UNIVERSIDADE DA REGIÃO DE JOINVILLE – UNIVILLE MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

## ESTUDO DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

ALESSANDRA HELENA SANTOS PÓLO

JOINVILLE

2017

## ESTUDO DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, na Universidade da Região de Joinville. Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a.</sup> Ana Paula Testa Pezzin. Coorientador: Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Luciano Senff (UFSC).

JOINVILLE

2017

| P778e | Pólo, Alessandra Helena Santos<br>Estudo da adição de nanotubos de carbono em matrizes cimenticeas/<br>Alessandra Helena Santos Pólo; orientadora Dra. Ana Paula Testa Pezzin,<br>coorientador Dr. Luciano Senff. – Joinville: UNIVILLE, 2017. |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|       | 105 f. ; il. ; 30 cm                                                                                                                                                                                                                           |
|       | Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos – Universidade da<br>Região de Joinville)                                                                                                                                                     |
|       | <ol> <li>Reologia. 2. Nanotecnologia. 3. Nanotubos. 4. Cimento Portland.</li> <li>Condutividade elétrica. I. Pezzin, Ana Paula Testa (orient.). II. Senff,<br/>Luciano (coorient.). III. Título.</li> </ol>                                    |
|       | CDD 531,1134                                                                                                                                                                                                                                   |

## Termo de Aprovação

# "Estudo da Adição de Nanotubos de Carbono em Matrizes Cimentícias"

por

Alessandra Helena Santos Pólo

Dissertação julgada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos, área de concentração Engenharia de Processos e Tecnologias Limpas e aprovada em sua forma final pelo Programa de Mestrado em Engenharia de Processos.

Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin Orientadora (UNIVILLE)

Prof. Dr. Luciano Senff Coorientador (UFSC)

Profa. Dra. Elisabeth Wisbeck Vice-Coordenadora do Programa de Mestrado em Engenharia de Processos (UNIVILLE)

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Ana Paula Testa Pezzin Orientadora (UNIVILLE)

Prof. Dr. Luciano Senff Coorientador (UFSC)

Prof. Dr. Fernando Humel Lafratta (UDESC)

Profa. Dra. Denise Kasper Silva (UNIVILLE)

Joinville, 15 de março de 2017.

Dedico essa conquista a Deus e a pessoa mais especial deste mundo, à minha mãe, Rosemery Santos Pólo, por todo amor, carinho, compreensão e incentivo.

Se a reta é o caminho mais curto entre dois pontos, a curva é o que faz o concreto buscar o infinito. (Oscar Niemeyer)

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, e as Marias que me deram sabedoria, saúde e forças para concluir essa etapa da minha caminhada.

À minha mãe Rosemery Santos Pólo, pela confiança que sempre depositou em mim, acreditando que sou capaz de realizar todos os meus objetivos, mesmo quando eu não acredito, incentivando-me a persistir sempre.

À toda minha família, que sempre acompanha e se orgulha das pequenas conquistas, em especial a Marcelle C. S. Pólo, pelo apoio e torcida pela realização dos meus sonhos e a Cláudia S. Leite que me ajudou a entender um pouco de química e a registrar os primeiros ensaios realizados.

À minha orientadora Prof. Dra. Ana Paula Testa Pezzin, primeiramente por ter aceito o desafio de me acompanhar nessa jornada e orientação durante o período de mestrado, o comprometimento com a qualidade do trabalho, a amizade, e ao tempo que dedicou para que eu conseguisse finalizar essa dissertação.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Luciano Senff, pela forma como estruturamos e desenvolvemos o trabalho, pela parceria com a Universidade Federal de Santa Catarina, que viabilizou a realização dos ensaios.

À Dra. Priscila Lemes, pesquisadora do CERMAT - UFSC, pelo apoio luxuoso nos ensaios de reologia e microscopia eletrônica, realizados na UFSC, Florianópolis.

À Dra. Christa Korzenowski, pesquisadora do LEME - UFRS, pelas orientações e auxílio nos ensaios de condutividade elétrica, realizados na UFRGS, Porto Alegre.

À Prof. Dra. Marilena Valadares Folgueras, UDESC Joinville, pela parceria para realização das micrografias das amostras (MEV).

À Dra. Giannini Apati, professora da Univille, pelo auxílio na análise estatística.

À Aline Scheller Coan e Ana Paula Pereira, analistas do laboratório da Univille, pelo auxilio nas atividades experimentais.

À Raissa Munhoz Cantera, aluna bolsista da UFSC, pelo apoio nos ensaios realizados na UFSC, Joinville.

À empresa Casa Qualitá, principalmente ao Sr. Renato Luiz de Carvalho e Sra. Maria Ester de Moura Carvalho, pelo apoio e compreensão, disponibilizando equipamento e permitindo a ausência para realizar as pesquisas do projeto. E aos colegas, que foram solidários, acompanhando no dia a dia os desafios e as conquistas.

Aos meus amigos do mestrado, Cristiano Sapelini, Diego Alves e Luís Francisco Souza, pela parceria desenvolvida, que tornaram a caminhada mais fácil, seja auxiliando na execução de ensaios ou nos trabalhos em equipe.

Aos meus amigos, em especial as Rosas que foram essenciais nesse período de minha vida, mostrando o valor que as conquistas têm, e que mesmo não indo a Cancun, por causa do mestrado, a amizade é a mesma.

À minha amiga Andrea Bier, que sempre se preocupou com o andamento da pesquisa, me incentivou e tranquilizou, afirmando que tudo iria dar certo.

Ao Leomar Chawiski, que ajudou preparando as formas de PVC e fez o ajuste das medidas dos corpos de prova, de maneira milimétrica e caprichosa, para os ensaios.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) pela bolsa de mestrado.

Ao Fundo de apoio a pesquisa da Univille pelo financiamento da pesquisa.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desse trabalho, o meu muito obrigada.

#### RESUMO

Os nanotubos de carbono (NTCs) são estruturas de carbono em escala nanométrica. Os benefícios da adição destes materiais nas matrizes cimentícias ainda estão sob estudo e em todo o mundo existem pesquisas que evidenciam melhorias das propriedades no estado fresco e endurecido em concretos, argamassas e pastas com adição de NTCs. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito dos NTCs em pó (NC7000®) e dispersos em meio aquoso (Aquacyl®) em pastas de cimento. Foram realizados 11 traços alterando a quantidade de NTC e a relação água/cimento. Para melhorar a dispersão do NC7000, foi feito um tratamento prévio no ultrassom. O teor de NC7000® e Aquacyl® adotado nos traços foi de 0,15 %, 0,30 %, 0,45 %, e 0,60 % em relação a massa do cimento. A caracterização dos NTCs foi feita a partir dos ensaios de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). O estudo da reologia e calor de hidratação foi conduzido para identificar o comportamento dos traços no estado fresco. No estado endurecido, foram realizados os ensaios de resistência à compressão (RC), absorção de água, porosidade aberta, densidade aparente e condutividade elétrica. A dispersão do NTCs nas diferentes composições das pastas cimentícias foi observada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados dos ensaios nas amostras com adição de NTCs indicaram melhorias, tais como a adição de 0,15 % de Aquacyl® na pasta de cimento, no ensaio de condutividade elétrica resultou em um ganho de 557 % e nas propriedades físicas e mecânicas o traço com melhor desempenho foi com adição de 0,30 % de Aquacyl® em massa de cimento com relação água/cimento de 0,30, o qual obteve um acréscimo de 36 % na RC, a absorção de água reduziu 40 %, a densidade aparente aumentou 18 % e a porosidade aberta baixou 19 %. A inovação no uso de NTCs em matrizes cimentícias está em melhorar as propriedades mecânicas e físicas para resultar em um material com maior durabilidade, menor consumo de cimento, uso racional da água e principalmente a condutividade, uma vez que esta propriedade pode trazer vários benefícios como conforto térmico e eficiência energética.

Palavras-chave: nanotubos de carbono (NTC), nanotecnologia, pastas de cimento Portland, reologia, condutividade elétrica.

#### ABSTRACT

Carbon nanotubes (NTCs) are nanoscale carbon structures. The benefits of adding these materials to cement matrixes are still under study and throughout the world there are researches that show improvements in properties in the fresh and hardened state in concrete, mortars and pastes with addition of NTCs. In this context, the objective of this work was to evaluate the effect of powdered NTCs (NC7000®) and dispersed in aqueous media (Aquacyl®) in cement pastes. Eleven strokes were performed altering the amount of NTC and the water / cement ratio. To improve the spread of NC7000, a pre-treatment on ultrasound was done. The content of NC7000® and Aquacyl® used in the traces was 0.15%, 0.30%. 0.45%. and 0.60% relative to the mass of the cement. The characterization of the NTCs was made from Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). The study of the rheology and heat of hydration was conducted to identify the behavior of the traces in the fresh state. In the hardened state, tests of compressive strength (CR), water absorption, open porosity, bulk density and electrical conductivity were performed. The dispersion of the NTCs in the different compositions of the cementitious pastes was observed by scanning electron microscopy (SEM). The results of the tests on samples with addition of NTCs indicated improvements, such as the addition of 0.15% of Aquacyl® in the cement paste, in the electrical conductivity test resulted in a gain of 557% and in the physical and mechanical properties the trace With a better performance was with 0.30% of Aquacyl® in cement mass with water / cement ratio of 0.30, which obtained an increase of 36% in CR, the water absorption reduced by 40%, the apparent density Increased by 18% and open porosity decreased by 19%. The innovation in the use of NTCs in cement matrices is in improving the mechanical and physical properties to result in a material with greater durability, lower cement consumption, rational use of water and mainly the conductivity, since this property can bring several benefits as thermal comfort and energy efficiency.

