para a análise de nanoindentação estão indicadas na Figura 4. 5.



Figura 4. 5: Imagens em um microscópio óptico, com ampliações de 50 µm para avaliação da superfície das pastas das pastas (a) REF, (b) ISO-0,05 e (c) ISO-0,10

Devido a heterogeneidade das pastas de cimento em função dos diferentes produtos de hidratação, é usual realizar o ensaio em pelo menos 3 matrizes em diferentes áreas das amostras (KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH, 2010; NĚMEČEK e LUKEŠ, 2020).

Conforme apresentado na referência bibliográfica, Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2009) e Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) realizaram ensaios em aproximadamente 3 pontos destinos de cada uma das amostras analisadas, em matrizes de 12 x 12 pontos de indentação, com espaços regulares de 10 µm. Já NĚMEČEK e LUKEŠ (2020), em cada uma das amostras, realizou aproximadamente 700 pontos de indentação em cada uma das amostras com espaços regulares de 12,5 µm. No entanto, estes autores chamam atenção ao tempo dispendido para a realização dos ensaios: para cada uma das matrizes de cada amostra, o equipamento necessitou de aproximadamente 70h de funcionamento.

Para a realização do ensaio de indentação, foi realizado em cada uma das amostras 59 pontos de indentação distribuídos em 8 áreas distintas de uma mesma amostra, sendo:

- 4 matrizes 2 x 2 – 16 pontos de indentação com espaçamentos regulares de 50 µm,

- 3 matrizes 3 x 3 – 27 pontos de indentação com espaçamentos regulares de 50 μm ,
- 1 matriz 4 x 4 – 16 pontos de indentação com espaçamentos regulares de 50 μm .

Conforme (MONDAL, SHAH e MARKS, 2008), devido a presença de poros ou fissuras, a nanoindentação pode ocorrer de maneira irregular. Dessa forma, cada um dos pontos foi analisado, e foram aproveitados apenas as indentações que apresentaram a curva força x deformação dentro do esperado, conforme apresentado por KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH (2009), indicado na **Figura 1. 5**Figura 4. 6. Dentre as indentações aceitáveis, foram analisadas apenas os pontos que apresentaram os parâmetros de módulo de elasticidade e dureza que representam o C-S-H:

- Módulo de elasticidade do C-S-H de baixa densidade: 15 a 25 GPa
- Módulo de elasticidade do C-S-H de alta densidade: 25 a 33 GPa
- Dureza do C-S-H: 0,5 a 2,0 GPa

O ensaio foi conduzido no Nanoindentador MFP-3D-SA ASYLUM RESEARCH, disponível no Centro de Microscopia da UFMG, conforme apresentado na imagem da Figura 4. 6. Foi utilizado indentador Berkovich, com aplicação de carga crescente de 0 a 4 mN em 10 segundos, essa carga foi mantida por 5 segundos, e na sequência foi aplicado carga decrescente de 4 a 0 mN em 10 segundos.

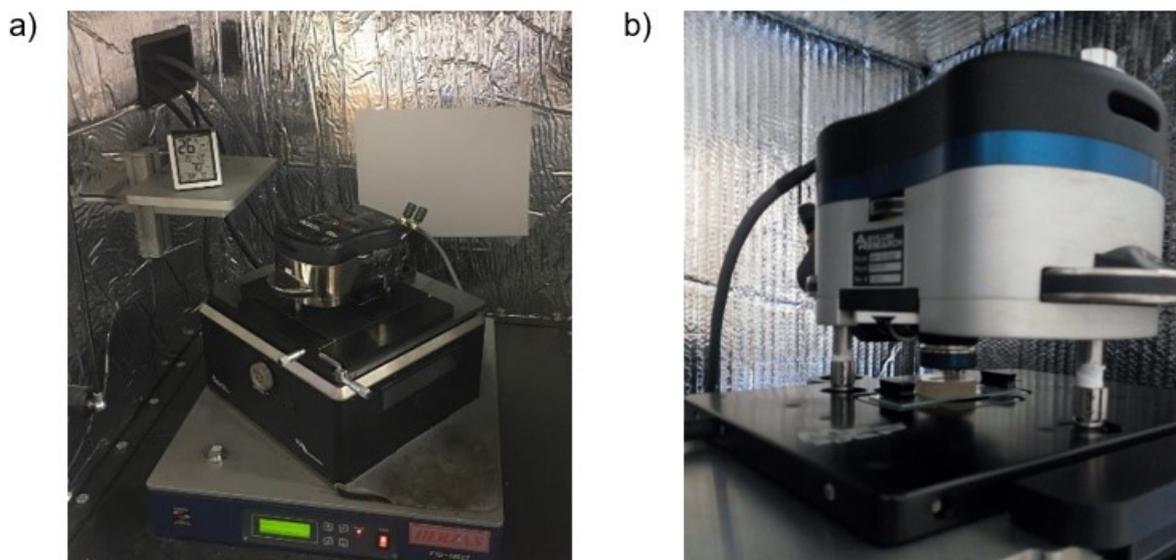


Figura 4. 6: (a) Equipamento Nanoindentador MFP-3D-SA ASYLUM RESEARCH; (b) amostra posicionada no Nanoindentador

4.2.9. Análise de microscopia

Fragmentos de amostra de cada uma das formulações receberam a deposição de uma camada de 5 nanômetros de carbono para assegurar a condutividade dos elétrons e foram analisadas no equipamento Microscópio Eletrônico de Varredura FEG - Quanta 200 FEI, disponível no Centro de Microscopia da UFMG.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.3.1. Propriedades da pasta de cimento no estado fresco

4.3.1.1. Ensaio de Consistência e Tempo de Pega

Os resultados de consistência e tempo de pega estão apresentados na Tabela 4. 3. Por meio do resultado, percebe-se que a presença de NTCs afeta levemente a trabalhabilidade do compósito de cimento, de modo que o cimento nanoestruturado requer uma quantidade maior de água para adquirir a mesma consistência da pasta de referência. Essa maior necessidade de água está relacionada com a alta área de superfície dos NTCs que, de acordo com Collins *et al.*, 2012, apresentam área superficial de aproximadamente 40-300 m²/g.

Tabela 4. 3: Resultados de consistência e tempo de pega

	Consistência (mm)	Início de Pega (horas: minutos)	Final de Pega (horas: minutos)	Tempo decorrido do início ao final (minutos)
REF	17	01:40	02:22	42
ISO-0,05	15	01:56	02:52	56
ISO-0,10	14	01:54	02:41	47

Observa-se também que a presença dos NTCs provoca um ligeiro efeito retardador no tempo de pega inicial e final, o que significa que as pastas de cimento, em presença de NTCs, apresentam mais trabalhabilidade por um período um pouco mais longo.

As observações do comportamento em estado fresco das pastas incorporando NTCs – ligeiro aumento na demanda de água e pequeno aumento do tempo de pega – estão de acordo com trabalhos anteriores sobre a adição de materiais de carbono a materiais à base de cimento (COLLINS *et al.*, 2012; SOUZA, 2015). Esses resultados podem ser um indício da influência dos NTCs na cinética de hidratação do cimento, que poderá ser vista em maiores detalhes por meio dos resultados de calorimetria e reologia apresentados a seguir.

4.3.1.2. Calorimetria

As curvas resultantes do processo de hidratação nas primeiras 24 h de cada uma das amostras estão indicadas na Figura 4. 7. As informações referentes a temperatura máxima alcançada e o tempo decorrido para que a amostra alcançasse a temperatura máxima encontra-se descrita na Tabela 4. 4. O primeiro pico, correspondente à dissolução inicial do cimento que ocorre alguns minutos após a adição da água, não foi registrado.

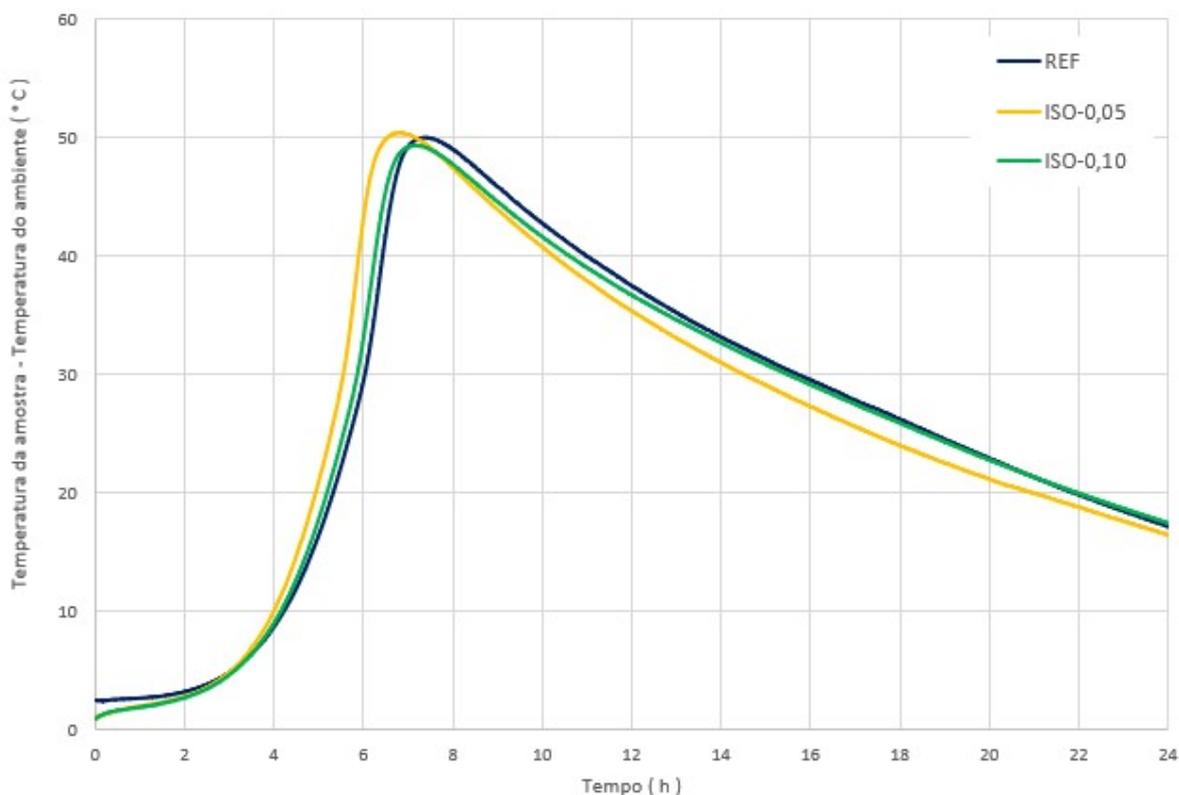


Figura 4. 7: Resultados do ensaio de calorimetria representando o processo de hidratação nas primeiras 24 h

Tabela 4. 4: Resultados da temperatura máxima registrada para cada uma das amostras no ensaio de calorimetria

	Temperatura Máxima (°C)	Tempo decorrido para alcançar a Temperatura Máxima (horas: minutos)
REF	48,8°C	07:28
ISO-0,05	49,9°C	06:53
ISO-0,10	49,3°C	07:08

Por meio dos resultados apresentados, nota-se que as pastas de cimento em presença de NTCs apresentam maior pico de temperatura e ocorrem mais cedo em relação a pasta de referência (REF). Isso pode ser apresentado com um indício de uma maior taxa de hidratação nas pastas de cimento ISO-0,05 e ISO-0,10, capazes de justificar o melhor comportamento mecânico das pastas de cimento nanoestruturadas (ISO-0,05 e ISO-0,10) identificado nos capítulos 2 e 3. Esse

comportamento é semelhante ao identificado em outros trabalhos da literatura em que é preparado compósitos de cimento com NTCs (CUI, YANG e MEMON, 2015; MAKAR, MARGESON e LUH, 2005; SHI, TAO *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2020).

Observa-se ainda que, quanto maior o calor de hidratação identificado, maior o tempo decorrido para iniciar o tempo de pega e maior a diferença entre o início e o final de pega registrados no item 4.3.1.1.

Uma possível explicação para o maior e mais acelerado pico de temperatura em presença de NTCs seria que a presença do nanomaterial nas primeiras reações de hidratação torna a pasta de cimento menos fluida logo no início do processo de hidratação, justificando o pico mais alto e mais cedo na calorimetria. Outra possível explicação é que os NTCs podem criar uma rede 3D que torna a pasta mais viscosa (menos fluida) afetando o processo de hidratação (maior tempo decorrido para início e final do tempo de pega e maior duração do processo de hidratação). Essas duas hipóteses vão ao encontro dos resultados de consistência e tempo de pega apresentados anteriormente e de reologia que serão apresentados a seguir.

4.3.1.3. Reologia

As curvas resultantes do ensaio de reologia para cada uma das pastas ensaiadas estão apresentadas na Figura 4. 8. A análise desses resultados revela a presença de histerese nas três curvas, em que é observado diferentes comportamentos nas curvas ascendentes e descendentes, em que é observado redução da tensão de cisalhamento sob a mesma taxa de cisalhamento na curva ascendente. De acordo com Souza *et al.* (2020), esse comportamento pode estar relacionado ao colapso da microestrutura. Para as pastas ISO-0,05 e ISO-0,10, em presença de NTCs, essas variações são menos expressivas, podendo ser um indício de quem a presença do nanomaterial contribui para a redução do colapso microestrutural durante a aplicação de uma tensão cisalhante.

Por meio da Figura 4. 8 também fica visualmente claro que os dados nas curvas descendentes das três amostras analisadas são mais estáveis, corroborando o apontado pelos autores Wallevik (2009) e Jiang *et al.* (2018).

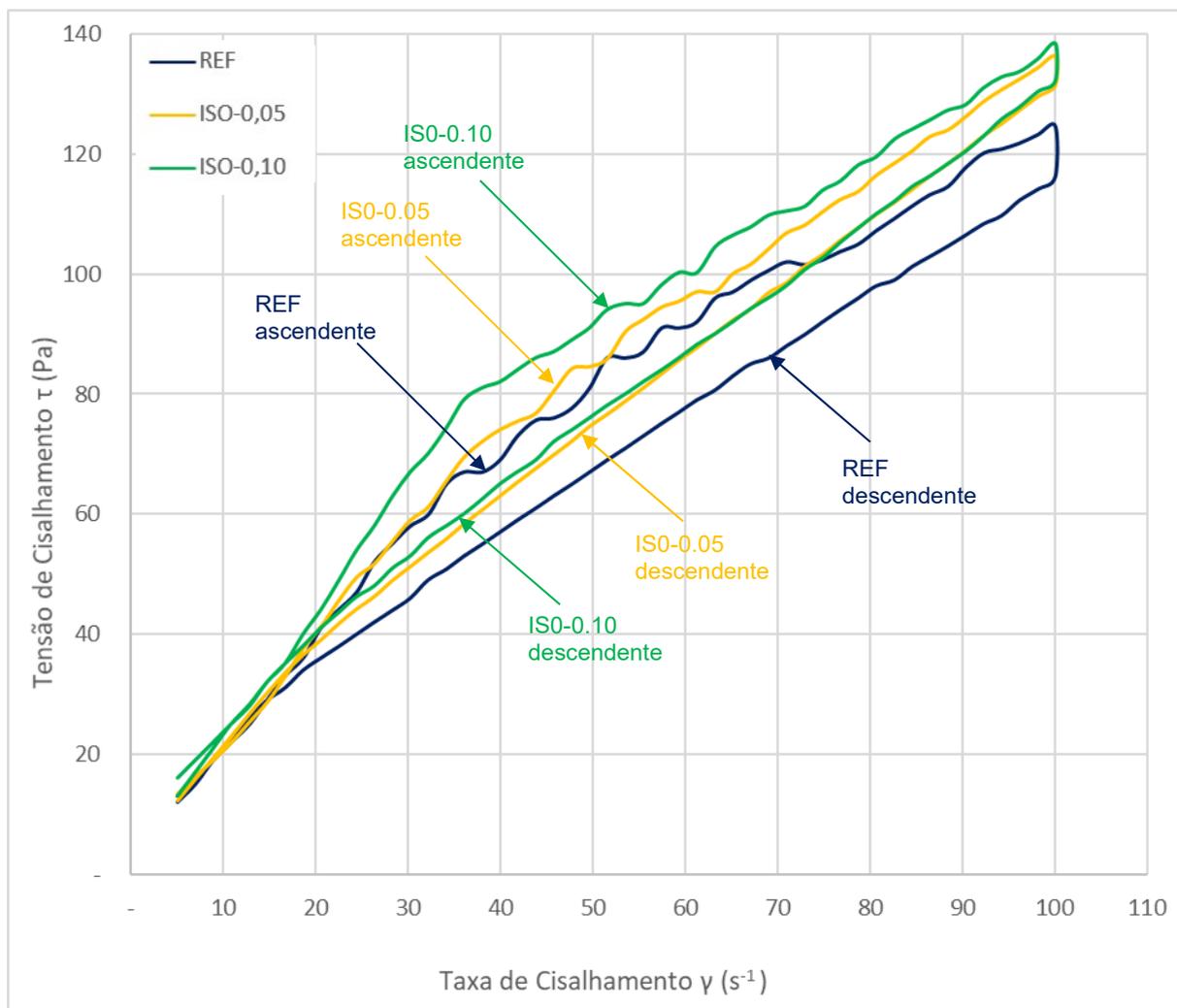


Figura 4. 8: Resultados do ensaio de reologia – curva ascendente e curva descendente

O comportamento das três pastas segue o mesmo padrão apresentados por outros pesquisadores (PAULA, 2014; ASSIS SOARES, 2019), em que a presença dos nanomateriais promove ligeiro aumento na tensão de cisalhamento sob a aplicação de uma mesma taxa cisalhante. De acordo a literatura (PAULA, 2014; ASSIS SOARES, 2019), esse resultado sugere que a presença dos NTCs não é capaz de promover mudanças relevantes nos parâmetros reológicos, considerando o comportamento similar das curvas geradas. No entanto, por meio dos resultados apresentados por eles, aliados aos resultados desse trabalho, há indícios que o efeito dos NTCs na reologia das pastas de cimento não é muito grande, mas existe, de modo que ainda que não se observe mudanças relevantes, percebe-se o aumento da tensão de escoamento em presença de NTCs.

De acordo com Souza *et al.* (2020), do ponto de vista da trabalhabilidade, a tensão de escoamento está significativamente relacionada com a trabalhabilidade da pasta de cimento, corroborando os resultados alcançados no ensaio de consistência apresentados no item 4.3.1.1, em que a trabalhabilidade é ligeiramente comprometida na presença das proporções de NTCs adotadas nesse trabalho.

As Figura 4. 9 e Figura 4. 10 representam as leituras descendentes de 30 a 100 s-1 e de 05 a 100 s-1 para as análises associadas ao modelo de Bingham e ao modelo de Bingham modificado.