Key words: carbon nanotubes (NTC), nanotechnology, Portland cement pastes, rheology, electrical conductivity.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Representação da curva da taxa de liberação de calor do cimento Portland, dividida em 5 etapas.....25 Figura 2. Hidratação da partícula de cimento no decorrer do tempo......26 Figura 3. Estruturas do diamante e grafite. a) diamante, mostrando hibridização sp<sup>3</sup>; b) grafite, mostrando hibridização sp<sup>2</sup>......28 Figura 4. Estrutura da molécula de fulereno, mostrando hibridização sp<sup>2</sup> ligeiramente deformada......29 Figura 5. Estrutura de um nanotubo de carbono, mostrando hibridização sp<sup>2</sup> Figura 6. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e nanotubos de Figura 7. Microscopia eletrônica de transmissão. (a) nanotubo contendo cinco folhas de grafeno e diâmetro 6,7 nm. (b) nanotubo contendo duas folhas e diâmetro de 5,5 nm. (c) nanotubo com sete folhas e diâmetro de 2,2 nm......31 Figura 8. Representação esquemática da formação do nanotubo de carbono. (a) folha de grafeno (b) e (c) folha de grafeno sendo enrolada (d) nanotubo de carbono de parede simples formado......32 Figura 9. (a) Camada de grafeno mostrando vetor quiral Ch e ângulo quiral ( $\theta$ ). (b) modelo NTCPS armchair, (c) modelo NTCPS zigzag, (d) modelo NTPS Figura 10. Tipos de NTPS......34 Figura 12. Classificação do concreto conforme dimensão agregados e adições Figura 13. Microfissura na pasta de cimento com os NTCs agindo como pontes Figura 14. Microscopia eletrônica de varredura dos NTC sem funcionalização (a) Ampliação de 200x. (b) Ampliação de 2.000x. (c) Ampliação de 3.000x. (d) Ampliação de 10.000x......42 Figura 15. MEV com ampliação de 50.000x dos NTC com funcionalização Figura 16. Tipos de tensões.....44

| Figura 17. Esquema da força de cisalhamento44                                                                                                                                         |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Figura 18. Tensão de cisalhamento simples aplicada a um líquido45                                                                                                                     |
| Figura 19. Taxa de cisalhamento x Taxa de deformação dos líquidos<br>independentes do tempo47                                                                                         |
| Figura 20. a) fluido pseudoplástico; b) fluido dilatante48                                                                                                                            |
| Figura 21. Comportamento dos fluidos Herschel-Bulkley49                                                                                                                               |
| Figura 22. Comportamento dos fluidos tixotrópicos e reopécticos50                                                                                                                     |
| Figura 23. Curva de escoamento para um fluido Binghamiano53                                                                                                                           |
| Figura 24. Configuração do sistema viário baseado em CNFP auto-degelo (camada gelo, camada condutiva, camada de isolamento elétrico, fonte térmica e substrato de isolamento térmico) |
| Figura 25. Imagem produzida a partir de MEV produzida pela Nanocyl<br>SA58                                                                                                            |
| Figura 26. a) NTC pó na água, b) NTC pó disperso em água após<br>ultrassom                                                                                                            |
| Figura 27. a) corpos de prova com as pastas de cimento e termopares,<br>protegidas com lã de vidro, b) caixa de isopor com os corpos de prova<br>conectados aos termopares            |
| Figura 28. a) Moldagem de corpos de prova; b) corpos de prova<br>desmoldados65                                                                                                        |
| Figura 29. Pedaços dos corpos de prova resultantes do ensaio de resistência à compressão, identificados e prontos para secagem na estufa66                                            |
| Figura 30. Medição da massa dos corpos de prova imersos em água67                                                                                                                     |
| Figura 31. Medição massa saturada com superfície seca67                                                                                                                               |
| Figura 32. (a) Corpos de prova, (b) corpos de prova tratados com carbono                                                                                                              |
| Figura 33. a) formas prontas para moldar os corpos de prova; b) corpos de prova<br>moldados com o cobre colocado69                                                                    |
| Figura 34. Corpos de prova prontos para fazer o ensaio de condutividade elétrica                                                                                                      |
| Figura 35. Espectros de FTIR das amostras de NTCs71                                                                                                                                   |

| Figura 36. Curvas obtidas por TGA para as amostras de NTCs: a) Curvas TG; b)<br>Curvas DTG73                                                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Figura 37. Comparativo dos resultados dos ensaios de reologia realizados com<br>adição de NTCs: a) Gráfico Tensão de escoamento NC7000® (NTC pó); b)<br>Gráfico Tensão de escoamento Aquacyl® |
| Figura 38. Comparativo dos resultados dos ensaios de reologia realizados com adição de NTCs: a) Gráfico Viscosidade plástica NC7000® (NTC pó); b) Gráfico Viscosidade plástica Aquacyl®;      |
| Figura 39. Curva calor de hidratação pasta de cimento80                                                                                                                                       |
| Figura 40. Gráfico comparativo do calor de hidratação para os diferentes traços                                                                                                               |
| Figura 41. Resistência à compressão (MPa) para as amostras com adição de NTC                                                                                                                  |
| Figura 42. Gráfico comparativo dos ensaios de resistência à compressão, absorção de água, densidade aparente e porosidade aberta para os NTCs em pasta de cimento                             |
| Figura 43. MEV amostra de pasta de cimento sem adição de NTC usada como referência                                                                                                            |
| Figura 44. Micrografias obtidas por MEV das amostras da pasta de cimento com adição de NC7000®. a) 0,30 % NC7000® com ampliação 10.000x, b) 0,30 % NC7000® com apliação 50.000x,              |
| Figura 45. Micrografias obtidas por MEV das amostras da pasta de cimento com adição de Aquacyl®. a) 0,60 % Aquacyl® com ampliação 10.000x, b) 0,60 % Aquacyl® com ampliação 50.000x90         |
| Figura 46. Gráfico comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de condutividade elétrica91                                                                                                 |
| Figura 47. Comparativo dos resultados dos ensaios de condutividade elétrica realizados com adição de NTCs: a) NC7000®; b) Aquacyl®93                                                          |
|                                                                                                                                                                                               |
|                                                                                                                                                                                               |

### LISTA DE TABELAS

| Tabela 1. Equações que relacionam a tensão e a taxa de cisalhamento paradescrever o comportamento do escoamento de concretos no estadofresco |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tabela 2. Caracterização dos NTCs, fornecida pelo fabricante59                                                                               |
| Tabela 3. Composição do produto, fornecida pelo fabricante                                                                                   |
| Tabela 4. Características físicas do cimento, fornecidas pelo fabricante60                                                                   |
| Tabela 5. Ensaios químicos do cimento, fornecidas pelo fabricante60                                                                          |
| Tabela 6. Traços das pastas de cimento utilizados nos ensaios63                                                                              |
| Tabela 7. Dados obtidos por TGA para as amostras de NTCs75                                                                                   |
| Tabela 8. Resultados calor de hidratação pasta de cimento com adição de NC7000®                                                              |
| Tabela 9. Resultados calor de hidratação pasta de cimento com adição de Aquacyl®                                                             |
| Tabela 10. Resultados de resistência à compressão para as amostras comadição de NTC                                                          |
| Tabela 11. Resultados dos ensaios de resistência à compressão, absorção de água, densidade aparente e porosidade aberta nas amostras de NTCs |

## LISTA DE QUADROS

| Quadro    | 1.   | Principais   | aplicações    | dos | nanomateriais | em | desenvolvimento | na  |
|-----------|------|--------------|---------------|-----|---------------|----|-----------------|-----|
| indústria | l da | o construção | o e aplicaçõe | es  |               |    |                 | .36 |

Quadro 3. Equações para cálculo de absorção, densidade e porosidade...........66

Quadro 4. Atribuição das bandas de absorção dos espectros FTIR de NTCs.....72

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Análise termogravimétrica – TGA

- ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
- Calorimetria exploratória diferencial DSC
- C<sub>2</sub>S: Silicato bi cálcico
- C<sub>3</sub>A: Aluminato tri cálcico
- C<sub>3</sub>S: Silicato tri cálcico
- C<sub>4</sub>AFe: Ferro-aluminato tetra cálcico
- Ca (OH)<sub>2</sub>: Hidróxido de cálcio
- Co: Cobalto
- CO2: Dióxido de carbono (gás carbônico)
- CP: Corpos de prova
- CP V ARI: Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
- C-S-H: Silicato de cálcio hidratado
- CVD: Chemical Vapour Deposition
- RC: Resistência à compressão
- FTIR: Espectroscopia com transformada de Fourier
- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Ácido sulfúrico
- HCI: Ácido clorídrico
- HNO3: Ácido nítrico
- KBr: Brometo de potássio
- MET: Microscopia eletrônica de transmissão
- MEV: Microscopia eletrônica de varredura
- MPa: Mega Pascal
- N<sub>2</sub>: Nitrogênio
- NBR: Norma brasileira
- Ni: Níquel
- NTC: Nanotubos de carbono
- NTCPM: Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
- NTCPS: Nanotubos de carbono de paredes simples
- SiO<sub>2</sub>: Dióxido de silício (sílica ativa)
- TG: Termogravimetria

## SUMÁRIO

| RESUMO                                                       | 7       |
|--------------------------------------------------------------|---------|
| ABSTRACT                                                     | 8       |
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES                                         | 9       |
| LISTA DE TABELAS                                             | 12      |
| LISTA DE QUADROS                                             | 13      |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS                               | 14      |
| SUMÁRIO                                                      | 15      |
| INTRODUÇÃO                                                   | 17      |
| 1. OBJETIVOS                                                 | 20      |
| 1.1 OBJETIVO GERAL                                           | 20      |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS                                    | 20      |
| 2. REVISÃO DA LITERATURA                                     | 21      |
| 2.1.NANOTECNOLOGIA, NANOCIÊNCIA, NANOMATERIAIS,              | E       |
| NANOCOMPÓSITOS                                               | 21      |
| 2.2 CIMENTO                                                  | 23      |
| 2.2.1 Hidratação do cimento Portland                         | 24      |
| 2.3 NANOTUBOS DE CARBONO                                     | 27      |
| 2.3.1 Tipos e fabricação                                     | 30      |
| 2.3.1.1 Nanotubos de carbono de paredes simples              | 31      |
| 2.3.1.2 Nanotubos de carbono de paredes múltiplas            | 34      |
| 2.4.ADIÇÃO DE NANOMATERIAIS NA CONSTRU                       | JÇÃO    |
| CIVIL                                                        | 35      |
| 2.4.1 Estado da arte da adição de nanotubos de carbono em ma | atrizes |
| cimentícias                                                  | 38      |
| 2.4.2 Funcionalização dos nanotubos de carbono               | 40      |
| 2.5 REOLOGIA                                                 | 43      |
| 2.5.1 Líquidos independentes do tempo                        | 46      |
| 2.5.2 Líquidos não-newtonianos dependentes do tempo          | 49      |
| 2.5.3. Fluidos viscoelásticos                                | 50      |
| 2.5.4. A reologia no concreto                                | 50      |
| 2.5.5. A reologia na pasta de cimento                        | 53      |

| 2.6 CONDUTIVIDADE TÉRMICA E ELÉTRICA                                     | .54 |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS                                               | .56 |
| 3. METODOLOGIA                                                           | .58 |
| 3.1 MATERIAIS                                                            | .58 |
| 3.1.1 Nanotubos de carbono                                               | .58 |
| 3.1.2 Cimento                                                            | .59 |
| 3.2 ENSAIOS                                                              | 61  |
| 3.2.1 Fluxograma dos ensaios                                             | 61  |
| 3.2.2 Ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada         | de  |
| Fourier                                                                  | 61  |
| 3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)                                    | 61  |
| 3.2.4 Preparação dos NTCs para adição nas pastas de cimento              | 62  |
| 3.2.5 Reologia                                                           | .63 |
| 3.2.6 Calor de hidratação                                                | 64  |
| 3.2.7 Propriedades Mecânicas – Ensaio de resistência à compressão        | 65  |
| 3.2.8 Ensaio de porosidade aberta, densidade aparente e absorção de água | 66  |
| 3.2.9 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)                         | 68  |
| 3.2.10 Ensaio de condutividade elétrica                                  | 68  |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO                                                 | 71  |
| 4.1ENSAIO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO P                           | OR  |
| TRANSFORMADA DE FOURIER                                                  | 71  |
| 4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)                                      | 72  |
| 4.3 REOLOGIA                                                             | 75  |
| 4.4 CALOR DE HIDRATAÇÃO                                                  | 80  |
| 4.5 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO                                             | 83  |
| 4.6 POROSIDADE ABERTA, DENSIDADE APARENTE E ABSORÇÃO                     | DE  |
| ÁGUA                                                                     | .86 |
| 4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA                                 | .88 |
| 4.8 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA                                               | 91  |
| 4.9 VISÃO GERAL DOS RESULTADOS                                           | 94  |
| CONCLUSÃO                                                                | .96 |
| SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS                                              | 98  |
| REFERÊNCIAS                                                              | .99 |

### INTRODUÇÃO

Os materiais com características similares às matrizes cimentícias são utilizados desde o antigo Egito. Nesta época, era utilizado um material produzido à base de gesso calcinado como aglomerante. Entre os gregos e romanos, eram usados solos vulcânicos que endureciam depois de misturados com água.

O marco da criação do cimento artificial foi em 1786, quando o inglês John Smeaton criou uma mistura resistente por meio da calcinação do calcário. Em 1818, o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, pela mistura de componentes argilosos e calcários. Tempos depois, em 1824, o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino. Essa mistura após secar, tornava-se tão dura quanto as pedras empregadas nas construções. No mesmo ano, a mistura foi patenteada pelo construtor com o nome de cimento Portland, que recebeu esse nome por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland (ABCP, 2009, web).

O cimento utilizado atualmente é composto de clínquer e de adições que distinguem os diversos tipos existentes, conferindo diferentes propriedades mecânicas e químicas a cada um. O clínquer é um material resultado da calcinação (1450 °C) da mistura do calcário (75 a 80%), da argila (20 a 25%) e de componentes químicos como o silício e alumínio.

O consumo de cimento no Brasil no ano de 2014 foi de cerca de 71 milhões de toneladas, sendo o 4° maior consumidor e 6° maior produtor de cimento do mundo, gerando grande volume de extrações de rochas e movimentação de terra (ABCP, 2014, web). Devido à situação econômica no Brasil, instalada a partir de 2015, houve uma desaceleração do consumo do cimento, fechando o ano de 2015 com consumo de 63 milhões de toneladas e com uma projeção para 2016 com uma retração ainda maior, entre 12 a 15 % (SNIC, 2016, web).

Para a produção de cimento, o consumo de combustível é muito elevado. Geralmente utiliza-se uma combinação de diversos produtos como óleo, coque de petróleo e resíduos industriais. Cerca de 7 % das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera são resultantes do processo de fabricação do cimento, contribuindo diretamente para o aquecimento global e o efeito estufa (INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO, IBRACON, 2011). No Brasil, a indústria de cimento foi responsável por 29,7 % das emissões de CO<sub>2</sub> de processos industriais em 2012 (BRASIL, 2014).

Além dos impactos causados pela produção do cimento, o processo de produção de concreto é um dos maiores consumidores de matéria-prima virgem, como areia, pedra, cascalho moído e água fresca, gerando significativo impacto ambiental. Com isso, o cimento e o concreto acabam indo contra a corrente da sustentabilidade.

Afim de minimizar os impactos gerados e diminuir o consumo de materiais não renováveis, as indústrias têm absorvido na forma de material contribuinte, uma série de resíduos oriundos de indústrias de vários segmentos, da agricultura e da demolição ou rejeito de britagem, reduzindo a extração de areias de rios e dunas, proporcionando uma redução da poluição gerada por outros segmentos e no próprio processo produtivo do cimento e do concreto.

Já para a redução do uso de água na produção de concretos foram desenvolvidos os aditivos químicos nas misturas.

Dentro deste contexto, a nanotecnologia vem, nesse momento, para contribuir na indústria da construção civil, melhorando aços estruturais, materiais poliméricos, cerâmicos e cimentícios. O desenvolvimento de materiais nanomodificados tornam as estruturas mais resistentes, leves, com melhor isolamento térmico e acústico e apresentando várias funcionalidades adicionais tais como captação e armazenamento de energia, autoreparo, autolimpeza, proteção contra o fogo, aquecimento/resfriamento (BATISTON, 2007).

Uma grande descoberta no meio científico, foram os nanotubos de carbono (NTCs), que são folhas de átomos de carbono, enroladas de modo a formarem um tubo, onde as paredes são os próprios átomos de carbono (MELO, 2009).

A maioria dos estudos publicados sobre o uso de NTCs em novos materiais referem-se, muitas vezes, quanto à aplicação nas áreas de medicina e

de eletrônicos. Na área da engenharia civil, os principais estudos, referente à adição de NTCs ao cimento, tem como objetivo desenvolver um novo tipo de concreto ou argamassa.

A incorporação de NTCs em matrizes cimentícias pode melhorar a resistência à flexão e à compressão. Esta melhora na resistência está associada à possibilidade de reforço da estrutura da pasta de cimento, por meio de pontes formadas entre as partículas de material hidratado pelos NTCs, o que permite dificultar a propagação das microfissuras (BATISTON, 2007).

Segundo Chaves (2002), em um curto prazo as aplicações de NTCs serão implementadas para a composição de materiais cinco vezes mais leves e vinte vezes mais resistentes que o aço, além de serem capazes de operar sob temperaturas três vezes mais elevadas.

Quanto à durabilidade das estruturas de concreto armado, sabe-se que quanto menos permeável for a estrutura, menos suscetível à penetração de íon cloreto ela será. Os íons cloreto são considerados uma das principais causas da corrosão de armaduras em estruturas de concreto armado.

As pesquisas que estão sendo realizadas nas áreas de cimento demonstram que as adições de NTCs ao cimento resultam em modificações importantes na sua microestrutura, gerando concretos mais resistentes, menos porosos e por consequência, mais duráveis.

Para expandir a utilização de NTCs em matrizes cimentícias há algumas barreiras a serem vencidas, tais como o alto custo e a dificuldade em se garantir uma dispersão eficiente na mistura.

Existe também a possibilidade de incorporar às matrizes cimentícias fibras de vidro, nylon, polipropileno ou aço, dependendo das especificações de projeto. Os concretos assim obtidos reduzem ou inibem os efeitos da fissuração por retração na fase de endurecimento do concreto e, dependendo do tipo de fibra utilizada, pode-se eliminar a armadura de retração (CONCREBRÁS, 2016).

Sendo assim, esta dissertação objetivou desenvolver um estudo comparativo de caracterização de matrizes cimentícias com adição de NTCs, resultando em informações importantes sobre um novo material com potencial para revolucionar a área da construção civil.

#### **1. OBJETIVOS**

#### 1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) em pó e dispersos em meio aquoso (Aquacyl®) em pastas de cimento.

#### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar os NTCs em pó e dispersos em meio aquoso (Aquacyl®) por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).
- Preparar matrizes cimentícias com adição de NTCs em pó e dispersos em meio aquoso (Aquacyl®), com diferentes proporções.
- Realizar ensaio de Microscopia eletrônica por varredura (MEV) nas amostras com os diferentes traços.
- Analisar os corpos de prova obtidos quanto aos ensaios para o estado fresco: reologia e calor de hidratação.
- Realizar ensaios de propriedades físicas no estado endurecido: absorção de água, porosidade aberta e densidade e ensaio de propriedade mecânica: resistência à compressão.
- Caracterizar os corpos de prova por medidas de condutividade elétrica.

### 2. REVISÃO DA LITERATURA

## 2.1. NANOTECNOLOGIA, NANOCIÊNCIA, NANOMATERIAIS E NANOCOMPÓSITOS

A nanotecnologia é a metodologia de processamento que resulta do manuseio de átomos e a nanociência é o estudo do fenômeno em causa, assim como à manipulação de sistemas físicos numa escala na ordem dos nanômetros (ZARBIN, 2007).

Nano, do grego: "anão", é um prefixo usado nas ciências para designar uma parte em um bilhão, ou seja, um nanômetro (nm) é um bilionésimo do metro (m), corresponde a 1×10<sup>-9</sup> m (ZARBIN, 2007).

A nanotecnologia é um dos campos mais avançados e fascinantes da ciência, sendo o principal objetivo desenvolver novos materiais e processos baseados na manipulação da matéria em nível atômico e molecular (MELO, 2009).

Os nanomateriais apresentam pelo menos uma dimensão em escala nanométrica, sendo que nesta escala serão realçadas novas características que não era possível serem observadas em tamanho meso, micro ou macroscópico. As características dos materiais são dadas a partir de um certo tamanho, denominado por tamanho crítico. Um nanomaterial não é definido apenas pela escala, precisa estar abaixo do seu tamanho crítico. Deste modo, os nanomateriais podem ser definidos como materiais que têm pelo menos uma dimensão na ordem dos nanômetros, abaixo do tamanho crítico (ZARBIN, 2007).

A motivação para a nanotecnologia reside na verificação das propriedades físicas e químicas nos nanomateriais, comparadas às propriedades do mesmo material em tamanhos micro ou macroscópico. A nanotecnologia utiliza as alterações das propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, óticas, estruturais e da reatividade química dos nanomateriais e nanopartículas para várias aplicações, que reside nos setores de energia, informação, eletrônica, medicina, aeroespacial, têxtil, ambiental, construção civil, agricultura, alimentação e cosméticos, entre outros (PIMENTA *et al.*, 2010).

Estudos indicam que os nanomateriais permitem uma melhoria da eficiência das células de energia alternativa. Um desses exemplos consiste na utilização de nanopartículas metálicas como novos catalisadores em células de combustível. As células solares com base nas nanopartículas tendem a aumentar o poder dos coletores de energia solar (ARAKI, 2007 *apud* SALES, 2013).

Os nanomateriais adicionados em produtos cimentícios, resultam em um bom desempenho desses compósitos, devido ao tamanho das nanofibras e sua contribuição na transferência de tensões que ocorrem no interior da matriz, gerando a melhoria nas diversas propriedades desses materiais.

Um dos nanomateriais mais pesquisados quanto sua adição na matriz cimentícia é o NTC, que através de estudos bastante difundidos já é possível constatar sua interação com a matriz e a melhoria das propriedades mecânicas. (SALES, 2013).