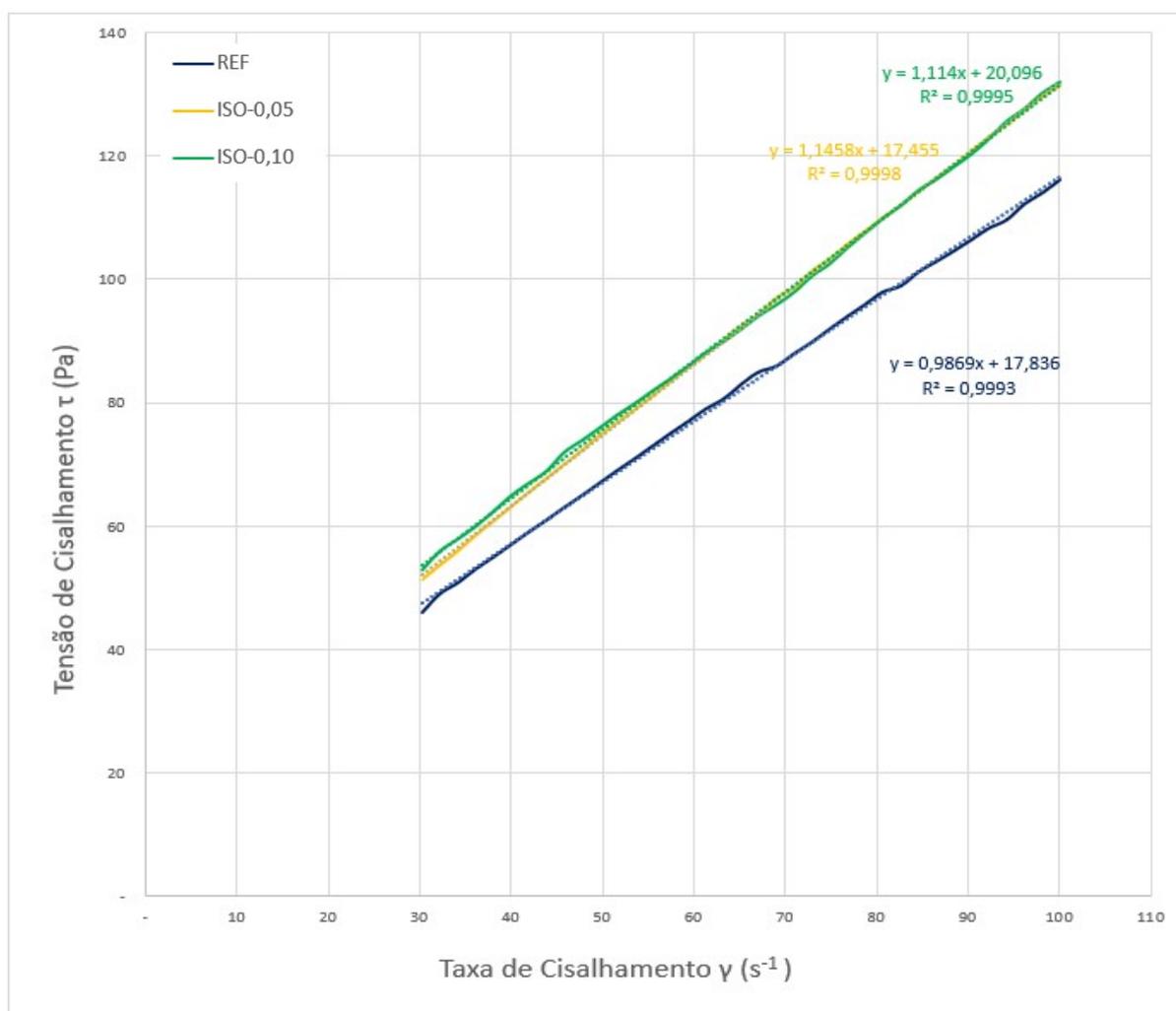


Figura 4. 9: Resultados do ensaio de reologia – curva descendente com análise linear (modelo de Bingham)

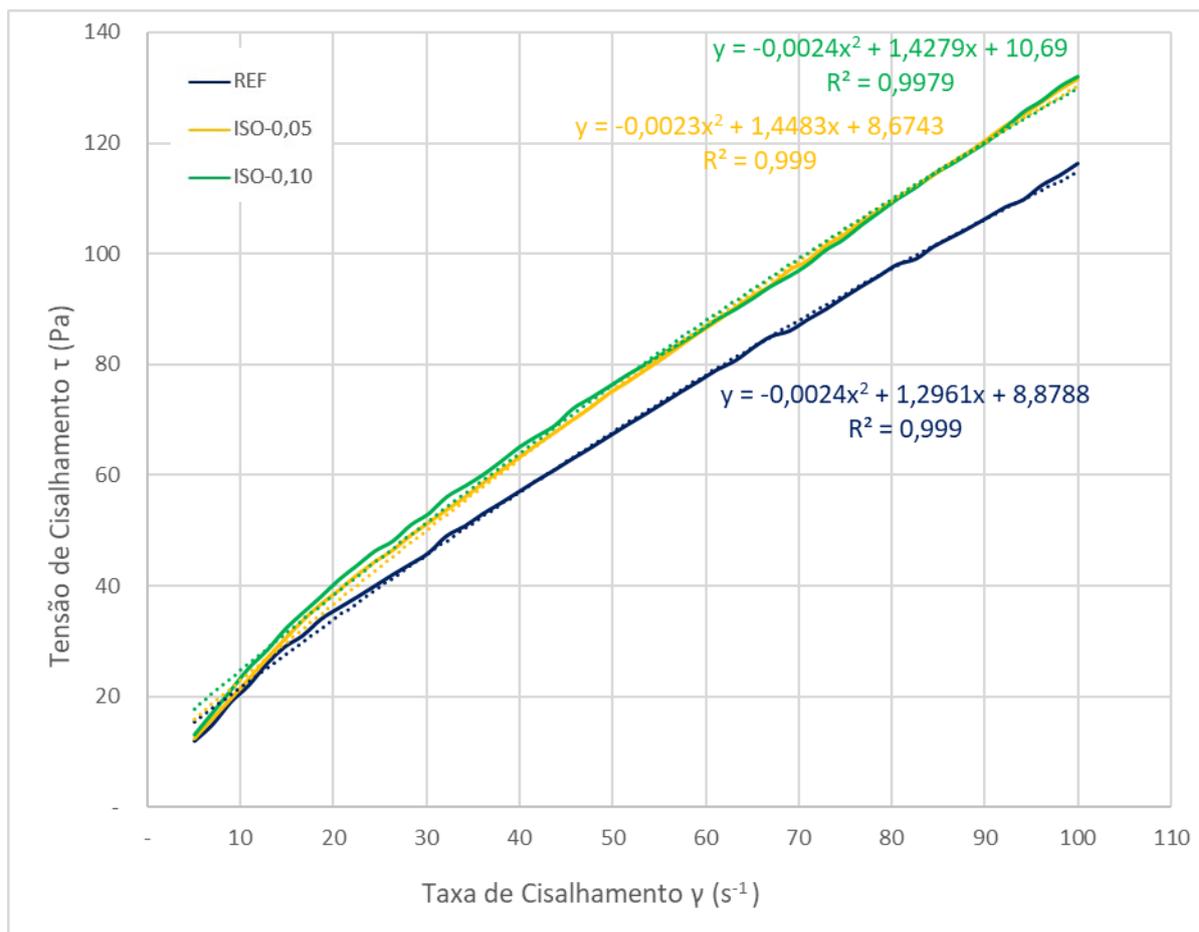


Figura 4. 10: Resultados do ensaio de reologia – curva descendente com análise polinomial (modelo de Bingham modificado)

Por meio das curvas descendentes indicadas nas Figura 4. 9 e Figura 4. 10, e as análises linear e polinomial realizadas, os parâmetros de Limite de escoamento e Viscosidade Plástica foram obtidos e seguem indicados na Tabela 4. 5.

Tabela 4. 5: Resultados do ensaio de reologia

	Modelo de Bingham			Modelo de Bingham modificado			
	VP (Pa.s)	LE (Pa)	R ²	VP (Pa.s)	LE (Pa)	C	R ²
REF	0,987	17,836	0,9993	1,296	8,879	-0,0024	0,999
ISO-0,05	1,146	17,455	0,9998	1,448	8,674	-0,0023	0,999
ISO-0,10	1,114	20,096	0,9995	1,428	10,690	-0,0024	0,998

Por meio dos resultados supracitados, observa-se que os valores de LE obtidos pelo modelo de Bingham foram maiores do que os obtidos pelo modelo de Bingham modificado, ao passo que os resultados de VP obtidos pelo modelo de Bingham foram menores do que os obtidos pelo modelo de Bingham modificado, de acordo com o observado por Assis Soares (2019) e Rehman *et al.* (2017). Estes autores apontam que esse resultado está de acordo com o esperado, pois o modelo de Bingham modificado se encaixa melhor na porção não linear da curva de deformação da pasta de cimento.

No entanto, para ambos os modelos, o comportamento das pastas analisadas é o mesmo:

- há uma pequena redução do limite de escoamento da pasta ISO-0,05 em relação a REF (de até 2,31%) e aumento do limite de escoamento da pasta ISO-0,10 em relação a REF de pelo menos 12,67%;
- há um aumento de viscosidade plástica de pelo menos 10,19% nas pastas preparadas com NTCs (ISO-0,05 e ISO-0,10) em relação a REF.
- Os resultados demonstram R^2 muito próximo a 1, o que significa que o modelo se ajusta aos dados.

O maior limite de escoamento observado nas pastas ISO-0,10 indica necessidade de maior aplicação de tensão para que o fluido inicie o movimento, sugerindo maior atrito entre as partículas com adição de 0,10% dos NTCs utilizados. Já para a redução de até 2,31% no limite de escoamento registrado na pasta ISO-0,05 em relação a pasta de referência (REF) sugere que a adição de 0,05% de NTCs por meio da metodologia apresentada não interfere de maneira expressiva no atrito entre as partículas da pasta de cimento.

Os valores de limite de escoamento também podem estar relacionados a possível dispersão de NTCs de maneira mais eficaz na pasta ISO-0,05 em relação a pasta ISO-0,10 por meio da metodologia de dispersão utilizada, o que justificaria os melhores resultados de resistência mecânica apresentados no Capítulos 2. Com a adição de 0,05% de NTCs, os filamentos dos nanomateriais podem ter de distribuído

de maneira mais uniforme nos grãos do cimento anidro, reduzindo o atrito entre as partículas. Diferentemente, na presença de 0,10% de NTCs, alguns aglomerados podem ter se formado, aumentando o atrito e contribuindo para o maior limite de escoamento.

Com relação à viscosidade plástica, os dados registrados refletem uma mudança de comportamento das pastas em presença de NTCs (ISO-0,05 e ISO-0,10) se comparadas com a pasta de referência, em que a pasta ISO-0,05 apresenta aumento mais expressivo em ambos os modelos. De acordo com Jiang *et al.* (2018), a capacidade dos nanomateriais em absorver água pode contribuir para aumentar a coesão da pasta de cimento, justificando o aumento da viscosidade plástica identificada nas pastas ISO-0,05 e ISO-0,10.

Os resultados mais expressivos de viscosidade plástica, aliado ao ensaio de calorimetria, em que foram registradas temperaturas mais elevadas e redução no tempo decorrido para alcance da temperatura máxima das pastas ISO-0,05 e ISO-0,10, podem indicar alteração na cinética de hidratação do cimento e que uma maior quantidade de produtos hidratados poderá ser formada na pasta de cimento ISO-0,10. Esses resultados vão ao encontro do apresentado por Assis Soares (2019) com a adição de 0,15% e 0,30% de NTC/NFCs sintetizados diretamente do clínquer.

4.3.2. Determinação de massa específica por picnometria a hélio

Os resultados de massa específica registrados por meio do ensaio de picnometria a hélio são:

- 2,372 g/cm³ para REF;
- 2,384 g/cm³ para ISO-0,05 – 0,50% maior que a pasta de referência;
- 2,393 g/cm³ para ISO-0,10– 0,88% maior que a pasta de referência.

Esse resultado reforça que a presença de NTCs resultam em densidades um pouco maiores para as pastas nanoestruturadas, apesar do aumento não ser expressivo. No entanto, o resultado de massa específica, aliado aos resultados das propriedades frescas da pasta de cimento e do aumento de resistência mecânica,

reforçam os indícios de que os NTCs possam atuar como nucleação dos produtos de hidratação da pasta de cimento (MAKAR e CHAN, 2009).

4.3.3. Análise da distribuição de poros

A análise da distribuição dos poros foi realizada por meio da adsorção de nitrogênio, em que foi avaliada majoritariamente a região mesoporosa. Em complemento, a análise de distribuição dos poros por intrusão de mercúrio avaliou a região de macroporos.

4.3.3.1. Análise da distribuição de poros por adsorção de nitrogênio

Os resultados de raio médio de poro e volume de poro identificadas por meio das análises DFT e BJH de distribuição de poros por adsorção de nitrogênio, assim como o resultado da área superficial específica método obtido por meio das análises do método *Multi-Point*, encontram-se descritos na Tabela 4. 6.

Vale ressaltar que os métodos DFT e BJH consideram um intervalo de poros levemente diferente, uma vez que o DFT realiza leituras que variam de 4 a 35 nm e o BJH 4 a 70 nm, portanto, os dados de raio médio e volume de poro foram definidos em intervalos distintos.

Tabela 4. 6: Resultados do ensaio da área superficial e da largura e volume dos poros das pastas de cimento por adsorção de nitrogênio

	Área Superficial Específica		Raio Médio de Poro (nm)		Volume de Poro (cm ³ /g)	
	ASE (m ² /g)	R ²	DFT	BJH	DFT	BJH
REF	4,288	0,999991	183,94	180,28	0,024	0,031
ISO-0,05	5,398	0,999908	189,72	185,89	0,025	0,031
ISO-0,10	5,469	0,999986	189,40	185,37	0,032	0,040

O resultado da área superficial é conforme esperado, de modo que as pastas ISO-0,05 e ISO-0,10 são maiores devido à presença do nanomaterial. No entanto, os dados referentes ao raio de poro e volume dos poros abertos são maiores na presença de NTCs, corroborando Nochaiya e Chaipanich (2010) que

afirmam que os NTCs afetam a nanoestrutura das pastas de cimento resultando em menor porcentagem de poros mais finos.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio das amostras REF, ISO-0,05 e ISO-0,10 são exibidas na Figura 4. 11.

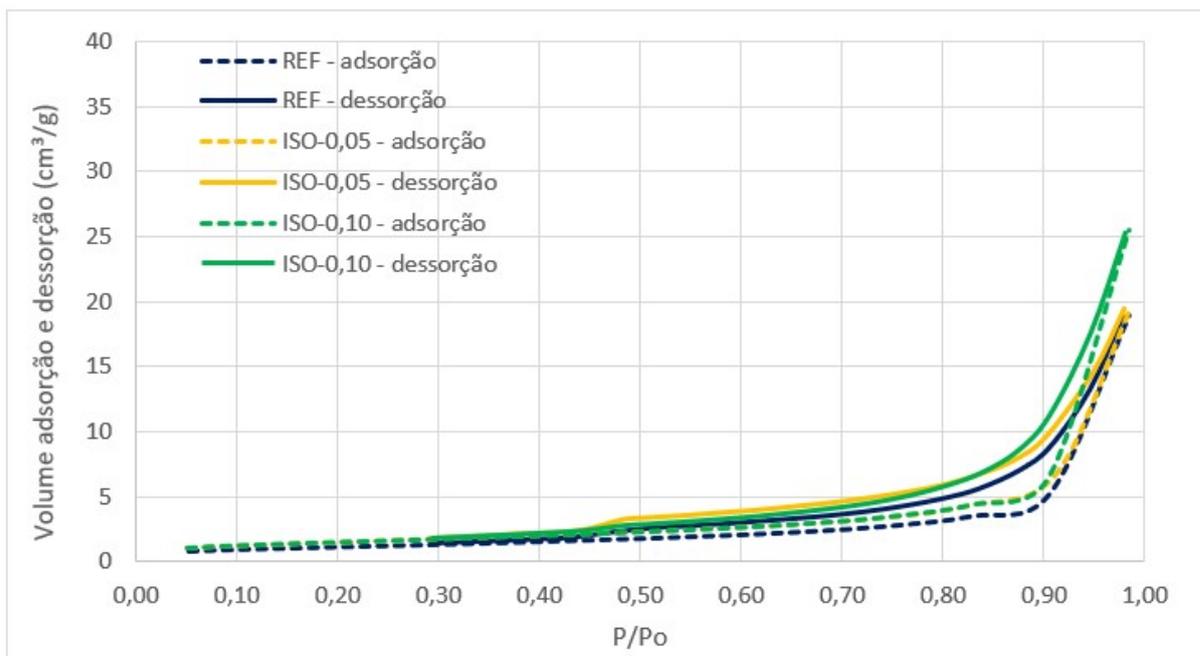


Figura 4. 11: Curvas de isotermas das pastas de cimento

Por meio das isotermas, observa-se que as três pastas de cimento apresentam comportamento semelhantes. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a classificação das três isotermas apresentadas na Figura 4. 11 é Isoterma do Tipo II e Histerese H3, uma vez que não há sinais de platô com altos valores de P / P_0 , que indicam poros em fenda, características do C-S-H (SING e WILLIAMS, 2004; SOUZA *et al.*, 2020).

A isoterma tipo II observada está relacionada ao baixo grau de curvatura dos poros correspondendo às características dos produtos de hidratação dos compósitos de cimento (FORDHAM e SMALLEY, 1984).

Ainda de acordo com a Figura 4. 11, observa-se que a curva de dessorção está mais distante da adsorção para as pastas em presença dos NTCs, o que pode estar relacionado à dificuldade de dessorção das moléculas de gás que se

condensam nos poros menores identificados em maior porcentagem nas pastas de referência.

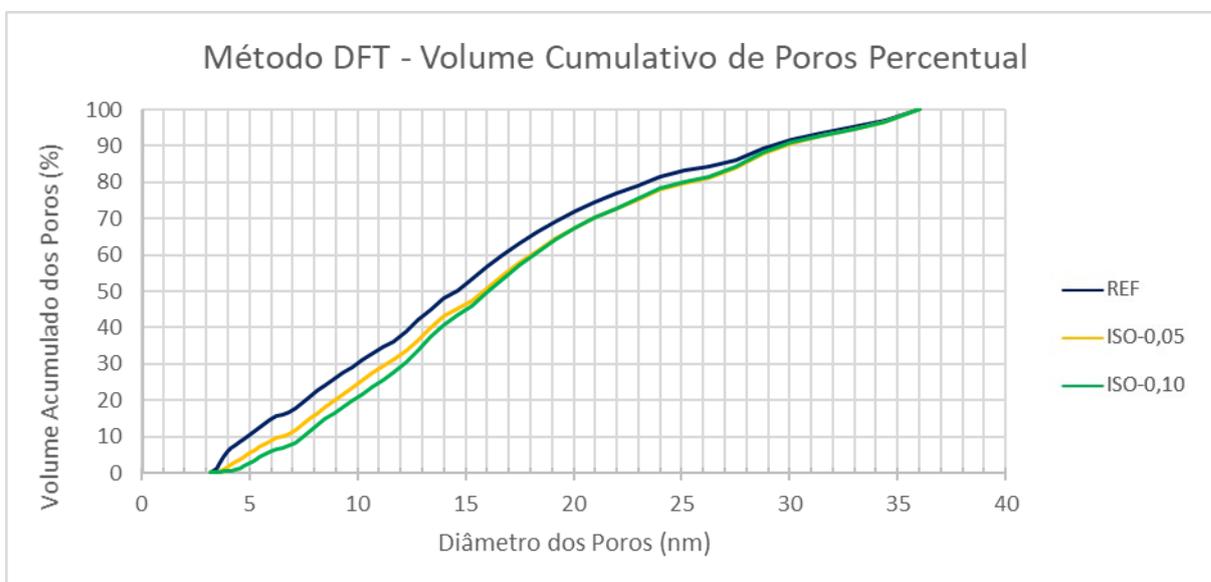


Figura 4. 12: Volume acumulado de poros pelo método DFT

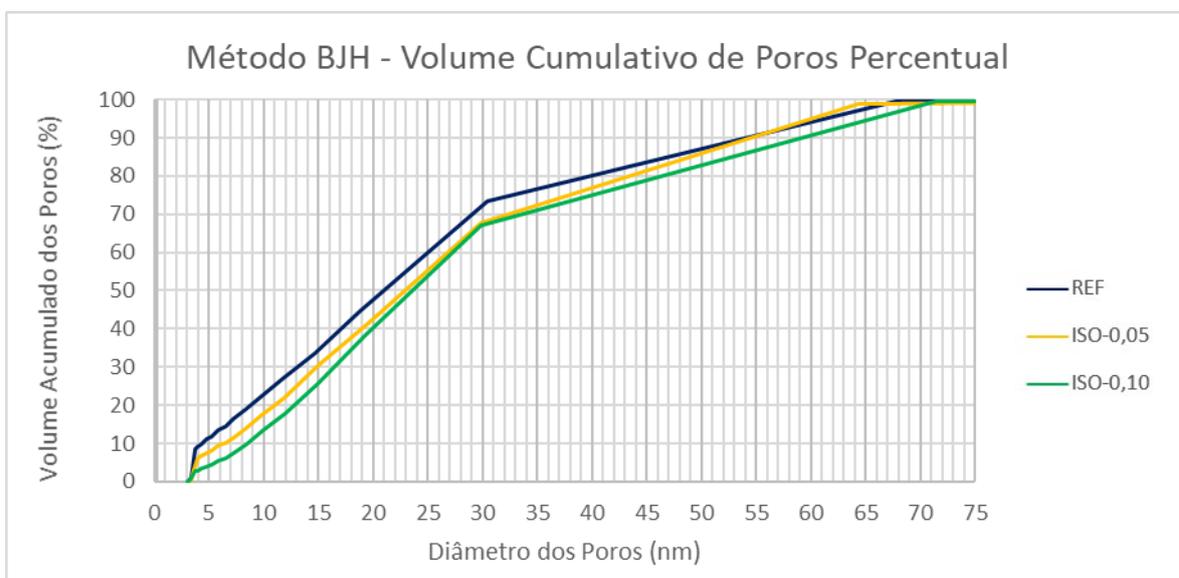


Figura 4. 13: Volume acumulado de poros pelo método BJH

Os gráficos de distribuição de volume percentual de poros obtidos pela técnica DFT e BJH, respectivamente apresentados na Figura 4. 12 e na Figura 4. 13 foram capazes de analisar os poros da região mesoporosa, segundo o IUPAC, com diâmetros entre 2 e 50 nm, em sua totalidade para a análise BJH e majoritariamente

para a análise DFT, uma vez que para a DFT há registro da distribuição dos poros até 70 nm.