Atualmente, existe a possibilidade de combinar as características dos nanomateriais, formando os nanocompósitos. Os compósitos permitem que se obtenham pela combinação de dois ou mais materiais primários, novas propriedades relevantes que não seria possível obter a partir das suas características individuais. Os componentes de um material compósito possuem, na sua composição, propriedades físicas e químicas nitidamente distintas. Para ser denominado nanocompósito basta que apenas um dos constituintes possua uma das suas dimensões em escala nanométrica (SOUZA & TERRONES, 2009).

Os nanocompósitos são produzidos com as mais variadas finalidades, como a criação de materiais mais resistentes e leves, plásticos que diminuem a velocidade de propagação da chama, materiais que não risquem facilmente, entre tantas outras aplicações. Os nanocompósitos que mais se destacam são formados por nanopartículas metálicas, polímeros condutores e por NTCs, sendo que a possibilidade da combinação destes materiais pode trazer propriedades únicas com uma vasta gama de aplicações (EFTEKHARI, 2010). Os materiais com características similares às matrizes cimentícias são utilizados desde o antigo Egito. Nesta época, era utilizado um material produzido à base de gesso calcinado como aglomerante. Entre os gregos e romanos, eram usados solos vulcânicos que endureciam depois de misturadas com água (WIKIPÉDIA, 2016, web).

- 1786 marco da criação do cimento inglês John Smeaton criou uma mistura resistente à ação agressiva do mar por meio da calcinação do calcário.
- 1818 o francês Vicat obteve resultados semelhantes aos de Smeaton, pela mistura de componentes argilosos e calcários.
- 1824 o construtor inglês Joseph Aspdin queimou conjuntamente pedras calcárias e argila, transformando-as num pó fino.

O Sr. Joseph Aspdin patenteou a mistura com o nome de cimento Portland, por apresentar cor e propriedades de durabilidade e solidez semelhantes às rochas da ilha britânica de Portland.

Atualmente, o cimento é constituído principalmente pelo clínquer que é o resultado da queima de calcário e argila a uma temperatura de 1450 °C, podendo ocorrer eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera (KIHARA & CENTURIONE, 2005).

Os principais componentes do clínquer são: cal livre (CaO), sílica (SiO<sub>2</sub>), alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e, em proporções menores, a magnésia (MgO), o anidrido sulfúrico (SO<sub>3</sub>), o óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O), o óxido de potássio (K<sub>2</sub>O) e o dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) (MELO, 2009).

Os materiais são submetidos a processos de britagem, moagem e mistura. Essa mistura então é levada ao forno produtor de cimento, até a temperatura de fusão incipiente, ocorrendo combinações químicas que geram os seguintes compostos (MELO, 2009):

- silicato tricálcico (3CaO.SiO<sub>2</sub> = C<sub>3</sub>S);
- silicato bicálcico (2CaO.SiO<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>S);
- aluminato tricálcico (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>3</sub>A);
- ferro-aluminato tetracálcico (4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = C<sub>4</sub>AF).

A resistência nas idades iniciais é dada pelo silicato tricálcico ( $C_3S$ ) e o endurecimento da pasta em idades avançadas é devido o silicato bicálcico ( $C_2S$ ). O aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) é o componente que mais contribui para o calor de hidratação, principalmente no início da cura, seguido pelo silicato tricálcico. Além disso, aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) é responsável pela rapidez de pega, quando em forma cristalina (BAUER, 1994).

O melhoramento das características físicas e químicas dos cimentos, como a incorporação de aditivos químicos e o maior estudo da estrutura e do comportamento do cimento vem trazendo várias melhorias a este material.

Porém, ainda existem problemas como retração e fissuração, que limitam o uso e alertam quanto a segurança das estruturas à base de cimento.

#### 2.2.1 Hidratação do cimento Portland

A mistura da água com as partículas de cimento desencadeia várias reações químicas, que ocorrem a diferentes velocidades e que resultam em alterações químicas, físicas e mecânicas do sistema. Os produtos destas reações, os compostos hidratados estáveis, aderem-se uns aos outros conferindo ao cimento propriedades adesivas e coesivas (MELO, 2009).

A temperatura é um fator que afeta a cinética da hidratação, provocando mudanças na solubilidade dos componentes do cimento. A sensibilidade à temperatura é maior quando a reação é controlada por processo químico, mais precisamente entre o início e fim de pega (MELO, 2009). A pega é um processo de transformação dos grãos de cimento, originado de suas reações de hidratação, decorrente de uma suspensão dispersa e concentrada para um sistema conectado (JIANG *et al.*, 1995 *apud* SOUZA, 2007).

Na Figura 1 pode-se observar uma representação da evolução de calor da reação de hidratação do cimento Portland, em função do tempo, dividida em 5 etapas:

- (I) após o contato do cimento com a água, observa-se uma alta liberação de calor;
- (II) seguida de uma baixa e constante quantidade de calor liberada, correspondente ao período de dormência;

- (III) posteriormente, ocorre a retomada da aceleração da hidratação, associada a uma forte evolução de calor;
- (IV) finalmente, observa-se a desaceleração das reações de hidratação do cimento;
- (V) o decréscimo da quantidade de calor liberada.

Figura 1- Representação da curva da taxa de liberação de calor do cimento Portland, dividida em 5 etapas.



Fonte: ZAMPIERI, 1989.

A cura do concreto tem como principal objetivo evitar a evaporação da água da mistura e reduzir o calor de hidratação e deve ocorrer durante a hidratação do cimento. Quando a cura é bem realizada o produto final apresenta características como: maior durabilidade, maior impermeabilidade e maior resistência a agentes agressivos.

É recomendado um período mínimo de 7 dias de cura, para que não ocorra formação de fissuração e retração devido à evaporação da água da mistura (BAUER, 1994).

Durante a hidratação do cimento, ocorre a formação de poros na estrutura, que podem ser subdivididos quanto à origem e tamanho em:

- macroporos: decorrentes de problemas de adensamento ou uso de incorporadores de ar, encontram-se na faixa acima de 1.000 Å (10<sup>-7</sup> m);
- poros capilares: situados na faixa entre 100 Å (10<sup>-8</sup> m) e 1.000 Å (10<sup>-7</sup> m), quando interligados, são os principais responsáveis pela permeabilidade

da pasta endurecida e pela vulnerabilidade à percolação de águas agressivas e carbonatação;

 poros de gel: com dimensões inferiores a 100 Å (10<sup>-8</sup> m), dependem do grau de cristalização dos produtos de hidratação, especialmente o C-S-H. (KIHARA & CENTURIONE, 2005).

Segundo Paulon (2005), uma outra forma de classificação para os poros existentes, é resultante da forma pela qual a água flui no sistema desses poros:

- microporos (abaixo de 2,5 nm);
- mesoporos (de 2,5 a 50 nm), que são considerados responsáveis pela formação da porosidade intrínseca;
- macroporos (acima de 50 nm), que são os formadores do sistema de capilaridade do material.

O processo de hidratação gera alterações na microestrutura da pasta de cimento ou no concreto, como se observa na Figura 2. Essas alterações no início são rápidas, após algum tempo tornam-se mais lentas, mas é um processo contínuo que pode durar até anos (PAULON, 2005).



Figura 2 – Hidratação da partícula de cimento no decorrer do tempo.

Fonte: Costa et al. 2009

Etapa 1 - Nos primeiros minutos ocorre essencialmente a reação da água com o aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) e o gesso formando-se cristais curtos de *tri*-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt); e o silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S) formando-se um gel amorfo de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que se deposita na superfície da partícula - e hidróxido de cálcio Ca(OH)<sub>2</sub> que precipita nos espaços entre as partículas de cimento;

Etapa 2 - Prossegue a reação da água com os silicatos de cálcio (C<sub>3</sub>S e C<sub>2</sub>S), formando-se uma camada adicional de C-S-H em torno da partícula a uma distância de cerca 1 μm, que se designa correntemente por C-S-H exterior;

Etapa 3 - Ocorre uma reação de hidratação secundária dos aluminatos de cálcio (C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF) formando-se compostos aciculares longos de *tri*-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt). O C-S-H que se começa a formar nesta etapa designa-se por interior uma vez que, devido à mobilidade progressivamente mais reduzida dos produtos das reações, se deposita dentro da camada de hidratação formada nas etapas anteriores;

Etapa 4 - A hidratação prossegue a uma velocidade lenta, correspondente a reações em estado sólido. Continua a formar-se C-S-H interior, com diminuição progressiva do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada, e aparece uma nova fase de aluminato, *mono*-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm);

Etapa 5 - As reações de hidratação decorrem ao longo de anos, continuando essencialmente a formar se C-S-H interior adicional.

Resumindo, a microestrutura dos materiais a base de cimento hidratados é constituída por: fases sólidas (essencialmente, C-S-H, CH, AFt, AFm, partículas de cimento ainda por hidratar e inertes); poros (com diferentes formas, dimensões e conectividades); e fases líquidas e gasosas (no interior dos poros). Os compostos hidratados de C-S-H constituem a fase ligante mais importante dos materiais à base de cimento, uma vez que estabelecem entre si ligações de van der Waals que asseguram a aglomeração das fases sólidas e determinam a sua coesão e adesão.

#### 2.3 NANOTUBOS DE CARBONO

O carbono é um dos elementos mais abundantes no universo, sendo um elemento impressionante, sobretudo em relação às suas ligações químicas. Quando átomos de carbono se ligam entre si, compostos com estruturas e propriedades inteiramente distintas podem ser gerados. Tudo depende da natureza da ligação entre dois carbonos adjacentes. Isto é devido a seus quatro elétrons de valência. O carbono existe na forma sólida principalmente em duas estruturas diferentes, como diamante e grafite, que podem ser consideradas como duas formas naturais cristalinas de carbono puro. Suas propriedades, morfologia e características são completamente diferentes e podem ser explicadas em termos do modo em que os átomos de carbono estão ligados entre si na estrutura. Primeiro como diamante, se os orbitais atômicos do carbono estão no estado de hibridização sp<sup>3</sup>; a rede cristalina é formada por átomos de carbono com quatro enlaces de comprimento 1,56 Å, como se observa na Figura 3a. Esta configuração é muito rígida, estável e dura (COUTO, 2006). O sólido tem um *band gap* de 5,5 eV, sendo assim um isolante. Já o grafite possui átomos de carbono com hibridização sp<sup>2</sup>, como mostrado na Figura 3b.

**Figura 3 –** Estruturas do diamante e grafite. a) diamante, mostrando hibridização sp<sup>3</sup>; b) grafite, mostrando hibridização sp<sup>2</sup>.



Fonte: Larrudé, 2007

No grafite, cada átomo de carbono está fortemente ligado com seus três vizinhos no mesmo plano através de uma ligação tipo  $\sigma$ , de comprimento 1,42 Å formando um ângulo de 120°. Esta camada de grafite forma uma estrutura hexagonal plana. No eixo, a ligação é fraca, tipo  $\pi$ , devido a forças de Van der Waals. O espaçamento entre as diferentes camadas do grafite é de 3,35 Å. A ligação de Van der Waals é insuficiente para impedir que as camadas de grafite se desloquem umas sobre outras quando uma força externa é aplicada, fazendo o grafite muito útil como lubrificante. No plano, o grafite é um bom condutor elétrico, pois os elétrons no orbital  $p_z$  já não pertencem a nenhum átomo em particular e podem se mover livremente através do cristal (COUTO, 2006).

Por muito tempo se pensava que os únicos alótropos do carbono eram só o grafite e o diamante. Porém, conforme a Figura 4, descobriram uma nova forma de carbono que chamaram fulereno (KROTO *et al.*,1985).

Figura 4 – Estrutura da molécula de fulereno, mostrando hibridização sp<sup>2</sup> ligeiramente deformada.



Fonte: Larrudé, 2007

A descoberta dos NTCs é atribuída a Sumio Iijima após utilizar o microscópio eletrônico de transmissão (MET) para visualizar o material carbonoso produzido pelo método de descarga por arco em 1991. Porém, Endo em 1975 e pesquisadores da *Hyperion Catalysis International* em 1983 já tinham produzido estruturas similares, mas o significado destas estruturas de carbono não fazia sentido até o artigo de lijima. Os NTCs são fulerenos alongados e que podem ser vistos como camadas de grafite enroladas na forma de cilindros, como na Figura 5.

Figura 5 – Estrutura de um nanotubo de carbono, mostrando hibridização sp<sup>2</sup> ligeiramente deformada.



Fonte: Larrudé, 2007

#### 2.3.1 Tipos e fabricação

Segundo Couto (2006), há dois tipos de nanotubos existentes: os de parede simples (NTCPS), que são formados pelo enrolamento de uma única camada de grafeno e os de paredes múltiplas (NTCPM), que são formados pelo enrolamento de diversas camadas concêntricas de grafeno, espaçadas, aproximadamente, de 0,34 nm uma da outra. Esse espaçamento é levemente superior ao espaçamento interlamelar do grafite.

Com relação ao diâmetro e comprimento dos nanotubos, os NTCPM são considerados "grossos", uma vez que possuem diâmetro externo de 10 a 50 nm e comprimento variando de 100 a 1.000 nm, enquanto que os NTCPS apresentam diâmetro externo na faixa de 1 a 3 nm e comprimento de cerca de 300 nm (BALAGURU & CHONG, 2008).

**Figura 6 -** Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS).



Fonte: Couto, 2006.

A Figura 7 refere-se a imagens de microscopia eletrônica de transmissão, em alta resolução, dos primeiros NTCPM descritos no trabalho original de Sumio Ijima.

**Figura 7 -** Microscopia eletrônica de transmissão. (a) nanotubo contendo cinco folhas de grafeno e diâmetro 6,7 nm. (b) nanotubo contendo duas folhas e diâmetro de 5,5 nm. (c) nanotubo com sete folhas e diâmetro de 2,2 nm.

Nota: abaixo de cada uma, representação esquemática da vista frontal do material.



Fonte: Couto, 2006

2.3.1.1 Nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS)

Uma maneira simples de representar os NCPSs é considerar uma camada simples de grafite e enrolá-la até formar um cilindro.

A maneira como a folha de grafeno é enrolada influencia diretamente na posição da banda de valência e da banda de condução fazendo com que os NTCs apresentem comportamento metálico ou semicondutor.

Também a direção na qual o cilindro é enrolado determina a quiralidade do nanotubo, enquanto o tamanho da folha determina seu diâmetro. Esses dois parâmetros determinam a estrutura do nanotubo (MARCONDES, 2012)

Por exemplo, a quiralidade pode ser compreendida ao se comparar um NTC com uma folha de papel: uma folha de papel ao ser enrolada deve estar perfeitamente alinhada, caso contrário sobrarão pontas nas suas extremidades. O mesmo acontece com os nanotubos, que podem ser comparados com folhas de carbono enroladas. A Figura 8 mostra uma folha de grafeno sendo enrolada formando um NTCPS. O ângulo formado pelas pontas que saem pelas extremidades do nanotubo é chamado ângulo quiral (COUTO, 2006).

Figura 8 - Representação esquemática da formação do nanotubo de carbono. (a) folha de grafeno (b) e (c) folha de grafeno sendo enrolada (d) nanotubo de carbono de parede simples formado.



Fonte: Marcondes, 2012.

Existem várias possibilidades de direção para a camada de grafite enrolar, gerando um nanotubo. Desta forma, os nanotubos são definidos por um vetor e um ângulo quiral (θ). O vetor quiral Ch é definido na Equação 1:

$$C_h = na_1 + ma_2 \tag{1}$$

onde  $a_1$  e  $a_2$  são vetores unitários do retículo do grafeno (Figura 9) e *n* e *m* são números inteiros resultantes da direção *x* e *y* na camada de grafeno.

**Figura 9 –** (a) Camada de grafeno mostrando vetor quiral  $C_h$  e ângulo quiral ( $\theta$ ). (b) modelo NTCPS *armchair*, (c) modelo NTCPS zigzag, (d) modelo NTPS quiral.



Fonte: Herbst et al. 2004

Assim sendo, dependendo da forma como enrola-se a folha do grafeno resulta em 3 tipos de (NTCPS): NTCPS *Armchair*, NTCPS Zigzag e NTPS Quiral, como ilustra a Figura 10.



#### Figura 10 – Tipos de NTPS

Fonte: Melo, 2009.

2.3.1.2 Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM)

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) são constituídos por duas ou mais camadas simples de cilindroscoaxiais, obtidos enrolando uma folha de grafite (MARCONDES, 2012), como mostra a Figura 11.

Os NCPMs podem conter tanto tubos quirais quanto aquirais, bem como exibir vários ângulos quirais.
Figura 11 – Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTPMs).



Fonte: Brasil Escola, 2016.

# 2.4 ADIÇÃO DE NANOMATERIAIS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Com o surgimento da nanotecnologia, houve um crescimento significativo nas pesquisas realizadas para o melhoramento dos materiais utilizados na construção civil, buscando desenvolver materiais mais duráveis e com capacidade de autolimpeza.

No 3º Simpósio Internacional da Nanotecnologia na Construção (NICOM-3), os autores Lee *et al.* (2009) resumiram algumas das mais importantes aplicações dos nanomateriais em desenvolvimento na indústria da construção, apresentadas no Quadro 1.

Há também uma linha de pesquisa voltada para o melhoramento dos materiais à base de cimento, como concretos e argamassas. Atualmente, as adições em nanoescala mais utilizadas são as nanosílicas (NS) e os NTCs.

Para Sanchez & Sobolev (2010), o concreto pode ser classificado de acordo com as dimensões dos agregados e outras adições usadas em sua composição (Figura 12). Desta forma, apresenta-se uma nova classificação onde os concretos com adição de nanomateriais seriam considerados concreto de terceira geração.

| Material de construção  | Nanoprodutos utilizados                                                                                                                                                  | Expectativas                                                                          |
|-------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Betão e<br>argamassa    | Nanofilamentos de carbono<br>Nano-SiO <sub>2</sub><br>Nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>Nano-argila<br>Nano-Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>Nano-TiO <sub>2</sub> | Reforço estrutural e anti<br>fendilhamento, auto<br>compactação,<br>autolimpeza, etc. |
| Vidroo                  | Nano-TiO <sub>2</sub> / HN <sub>4</sub> F                                                                                                                                | Autolimpeza<br>Anti-embaçamento                                                       |
| Vidros                  | Nano-SiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                    | Bloqueio raio UV e calor<br>Proteção contra incêndio                                  |
| Revestimentos           | Nano-TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                    | Autolimpeza e                                                                         |
| Tintas                  | Nanopartículas de prata                                                                                                                                                  | anticorrosivo                                                                         |
|                         |                                                                                                                                                                          | Atividade bactericida                                                                 |
| Células fotovoltaicas   | Dye / TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                   | Eficiência de energia solar                                                           |
|                         | C60 e NTC                                                                                                                                                                | e fotovoltaica                                                                        |
|                         | CdSe Quantum Dot                                                                                                                                                         |                                                                                       |
| Vidros, cerâmicos,      | Nano-TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                    | Purificação do ar e água                                                              |
| argamassa, betões, etc. | Nano-Ag-TiO <sub>2</sub>                                                                                                                                                 | Efeito bactericida                                                                    |
|                         | NTC                                                                                                                                                                      | Robustez                                                                              |
| Cimento                 |                                                                                                                                                                          | Alta performance                                                                      |
|                         | Nanofibras de polipropileno                                                                                                                                              | Resistência ao fogo                                                                   |

Quadro 1 - Principais aplicações dos nanomateriais em desenvolvimento na indústria da construção e aplicações.

Fonte: Oliveira, 2012

Figura 12 – Classificação do concreto conforme dimensão agregados e adições de outros materiais.



Fonte: Sanchez e Sobolev (2010).

Algumas pesquisas comprovaram o bom desempenho das nanopartículas quando adicionadas a matrizes cimentícias, devido ao tamanho em escala nano das partículas, que ao misturar ao traço faz o preenchimento de vazios e consequentemente melhora diversas propriedades desses materiais.

Em um estudo sobre as propriedades mecânicas em argamassas de cimento com nanomateriais, Li *et al.* (2004) constataram que a resistência à compressão dessas argamassas aumentou significativamente com a incorporação de nanopartículas. Nesse estudo, os autores fizeram 11 misturas utilizando um superplastificante misturado à água, com diferentes proporções de nanopartículas (nano-SiO<sub>2</sub> e nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o cimento, mantendo somente a relação água/aglomerante de 0,5. Os resultados obtidos foram coincidentes com o esperado. As resistências à compressão de todas as amostras com nano-SiO<sub>2</sub> apresentaram valores superiores ao da argamassa com cimento comum.

De acordo com Li *et al.* (2004), esse aumento de resistência pode ser: - quando uma pequena quantidade de nanopartículas é uniformemente dispersa na pasta de cimento, as nanopartículas agem como uma ponte de ligação forte ao cimento hidratado e, também, contribuem para a hidratação do cimento devido a sua alta atividade;

 - as nanopartículas presentes entre os produtos hidratados irão impedir o crescimento de alguns cristais, como o Ca(OH)<sub>2</sub> (hidróxido de cálcio);

 - as nanopartículas preenchem os poros da pasta de cimento, tornando-a mais densa e aumentando a resistência.