Os resultados apresentados no gráfico também indicam maior volume de poros finos na pasta REF em comparação as pastas preparadas em presença de NTCs. A pasta ISO-0,05 apresentam menor quantidade de poros de diâmetro até 55 nm em comparação a REF. Já a pasta ISO-0,10 apresenta menor quantidade de volume poros em toda a faixa analisada para os métodos DFT e BJH em relação a REF e a ISO-0,05.

Esses resultados, se opõem ao observado nas isotermas, em que a dificuldade em dessorver o gás nas pastas ISO-0,05 e ISO-0,10 poderia ser relacionada a redução de poros na presença dos NTCs, diferentemente do observado na Figura 4. 12 e Figura 4. 13. Porém, pode ter ocorrido a redução do volume de poros maiores que 50 nm, corroborando o apresentado por Xu, Liu e Li (2015), que argumentam que a presença dos NTCs reduz os macroporos, considerados prejudiciais às propriedades mecânicas dos compósitos de cimento. Essa hipótese pode ser a justificativa da melhoria das propriedades mecânicas registradas neste trabalho, e será verificada na análise de distribuição de poros por intrusão de mercúrio.

Vale ressaltar que a análise DFT cobriu poros de até 40 nm e a análise BJH até 70 nm. Complementar à distribuição de poros em nanoescala, a análise de distribuição de poros por intrusão de mercúrio será realizada no item a seguir para verificação da distribuição da porosidade acumulada até 1 mm, buscando identificar a distribuição de poros na região macroporosa.

4.3.3.2. *Análise da distribuição de poros por intrusão de mercúrio*

Os resultados de massa específica registrados por meio do ensaio de intrusão de mercúrio são:

- 1,965 g/cm³ para REF;
- 1,973 g/cm³ para ISO-0,05 – 0,41% maior que a pasta de referência;
- 2,050 g/cm³ para ISO-0,10 – 0,43% maior que a pasta de referência.

Assim como apresentado nos resultados de picnometria a hélio, os resultados demonstram que a presença de NTCs resultam em densidades um pouco maiores para as pastas preparadas em presença de NTCs, apesar do aumento não ser expressivo. Esse resultado pode ser apontado como um indício do efeito de nucleação dos produtos de hidratação em presença dos NTCs.

Conforme indicado na Figura 4. 14, nota-se para as pastas ISO-0,05 e ISO-0,10 maior volume de intrusão de mercúrio na região dos microporos (2 a 50 nm), corroborando os resultados apresentados no item 4.3.3.1.

Para a faixa de 50 a 90 nm nota-se uma inversão, em que há maior intrusão de mercúrio na pasta ISO-0,05 e menor redução da pasta ISO-0,10. Já para a faixa de 90 a 400 nm tem-se maior intrusão a pasta REF, indicando maior quantidade de poros abertos para essa faixa de diâmetro de poros quando não há presença de NTCs.

Para a faixa de 400 nm a aproximadamente 70.000 nm (70 μm) nota-se baixo percentual de intrusão para as três pastas, indicando menor volume de poros nessa faixa, se comparado às faixas de 3 a 400 nm e de 70.000 nm a 1.000.000 nm.

Avaliando a faixa de 70.000 nm a 1.000.000 nm (0,07 a 1 mm) fica claro a maior intrusão da pasta REF, seguida da pasta ISO-0,10 e da ISO-0,05, respectivamente, indicando maior percentual de poros nessa região, na ausência de NTCs.

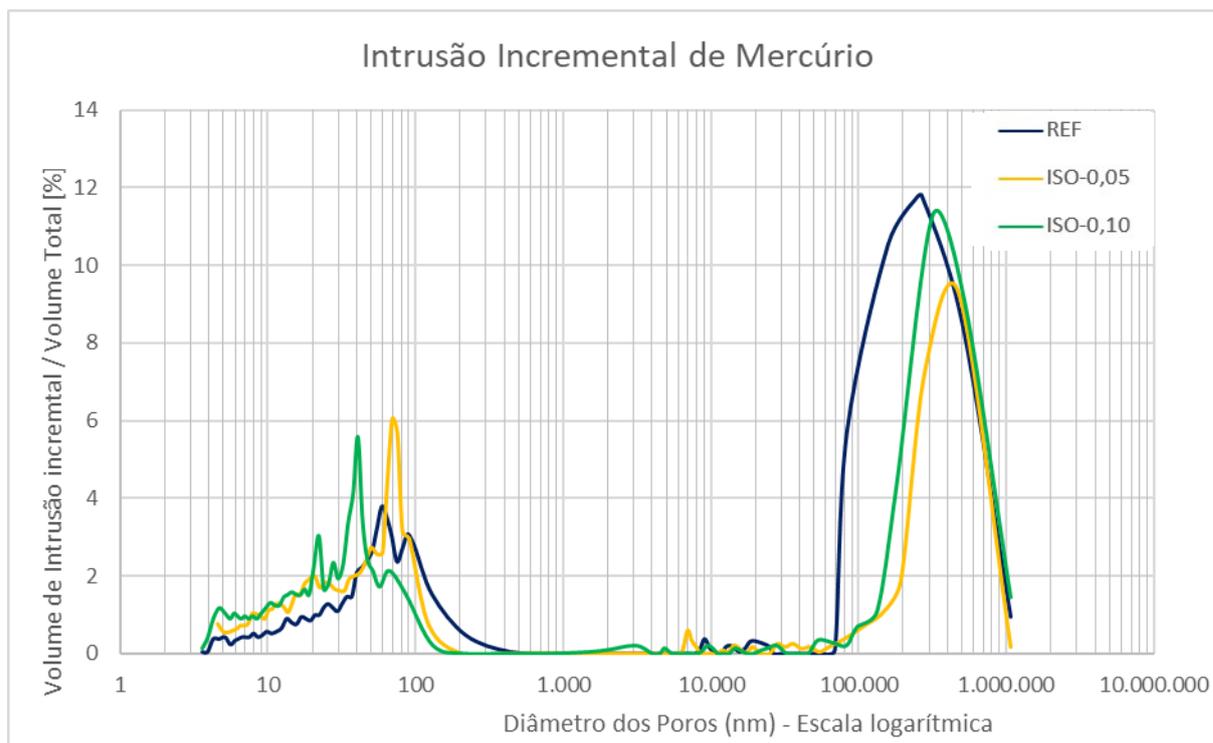


Figura 4. 14: Distribuição incremental de poros por intrusão de mercúrio

Por meio dos ensaios de distribuição de poros por adsorção de nitrogênio e por intrusão de mercúrio, percebe-se que a presença dos NTCs dispersos em suspensão não aquosa de isopropanol para a preparação de pastas de cimento registrou aumento no volume de poros mais finos (mesoporos), mas também reduziu o percentual dos macroporos (de até 1 mm), que são considerados prejudiciais às propriedades mecânicas (NOCHAIYA e CHAIPANICH, 2010; XU, LIU e LI, 2015). Esse resultado pode ser considerado mais um indício de nucleação dos produtos de hidratação, contribuindo para a redução dos macroporos e também um indício do efeito fibroso dos NTCs, de modo a evitar formação de poros devido a atuação do material como controladores de propagação de nano e microfissuras.

4.3.4. Análise de composição das pastas de cimento

4.3.4.1. Difração de raios X (DRX)

O resultado da análise de difração de raio X está indicada na Figura 4. 15. Nota-se que as três pastas apresentam o mesmo comportamento, mostrando que a presença dos NTCs não interfere na formação de diferentes compostos ou por fases

geralmente resultantes do processo de hidratação do cimento simples (registrados na REF).

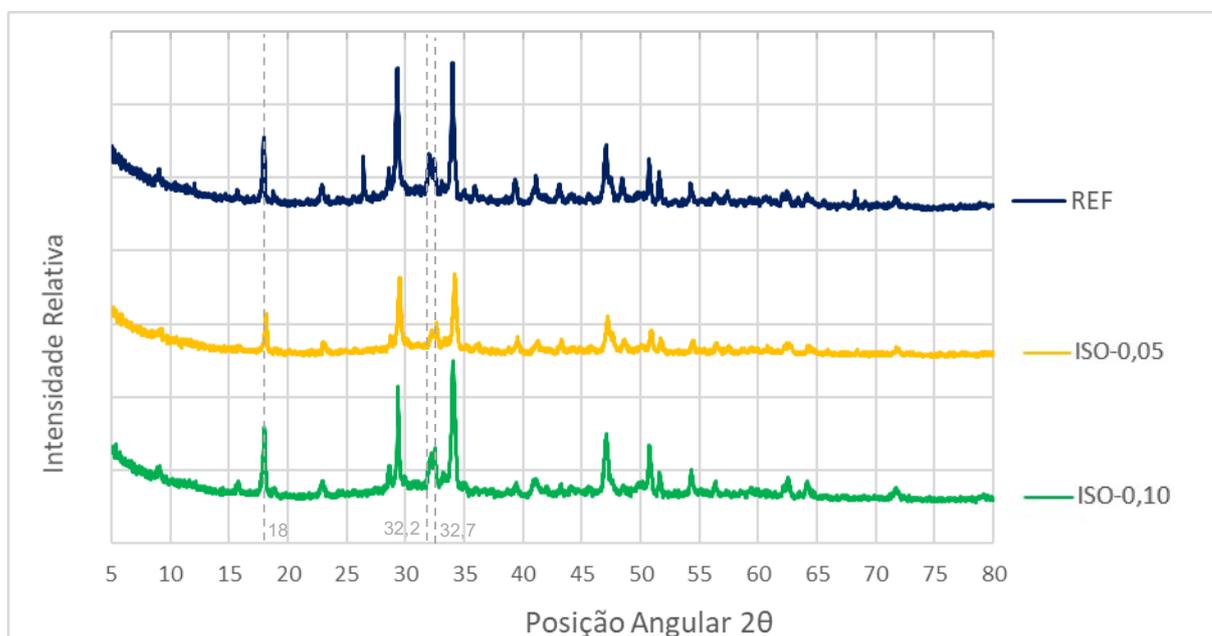


Figura 4. 15: Difração de raio X das pastas de cimento

É observado a redução da intensidade do pico $2\theta = 18^\circ$, para a pasta ISO-0,05, região responsável pelas reflexões características da portlandita (CH), formada pela ligação entre um cátion de cálcio (Ca) e dois ânions de hidróxido (OH) e apontado por muitos autores como indicador de hidratação efetiva (BALASUBRAMANIAM *et al.*, 2017; ZHANG, KAI e LIEW, 2017; AHMED *et al.*, 2018). O mesmo comportamento de redução de intensidade é observado para os picos de C_2S ($2\theta = 32,7^\circ$) e C_3S ($2\theta = 32,2^\circ$), que são os maiores componentes do cimento anidro e são consumidos durante a hidratação para formação do C-S-H (TAVARES e GOIS, 2010; KAUR e KOTHIYAL, 2019).

Conforme apontado na literatura (BALASUBRAMANIAM *et al.*, 2017; EL-GAMAL *et al.*, 2017; LEE *et al.*, 2018; KAUR e KOTHIYAL, 2019), era esperado uma intensidade maior no pico $2\theta = 18^\circ$ atribuída a portlandita (CH) nas pastas de cimento reforçadas no NTCs, indicando maior produção desse produto nas pastas de cimento nanoestruturadas. Nesse pico, a pasta ISO-0,10 não mostrou diferença em relação a REF, e a pasta ISO-0,05 indicou queda. No entanto, observamos também a redução de intensidade dos silicatos para a pasta ISO-0,05, sugerindo que as pastas de cimento preparadas em suspensão não aquosa de isopropanol na

presença de 0,05% de NTCs, apesar de não apresentarem um pico elevado na intensidade $2\theta = 18^\circ$, podem ter apresentado maior formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que é o maior responsável pela resistência mecânica, sendo uma possível justificativa para os ganhos de resistência registrados nas pastas ISO-0,05 e ISO-0,10.

No entanto, observa-se que toda a curva referente a ISO-0,05 apresenta redução de intensidade, sugerindo que as amostras não estejam normatizadas, podendo ter ocorrido maior presença de gás dentro da câmara durante o ensaio da amostra supracitada. Vale ainda lembrar que o C-S-H é um produto amorfo, portanto de difícil identificação por meio da análise de DRX de maneira isolada (KAUR e KOTHIYAL, 2019). Esse indicativo, dessa forma, será confrontado com as demais análises de composição das pastas de cimento apresentadas a seguir.

4.3.4.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O resultado da análise de Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) segue indicado na Figura 4. 16. Enquanto a análise de DRX, avalia a natureza dos cristais que compõem a matéria, o FTIR avalia a vibração das ligações interatômicas dos produtos de hidratação, sendo, portanto, ambas as metodologias consideradas métodos indiretos de avaliação.

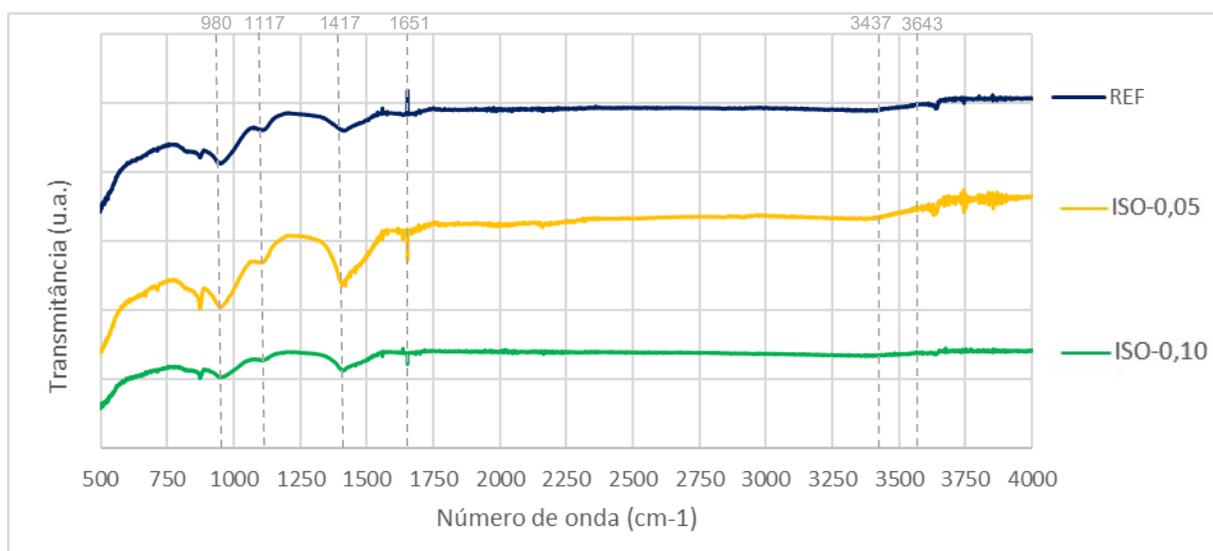


Figura 4. 16: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier das pastas de cimento

Para a faixa 1417cm^{-1} que é relacionada à formação do CaCO_3 percebe-se maior intensidade nessa faixa da pasta ISO-0,05. De acordo com Parveen *et al.* (2015), esse resultado pode, provavelmente, ser atribuído à maior hidratação e formação de CH que reagiu com o CO_2 , originando o carbonato de cálcio. O mesmo é observado para a faixa entre $1420\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ correspondente às vibrações do carbonato, CO_3^{2-} , associado à formação do CaCO_3 .

Para a faixa 1651 cm^{-1} , correspondentes a vibrações do grupo OH livre presentes no hidróxido de cálcio, percebe-se variação no sentido da transmitância em presença de NTCs. Além disso, os gráficos sugerem transmitância ligeiramente maior nas faixas entre 3643 e 3437 cm^{-1} para a pasta ISO-0,05, também atribuídas aos grupos ao OH livre da portlandita. Para a faixa 980 cm^{-1} , correspondente às vibrações do silício - oxigênio, associado a formação do C-S-H, a maior vibração na transmitância da pasta ISO-0,05 também pode ser observada. Esses resultados podem ser indicativos que os NTCs podem atuar como nucleadores dos produtos de hidratação, principalmente relacionado a maior formação de CH (que dará origem a formação do CaCO_3) e C-S-H.

Para a faixa 1117 cm^{-1} (vibrações enxofre-oxigênio (S-O) do sulfato, SO_4^{2-}) associado a formação de etringita, não foi possível observar diferenças entre as pastas.

4.3.4.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

O resultado da análise Termogravimétrica segue indicado na Figura 4. 17.