Ainda nesse estudo, o autor verificou que a temperatura aumentou mais rapidamente e que seu valor máximo foi maior no concreto de alta resistência com cinza volante e partículas de nano-SiO<sub>2</sub> do que no concreto de alta resistência apenas com cinza volante.

Além disso, Li *et al.* (2004) verificou que com a adição de 4 % de nano-SiO<sub>2</sub> ocorreu um refinamento do tamanho dos poros e uma redução na porosidade do concreto.

Makar *et al.* (2016) concluíram que ao adicionarem NTCs na massa de cimento conseguem controlar a fissuração, uma vez que devido ao tamanho dos nanotubos, estes se distribuem melhor e interrompem a propagação de fissuras, fazendo com que as fissuras geradas apresentem aberturas menores. Na Figura 13, é possível verificar a microfissura na pasta de cimento com 3 dias de

hidratação, a distribuição dos NTCs, bem como a presença dos NTCs agindo como pontes de aderência.



Figura 13 - Microfissura na pasta de cimento com os NTCs agindo como pontes de aderência

Fonte: Makar et al. (2016).

MAKAR *et al.* (2016) acreditam que devido a formação destas pontes de aderência que a adição de NTCs ao cimento proporcione a produção de argamassas e concretos com maiores resistências, menor porosidade e por consequência mais duráveis.

2.4.1 Estado da arte da adição de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias

No Quadro 2 são apresentados os resultados obtidos com a adição de NTCs em matrizes cimentícias e reflete que a adição de baixos teores desse material pode melhorar suas propriedades mecânicas. Um exemplo citado pelo autor é Melo (2009) que utilizando o teor de até 0,8 % de NTC em pastas de cimento obteve um ganho de cerca de 35 % de resistência à flexão e para a resistência à compressão, o quadro menciona Cwirzen *et al.* (2008) que obteve um aumento de 50 % dessa propriedade para um teor de NTC de até 0,5 %.

**Quadro 2 –** Alguns resultados da literatura que mostram o efeito da incorporação de NTC nas características mecânicas de materiais cimentícios.

| Autores                                         | Teor<br>de<br>NTC | Material<br>cimentício<br>Relação | Tratamento                                                                       | Resistência<br>à<br>compressão                                      | Resistência<br>à flexão                                              | OBS                                           |
|-------------------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Li; Wang;<br>Zhao<br>(2005)                     | 0,5               | Argamassa<br>a/c = 0,45           | Ácidos<br>nítricos e<br>sulfúrico                                                | +19%<br>(53-63)<br>MPa                                              | +25%<br>(7-8)<br>MPa                                                 | Deformação<br>na ruptura<br>aumentou<br>17%   |
| Batiston<br>(2007)                              | Até 0,5           | Argamassa<br>a/c = 0,45           | Ácidos<br>nítricos e<br>sulfúrico                                                | +22%<br>(14-17)<br>MPa                                              | +5%<br>(3,9-4,1)<br>MPa                                              |                                               |
| Cwirzen<br><i>et al.</i><br>(2008)              | Até 0,5           | Pasta<br>a/c=0,25 a<br>0,4        | Ácido<br>poliacrílico e<br>goma<br>arábica                                       | +50%<br>(40-60)<br>MPa                                              | +10%<br>(2,3-2,55)<br>MPa                                            |                                               |
| Sanchez;<br>Zhang;<br>Ince<br>(2009)            | 0,5               | Pasta<br>a/c = 0,33               | Ácido nítrico                                                                    | 0%                                                                  | 0%                                                                   | Deformação<br>mais dúctil<br>com NTC          |
| Musso et<br>al. (2009)                          | 0,5               | Argamassa<br>a/c = 0,4            | Sem<br>tratamento;<br>recozido;<br>com grupos<br>carboxilas                      | +10%;<br>(104-115)<br>+17%;<br>(104-122)<br>-85%<br>(104-15)<br>MPa | +34%;<br>(7,5-10,1)<br>+9%;<br>(7,5-8,2)<br>-60%<br>(7,5-2,9)<br>MPa |                                               |
| Melo<br>(2009)                                  | Até 0,8           | Argamassa<br>a/c = 0,48           | Ácido nítrico<br>e sulfúrico                                                     | +22%<br>(31-37)<br>MPa                                              | +35%<br>(2,4-3,3)<br>MPa                                             | Melhores<br>resultados<br>com 0,3% de<br>NTC  |
| Konsta-<br>gdoutos;<br>Metaxa;<br>Shah<br>(2010 | Até<br>0,08       | Pasta<br>a/c = 0,5                | Sonificação<br>+ Surfactante                                                     | -                                                                   | +25%<br>(5,5-6,8)<br>MPa                                             | Aumento do<br>módulo de<br>Young              |
| Batiston<br>(2012)                              | Até 0,1           | Pasta<br>a/c = 0,3                | Sem<br>tratamento,<br>Ácido nítrico<br>e sulfúrico,<br>Peróxido de<br>hidrogênio | 0%;<br>-5%;<br>(110-105)<br>-10%<br>(110-100)<br>MPa                | -18%;<br>(11-9)<br>-10%;<br>(11-10)<br>0%<br>MPa                     | O fator de<br>forma dos<br>NTC não<br>influiu |
| Sobolkina<br><i>et</i><br><i>al.(</i> 2012)     | Até<br>0,25       | Pasta<br>a/c = 0,5                | Sonificação<br>+<br>Tensoativoan<br>iônicos e não<br>aniônicos                   | 0%                                                                  | -                                                                    |                                               |
| Wang;<br>Han; Liu<br>(2013)                     | Até<br>0,15       | Pasta<br>a/c = 0,35               | Sonificação<br>+ Surfactante                                                     | -                                                                   |                                                                      | Melhores<br>resultados<br>com 0,08%<br>NTC    |
| Hu <i>et al</i> .<br>(2014)                     | Até 0,1           | Pasta<br>a/c = 0,32               | Sonificação<br>+ Surfactante                                                     | +5%<br>(96-101,1)<br>MPa                                            |                                                                      | Melhores<br>resultados<br>com 0,05%<br>NTC    |

Fonte: Azevedo (2015)

Segundo Makar & Chan (2009), os aumentos apresentados estão relacionados à melhora das matrizes em que os nanomateriais são inseridos, no caso do cimento estão relacionados muitas vezes à aceleração da reação de hidratação do mesmo proveniente da nucleação heterogênea.

Apesar dos benefícios provenientes da adição dos NTCs, muitas vezes a trabalhabilidade dos materiais cimentícios no estado fresco ficam comprometidas gerando um impacto nas propriedades do estado endurecido. A incorporação dos NTCs como reforço muitas vezes resulta em espaços vazios além do normal e por outras vezes em aglomeração do material devido à dificuldade na dispersão. Para utilizar o NTCs em matrizes cimentícias com eficiência, as propriedades do estado fresco do compósito devem ser controladas de modo que a trabalhabilidade seja mantida e as propriedades do estado endurecido não sejam comprometidas (KUDER et al., 2007).

Portanto, para garantir que as propriedades da matriz cimentícia seja melhorada é fundamental que a dispersão dos nanomateriais ocorram de maneira uniforme na mistura.

### 2.4.2 Funcionalização do Nanotubos de Carbono

A dispersão uniforme dos NTCs nas misturas é comprometida devido às fortes forças de atração por conta das interações de van der Waals entre os tubos (MONTAZERI e CHITSAZZADEH, 2014). Além disso, os NTCs são hidrofóbicos, provocando uma aglomeração natural dos mesmos na presença de água (DE IBARRA *et al.*, 2006).

Para adição de NTCs em matrizes cimentícias é necessário primeiro homogeneizar a distribuição dos NTCs na matriz e segundo adequar a interação com os compostos resultantes da hidratação do cimento (BATISTON, 2010).

O método mais utilizado para melhorar as características e potencializar a eficiência deste nanocompósito é a funcionalização dos NTCs utilizando mistura de dois ácidos.

O processo de funcionalização consiste na adição de radicais carboxilas na superfície dos NTCs, o que em meio alcalino pode melhorar a dispersão devido a efeitos de eletrorepulsão. A presença destes radicais pode favorecer a interação dos NTCs com o C-S-H, que é o principal composto do cimento hidratado (BATISTON, 2010).

Li et al. (2004) funcionalizaram os NTCPMs utilizando uma solução de mistura de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub>. O procedimento descreve que 100 g de nanotubos foram adicionadas a 1 L de solução mista de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> (3:1 em volume respectivamente). A mistura foi sonificada em um recipiente por 3 h a temperatura ambiente. Em seguida, a mistura foi diluída em água destilada numa proporção de 1:5 em volume mantendo em repouso por 24 h. A parte superior da diluição foi removida cuidadosamente e a diluição foi repetida quatro vezes. A mistura foi filtrada e lavada com água destilada até que nenhum ácido residual estivesse presente. A partir dos NTCs funcionalizados, os pesquisadores prepararam argamassas sem e com os NTCs a uma dosagem de 0,5 % em relação a massa do cimento e com relação água/cimento de 0,45. As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram analisadas e os resultados mostraram que os NTCs tratados proporcionaram melhoraria na resistência à flexão, resistência à compressão e diminuições de falhas na matriz de cimento. A porosidade com a adição de NTCs diminuiu. Verificaram também interações interfaciais entre NTCs e os hidratos do cimento (tais como o C-S-H e hidróxido de cálcio). A mineralogia e microestruturas foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura. Ficou evidenciado pelos pesquisadores que o NTC funciona como uma ponte distribuindo melhor as tensões.

Melo (2009) verificou por micrografias de MET dos nanotubos não funcionalizados uma orientação bem nítida, com o alinhamento vertical dos nanotubos. Após a funcionalização dos NTCs com o tratamento em ácido nítrico, os nanotubos perderam suas orientações características e adquiriram um posicionamento desordenado. O entrelaçamento desordenado indica que a funcionalização executada pelo autor foi eficiente e que, consequentemente, o grupo de carboxilas foi ligado à superfície do nanotubo. As Figuras 14 e 15 mostram o posicionamento das fibras antes e depois da funcionalização. **Figura 14 -** Microscopia eletrônica de varredura dos NTC sem funcionalização. (a) Ampliação de 200x. (b) Ampliação de 2.000x. (c) Ampliação de 3.000x. (d) Ampliação de 10.000x



Fonte: Melo (2009)



Figura 15 – MEV com ampliação de 50.000x dos NTC com funcionalização.

Fonte: Melo (2009)

Existem várias linhas de pesquisa relacionadas à dispersão por funcionalização em meio ácido, porém para Koshio *et al.* (2001), o uso do ultrassom se apresentou muito eficaz para a dispersão de NTCs em água, óleo ou polímeros, pois as forças de cisalhamento geradas pelo ultrassom superam as forças de ligação entre os nanotubos, sendo capaz de separá-los.