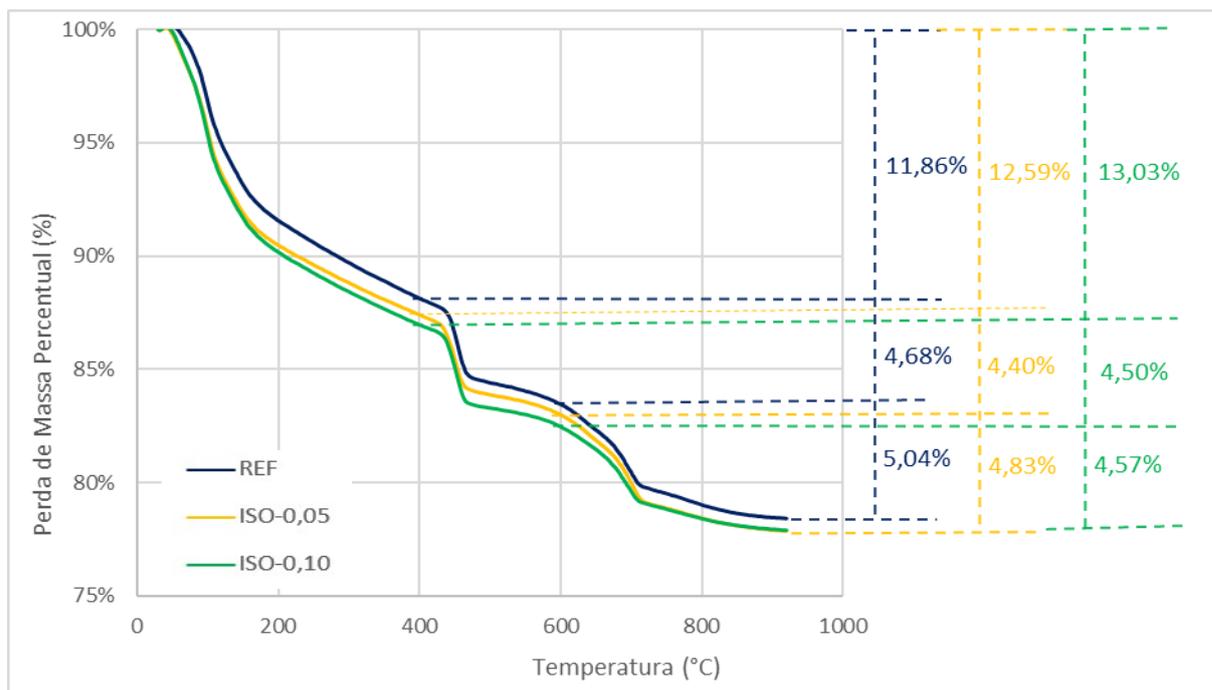


Figura 4. 17: Análise de termogravimetria das pastas de cimento

Considerando a perda de massa da primeira faixa de temperatura (30°C à 400°C), correspondente a decomposição do C-S-H, observa-se maior perda percentual nas pastas ISO-0,10 e ISO-0,05, sugerindo que em presença dos NTCs há maior formação de C-S-H, ainda que em valores pouco expressivos. Sendo o C-S-H o produto de hidratação responsável pela resistência mecânica (MEHTA e MONTEIRO, 1994) dos compósitos de cimento, esse resultado é condizente com os resultados apresentados nos capítulos 2 e 3.

Já na segunda faixa de temperatura (400°C à 600°C), associada a decomposição do CH e dos NTCs utilizados, tem-se maior perda percentual na pasta de referência, sem NTCs, ainda que a diferença máxima identificada seja de 0,28%. Ainda que com uma baixa variação, esse resultado está de acordo com o identificado no pico $2\theta = 18^\circ$ da análise do DRX, apontada como indicativo da presença da portlandita (CH), em que é registrado redução da intensidade deste pico para a pasta ISO-0,05. O resultado do FTIR nas faixas de 3643 e 3437 cm^{-1} , também atribuídas a CH apresenta maior transmitância nessa região da pasta ISO-0,05, porém, menor transmitância da pasta ISO-0,05, não sendo coerente a decomposição percentual identificada no ensaio de termogravimetria. Vale, no entanto, reforçar que o FTIR, assim como o DRX, são métodos indiretos para a avaliação da composição da pasta de cimento.

A faixa de temperatura de 600°C à 1000°C, por sua vez, associada a decomposição do CaCO_3 , também aponta maior perda percentual na pasta de referência. PARVEEN *et al.* (2015) atribuem esse resultado a uma maior hidratação, uma vez que o CaCO_3 é consequência da reação do CH com o CO_2 . No entanto, os resultados apresentados no item 4.3.3 apontam a pasta REF com maior volume de poros na região macroporosa (em micro e mili escala). Esse resultado pode indicar que a maior presença de CaCO_3 seja devido à maior permeabilidade do gás CO_2 entre os poros da pasta de referência, corroborando estudos que apresentam maior resistência à carbonatação de compósitos de cimento em presença de NTCs, contribuindo para maior durabilidade (ESCOBAR, DI PAOLO e VAZQUEZ, 2013; YAN *et al.*, 2016; CARRIÇO *et al.*, 2018; GAWEL, WENNER, EDVARDSEN, 2021). Esse resultado está coerente com os resultados de resistência mecânica apresentados, uma vez que o maior refinamento dos poros na região dos macroporos identificados em presença do NTCs implica maiores resistências (XU, LIU e LI, 2014).

De modo geral, avaliando a composição dos três tipos de pasta de cimento analisadas, é possível perceber variações pouco expressivas nas quantidades dos produtos de hidratação em presença dos NTCs. Ainda assim, avaliando a composição com a distribuição de poros e comportamento mecânico, são notórias pequenas interferências do nanomaterial em relação à composição química das pastas de cimento por meio da preparação e proporções adotadas neste trabalho, que possam justificar o melhor comportamento mecânico das pastas ISO-0,05 e ISO-0,10.

Assim como observado para as análises de DRX e FTIR, por meio da análise de termogravimetria, percebe-se que não há formação de novos tipos de produtos de hidratação em presença dos NTCs que possam justificar os aumentos de resistência mecânica identificados, ou seja, mesmo em presença dos NTCs não há indício de formação de uma nova fase no compósito de cimento. Dessa forma, além dos indícios da atuação dos NTCs como elementos de reforço em micro e nanoescala por meio dos ganhos de energia de fratura registados no Capítulo 3 para as pastas de cimento preparadas em presença dos NTCs, as análises de ultramicrodureza e nanoindentação apresentadas a seguir, tem como objetivo verificar se o C-S-H das pastas de cimento apresentam maior densidade.

4.3.5. Análise de ultramicrodureza

Conforme apresentado na revisão bibliográfica (KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH, 2010; SILVA, 2019; NĚMEČEK e LUKEŠ, 2020), por meio de ensaios de indentação de pastas de cimento, tem-se para módulos de elasticidade de até 45 GPa as seguintes fases: (i) poros, (ii) C-S-H de baixa densidade, (iii) C-S-H de alta densidade e (iv) hidróxido de cálcio (portlandita - CH). Os módulos de elasticidade maiores que 45 GPa são atribuídos às partículas de cimento não hidratadas (clínquer). Dessa forma, sendo o foco da pesquisa a avaliação do C-S-H, foram avaliados os módulos de elasticidade entre 15 e 33 GPa, que são atribuídos a este produto de hidratação.

As curvas mais representativas (em que o módulo de elasticidade mais se aproximou da média registrada) de cada uma das pastas de cimento analisadas estão indicadas na Figura 4. 18. Por meio deste gráfico é possível perceber o comportamento esperado diante a aplicação crescente, constante e decrescente da força, conforme considerado adequado por Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2009).

Por meio do gráfico da Figura 4. 18, é possível também perceber maior capacidade de indentação na pasta REF, indicando que esse traço sofre maior deformação, se comparado às pastas ISO-0,05 e ISO-0,10 sugerindo maior dureza do C-S-H em presença dos NTCs. Quantitativamente, a influência da dureza das pastas de cimento preparadas com NTCs serão indicadas no capítulo 4.

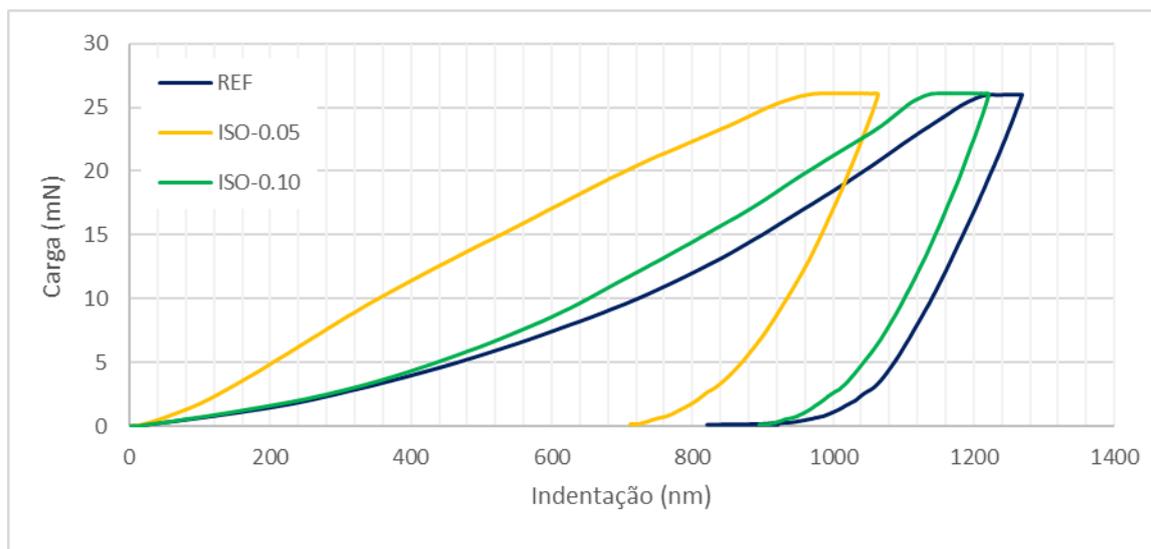


Figura 4. 18: Comportamento das pastas de cimento durante o ensaio de ultramicrodureza

Os resultados de módulo de elasticidade encontram-se identificados na Tabela 4. 7. Conforme descrito na metodologia, devido ao fato do ensaio de ultramicrodureza ser mais simples, com escolha dos pontos manuais, foram avaliados 4 pontos que apresentaram o módulo de elasticidade e dureza atribuídos ao C-S-H (e conforme visualmente identificados pela objetiva do equipamento explicado na Figura 4. 4). Portanto, para esse ensaio, não foi realizada análise de probabilidade de ocorrência por meio da curva da distribuição Normal, nem mesmo distinção de C-S-H de baixa ou alta densidade, que serão apresentados nos resultados da análise de nanoindentação.

Tabela 4. 7: Resultados de dureza por meio da ultramicrodureza

	Dureza (HV)	Desv. Padrão (HV)	Dureza (GPa)	Desv. Padrão (GPa)	Coef. Var. (%)	Ganho (%)
REF	30,51	8,99	0,30	0,09	29%	-
ISO-0,05	41,63	16,45	0,41	0,16	40%	36%
ISO-0,10	45,38	15,26	0,45	0,15	34%	49%

Tabela 4. 8: Resultados de Módulo de elasticidade por meio da ultramicrodureza

	Módulo de elasticidade (GPa)	Desv. Padrão (GPa)	Coef. Var. (%)	Ganho (%)
REF	20,90	1,61	8%	-
ISO-0,05	25,94	1,88	7%	24%
ISO-0,10	28,50	2,41	8%	36%

Conforme observado nos resultados identificados, há indícios que a presença dos NTCs provoque o aumento do módulo de elasticidade do silicato de cálcio hidratado, o que pode ser justificativa para melhoria das propriedades mecânicas identificadas. Esse resultado está em conformidade com o apresentado na literatura, em que é sugerida a densificação dos produtos de hidratação (MAKAR e CHAN, 2009), e também a possibilidade de deslocamento do resultado médio de C-S-H, de baixa para alta densidade (KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH, 2010).

Conforme análise estatística ANOVA, apresentada nos anexos, é possível afirmar que a diferença entre as médias dos valores de módulo de elasticidade do C-S-H da pasta ISO-0,10 em relação a pasta REF é significativa.

4.3.6. Análise de nanoindentação

Por meio da Figura 4. 19 observa-se também o comportamento considerado adequado por Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2009) das curvas mais representativas, ou seja, as que tiveram o resultado mais próximo da média.

Comparando as Figuras Figura 4. 18 e Figura 4. 19 também é possível perceber que, como esperado, a maior carga aplicada provocou maiores indentações. No entanto, os resultados identificados estão em acordo com o apresentado na literatura, em que indentações esperadas para o C-S-H de pastas de cimento no ensaio de ultramicrodureza sob o carregamento máximo de 25 mN é entre 800 e 1500 nm (SILVA, 2019) e no ensaio de nanoindentação sob o carregamento máximo de 2 mN é entre 300 e 600 nm (YING *et al.*, 2011).

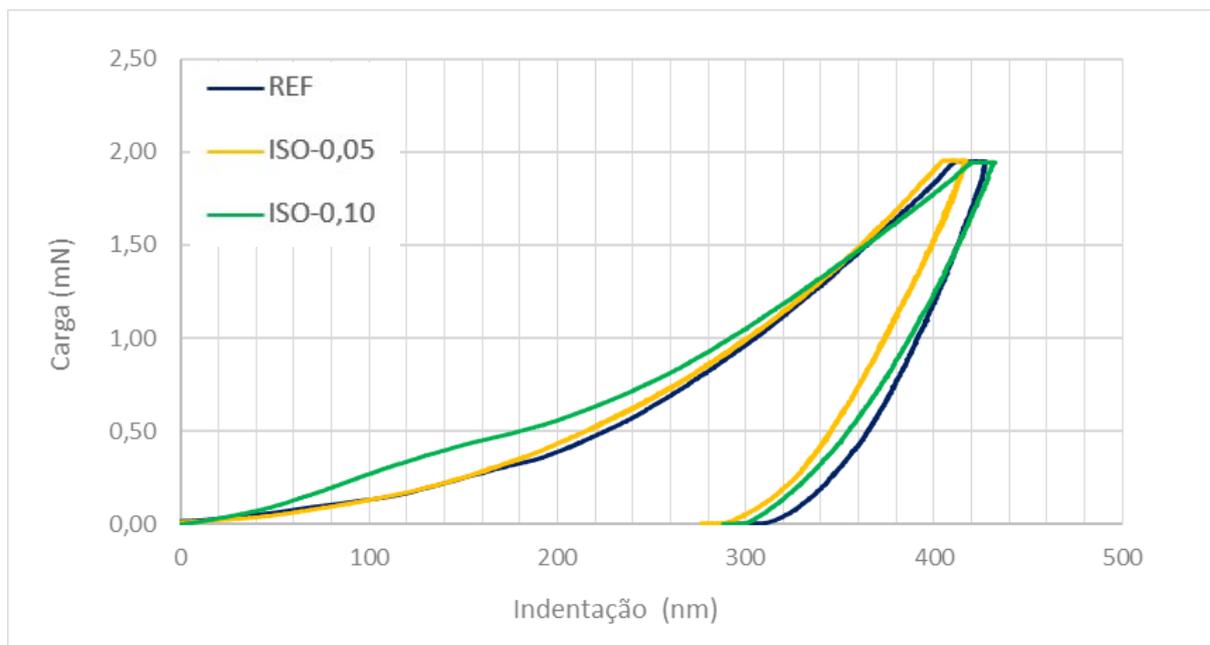


Figura 4. 19: Comportamento das pastas de cimento durante o ensaio de nanoindentação

Conforme descrito na metodologia, foram realizadas 59 análises em cada uma das pastas ensaiadas. A relação de pontos que tiveram o comportamento esperado e pontos que apresentam o módulo de elasticidade dentro da faixa determinada para o módulo de elasticidade e dureza seguem identificados na Tabela 4. 9.

Tabela 4. 9: Pontos analisados do ensaio de nanoindentação

	Pontos com o comportamento esperado	Pontos com o comportamento esperado (%)	Módulo de Elasticidade na faixa do C-S-H	Módulo de Elasticidade na faixa do C-S-H (%)	Dureza na faixa do C-S-H	Dureza na faixa do C-S-H (%)
REF	43	72,88%	10	23,26%	13	30,24%
ISO-0,05	53	89,83%	19	35,85%	25	47,17%
ISO-0,10	53	89,83%	13	24,53%	18	33,96%

Considerando o aproveitamento dos pontos ensaiados superior a 70% e a porosidade intrínseca dos produtos cerâmicos, temos um indicativo de que a

preparação adotada nesse trabalho (e descrito no item 4.2.2) é adequada para a realização do ensaio de nanoindentação das pastas de cimento.

Além disso, podemos perceber que, sob o mesmo procedimento de preparação, as pastas em presença de NTCs apresentaram proporcionalmente maior número de pontos de indentação com propriedades do C-S-H, podendo ser considerado um indicativo de maior formação desse composto.

Os resultados de módulo de elasticidade encontram-se identificados na Tabela 4. 10 e na Figura 4. 20, e os resultados de dureza, na Tabela 4. 11 e na Figura 4. 21.

Avaliando os resultados apresentados na Tabela 4. 10, é percebido baixa variação entre a média do módulo de elasticidade do silicato de cálcio hidratado, tanto de modo geral, quanto de baixa e alta densidade. De acordo com a ANOVA, apresentada nos anexos, é possível afirmar que a diferença entre as médias dos valores não é significativa, diferente do apresentado no ensaio de microdureza.

Tabela 4. 10: Avaliação do módulo de elasticidade do C-S-H por meio do ensaio de nanoindentação

	Módulo de Elasticidade (GPa)	Desv. Padrão (GPa)	Coef. Var. (%)	Ganho (%)	
REF	22,62	4,55	20%	-	Para resultados de 15GPa a 33GPa (C-S-H)
ISO-0,05	23,82	5,10	21%	5%	
ISO-0,10	23,31	3,76	16%	3%	
REF	19,11	2,89	15%	-	Para resultados de 15GPa a 25GPa (LD-C-S-H)
ISO-0,05	19,49	2,19	11%	2%	
ISO-0,10	19,82	1,95	10%	4%	
REF	27,89	1,73	5%	-	Para resultados de 25GPa a 33GPa (HD-C-S-H)
ISO-0,05	29,81	1,82	6%	7%	
ISO-0,10	27,38	1,52	6%	-2%	

Apesar das variações não significativas nas médias dos módulos de elasticidade do C-S-H registradas na Tabela 4. 10, os resultados apresentados na Figura 4. 20 sugerem maior probabilidade de ocorrência de formação deste

compósito em presença dos NTCs, se comparado com a pasta REF. Conforme apresentado na literatura (KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH, 2010) era esperado um deslocamento do resultado médio de C-S-H de baixa para alta densidade. Nota-se, no entanto, que o deslocamento apontado por Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2009) ocorre quando comparamos a pasta ISO-0,10 e ISO-0,05, sugerindo que na presença de 0,10% de NTCs há maior formação de C-S-H de alta densidade se comparado a presença de 0,05%.

Esse resultado sugere que em presença dos NTCs, nas proporções de 0,05% e 0,10% de NTCs dispersos na metodologia descrita neste trabalho, promovem maior nucleação do C-S-H se comparado a pasta de referência, aumentando a probabilidade de formação desse compósito. Nota-se que, em presença de 0,05%, o pico de formação encontra-se majoritariamente na faixa do C-S-H de baixa densidade, ao passo que na presença de 0,10% o pico apresenta maior módulo de elasticidade, sugerindo maior incidência de C-S-H de alta densidade.