Konsta *et al.* (2010) conseguiram uma dispersão dos NTCs eficiente em matrizes cimentícias utilizando ultrassom e adicionando um surfactante. Os resultados da pesquisa indicaram que os NTCPMs podem reforçar a matriz de cimento, aumentando a quantidade de C-S-H e diminuindo a porosidade desde que estejam dispersos uniformemente na mistura.

#### 2.5 REOLOGIA

A reologia é definida como o "estudo de deformação e de fluxo de matéria" (TANNER, 2000). O termo tem antigas raízes gregas, quando o filósofo grego Heráclito percebeu a mudança relativa de todos os elementos em seu conhecido. Em nossos dias, o termo "reologia" foi usado pela primeira vez em 1920 pelo professor de química Eugene Bingham em Lafayette College, Indiana, EUA. O termo "reologia" e a definição de que é o estudo da deformação e do escoamento da matéria foram aceitas em 1929, pela Sociedade de Reologia (SOR), fundada pelo Prof. Bingham.

Segundo Tattersall & Banfill (1983), a reologia verifica as respostas de um material que sofreu uma tensão ou uma deformação, ou seja, a reologia tem interesse nas relações entre tensão, deformação, taxa de deformação e tempo. É o ramo da física que se preocupa com a mecânica de corpos deformáveis, podendo estar no estado sólido, líquido ou gasoso.

A reologia quantitativa está relacionada com as relações entre a tensão, a deformação, o tempo e a influência de fatores, como a temperatura, sobre os materiais.

Existem dois tipos básicos de tensão (σ<sub>yx</sub>) que podem ser exercidas sobre qualquer material (Figura 16):

- Tensões normais: agem perpendicularmente.

- Tensões de cisalhamento: agem tangencialmente.

Figura 16 – Tipos de tensões.



Fonte: Tonegutti, 2016.

Os conceitos de tensão de cisalhamento (força aplicada) e taxa de deformação (gradiente de velocidade) são usados para descrever a deformação e o escoamento do fluido.

O gradiente de velocidade entre as camadas laminares gera um fluxo de força mecânica (tensão de cisalhamento), como mostra a Figura 17.



Figura 17 – Esquema da força de cisalhamento

Fonte: Tonegutti, 2016.

No caso de líquidos, a maior parte das medidas reológicas são feitas com base na aplicação de tensões de cisalhamento ( $\tau$ ), como mostra a Figura 18.



Figura 18 – Tensão de cisalhamento simples aplicada a um líquido

Fonte: Tonegutti, 2016.

A Figura 18 mostra um líquido viscoso ideal mantido entre duas placas paralelas, onde a placa superior se move a uma velocidade v relativa à placa inferior, resultando uma proporcionalidade entre o gradiente de velocidade (dUx /dy) e a tensão de cisalhamento ou força externa ( $\tau$  yx).

A taxa de cisalhamento é o gradiente da velocidade no sentido perpendicular à aplicação da tensão de cisalhamento. Newton verificou que nos fluidos com fluxo laminar, a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é sempre proporcional à taxa de cisalhamento ou deformação ( $\check{Y}$ ). Estabelecendo que o parâmetro dessa igualdade depende do tipo de fluido utilizado. Essa constante foi denominada de viscosidade ( $\mu$ ), como se indica na Equação da Lei de Newton (SENFF, 2009).

Os líquidos são classificados como independentes do tempo (Newtonianos, Pseudoplásticos, Bingham, Herschel-Bulkley), dependentes do tempo (Tixotrópicos e Reopécticos) e Viscoelásticos.

2.5.1 Líquidos Independentes do tempo:

Os líquidos independentes do tempo dividem-se em líquidos newtonianos e líquidos não-newtonianos:

- Líquidos Newtonianos:

A viscosidade é independente da taxa de deformação a que o fluido está submetido. Um fluido newtoniano mostra um único valor de viscosidade, a uma dada temperatura. Exemplos: óleos vegetais, água, soluções açucaradas.

$$\tau = \mu. \dot{Y} \tag{2}$$

Onde:  $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa)

 $\mu$  = viscosidade newtoniana (Pa.s)

 $\dot{Y}$  = taxa de deformação (s<sup>-1</sup>)

- Líquidos não-newtonianos:

Neste caso, a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação. Não se pode falar em termos de viscosidade, porque esta propriedade passaria a variar com a taxa de deformação. Usa-se o termo viscosidade aparente (µa).

$$\tau = \mu a. \dot{Y} \tag{3}$$

Os líquidos não-newtonianos se classificam de acordo a suas propriedades físicas, que podem:

- Ser independentes do tempo de cisalhamento

- Ser dependentes do tempo de cisalhamento
- Exibir características de sólido

A Figura 19 mostra o comportamento dos líquidos que são independentes do tempo, conforme a relação da Taxa de cisalhamento x Taxa de deformação.



Figura 19 - Taxa de cisalhamento x Taxa de deformação dos líquidos independentes do tempo.

Fonte: Tonegutti, 2016.

Os líquidos podem se dividir em fluidos que não necessitam de tensão de cisalhamento ( $\tau_0$ ) inicial para escoar, onde o modelo mais comum são os descritos pela lei da potência:

$$\tau = k.\gamma^n \tag{4}$$

k = índice de consistência (Pa.sn)

n = índice de comportamento do fluido

Podem ainda ser classificados em pseudoplásticos e dilatantes de acordo com o valor de n (Figura 20):

- fluidos pseudoplásticos: nesse caso, o valor de n é maior que 1. A viscosidade aparente decresce com a taxa de deformação. Ex: alguns produtos alimentícios, massas de cerâmica e de cimento;
- fluidos dilatantes: o valor de n é menor que 1. A viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Ex: soluções de açúcar e de amido.

Figura 20 – Fluido pseudoplástico x Fluido dilatante.



Fonte: Tonegutti, 2016.

E os fluidos que necessitam de uma tensão inicial ( $\tau_0$ ) para escoar:

 Plásticos de Bingham: é o mais simples desta categoria. Mostram relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação, após vencer a tensão de cisalhamento inicial (τ<sub>0</sub>).

$$\tau = \tau o + \mu p. \dot{Y}$$
 para  $\tau > \tau o$  (5)

Onde µp = viscosidade plástica (Pa.s)

 Fluidos Herschel-Bulkley: esses fluidos apresentam o comportamento do tipo lei da potência com tensão de cisalhamento inicial (*yield power law*) (Figura 21). Ex: cimento, lama de perfuração, lamas em geral, lodo, suspensões granulares, espumas aquosas, tintas, polpa de celulose e alimentos:

$$\tau = \tau \mathbf{0} + \mu p. \gamma^n \tag{6}$$

Figura 21 – Comportamento dos fluidos Herschel-Bulkley



Fonte: Tonegutti, 2016.

2.5.2 Líquidos não-newtonianos dependentes do tempo

Os líquidos não-newtonianos são classificados em tixotrópicos e reopécticos. Na figura 22, pode-se observar o comportamento destes fluidos.

 Fluidos tixotrópicos (afinantes): possuem uma estrutura que é quebrada em função do tempo e da taxa de deformação. Ex: *ketchup*, visplex (fluido de perfuração à base de água).

- Fluidos reopécticos (espessantes): inclui poucos materiais que são capazes de desenvolver ou rearranjar uma estrutura enquanto são submetidos a uma tensão de cisalhamento. Ex: gesso em pasta, tintas de impressoras (alguns tipos).

Estes fluidos possuem uma estrutura que muda em função do tempo. Este comportamento é descrito pelo modelo de Tiu-Borger:

$$\tau = \tau_0 - (\tau_0 - \tau_e) \exp(-kt)$$
(7)

Figura 22 – Comportamento dos fluidos tixotrópicos e reopécticos.



Fonte: Tonegutti, 2016.

### 2.5.3. Fluidos viscoelásticos

Muitos fluidos mostram comportamento de sólido (elasticidade) e de líquido (plasticidade). A determinação do comportamento viscoelástico exige o uso de equipamentos caros que são utilizados nos laboratórios de desenvolvimento de produtos.

#### 2.5.4 A reologia no concreto

Inicialmente a produção de concretos para fins estruturais atingia a resistência à compressão aos 28 dias entre 15 e 25 MPa, apropriado para ser usado na maioria das obras. A partir da década de 70 surgiram os Concretos de Alto Desempenho (CAD), que tem por característica um concreto com um baixo fator água/cimento (a/c) e uma resistência acima do usual (OLIVEIRA, 2012).

No Brasil o uso de concreto de alto desempenho iniciou a partir de 1984, com a introdução da sílica ativa no concreto. Sendo o concreto um material compósito, entendido como uma concentração de partículas sólidas em suspensão (agregados) em um líquido viscoso (pasta de cimento), em termos reológicos, a exigência por parâmetros que melhor definam suas características fez com que novos estudos fossem iniciados. Entretanto, a pasta de cimento não se configura como um líquido homogêneo, sendo composta por partículas (grãos de cimento) e um líquido (água). Mas mesmo assim, os conceitos da reologia são adequados para estudar o comportamento dos concretos no estado fresco (REIS, 2008).

Nos últimos anos a importância do estudo reológico do concreto fresco toma proporções cada vez maiores. Como o concreto é usado na forma fluída, sendo muitas vezes lançados em formas, as propriedades reológicas são fundamentais para indústria da construção. O comportamento do concreto no estado fresco é resumido em uma única palavra: trabalhabilidade, que não é exatamente uma propriedade intrínseca do material. A trabalhabilidade está relacionada ao tipo de construção e aos métodos de lançamento, adensamento e acabamento do material. A trabalhabilidade é uma propriedade composta de pelo menos dois componentes principais: fluidez, que descreve a facilidade de mobilidade do concreto fresco; e a coesão, que descreve a resistência à exsudação ou à segregação (REIS, 2008).

Os estudos de reologia do concreto são difíceis de se fazer devido a necessidade de uma grande quantidade de material e porque os equipamentos de ensaio são muitas vezes sofisticados e caros, como é o caso dos reômetros (REIS, 2008).

Assim sendo, pode-se verificar que não é muito comum o uso da reologia para se estudar trabalhabilidade do concreto. Geralmente a técnica utilizada para desenvolver este estudo é o abatimento, onde o único parâmetro medido está relacionado com a tensão de escoamento, não sendo avaliado o comportamento do concreto sob maiores taxas de cisalhamento. Além de que o ensaio de abatimento de tronco de cone é uma avaliação empírica. Em 1998, De Larrard buscando um equipamento que conseguisse fornecer os dois parâmetros reológicos, a tensão crítica e a viscosidade plástica do concreto, de maneira simples e sem grandes custos, propôs o ensaio de abatimento do tronco de cone modificado, o qual é utilizado até os dias de hoje (REIS, 2008).