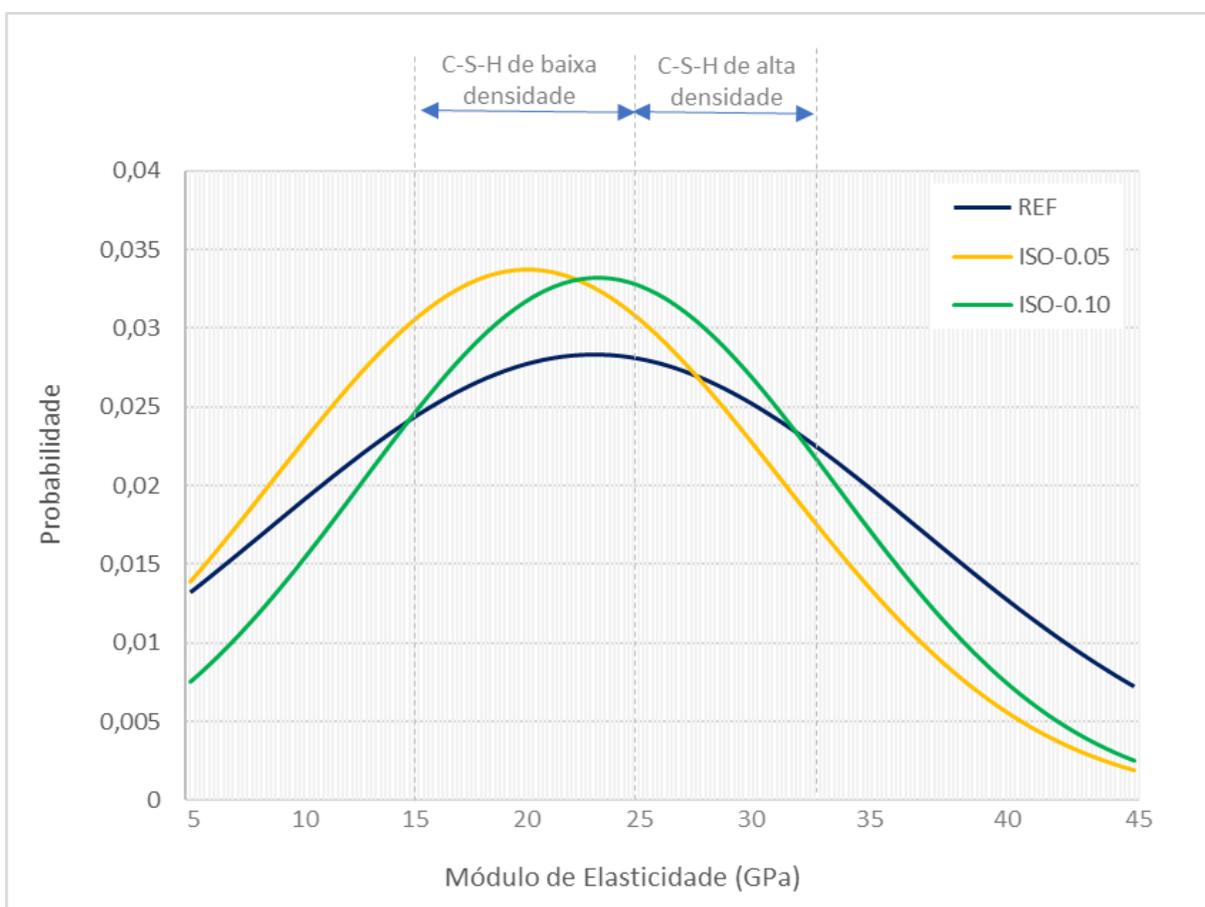


Figura 4. 20: Gráfico de frequência de C-S-H no ensaio de nanoindentação

Por meio da Figura 4. 20 observa-se também maior probabilidade de ocorrência da fase porosa (até 15 GPa) na pasta ISO-0,05, resultado contrário ao esperado considerando os resultados de resistência mecânica alcançados, mas que pode estar atribuído ao maior volume de poros na região mesoporosa apresentado no item 4.3.3, ainda que não seja válido para a pasta ISO-0,10, que apresentou comportamento semelhante ao da pasta ISO-0,05 na distribuição mesoporosa.

Já para a fase do hidróxido de cálcio (de 33 GPa até 45 GPa), nota-se maior probabilidade de ocorrência deste composto para a pasta de referência (REF), que está em acordo com a avaliação da composição das pastas de cimento apresentada no item 4.3.4.

Os resultados em relação a dureza acompanham os indicativos de que a presença dos NTCs aumenta a densidade do C-S-H, uma vez que ISO-0,05 e ISO-0,10 apresentam maiores resultados. Como a faixa correspondente à variação da dureza associada ao C-S-H é menor (0,5 a 2 GPa), os ganhos foram maiores em termos percentuais, porém de acordo com a ANOVA, apresentada nos anexos, é possível afirmar que a diferença entre as médias dos valores não é significativa.

A Figura 4. 20, assim como a Figura 4. 21, reforçam o indício de maior probabilidade de formação de C-S-H em presença dos NTCs, de modo que as pastas ISO-0,05 e ISO-0,10 apresentam o pico mais próximo da faixa atribuída a dureza desse composto.

Tabela 4. 11: Avaliação da dureza do C-S-H por meio do ensaio de nanoindentação

	Dureza (GPa)	Desv. Padrão (GPa)	Coef. Var. (%)	Ganho (%)
REF	1,01	0,25	25%	-
ISO-0,05	1,11	0,18	16%	10%
ISO-0,10	1,20	0,18	15%	19%

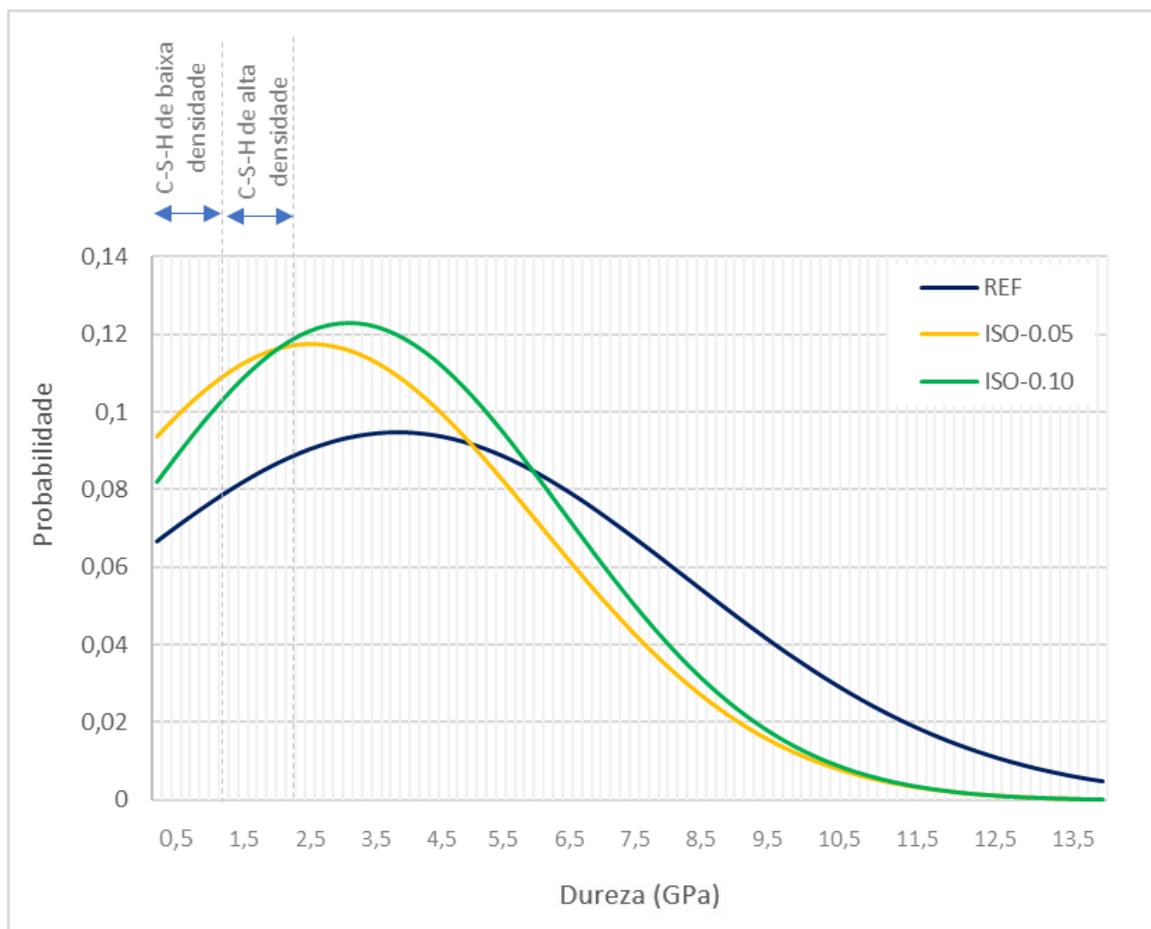


Figura 4. 21: Gráfico de dureza de C-S-H no ensaio de nanoindentação

Esses resultados corroboram as hipóteses levantadas nos capítulos 2 e 3, em que os ganhos de resistência identificados não estão apenas relacionados a capacidade dos NTCs atuarem como reforço em micro e nano escala das lamelas dos compósitos das pastas de cimento, mas também que esse nanomaterial, da forma adotada afeta a composição estequiométrica, de modo a aumentar a nucleação do C-S-H e reduzir a formação do CH, se comparado com a pasta de referência.

4.3.7. Análise de microscopia

As imagens de microscopia do cimento anidro com os NTCs após o processo de dispersão e mistura do cimento remanescente são apresentadas na Figura 4. 22

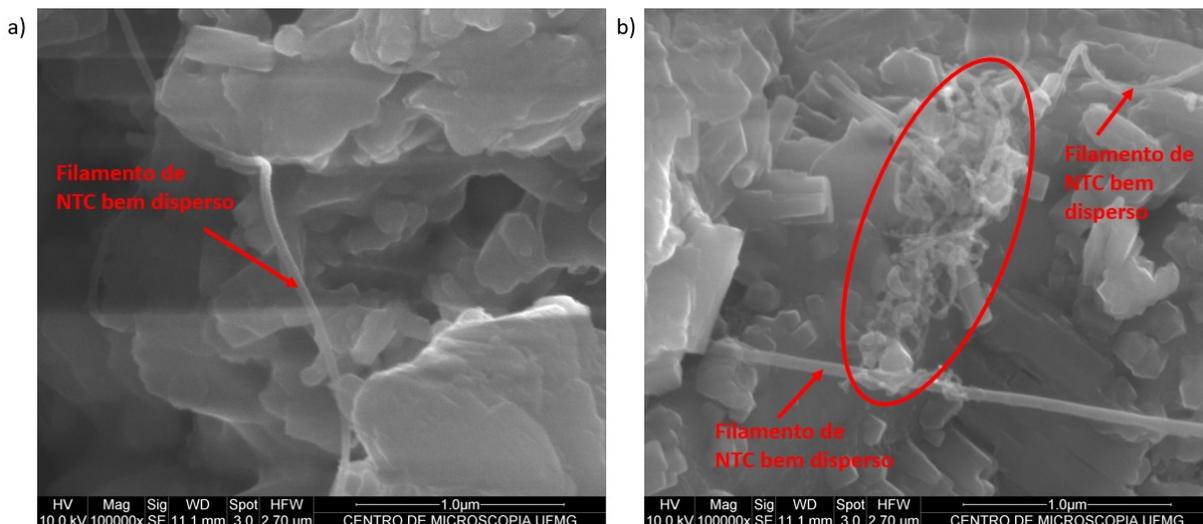


Figura 4. 22: Microscopia eletrônica de varredura das partículas de cimento anidro após o processo de dispersão com (a) 0,05% de NTCs e (b) com 0,10% de NTCs

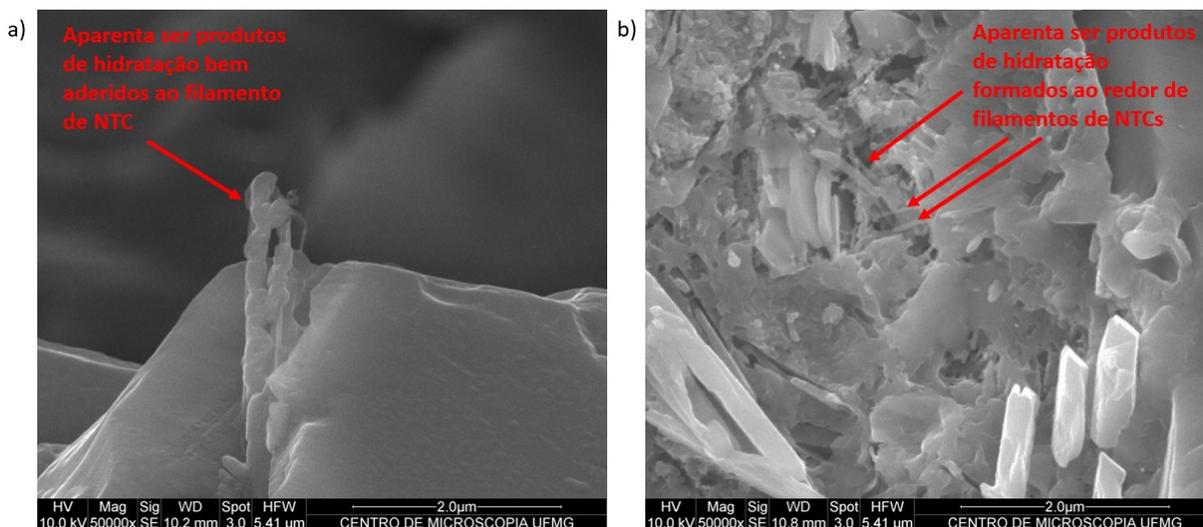


Figura 4. 23: Microscopia eletrônica de varredura das pastas de cimento ISO-0,05 e ISO-0,10

Na pasta ISO-0,05 foi possível identificar um filamento de nanotubo de carbono bem disperso entre as partículas de cimento anidro e não foi possível identificar a presença de nenhum aglomerado nas imagens geradas. Na pasta ISO-0,10, no entanto, foi possível identificar pequenos aglomerados de NTCs, além de um filamento bem disperso. Estas imagens, aliadas ao melhor desempenho mecânico registrado no Capítulo 2 e a maior energia de fratura registrada no Capítulo 3 para a pasta ISO-0,05, sugerem que por meio da metodologia de dispersão adotada, a taxa ótima para a dispersão em isopropanol possa estar próxima a 0,05%.

As imagens de microscopia das pastas de cimento hidratadas com a incorporação dos CNTs são mostradas na Figura 4. 23 a e b. Em ambas as figuras, a identificação dos NTCs é desafiadora, pois parecem ser o núcleo de produtos de hidratação do cimento que os circundam. A dificuldades para identificar os NTCs em ambas as pastas podem ser um indício de uma excelente dispersão e a boa incorporação dos nanomateriais na matriz cimentícia, corroborando a hipótese de que os NTCs atuam como nucleadores e controladores de propagação de fissuras (MAKAR, MARGESON e LUH, 2005). As aglomerações de NTCs observadas na superfície das partículas de cimento não hidratadas (Figura 4. 22b) para a preparação dada pasta ISO- 0,10 não foram identificadas nas imagens da pasta de cimento provavelmente devido ao crescimento de produtos de hidratação ao redor (conforme sugerido na Figura 4. 23).

4.4. CONCLUSÃO

Por meio dos resultados apresentados nesse capítulo é possível observar a influência dos NTCs nas propriedades microestruturais das pastas de cimento preparadas.

Avaliando as propriedades do cimento no estado fresco, observa-se que a presença de NTCs provoca variações nas propriedades reológicas, resultando em um ligeiro aumento no limite de escoamento e na viscosidade plástica. Além disso, ainda que também pouco expressivas, foi registrado o aumento do pico de temperatura no calor de hidratação em presença dos NTCs, e impacto na trabalhabilidade das pastas de cimento, aumentando a demanda de água para adquirir uma mesma consistência, além da leve retardação no processo de hidratação aumentando o tempo de pega.

A influência dos NTCs nessas propriedades está de acordo com o apresentado na literatura. No entanto, com as baixas proporções utilizadas (0,05 e 0,10%), as variações são irrisórias considerando os ganhos em resistência mecânica apresentados nos capítulos anteriores. Apesar disso, o comportamento das pastas de cimento no estado fresco, sugerem variações no processo hidratação de modo a sugerir que maior quantidade de produtos de hidratação são formados na presença dos NTCs (ASSIS SOARES, 2019).

Por meio dos demais ensaios apresentados no capítulo (avaliação da composição das pastas de cimento e nanoindentação) é possível perceber que não há indícios de formação de novos produtos de hidratação, corroborando o apontado por SOUZA *et al.* (2020). O que é apresentado nos resultados, no entanto, são indicativos de que na presença de 0,05% e 0,10% de NTCs dispersos nas partículas de cimento anidro em suspensão não aquosa de isopropanol, afetam a estequiometria durante o processo de hidratação, sugerindo o aumento da probabilidade de formação de C-S-H e, na presença de 0,10% de NTCs, deslocamento de C-S-H de baixa densidade para alta densidade se comparado com 0,05% de NTCs.

Além disso, as análises de distribuição de poros corroboraram o apresentado em pesquisas anteriores (ISFAHANI, LI e REDAELLI, 2016), apresentando aumento de poros na região mesoporosa. No entanto, para a região dos macroporos, considerada prejudicial (XU, LIU e LI, 2014), a presença dos NTCs resultou no refinamento dos poros para esta camada, que também podem ser consideradas justificativas para o resultado do comportamento mecânico apresentado nos capítulos 2 e 3.

Os resultados de análise de microscopia, em complemento aos resultados de distribuição dos poros e de composição, sustentam os ganhos de resistência apresentados nos Capítulos 2 e 3, sugerindo filamentos de NTCs bem dispersos e bem aderidos aos produtos de hidratação. Nota-se, também que, em presença de 0,05% de NTCs, a dispersão parece ocorrer de maneira mais efetiva, o que pode contribuir para que os filamentos de NTCs tenham maior capacidade de aderência nos produtos de hidratação, atuando de modo a controlar a propagação das fissuras e aumentar a energia de fratura. Já em presença de 0,10% de NTCs é possível perceber a formação de pequenos aglomerados. Ainda que os resultados de energia de fratura na pasta ISO-0,10 não sejam tão expressivos quanto na pasta ISO-0,05, na presença de 0,10% de NTCs há indícios de maior formação de C-S-H de alta densidade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio dos resultados do trabalho realizado, é possível perceber indícios que a dispersão de NTCs de paredes múltiplas dispersos sobre a superfície das partículas de cimento anidro em suspensão não aquosa e sonificação ocorre de maneira efetiva para as proporções de 0,05% e 0,10% de adição de nanomaterial. Essa afirmação pode ser feita considerando os ganhos de resistência à compressão e tração por compressão diametral registrados, ainda que não tenha sido registrado interferência na condutividade elétrica-volumétrica das pastas nanoreforçadas.

O isopropanol, o etanol e acetona se mostraram meios adequados para o processo de dispersão dos NTCs para aprimoramento das propriedades mecânicas das pastas de cimento. Dentre os três meios, o isopropanol pode ser apontado como o que promoveu ganhos mais expressivos e maiores indícios de interferência microestrutural, sendo, portanto, o meio de dispersão mais estudado no presente trabalho. A acetona, no entanto, desconsiderando a presença de NTCs, parece interferir na resistividade dos compósitos de cimento, sugerindo algum tipo de interação química entre a matriz de cimento e os grupos funcionais da acetona ($-\text{COOH}$ e $-\text{OH}$), que podem contribuir para a reação de troca iônica. Esse indicativo vai ao encontro do apresentado na literatura se mostrando uma oportunidade de pesquisa para a realização de mais trabalhos específicos sobre essa consideração.

Uma vez que o isopropanol se mostrou com melhor capacidade de aprimorar o comportamento mecânico das pastas de cimento, foi possível verificar que, nas proporções estudadas, as pastas de cimento nanoestruturadas são capazes de promover aumento de resistência à tração direta, à tração na flexão e à energia de fratura. Ademais, vale ressaltar o quão sensível é a realização do ensaio de tração direta em compósitos cerâmicos devido a fragilidade desse material, sendo, portanto, a realização desse ensaio e os resultados apresentados neste trabalho um ganho para a comunidade científica envolvendo compósitos de cimento reforçados com NTCs.

Os resultados de caracterização mecânica apresentados reforçam as pesquisas apresentadas na revisão bibliográfica em que os NTCs são apontados como reforço micro e nanoestrutural, tanto em sua capacidade de atuar como

controladores de propagação de fissuras, quanto como nucleadores dos produtos de hidratação.

Já os resultados e análises dos ensaios de microestrutura apresentados estão de acordo com os resultados de resistência mecânica, de modo a sustentar as hipóteses levantadas de interferência do nanomaterial na estequiometria das pastas de cimento e boa aderência do NTCs bem dispersos nos produtos de hidratação. Imagens microscópicas indicam que próximo a adição de 0,05% de NTCs, a dispersão parece ter alcançado o limite ótimo de dispersão, uma vez que em presença de 0,10% foram identificados pequenos aglomerados de NTCs. Chamamos também a atenção que a realização desse trabalho não envolveu nenhum tipo de funcionalização nos NTCs de modo a não comprometer as propriedades mecânicas do nanomaterial utilizado, e ainda assim a metodologia de dispersão adotada se mostrou eficaz para a preparação das pastas de cimento.

Por meio dos resultados alcançados é possível verificar indícios de que a presença dos NTCs afeta as propriedades da pasta de cimento no estado fresco, porém de maneira pouco expressiva para as proporções de 0,05% e 0,10%. Além disso, promove redução de poros considerados prejudiciais a resistência mecânica (macroporos), aumenta a probabilidade de formação de C-S-H e, na presença de 0,10% de NTCs, ainda que pequenos aglomerados possam ser observados, há indícios de maior formação de C-S-H de alta densidade.

Os ensaios de nanoindentação, apesar da característica porosa dos compósitos cerâmicos e poucos estudos envolvendo essa metodologia, se mostrou promissor para avaliação da dureza e do módulo de elasticidade dos produtos de hidratação das pastas de cimento reforçadas com NTCs, principalmente o C-S-H. Recomendamos que estudos mais aprofundados envolvendo essa metodologia sejam realizados futuramente, com outros tipos de preparo de amostra, de modo a obter maior aproveitamento dos pontos de indentação e com realização de várias matrizes quadradas de centenas ou milhares de pontos, de modo a obter uma análise mais abrangente estatisticamente.

REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 16606:2018 - Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro 2018.

ABNT. NBR 16606:2018 - Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro 2018.

ABNT. NBR 16607:2018 - Cimento Portland - Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro 2018.

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

ABNT. NBR 9204:2012 - Determinação da resistividade elétrica volumétrica – Método de ensaio. Rio de Janeiro 2012.

ABNT. NBR 9778:2005 - Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro 2005.

AFONSO *et al.* Como construir conhecimento sobre o tema de pesquisa? Aplicação do processo Proknow-C na busca de literatura sobre avaliação do desenvolvimento sustentável. *Revista de Gestão Social e Ambiental*, v. 5, n. 2, p. 47, 2017.

AHMED, Hawreen *et al.* Dispersion and reinforcement efficiency of carbon nanotubes in cementitious composites. *Magazine of Concrete Research*, v. 71, n. 8, p. 408-423, 2018.

ALAFOGIANNI, P. *et al.* Effect of CNT addition and dispersive agents on the transport properties and microstructure of cement mortars. *Construction and Building Materials*, v. 197, p. 251-261, 2019.

ALMEIDA, A. E. F. S. *et al.* Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age. *Cement and Concrete Composites*, v. 42, p. 49-58, 2013.

AL-RUB, Rashid K. Abu; ASHOUR, Ahmad I.; TYSON, Bryan M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical

properties of cementitious nanocomposites. *Construction and building materials*, v. 35, p. 647-655, 2012.

ALSHAREF, Jamal MA; TAHA, Mohd Raihan; KHAN, Tanveer Ahmed. PHYSICAL DISPERSION OF NANOCARBONS IN COMPOSITES – A REVIEW. *Jurnal Teknologi*, v. 79, n. 5, 2017.

ALSHAREF, Jamal MA; TAHA, Mohd Raihan; KHAN, Tanveer Ahmed. PHYSICAL DISPERSION OF NANOCARBONS IN COMPOSITES - A REVIEW. *Jurnal Teknologi*, v. 79, n. 5, 2017.

ASSIS SOARES, Paloma. Caracterização da reologia no estado fresco de pastas de cimento Portland fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre o clínquer. 2019.

AZEVEDO, R. C. D. Um modelo para gestão de risco na incorporação de imóveis usando metodologia multicritério para apoio à decisão-constructivista (MCDA-C): UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA 2013.

BAGGIO, T., BILLIG, J. D., KORZENOWSKI, C., DA GRAÇA SEBAG, M., SILVA FILHO, L. C. P. Investigação das propriedades elétricas de compostos cimentícios dopados com Nanotubos de Carbono (NTC). *Anais do 57º Congresso Brasileiro do Concreto*, 2015.

BALASUBRAMANIAM, Bhuvaneshwari *et al.* Hydration phenomena of functionalized carbon nanotubes (CNT)/cement composites. *Fibers*, v. 5, n. 4, p. 39, 2017.

BARBHUIYA, Salim; CHOW, PengLoy. Nanoscaled mechanical properties of cement composites reinforced with carbon nanofibers. *Materials*, v. 10, n. 6, p. 662, 2017.

BHATTY, Javed I.; REID, Kenneth J. Use of thermal analysis in the hydration studies of a type 1 portland cement produced from mineral tailings. *Thermochimica acta*, v. 91, p. 95-105, 1985.

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

CHAIPANICH, A., NOCHAIYA, T., WONGKEO, W., & TORKITTIKUL, P. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites. *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, n. 4-5, p. 1063-1067, 2010.

CHAVES, Leonardo Corrêa *et al.* Sistemas de apoio à decisão: mapeamento e análise de conteúdo. *Revista Eletrônica de Ciência Administrativa*, v. 12, n. 1, p. 6–22, 2012.

COELHO, A.S.F, ROCHA, V.V., LUDVIG, P., COELHO, I. Avaliação do efeito da adição da sílica ativa com pré- dispersão de nanotubos de carbono nas propriedades de pastas de cimento. 2018. 23º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.

COELHO, Isabela. Estudo das propriedades piezoresistivas de compósitos preparados com pré-dispersão de nanotubos de carbono em partículas de cimento. 2021

COLLINS, Frank; LAMBERT, John; DUAN, Wen Hui. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube–OPC paste mixtures. *Cement and Concrete Composites*, v. 34, n. 2, p. 201-207, 2012.

CONSTANTINIDES, Georgios; ULM, Franz-Josef. The effect of two types of CSH on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and concrete research*, v. 34, n. 1, p. 67-80, 2004.

CONSTANTINIDES, Georgios; ULM, Franz-Josef. The nanogranular nature of C–S–H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, v. 55, n. 1, p. 64-90, 2007.

CHUAH, S., PAN, Z., SANJAYAN, J. G., WANG, C. M., DUAN, W. H. CHH cement composite. In: *Nanotechnology in construction 3*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. p. 181-185.

DEJONG, Matthew J.; ULM, Franz-Josef. The nanogranular behavior of CSH at elevated temperatures (up to 700 C). *Cement and Concrete Research*, v. 37, n. 1, p. 1-12, 2007.

EL-GAMAL, S. M. A.; HASHEM, F. S.; AMIN, M. S. Influence of carbon nanotubes, nanosilica and nanometakaolin on some morphological-mechanical properties of oil well cement pastes subjected to elevated water curing temperature and regular room air curing temperature. *Construction and Building Materials*, v. 146, p. 531-546, 2017.

ENSSLIN, L.; ENSSLIN, S. R.; PACHECO, G. C. Um estudo sobre segurança em estádios de futebol baseado na análise bibliométrica da literatura internacional. *Perspectivas em Ciência da Informação*, v. 17, 2012.

ESCOBAR, Mariano Martin; DI PAOLO, Adrián; VAZQUEZ, Analía. Carbon Dioxide Uptake by Concrete Modified With Carbon Nanotube. In: *International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering*. American Society of Mechanical Engineers, 2013. p. V006T11A024.

FERNANDES, Brillian Aquino. Estudo das propriedades piezoresistivas de compostos de cimentos com adição de polianilina e nanotubos de carbono. 2016. 111 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física de Materiais) – Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

FORDHAM, C. J.; SMALLEY, I. J. A simple thermogravimetric study of hydrated cement. *Cement and concrete research*, v. 15, n. 1, p. 141-144, 1985.

FU, J., BERNARD, F., KAMALI-BERNARD, S., CORNEN, M. Statistical analysis of mechanical properties for main cement phases by nanoindentation technique. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, 2018. p. 042018.

GAO, Y.; JING, H.W.; CHEN, S.J.; DU, M.R.; CHEN, W.Q. Influence of ultrasonication on the dispersion and enhancing effect of graphene oxide–carbon nanotube hybrid nanoreinforcement in cementitious composite. 2018

GARCIA, Dayana CS; WANG, Kejin; FIGUEIREDO, Roberto B. The influences of quartz content and water-to-binder ratio on the microstructure and hardness of autoclaved Portland cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, v. 91, p. 138-147, 2018.

GAWEL, Kamila; WENNER, Sigurd; EDVARDBSEN, Laura. Effect of carbonation on bulk resistivity of cement/carbon nanofiber composites. *Construction and Building Materials*, v. 305, p. 124794, 2021.

GURUMURTHY, G. *et al.* Effect of multiwalled carbon nanotubes and nano aluminium oxide on flexural and compressive strength of cement composites. *International Journal of Advance Research In Science And Engineering*, v. 3, n. 8, p. 215-223, 2014.

HANSSON, I. L. H.; HANSSON, C. M. Electrical resistivity of Portland cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 1983, v. 13, p. 675-683.

HELENE, P. R. L. *Corrosão de armaduras em concreto armado*. São Paulo, PINI/IPT, 1986, 47p.

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

HU, Y., LUO, D., LI, P., LI, Q., SUN, G. Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes. *Construction and Building Materials*, v. 70, p. 332-338, 2014.

HUNASHYAL, A. M., TIPPA, S. V., QUADRI, S. S., BANAPURMATH, N. R. Experimental investigation on effect of carbon nanotubes and carbon fibres on the behavior of plain cement mortar composite round bars under direct tension. *International Scholarly Research Notices*, v. 2011, 2011.

ISFAHANI, Forood Torabian; LI, Weiwen; REDAELLI, Elena. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites. *Cement and Concrete Composites*, v. 74, p. 154-163, 2016.

JEEVANAGOUDAR YV, KRISHNA RH, GOWDA R, PREETHAM R & PRABHAKARA R.. Improved mechanical properties and piezoresistive sensitivity evaluation of MWCNTs reinforced cement mortars. *Constr Build Mater* 144: 188-194. 2017

JESUS, Lourdimine Santos. *A Resistividade Elétrica do Concreto e a sua Correlação com a Durabilidade das Estruturas*. 2018.

KAUR, Ramanjit; KOTHIYAL, N. C. Comparative effects of sterically stabilized functionalized carbon nanotubes and graphene oxide as reinforcing agent on physico-mechanical properties and electrical resistivity of cement nanocomposites. *Construction and Building Materials*, v. 202, p. 121-138, 2019.

KONSTA-GDOUTOS, Maria S.; METAXA, Zoi S.; SHAH, Surendra P. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites. *Cement and Concrete Composites*, v. 32, n. 2, p. 110-115, 2009.

KONSTA-GDOUTOS, Maria S.; METAXA, Zoi S.; SHAH, Surendra P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, v. 40, n. 7, p. 1052-1059, 2010.

KORDKHEILI, Hamed Younesi; HIZIROGLU, Salim; FARSI, Mohammad. Some of the physical and mechanical properties of cement composites manufactured from carbon nanotubes and bagasse fiber. *Materials & Design*, v. 33, p. 395-398, 2012.

KORDKHEILI, Hamed Younesi; SHEHNI, Shokouh Etedali; NIYATZADE, Ghorban. Effect of carbon nanotube on physical and mechanical properties of natural fiber/glass fiber/cement composites. *Journal of Forestry Research*, v. 26, n. 1, p. 247-251, 2015.

LACERDA, Rogério Tadeu de Oliveira; ENSSLIN, Leonardo; ENSSLIN, Sandra Rolim. Uma análise bibliométrica da literatura sobre estratégia e avaliação de desempenho. *Gestão & Produção*, v. 19, n. 1, p. 59–78, 2012.

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

LEE, H. S., BALASUBRAMANIAN, B., GOPALAKRISHNA, G. V. T., KWON, S. J., KARTHICK, S. P., SARASWATHY, V. Durability performance of CNT and nanosilica admixed cement mortar. *Construction and Building Materials*, v. 159, p. 463-472, 2018.

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.

LONG, W.J.; GU, Y.; XIAO, B.X.; ZHANG, Q.; XING, F. Micro-mechanical properties and multi-scaled pore structure of graphene oxide cement paste: Synergistic application of nanoindentation, X-ray computed tomography, and SEM-EDS analysis. 2018

LUDVIG, P., CALIXTO, J. M. F., LADEIRA, L. O., SOUZA, T. C. C., PAULA, J. N. Analysis of Cementitious Composites Prepared with Carbon Nanotubes and Nanofibers Synthesized Directly on Clinker and Silica Fume. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 29, n. 6, p. 06017001, 2017.

MA, Siwei; QIAN, Ye; KAWASHIMA, Shiho. Performance-based study on the rheological and hardened properties of blended cement mortars incorporating palygorskite clays and carbon nanotubes. *Construction and Building Materials*, v. 171, p. 663-671, 2018.

MACLEOD, Alastair JN *et al.* Quantitative microstructural characterisation of Portland cement-carbon nanotube composites using electron and x-ray microscopy. *Cement and Concrete Research*, v. 123, p. 105767, 2019.

MAKAR, J. M.; BEAUDOIN, J. J. Carbon nanotubes and their application in the construction industry. In: Proc., 1st Int. Symposium on Nanotechnology in Construction, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario. 2003. p. 341.

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

MAKAR, Jon; MARGESON, Jim; LUH, Jeanne. Carbon nanotube/cement composites-early results and potential applications. 2005.

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

MANTELLATO, Sara; PALACIOS, Marta; FLATT, Robert J. Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite. Cement and Concrete Research, v. 86, p. 20-28, 2016.

MECHTCHERINE V., SILVA F.A., BUTLER M., ZHU D., MOBASHER B., GAO S.L., MÄDER E. Behaviour of strain-hardening cement-based composites under high strain rates, J. Adv. Concr. Technol. 9 (1) (2011) 51–62, <https://doi.org/10.3151/jact.9.51>

MEDEIROS, M. H. F. D., DRANKA, F., MATTANA, A. J., COSTA, M. D. R. D. M. M. D. Compósitos de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono (NTC): Propriedades no estado fresco e resistência à compressão. Matéria (Rio de Janeiro), v. 20, n. 1, p. 127-144, 2015.

MEHTA, P. K. Global concrete industry sustainability. Concrete international, v. 31, n. 02, p. 45-48, 2009.

MEHTA, Povindar Kumar; MONTEIRO, Paulo Jose Melaragno. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. Ibracon, 2008.

MEXASA, Zoi S. *et al.* Crack free concrete made with nanofiber reinforcement. Northwestern University (Evanston, Ill.). Infrastructure Technology Institute, 2011.

MONDAL, Paramita; SHAH, Surendra P.; MARKS, Laurence D. Nanoscale characterization of cementitious materials. *ACI Materials Journal*, v. 105, n. 2, p. 174, 2008.

MUSSO, S., TULLIANI, J. M., FERRO, G., TAGLIAFERRO, A. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. *Composites Science and Technology*, v. 69, n. 11-12, p. 1985-1990, 2009.

NAPOLITANO, H.; CAMARGO, A.; MASCARENHAS, Y.; VENCATO, I.; LARIUCCI, C. Análise da difração dos Raios X. *Revista Processos Químicos*, V. 1, p. 35-45, 2007.

NASIBULIN, A. G., SHANDAKOV, S. D., NASIBULINA, L. I., CWIRZEN, A., MUDIMELA, P. R., HABERMEHL-CWIRZEN, K., KAUPPINEN, E. I. A novel cement-based hybrid material. *New Journal of Physics*, v. 11, n. 2, p. 023013, 2009.

NASIBULINA, L. I., ANOSHKIN, I. V., NASIBULIN, A. G., CWIRZEN, A., PENTTALA, V., KAUPPINEN, E. I. Effect of carbon nanotube aqueous dispersion quality on mechanical properties of cement composite. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, 2012.

NASTI, G., GENTILE, G., CERRUTI, P., CARFAGNA, C., AMBROGI, V. Double percolation of multiwalled carbon nanotubes in polystyrene/polylactic acid blends. *Polymer*, v. 99, p. 193-203, 2016.

NĚMEČEK, Jiří; LUKEŠ, Jaroslav. High-speed mechanical mapping of blended cement pastes and its comparison with standard modes of nanoindentation. *Materials Today Communications*, v. 23, p. 100806, 2020.

NETO, G. A. S. Influência de diferentes agregados miúdos reciclados nas propriedades de microconcretos com relação água/cimento e trabalhabilidade

estabelecidas com auxílio de aditivo superplastificante. Dissertação de mestrado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS. 2019.

NOCHAIYA, Thanongsak; CHAIPANICH, Arnon. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 6, p. 1941-1945, 2011.

PARVEEN, Shama *et al.* Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique. *Cement and Concrete Research*, v. 73, p. 215-227, 2015.

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.

PELISSER, Fernando; GLEIZE, Philippe JP; MICHEL, Milton Domingos. Nanomechanical properties of cement paste. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 4, p. 561-574, 2011.

QIAO, Bin *et al.* Percolation effect on the piezoresistivity of carbon nanotube/cement composite as a stress self-sensing material. *Journal of Testing and Evaluation*, v. 44, n. 6, p. 2261-2269, 2016.

RAMACHANDRAN, V. S.; FELDMAN, R. F. Concrete science. In: RAMACHANDRAN, V. S. *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*. 2nd ed. Park Ridge NJ, USA: Noyes Publications. 1996, p. 27.

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

REHMAN, S. K. U.; IBRAHIM, Z.; MEMON, S. A.; JAVED, M. F.; KHUSHNOOD, R. A. A sustainable graphene based cement composite. *Sustainability (Switzerland)*, v. 9, n. 7, p. 1–20, 2017.

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, v. 28, p. 137-158, 2008.

RICHARDSON, I. G.; GROVES, G. W. The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C- S- H) gel in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 23, n. 1, p. 131-138, 1993.

RICHARDSON, Ian G. The nature of CSH in hardened cements. *cement and concrete research*, v. 29, n. 8, p. 1131-1147, 1999.

ROCHA, Vanessa Vilela; DE AZEVEDO, Rogério Cabral; LUDVIG, Péter. Selection Process and Analysis of Bibliographic Set for a Research Involving Carbon Nanotubes Dispersion Using the ProKnow-C.

ROCHA, Vanessa Vilela; LUDVIG, Peter. Nanocomposites prepared by a dispersion of CNTs on cement particles. *Architecture Civil Engineering Environment*, v. 11, n. 2, 2018.

ROCHA, Vanessa Vilela; LUDVIG, Péter. Preparação e caracterização de nanocompósitos com nanotubos de carbono dispersos em surfactantes. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3, n. 8, p. 1097-1105, 2017.

ROSSIGNOLO, João Adriano. Avaliação da porosidade e do teor de CH de pastas de cimento portland com sílica ativa e latéx SBR. *Revista Matéria*, v. 10, n. 3, p. 437-442, 2005.

JIANG, S., SHAN, B., OUYANG, J., ZHANG, W., YU, X., LI, P., HAN, B. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. *Construction and Building Materials*, v. 158, p. 786-800, 2018.

SANCHEZ, Florence. Carbon nanofibre/cement composites: challenges and promises as structural materials. *International Journal of Materials and Structural Integrity*, v. 3, n. 2-3, p. 217-226, 2009.

SANT, G.; FERRARIS, C. F.; WEISS, J. Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development. *Cement and Concrete Research*. v. 38, p. 1286 - 1296, 2008.

SCHMITT, Mayka. Caracterização do sistema poroso de rochas selantes combinando-se adsorção de nitrogênio e intrusão de mercúrio. Dissertação de Mestrado. UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA. 2013.

SCRIVENER, Karen L.; JOHN, Vanderley M.; GARTNER, Ellis M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. 2016.

SEDAGHATDOOST, Arash; BEHFARNIA, Kiachehr; BAYATI, Mohammad. The effect of curing period on the residual strength of Portland cement mortar containing MWCNTs at elevated temperature. *Construction and Building Materials*, v. 196, p. 144-153, 2019.

SHI, Tao *et al.* FTIR study on early-age hydration of carbon nanotubes-modified cement-based materials. *Advances in Cement Research*, p. 1-9, 2018.

SILVA, Ederson José. Dureza e Módulo de Elasticidade de Fases Presentes em Material Álcali-Ativado. Dissertação de Mestrado. CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS. 2019.

SING, Kenneth SW; WILLIAMS, Ruth T. Physisorption hysteresis loops and the characterization of nanoporous materials. *Adsorption Science & Technology*, v. 22, n. 10, p. 773-782, 2004.

SKRIPKIŪNAS, Gintautas *et al.* The Combined Effect of the Plasticizer and Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Cement Hydration Products. In: *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications, 2018. p. 21-26.

SOUZA, Tarcizo C. de, *et al.* Evaluation of the rheological behavior, hydration process, and mechanical strength of Portland cement pastes produced with carbon nanotubes synthesized directly on clinker. *Construction and Building Materials*, v. 248, p. 118686, 2020.

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

TAFESSE, Million; KIM, Hyeong-Ki. The role of carbon nanotube on hydration kinetics and shrinkage of cement composite. *Composites Part B: Engineering*, v. 169, p. 55-64, 2019.

TAVARES, Andrea Macleybiane Gois *et al.* Síntese e caracterização de pastas de cimento aditivadas com resinas epóxi análises cinéticas, termodinâmicas e calorimétricas. 2010.

TREZZA, Monica Adriana. Hydration study of ordinary portland cement in the presence of zinc ions. *Materials research*, v. 10, n. 4, p. 331-334, 2007.

SIQUEIRA, J. E. L.; GLEIZE, Philippe Jean Paul. Effect of carbon nanotubes sonication on mechanical properties of cement pastes. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 13, p. 455-463, 2020.

WAICZYK, Cleomir; ENSSLIN, Eduardo Rolim. Avaliação de produção científica de pesquisadores: mapeamento das publicações científicas. *Revista Contemporânea de Contabilidade*, v. 10, n. 20, p. 97–112, 2013

WALLEVIK, Jon Elvar. Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown. *Cement and Concrete Research*, v. 39, n. 1, p. 14-29, 2009.+C163

WANG, Baomin; HAN, Yu; LIU, Shuai. Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites. *Construction and Building Materials*, v. 46, p. 8-12, 2013.

XU, Shilang; LIU, Jintao; LI, Qinghua. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste. *Construction and Building Materials*, v. 76, p. 16-23, 2015.

YAN, Xiantong *et al.* Study on utilization of carboxyl group decorated carbon nanotubes and carbonation reaction for improving strengths and microstructures of cement paste. *Nanomaterials*, v. 6, n. 8, p. 153, 2016.

YING, Jingwei *et al.* On phase identification of hardened cement pastes by combined nanoindentation and mercury intrusion method. *Materials*, v. 14, n. 12, p. 3349, 2021.

ZHANG, Zhidong; SCHERER, George W. Supercritical drying of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, v. 99, p. 137-154, 2017.

ZHANG, L. W.; KAI, M. F.; LIEW, K. M. Evaluation of microstructure and mechanical performance of CNT-reinforced cementitious composites at elevated temperatures. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 95, p. 286-293, 2017.

ZHANG, Zhidong; SCHERER, George W. Supercritical drying of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, v. 99, p. 137-154, 2017.

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

CAPÍTULO 2: AVALIAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Análise de resistividade

ANOVA – Análise de resistividade entre as pastas sem NTCs (REF, ACE-0, ETA-0 e ISO-0)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	3	4	27	6,75
ACE-0	3	4	32	8
ETA-0	3	4	27,4	6,85
ISO-0	3	4	27,3	6,825

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	4,282	3	1,427	102,254	0,000000008	3,490
Dentro dos grupos	0,168	12	0,014			
Total	4,449	15				

Turkey – Análise de resistividade as pastas sem NTCs

A	B	C	D	E	F	G	H	I
REF	ACE-0	ETA-0	ISO-0					
23,43	19,87	22,43	23,09					
23,43	19,87341772	22,75362319	23,08823529					
23,09	19,14634146	23,08823529	22,75362319					
23,09	19,625	23,78787879	22,75362319					

Several-sample tests					
One-way ANOVA	Residuals	Tukey's pairwise	Kruskal-Wallis	Mann-Whitney pairwise	Dunn's post hoc
Raw p values, uncorrected significance					
A	B	C	D		
	0,02843	0,3065	0,05151		
B		0,03038	0,0294		
C	0,3065				
D	0,05151	0,0294			

ANOVA – Análise de resistividade de todas as amostras

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
REF	4	93	23,26	0,04
ACE-0	4	78,5	19,63	0,117
ACE-0,05	4	79	19,76	0,37
ACE-0,10	4	77,6	19,39	0,241
ETA-0	4	92,1	23,01	0,338
ETA-0,05	4	92,7	23,18	0,106
ETA-0,10	4	93,4	23,35	0,112
ISO-0	4	91,7	22,92	0,037
ISO-0,05	4	96,7	24,17	0,369
ISO-0,10	4	98,2	24,56	0,984

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	137,224	9	15,25	56,17	3×10^{-16}	2,211
Dentro dos grupos	8,144	30	0,271			
Total	145,367	39				

Turkey – Análise de resistividade de todas as amostras

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
REF	ACE-0	ACE-0,05	ACE-0,10	ETA-0	ETA-0,05	ETA-0,10	ISO-0	ISO-0,05	ISO-0,10				
23,43	19,87	19,38	20,13	22,43	23,09	23,43	23,09	24,15	24,15				
23,43	19,87	19,38	19,15	22,75	22,75	23,09	23,09	24,92	24,92				
23,09	19,15	20,66	19,15	23,09	23,43	23,09	22,75	23,43	23,43				
23,09	19,63	19,63	19,15	23,79	23,43	23,79	22,75	24,15	25,74				

Several-sample tests										
One-way ANOVA Residuals Tukey's pairwise Kruskal-Wallis Mann-Whitney pairwise Dunn's post hoc										
Tukey's Q below the diagonal, p(same) above the diagonal. Significant comparisons are pink.										
Copenhaver-Holland 1988										
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
A		2,82E-09	6,592E-09	6,51E-10	0,9995	1	1	0,9944	0,3355	0,0384
B	13,92		1	0,9997	1,373E-08	4,853E-09	1,599E-09	2,576E-08	1,332E-11	1,619E-12
C	13,41	0,508		0,9903	3,31E-08	1,146E-08	3,696E-09	6,281E-08	2,788E-11	3,204E-12
D	14,82	0,9011	1,409		3,005E-09	1,1E-09	3,763E-10	5,52E-09	3,751E-12	5,139E-13
E	0,9394	12,98	12,47	13,88		1	0,995	1	0,09716	0,007368
F	0,3259	13,59	13,08	14,49	0,6135		1	0,9994	0,2278	0,02205
G	0,3451	14,26	13,76	15,16	1,284	0,671		0,9722	0,4764	0,06719
H	1,304	12,61	12,11	13,52	0,3643	0,9777	1,649		0,0551	0,003751
I	3,46	17,38	16,87	18,28	4,4	3,786	3,115	4,764		0,9834
J	4,985	18,9	18,4	19,8	5,924	5,311	4,639	6,288	1,524	

ANOVA – Análise de resistividade das pastas dispersas em acetona (ACE-0, ACE-0,05 e ACE-0,10)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
ACE-0	4	78,5	19,63	0,117
ACE-0,05	4	79	19,76	0,37
ACE-0,10	4	77,6	19,39	0,241

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,2815841	2	0,141	0,58	0,5795	4,25649
Dentro dos grupos	2,1846053	9	0,243			
Total	2,4661894	11				

ANOVA – Análise de resistividade das pastas dispersas em etanol (ETA-0, ETA-0,05 e ETA-0,10)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
ETA-0	4	92,1	23,01	0,338
ETA-0,05	4	92,7	23,18	0,106
ETA-0,10	4	93,4	23,35	0,112

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,2241419	2	0,112	0,604	0,5671	4,25649
Dentro dos grupos	1,6685907	9	0,185			
Total	1,8927327	11				

ANOVA – Análise de resistividade das pastas dispersas em isopropanol (ISO-0, ISO-0,05 e ISO-0,10)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
ISO-0	4	91,7	22,92	0,037
ISO-0,05	4	96,7	24,17	0,369
ISO-0,10	4	98,2	24,56	0,984

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	5,8611916	2	2,931	6,322	0,0193	4,25649
Dentro dos grupos	4,1717624	9	0,464			
Total	10,032954	11				

Turkey – Análise de resistividade das pastas dispersas em isopropanol (ISO-0, ISO-0,05 e ISO-0,10)

A	B	C	D	E	F	G	H	I
ISO-0	ISO-0,05	ISO-0,10						
23,09	24,15	24,15						
23,09	24,92	24,92						
22,75	23,43	23,43						
22,75	24,15	25,74						

Several-sample tests

One-way ANOVA | Residuals | **Tukey's pairwise** | Kruskal-Wallis | Mann-Whitney pairwise | Dunn's post hoc

Tukey's Q below the diagonal, p(same) above the diagonal.
Significant comparisons are pink. Copenhaver-Holland 1988

	A	B	C
A		0,02747	0,02843
B	0,02747		0,6532
C	0,02843	0,6532	

Close Copy Print

Análise de Compressão

ANOVA – Análise da compressão entre as pastas sem NTCs (REF, ACE-0, ETA-0 e ISO-0)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
REF	3	173,83	57,94	25,13
ACE-0	3	176,10	58,70	11,53
ETA-0	3	165,22	55,07	17,20
ISO-0	3	175,35	58,45	36,15

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	25,23	3	8,410975238	0,374	0,774	4,066
Dentro dos grupos	180,02	8	22,50284133			
Total	205,26	11				

ANOVA – Análise da compressão de todas as amostras

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	3	173,827	57,942	25,134
ACE-0	3	176,095	58,698	11,532
ACE-0,05	3	225,263	75,088	21,768
ACE-0,10	3	188,871	62,957	536,387
ETA-0	3	175,351	58,450	36,150
ETA-0,05	3	218,133	72,711	139,658
ETA-0,10	3	204,474	68,158	23,527
ISO-0	3	165,224	55,075	17,196
ISO-0,05	3	239,577	79,859	105,246
ISO-0,10	3	186,902	62,301	5,802

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1902,661	9	211,407	2,292	0,059	2,393
Dentro dos grupos	1844,8	20	92,240			
Total	3747,46	29				

ANOVA – Análise da compressão das pastas dispersas em acetona (ACE-0, ACE-0,05 e ACE-0,10)**RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
ACE-0	3	58,9	19,63	0,176
ACE-0,05	3	59,4	19,81	0,542
ACE-0,10	3	58,4	19,47	0,321

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,168	2	0,0834	0,241921641	0,7924	5,1433
Dentro dos grupos	2,079	6	0,3465			
Total	2,247	8				

ANOVA – Análise da compressão das pastas dispersas em etanol (ETA-0, ETA-0,05 e ETA-0,10)**RESUMO**

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
ETA-0	3	175,35	58,45	36,15
ETA-0,05	3	218,13	72,71	139,66
ETA-0,10	3	204,47	68,16	23,53

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	318,3379642	2	159,169	2,395	0,172	5,143
Dentro dos grupos	398,670296	6	66,445			
Total	717,0082602	8				

ANOVA – Análise da compressão das pastas dispersas em isopropanol (ISO-0, ISO-0,05 e ISO-0,10)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
ISO-0	3	165,224	55,075	17,196
ISO-0,05	3	239,577	79,859	105,246
ISO-0,10	3	186,902	62,301	5,802

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	974,775	2	487,3873828	11,401	0,009	5,143
Dentro dos grupos	256,489	6	42,7481248			
Total	1231,264	8				

Turkey – Análise da compressão das pastas dispersas em isopropanol (ISO-0, ISO-0,05 e ISO-0,10)

A	B	C	D	E	F	G	H	I
ISO-0	ISO-0,05	ISO-0,10						
52,51984721	88,76713522	60,65362872						
59,85923606	82,16718105	61,18322383						
52,84459893	68,64252101	65,06525592						

Several-sample tests

One-way ANOVA | Residuals | **Tukey's pairwise** | Kruskal-Wallis | Mann-Whitney pairwise | Dunn's post hoc

Tukey's Q below the diagonal, p(same) above the diagonal.
Significant comparisons are pink.

Copenhaver-Holland 1988

	A	B	C
A		0,008414	0,4199
B	6,566		0,0382
C	1,914	4,651	

Close Copy Print

Análise de Tração

ANOVA – Análise da Tração entre as pastas sem NTCs (REF, ACE-0, ETA-0 e ISO-0)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	3	6,974473	2,324824	0,037522
ACE-0	3	6,730785	2,243595	0,117741
ETA-0	3	6,94698	2,31566	0,077371
ISO-0	3	7,505587	2,501862	0,11556

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,108	3	0,036	0,415	0,747	4,066
Dentro dos grupos	0,696	8	0,087			
Total	0,805	11				

ANOVA – Análise da Tração de todas as amostras

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	3	6,974473	2,3248242	0,0375
ACE-0	3	6,730785	2,2435949	0,1177
ACE-0,05	3	6,94698	2,3156599	0,0774
ACE-0,10	3	7,505587	2,5018624	0,1156
ETA-0	3	6,735783	2,2452611	0,0574
ETA-0,05	3	9,958712	3,3195707	0,0487
ETA-0,10	3	8,681538	2,8938459	0,541
ISO-0	3	6,819512	2,2731707	0,1152
ISO-0,05	3	8,085439	2,6951465	0,0025
ISO-0,10	3	7,640553	2,546851	0,3206

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	3,303	9	0,367	2,560	0,038	2,393
Dentro dos grupos	2,867	20	0,143			
Total	6,170	29				

Turkey – Análise da Tração de todas as amostras

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
REF	ACE-0	ACE-0,05	ACE-0,10	ETA-0	ETA-0,05	ETA-0,10	ISO-0	ISO-0,05	ISO-0,10				
2,131956688	2,148202548	2,479368153	2,230681529	2,844275159	2,564346497	3,172941401	2,114461146	3,084214013	2,680566879				
2,519357962	2,62433121	2,000740127	2,631829299	2,496863694	3,736547771	2,396889172	2,633078981	3,521602548	2,750549045				
2,323157962	1,958250955	2,255675159	1,957001274	2,164448408	2,380643312	2,070722293	2,19943949	3,352895541	2,654323567				

Several-sample tests										
One-way ANOVA	Residuals	Tukey's pairwise	Kruskal-Wallis	Mann-Whitney pairwise	Dunn's post hoc					
Tukey's Q below the diagonal, p(same) above the diagonal. Significant comparisons are pink.										
Copenhaver-Holland 1988										
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
A		0,7455	0,7808	0,8528	0,5162	0,2279	0,6428	1	0,02602	0,1149
B	0,7455		0,963	0,8894	0,3301	0,1259	0,4305	0,7455	0,01075	0,05726
C	0,7808	0,963		0,9261	0,3537	0,1378	0,4581	0,7808	0,01227	0,0636
D	0,8528	0,8894	0,9261		0,4039	0,1642	0,5162	0,8528	0,01589	0,07803
E	0,5162	0,3301	0,3537	0,4039		0,5779	0,8528	0,5162	0,1149	0,3537
F	0,2279	0,1259	0,1378	0,1642	0,5779		0,4581	0,2279	0,3076	0,7106
G	0,6428	0,4305	0,4581	0,5162	0,8528	0,4581		0,6428	0,07803	0,2657
H	1	0,7455	0,7808	0,8528	0,5162	0,2279	0,6428		0,02602	0,1149
I	0,02602	0,01075	0,01227	0,01589	0,1149	0,3076	0,07803	0,02602		0,5162
J	0,1149	0,05726	0,0636	0,07803	0,3537	0,7106	0,2657	0,1149	0,5162	

ANOVA – Análise da Tração das pastas dispersas em acetona (ACE-0, ACE-0,05 e ACE-0,10)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
ACE-0	3	6,730785	2,2435949	0,1177
ACE-0,05	3	6,735783	2,2452611	0,0574
ACE-0,10	3	6,819512	2,2731707	0,1152

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,002	2	0,001	0,009	0,991	5,143
Dentro dos grupos	0,581	6	0,097			
Total	0,582	8				

ANOVA – Análise da Tração das pastas dispersas em etanol (ETA-0, ETA-0,05 e ETA-0,10)

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
ETA-0	3	7,506	2,502	0,1156
ETA-0,05	3	8,682	2,894	0,541
ETA-0,10	3	7,641	2,547	0,3206

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,276	2	0,138	0,424	0,673	5,143
Dentro dos grupos	1,954	6	0,326			
Total	2,230	8				

ANOVA – Análise da Tração das pastas dispersas em isopropanol (ISO-0, ISO-0,05 e ISO-0,10)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
ISO-0	3	6,94698	2,3156599	0,0774
ISO-0,05	3	9,958712	3,3195707	0,0487
ISO-0,10	3	8,085439	2,6951465	0,0025

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,541753	2	0,7708763	17,996	0,00292	5,14325
Dentro dos grupos	0,257012	6	0,0428353			
Total	1,798764	8				

Turkey – Análise da Tração das pastas dispersas em isopropanol (ISO-0, ISO-0,05 e ISO-0,10)

A	B	C	D	E	F	G	H	I
ISO-0	ISO-0,05	ISO-0,10						
2,114461146	3,084214013	2,680566879						
2,633078981	3,521602548	2,750549045						
2,19943949	3,352895541	2,654323567						

Several-sample tests					
One-way ANOVA	Residuals	Tukey's pairwise	Kruskal-Wallis	Mann-Whitney pairwise	Dunn's post hoc
Tukey's Q below the diagonal, p(same) above the diagonal. Significant comparisons are pink.					Copenhaver-Holland 1988
	A	B	C		
A		0,002461	0,1412		
B	8,401		0,02365		
C	3,176	5,226			

Close Copy Print

CAPÍTULO 3: AVALIAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Análise de Tração na Flexão

ANOVA – Análise de Tração na Flexão entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10

RESUMO

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
REF	3	3,625367	1,208456	0,051986
ISO-0,05	3	4,902875	1,634292	0,030713
ISO-0,10	3	5,279907	1,759969	0,007947

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,501298343	2	0,250649	8,295446	0,018735	5,143253
Dentro dos grupos	0,181291646	6	0,030215			
Total	0,682589988	8				

Turkey – Análise de Tração na Flexão entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10

A	B	C	D	E	F	G	H	I
REF	ISO-0,05	ISO-0,10						
1,471238995	1,465670776	1,780250931						
1,091034317	1,621711154	1,662431145						
1,063093567	1,815492821	1,837225342						

One-way ANOVA				Residuals	Tukey's pairwise	Kruskal-Wallis	Mann-Whitney pairwise	Dunn's post hoc
Tukey's Q below the diagonal, p(same) above the diagonal.				Significant comparisons are pink.				
				Copenhaver-Holland 1988				
	A	B	C					
A		0,05437	0,01902					
B	4,243		0,6682					
C	5,495	1,252						

1.1. Análise de Energia de Fratura

ANOVA – Análise de Energia de Fratura entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	3	2,02E-05	6,72E-06	4,04475E-13
ISO-0,05	3	3,83E-05	1,28E-05	1,16661E-11
ISO-0,10	3	2,7E-05	8,99E-06	1,43959E-12

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,501298343	2	2,79E-11	6,202761923	0,034642	5,143253
Dentro dos grupos	0,181291646	6	4,50E-12			
Total	0,682589988	8				

Turkey – Análise de Energia de Fratura entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10

A	B	C	D	E	F	G	H	I
REF	ISO-0,05	ISO-0,10						
7,44343E-06	9,69208E-06	9,63895E-06						
6,24434E-06	1,64411E-05	7,60238E-06						
6,47637E-06	1,21519E-05	9,71978E-06						

Several-sample tests - □ ×

One-way ANOVA Residuals **Tukey's pairwise** Kruskal-Wallis Mann-Whitney pairwise Dunn's post hoc

Tukey's Q below the diagonal, p(same) above the diagonal. Copenhaver-Holland 1988 ▼

Significant comparisons are pink.

	A	B	C
A		0,03019	0,4417
B	4,93		0,1539
C	1,849	3,081	

Close Copy Print

Análise de Tação Direta

ANOVA – Análise de Tração Direta entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	3	1,360476	0,453492	0,002107
0,05	3	1,88197	0,627323	0,001717
0,1	3	1,967093	0,655698	0,012436

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,07191	2	0,035955	6,633616	0,030199	5,143253
Dentro dos grupos	0,032521	6	0,00542			
Total	0,10443	8				

Turkey – Análise de Tração Direta entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10

A	B	C	D	E	F	G	H	I
REF	ISO-0,05	ISO-0,10						
0,401616469	0,644859858	0,694340229						
0,488859601	0,657110289	0,74275316						
0,470253745	0,581579631	0,53364118						

Several-sample tests			
One-way ANOVA	Residuals	Tukey's pairwise	Kruskal-Wallis
Tukey's Q below the diagonal, p(same) above the diagonal. Significant comparisons are pink.			
Copenhaver-Holland 1988			
	A	B	C
A		0,0581	0,03195
B	4,168		0,8779
C	4,863	0,695	

 Close	 Copy	 Print
---	--	---

Análise de Módulo de Elasticidade – Por meio do ensaio de tração direta

ANOVA – Análise de Módulo de Elasticidade entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	3	99,465	33,155	25,65423
0,05	3	96,915	32,305	2,576025
0,1	3	46,305	15,435	27,51003

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	599,3178	2	299,6589	16,12796	0,003858	5,143253
Dentro dos grupos	111,4806	6	18,58009			
Total	710,7984	8				

Turkey – Análise de Módulo de Elasticidade entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10

A	B	C	D	E	F	G	H	I
REF	ISO-0,05	ISO-0,10						
28,09	32,305	20,68						
38,22	33,91	10,19						
33,15	30,70	15,43						

Several-sample tests			
One-way ANOVA	Residuals	Tukey's pairwise	Kruskal-Wallis
Tukey's Q below the diagonal, p(same) above the diagonal. Significant comparisons are pink.			Copenhaver-Holland 1988
	A	B	C
A		0,9686	0,00568
B	0,3409		0,007215
C	7,12	6,779	



Close



Copy



Print

CAPÍTULO 4: AVALIAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Análise de Ultramicrodureza – Módulo de Elasticidade

ANOVA – Análise de Ultramicrodureza entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10 – Módulo de Elasticidade

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	4	79,13	19,7825	7,900092
ISO-0.05	4	100,25	25,0625	7,792092
ISO-0.10	4	110,16	27,54	12,0562

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	125,5936	2	62,79681	6,78924	0,015939	4,256495
Dentro dos grupos	83,24515	9	9,249461			
Total	208,8388	11				

Turkey – Análise de Ultramicrodureza entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10

REF	ISO-0.05	ISO-0.10					
22,07	23,51	25,05					
22,14	25,55	28,34					
18,49	22,42	32,12					
16,43	28,77	24,65					

Several-sample tests

One-way ANOVA | Residuals | **Tukey's pairwise** | Kruskal-Wallis | Mann-Whitney pairwise | Dunn's post hoc

Tukey's Q below the diagonal, p(same) above the diagonal.
Significant comparisons are pink.

Copenhaver-Holland 1988

	A	B	C
A		0,08437	0,01417
B	3,472		0,5086
C	5,101	1,629	

Close Copy Print

Análise de Ultramicrodureza – Dureza

ANOVA – Análise de Ultramicrodureza entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10 – Dureza (HV)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	4	122,0369	30,50922	143,8404
ISO-0.05	4	166,5142	41,62855	414,3377
ISO-0.10	4	181,529	45,38225	454,6242

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	478,5825	2	239,2912	0,708799	0,51777	4,256495
Dentro dos grupos	3038,407	9	337,6008			
Total	3516,989	11				

ANOVA – Análise de Ultramicrodureza entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10 – Dureza (GPa)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	4	1,196816	0,299204	0,013834
ISO-0.05	4	1,633005	0,408251	0,03985
ISO-0.10	4	1,780255	0,445064	0,043725

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,046029	2	0,023014	0,708799	0,51777	4,256495
Dentro dos grupos	0,292226	9	0,03247			
Total	0,338254	11				

Análise de Nanoindentação – Módulo de Elasticidade

ANOVA – Análise de Nanoindentação entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10 – Módulo de Elasticidade C-S-H (de 15 a 33 GPa)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	10	226,2026	22,62026	29,04663
0.05	19	452,8499	23,83421	33,67863
0.10	13	303,0057	23,30813	20,04462

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	9,7587125	2	4,879356	0,17172	0,842848	3,238096
Dentro dos grupos	1108,1704	39	28,41463			
Total	1117,9291	41				

ANOVA – Análise de Nanoindentação entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10 – Módulo de Elasticidade C-S-H de baixa densidade (de 15 a 25 GPa)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	6	114,6328	19,10547	13,00318
0.05	11	214,3411	19,48555	7,656961
0.10	7	138,7203	19,81719	6,073884

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,6365857	2	0,818293	0,096525	0,908388	3,4668
Dentro dos grupos	178,02883	21	8,477563			
Total	179,66541	23				

ANOVA – Análise de Nanoindentação entre as pastas REF, ISO-0,05 e ISO-0,10 – Módulo de Elasticidade C-S-H de alta densidade (de 25 a 33 GPa)

RESUMO

<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
REF	4	111,5698	27,89245	3,699059
0.05	8	238,5088	29,8136	5,085996
0.10	6	164,2854	27,3809	3,852122

ANOVA

<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	22,691776	2	11,34589	2,580184	0,108879	3,68232
Dentro dos grupos	65,959759	15	4,397317			
Total	88,651534	17				

PRODUÇÕES ACADÊMICAS DE PRINCIPAL AUTORIA DESENVOLVIDAS E PUBLICADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DO PRESENTE TRABALHO DOUTORADO:



Article

Influence of Carbon Nanotubes on the Mechanical Behavior and Porosity of Cement Pastes Prepared by A Dispersion on Cement Particles in Isopropanol Suspension

Vanessa Vilas Bocha ^{1*} and Piter Ludvig ²

¹ Department of Civil Engineering, Federal Center for Technological Education of Minas Gerais, Belo Horizonte, 30421-369, Minas Gerais, Brazil

² Department of Civil Engineering, Federal Center for Technological Education of Minas Gerais, Belo Horizonte, 30421-369, Minas Gerais, Brazil; piterludvig@fatec.br

* Correspondence: vanessa.vilasbocha@fatec.br

Received: 2 April 2020; Accepted: 15 June 2020; Published: date

Abstract: Cement composites prepared with nanoparticles have been widely studied in order to achieve superior performance structures. The incorporation of carbon nanotubes (CNTs) is an excellent alternative due to their mechanical, electrical, and thermal properties. However, effective dispersion is essential to ensure strength gains. In the present work, cement pastes were prepared incorporating CNTs in proportions up to 0.10% by weight of cement, dispersed on the surface of anhydrous cement particles in isopropanol suspension and using ultrasonic agitation. Digital image correlation was employed to obtain basic mechanical parameters of three-point bending tests. The results indicated a 34% gain in compressive strength and 12% in flexural tensile strength gains, respectively, as well as a 70% gain in fracture energy and 14% in fracture toughness in the presence of 0.05% CNTs were recorded. These results suggest that CNTs act as crack propagation controllers. Moreover, CNT presence contributes to pore volume reduction, increases the density of cement pastes, and suggests that CNTs additionally act as nucleation sites of the cement hydration products. Scanning electron microscopy images indicate effective dispersion as a result of the methodology adopted, plus strong bonding between CNTs and the cement hydration product. Therefore, CNTs can be used to obtain more resistant and durable cement-based composites.

Keywords: carbon nanotubes; dispersion; cement

1. Introduction

Carbon nanotubes (CNTs) have been attracting the attention of the scientific community over the last few decades due to their extraordinary mechanical, thermal, and electrical properties. The CNTs' mechanical properties, such as high tensile strength and Young's modulus, are the principal reasons for their use as composite materials [1]. In order to achieve effective composite preparation, good dispersion and homogeneous distribution of CNTs are essential. The hydrophobic behavior causes CNT agglomerations and the clusters formed by their presence in high amounts can compromise the mechanical properties [2–4]. In addition, due to this characteristic, the nanostructured cement composites' strength presents high variability [2], and consequently, reproducibility and statistical analysis are important to the validation of results.

Studies on CNTs in cement-based materials have suggested improvements in mechanical properties of cement pastes [5–11], including reduction of porosity [4,10], reduction of early shrinkage [11], an increase in the fracture energy [11,12], and an increase in fracture toughness and proposal that the presence of well-dispersed CNTs in the cement matrix makes it necessary to apply higher



Contents lists available at ScienceDirect

Construction and Building Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/conbuildmat

The influence of carbon nanotubes on the fracture energy, flexural and tensile behavior of cement based composites

Vanessa Vieira Rocha^{a,*}, Péter Ludvig^a, Ana Carolina Constâncio Trindade^b, Flávio de Andrade Silva^b^a Department of Civil Engineering, Federal Centre for Technological Education of Minas Gerais, Av. Amazonas, 3571, Nova Lima, Minas Gerais, Belo Horizonte, MG (CEP: 30421-100), Brazil^b Department of Civil and Environmental Engineering, Pontifícia Universidade Católica de Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rua Marques de São Vicente 225, 22451-900, Rio de Janeiro-8, Brazil

HIGHLIGHTS

- Well dispersed CNTs were obtained on cement particles in a non-aqueous media of isopropanol.
- Mechanical performance of cement paste composites was enhanced in presence of well dispersed CNTs.
- The cement paste composite with up to 0.10% of CNTs recorded high fracture energy, flexural and tensile behaviour.
- The direct tensile tests show an improvement of 45% in the presence of 0.10% of CNTs.
- Cement paste with addition of 0.05% of CNTs recorded a gain of 90% in fracture energy with respect to the reference.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 November 2018

Received in revised form 16 January 2019

Accepted 1 March 2019

Keywords:

Carbon nanotubes

Dispersion

Cement paste

Fracture energy

Tensile strength

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) can be incorporated into cement-based materials in order to reduce hydration products, enhance mechanical behavior, control micro crack formation and reduce delamination. Given that, the present paper investigates the mechanical behavior of a cement paste system reinforced with 0.05% and 0.10% of CNTs dispersed in a non-aqueous media of isopropanol on the surface of cement particles. Even though compromising the consistency and affecting the setting time, if well dispersed and properly bonded to the cement hydration products, the CNTs can act as nucleation sites of cement hydration products and improve the mechanical properties of a cement paste system. Three-point bending tests in notched specimens and direct tensile tests were carried out using the manufactured material. The presence of CNTs on the cement paste resulted in a 90% gain in fracture energy, 45% of flexural strength, and 47% tensile strength with addition of up to 0.10% of CNTs. Through SEM observation it is possible to affirm that the dispersion process was effective and CNTs acted as nucleation sites of cement hydration products, allowing its use as a reinforcement material.

© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Cement pastes usually present low fracture energy and low tensile strength, resulting in a brittle material, susceptible to cracking and penetration of deleterious agents. This behavior implies that the durability of cement-based materials should be better evaluated; however, this can be mitigated by the incorporation of reinforcements in different scales.

Carbon nanotubes (CNTs) have been studied as reinforcement in ordinary Portland cement (OPC) due to their extraordinary mechanical properties [1]. Researchers pointed out that CNTs per-

cent Young's modulus and tensile strength values approximately five times greater than steel [2]. The dispersion of CNTs, however, appears as a greater challenge when incorporated in cement composites. They are hydrophobic and tend to agglomerate in the presence of water, which can reduce the cement paste mechanical performance [3]. Research papers, however, report that by the proper dispersion process of CNTs, improvements in mechanical properties of cement-based composites can be obtained [1–2,3].

The dispersion processes are usually conducted by functionalization, using chemical agents, or by physical methods [8]. Recently, most research papers based on physical dispersion techniques involve in-situ growing of nanoparticles on the cement or any other mineral particles or use surfactants like water-reducing admixtures [9].

* Corresponding author.

E-mail address: vvieira@ufmg.br, 2018002000@ufmg.br (V. Vieira Rocha), pludvig@ufmg.br (P. Ludvig).

Revisão teórica sobre o potencial da adição do óxido de grafeno em materiais cimentícios

Theoretical review on the potential of graphene
oxide addition in cementitious materials

Vanessa Vilela Rocha ¹, Ricardo Augusto dos Santos Horta ¹,
Júnia Nunes de Paula ¹, Péter Ludvig ¹

¹ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil CEFET-MG, Av. Amazonas, 7675, CEP: 30.510-000, Nova Gameleira, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.
e-mail: vrvanessavilela@gmail.com, ricardocivil92@gmail.com, juniapaula@cefetmg.br, peter@cefetmg.br

RESUMO

O óxido de grafeno tem sido apontado como um material de reforço para compósitos de cimento. Além de ser um material com boa dispersão em água, ele apresenta elevado módulo de elasticidade, elevada resistência à tração, elevada superfície específica e alta condutividade térmica e elétrica. Visando aprofundar o conhecimento acerca do uso do óxido de grafeno em compósitos de cimento, o presente trabalho apresenta uma ampla revisão bibliográfica sobre os efeitos da adição do óxido de grafeno em compósitos de cimento Portland. A metodologia empregada para a seleção dos artigos acadêmicos foi o ProKnow-C, (*Knowledge Development Process – Constructivist*), ferramenta de revisão literária que permite a evidenciação do estágio atual do conhecimento acadêmico relacionado ao tema de estudo. Por meio desta metodologia de busca e seleção de artigos, foi possível selecionar, a partir de uma amostra bruta de 1354 artigos, os 47 artigos mais relevantes que apresentam as alterações nas propriedades mecânicas, no comportamento reológico e na microestrutura de compósitos de cimento com adição de óxido de grafeno, bem como técnicas de dispersão utilizadas. Dessa forma, as principais conclusões, as lacunas atuais de pesquisa e as oportunidades de estudo foram resumidas, constituindo uma base de referência para orientar trabalhos futuros envolvendo o uso de óxido de grafeno para a preparação de compósitos de cimento.

Palavras-chave: Óxido de grafeno. Cimento. Técnicas de Dispersão. Microestrutura. Propriedades mecânicas e reológicas.

ABSTRACT

Graphene oxide has been pointed as a reinforcing material of cement composites. Besides being a material with good dispersion in water, it has a high modulus of elasticity, high tensile strength, high specific surface and high thermal and electrical conductivity. In order to deepen the knowledge about the use of graphene oxide in cement composites, this paper presents a wide bibliographic review on the effects of graphene oxide addition on Portland cement composites. The methodology used for the selection of academic articles was ProKnow-C, (*Knowledge Development Process - Constructivist*), a literary revision tool that allows the disclosure of the current stage of academic knowledge related to the study topic. By means of this method it was possible to select, from a crude sample of 1354 articles, the 47 most relevant articles that showed the changes in mechanical properties, rheological behavior and microstructure of cement composites with addition of graphene oxide, as well as dispersion techniques used. Thus, the main conclusions, current research gaps and study opportunities were summarized, constituting a reference base to guide future work involving graphene oxide.

Keywords: Graphene oxide. Cement. Dispersion techniques. Microstructure. Mechanical and rheological properties.

Autor Responsável: Vanessa Vilela Rocha

Data de envio: 14/05/2019

Data de aceite: 09/07/2020

10.1590/S1517-707620210003.13002



Anais do
61º Congresso Brasileiro do Concreto
CBC2019
Outubro / 2019



© 2019 - IBRACON - ISSN 2175-8182

Diferentes métodos de preparação de amostras para análise de distribuição de poros de pasta de cimento utilizando a técnica de condensação de nitrogênio

ANALYSIS OF DIFFERENT DRYING METHODS FOR CEMENT PASTE PORE DISTRIBUTION USING NITROGEN CONDENSATION

Vanessa Vilela Rocha (1), Péter Ludvig (2), Letícia Morato (3), Bruno Athaide Bacelar (4)

- (1) Estudante de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - CEFET-MG
 (2) Professor Doutor, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - CEFET-MG
 (3) Estudante de graduação, Departamento de Engenharia Mecânica - CEFET-MG
 (4) Estudante de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - CEFET-MG
 Av. Amazonas, 7675 - Nova Gameleira, Belo Horizonte - MG, 30510-000

Resumo

A durabilidade de compósitos de cimento é afetada diretamente pela porosidade das pastas, levando ao aumento da necessidade da investigação de métodos que analisem a porosidade. A técnica Brunauer, Emmett e Teller (BET) pode ser utilizada nesta investigação, entretanto, os resultados de distribuição de poros sofrem grande influência das técnicas de secagem das amostras. Uma revisão bibliográfica sobre as técnicas de secagem de amostras e um ensaio de adsorção de nitrogênio são realizados e a área superficial e a distribuição de poros observados nos métodos BJH e DFT são analisadas. Os resultados encontrados apontam que a aplicação de vácuo durante a secagem das amostras registra maior área superficial se comparado aos métodos de secagem sem a aplicação de vácuo. Esse resultado pode ser atribuído a uma possível secagem mais eficaz em presença do vácuo, que permite a a leitura dos poros que sem a aplicação do vácuo podem armazenar moléculas de água. Foram observadas, também, diferenças nos resultados da distribuição dos poros entre os métodos BJH e DFT, em que o método BJH apresenta melhor eficiência na identificação de concentração de volumes de poros de diâmetros até 5nm.

Palavras-chave: Pasta de cimento; Métodos de secagem; Distribuição de poros, BET.

Abstract

The durability of cement composites is directly affected by the porosity of the pastes, leading to an increased need for the investigation of methods that analyze the porosity. The Brunauer, Emmett and Teller (BET) technique is widely used in this investigation; however, the drying techniques of cement paste samples exert a great influence on the distribution results. In this paper, a bibliographic set by drying techniques is performed and a BET test is conducted and analyzed in relation to the surface area and the distribution of pores in the BJH and DFT methods. Results suggest the application of vacuum during the drying of the samples facilitated the reading of smaller pores, resulting in a larger surface area. Differences in the results of the pore distribution between the BJH and DFT methods were different, in which the BJH method identified a higher concentration of smaller pores size volumes.

Keywords: Cement paste; Drying method; Pore size distribution; BET.