A literatura define que o melhor modelo reológico que descreve o comportamento do concreto ao longo de sua fase no estado fresco é Bingham.

A Tabela 1 descreve as equações que relacionam a tensão e a taxa de cisalhamento, conforme os modelos reológicos.

| Nome do modelo                                                                                                                                       | Equação desenvolvida                                                                                                           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Newton                                                                                                                                               | $	au = \mu \dot{\gamma}$                                                                                                       |
| Bingham                                                                                                                                              | $\tau = \tau_o + \mu \dot{\gamma}$                                                                                             |
| Herschel-Bulkley                                                                                                                                     | $\tau = \tau_o + K \dot{\gamma}^n$                                                                                             |
| Lei das potências                                                                                                                                    | $\tau = A\dot{\gamma}^n$<br>n = 1, para fluido newtoniano<br>n > 1, para fluido dilatante<br>n < 1, para fluido pseudoplástico |
| Vom Berg,<br>Ostwald-de-Waele                                                                                                                        | $\tau = \tau_o + Bsen^{-1}(\dot{\gamma}/C)$                                                                                    |
| Robertson-Stiff                                                                                                                                      | $\tau = a(\dot{\gamma} + C)^b$                                                                                                 |
| Eyring                                                                                                                                               | $\tau = a\dot{\gamma} + Bsen^{-1}(\dot{\gamma}/C)$                                                                             |
| Atzeni et al.                                                                                                                                        | $\dot{\gamma} = \alpha \tau^2 + \beta \tau + \delta$                                                                           |
| Obs.: $\tau$ = tensão de cisalh<br>$\tau_o$ = tensão de escoa<br>$\mu$ = viscosidade;<br>$\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhar<br>A a B b C K $\alpha$ B | amento;<br>amento;<br>nento;<br>$\delta = constantes$                                                                          |

**Tabela 1 –** Equações que relacionam a tensão e a taxa de cisalhamento para descrever o comportamento do escoamento de concretos no estado fresco

Fonte: CASTRO, 2007.

A linha da reta da curva de escoamento de Bingham corta o eixo da tensão de escoamento, conforme a Figura 23, demonstrando que o concreto precisa de uma tensão inicial diferente de zero para que o material mude do comportamento de um sólido para o comportamento de um líquido, onde ocorre o início do escoamento.

Figura 23 - Curva de escoamento para um fluido Binghamiano.



Fonte: REIS, 2008

Segundo Tanner (2000), o fluido Binghamiano em repouso, contém uma estrutura tridimensional com rigidez que resiste qualquer tensão menor que à tensão de escoamento. Se a tensão de escoamento for excedida, a estrutura do fluido se desintegra e então o fluido passa a se comportar como um fluido Newtoniano sob uma determinada tensão de cisalhamento. Quando a tensão de cisalhamento que age sobre o fluido for diminuída e atingir valores menores à tensão de escoamento, a estrutura tridimensional é recuperada.

### 2.5.5 A reologia na pasta de cimento

As pastas de cimento são as responsáveis pela fluidez e a coesão do concreto, fazendo com que a trabalhabilidade e outras propriedades reológicas desse material se tornem dependentes de suas características (AGUILLÓ, 1999 *apud* REIS, 2008). A pasta de cimento tem por função envolver os agregados em um concreto, ao manter constante a dimensão máxima característica e a quantidade de agregados presentes na mistura. Com isso as propriedades do concreto passam a ser relacionadas as propriedades reológicas da pasta de cimento.

Há vários modelos empíricos e teóricos usados para descrever o comportamento de pastas de cimento no estado fresco. Os modelos mais utilizados são os modelos de Bingham e o de Herschel-Bulkley, que leva em consideração o comportamento pseudoplástico dessas suspensões concentradas. Apesar desses modelos fornecerem uma estimativa razoável da tensão de escoamento, as determinações são bastante dependentes de considerações do modelo, da precisão dos dados experimentais e das especificações do reômetro (REIS, 2008).

O ensaio de reologia auxilia nas análises quanto as relações entre as tensões, deformação, taxa de deformação e tempo, possibilitando verificar o comportamento das pastas cimentícias com NTCs em seu estado fresco.

Reômetros são equipamentos que avaliam as propriedades reológicas de fluidos e suspensões. Eles permitem analisar o comportamento da tensão de escoamento e da viscosidade plástica em função de outras variáveis, como tempo e temperatura (CASTRO, 2007).

O reômetro mede a velocidade da deformação do material em função do torque aplicado (SENFF, 2009).

## 2.6 CONDUTIVIDADE TÉRMICA E ELÉTRICA

Desde sua descoberta, os NTCs têm sido objeto de investigação. Estudiosos de diversas instituições relatam as notáveis propriedades físicas e mecânicas dessa nova forma de carbono, além de exclusivas propriedades eletrônicas e também sua alta condutividade térmica (AZEVEDO, 2015).

Desde 2011, universidades em parceria com a indústria cimenteira estão pesquisando a incorporação de NTCs diretamente na fabricação do cimento, gerando assim o que chamam de cimento-NTC. A Universidade de Alicante (UA) na Espanha, tornou público estudo sobre a incorporação de nanofibras de carbono na composição do cimento Portland. A tecnologia permite que paredes dos edifícios gerem calor, melhorando a qualidade térmica durante períodos de frio, ou que obras de infraestrutura, como rodovias e pistas de pouso de aeroportos, possam manter-se aquecidas, evitando a formação de gelo e o acúmulo de neve (CIMENTO ITAMBÉ, 2014, web)

O Instituto Tecnológico de Tóquio, em parceria com os Estados Unidos, Finlândia e Alemanha estão desenvolvendo pesquisas que envolvem a condutividade de eletricidade através do cimento procurando dar a elementos cimentícios características semelhantes às dos metais. A intenção do processo conhecido como captura de elétrons, é transformar materiais sólidos isolantes, como é o caso do concreto, em semicondutores (CIMENTO ITAMBÉ, 2014)

Dentro deste conceito de condutividade, surgiu a potencialidade de utilização em painéis, paredes e pisos para aquecimento de instalações de edifícios e residências. Com capacidade de conduzir eletricidade, dá muito mais versatilidade ao produto. A adição dos nanotubos transforma o concreto como material de baixa condutibilidade elétrica para excelente condutor e ao aplicar uma corrente contínua o concreto se aquece e retém calor, aquecendo as paredes e pisos, trazendo conforto aos usuários desses ambientes.

Outros estudos em andamento utilizam a fibra de carbono no desenvolvimento de concreto de alto desempenho. A Universidade Técnica de Dresden, na Alemanha, já conta com 130 parceiros em todo o mundo. O consórcio é conhecido como C3 – Carbonbeton. Há várias frentes atuando dentro do projeto. Uma delas testa a condutividade térmica e elétrica das malhas de carbono.

O objetivo é criar paredes que possam conduzir energia elétrica até os terminais, sem a necessidade de que fios e conduítes tenham que percorrer suas estruturas. Essa tecnologia, desde que se torne viável, mudaria também o cenário das cidades. Os pesquisadores anteveem postes inteligentes, capazes de iluminar e transmitir dados sem a necessidade de fios elétricos (CIMENTO ITAMBÉ, 2016).

Da mesma forma, pontos de ônibus interligados a placas de captação de energia solar funcionariam como minicentrais de dados. "O concreto de carbono permitirá criar um mobiliário urbano inteligente. Estamos a caminho de novas possibilidades", diz a professora-doutora Sandra Gelbrich, da Universidade Técnica de Chemnitz – também na Alemanha -, e que cuida deste segmento da pesquisa que abrange o concreto de carbono (CIMENTO ITAMBÉ, 2016).

Li *et al.* (2013), propôs em um artigo, um novo sistema de estrada com auto-degelo utilizando energia solar. O sistema é composto de um polímero e nano-fibra de carbono (CNFP) como fonte térmica, uma camada de encapsulamento isolado de cerâmica, o compósito de MWCNT a base de cimento e um substrato termicamente isolado, conforme detalhado na Figura 24. Os testes realizados apresentaram alta eficiência e excelentes resultados.

Figura 24 - Configuração do sistema viário baseado em CNFP auto-degelo (camada gelo, camada condutiva, camada de isolamento elétrico, fonte térmica e substrato de isolamento térmico).



Fonte: Cimento Itambé, 2016.

## 2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A adição de nanotubos ao cimento Portland é como se microscópicos cabos de aço fossem acrescentados ao material, gerando uma protensão no concreto que pode chegar a 200 MPa. O produto final, que no Brasil ainda se limita aos laboratórios, já é apontado como o ideal para obras de infraestrutura e construções submarinas, devido à baixa porosidade.

Na Alemanha, as pesquisas com o concreto que utiliza malhas de carbono em vez de vigas de ferro em sua estrutura não cessam. Os novos resultados apontam que o material, além de já ser usado em artefatos não-estruturais, atingiu um nível de segurança que permite utilizá-lo em projetos estruturais, como pontes para veículos leves, passarelas e na recuperação de grandes estruturas (CIMENTO ITAMBÉ, 2016).

Além disso, ele começa a ser testado em edificações, com a aplicação em fachadas, substituindo elementos de aço e alumínio. Para os pesquisadores de

Dresden, o concreto com malha de carbono será dominante no prazo máximo de 50 anos em praticamente todas as construções que se possa empreender.

Manfred Curbach, pesquisador da Universidade Técnica de Dresden, que está à frente dos estudos com concreto de carbono, assegura que, comprovada a resistência do material, já é possível afirmar que ele irá revolucionar a construção civil neste século. Segundo o autor, será um material que poderá durar 200 anos ou mais, em conformidade com os princípios mais rigorosos de sustentabilidade, e que vai permitir projetos arquitetônicos até então inimagináveis, como prédios com estruturas curvas e esbeltas.

Mas esse novo material, concreto de carbono, não priorizará a construção de edifícios e sim as pontes e viadutos. O concreto de carbono vai transferir integralmente os projetos de pontes e viadutos para indústrias de pré-fabricados. A ideia é que as peças sairão prontas das fábricas e serão montadas no local. Como serão peças leves, dispensarão o uso de super guindastes. Além disso, permitirão pontes e viadutos com vãos maiores, sem risco de colapso (CIMENTO ITAMBÉ, 2016).

Muitos estudos estão sendo realizados para avaliar as melhorias das propriedades mecânicas, como resistência à flexão e compressão, que as matrizes cimentícias ganham ao ser incorporados baixos teores de NTC.

Conforme mencionado anteriormente, no Quadro 2, Cwirzen *et al.* (2008) utilizando o teor de até 0,5 % de NTC em pastas de cimento obteve um ganho de cerca de 50 % de resistência à compressão. E para o ganho na resistência à flexão, a literatura aponta Konsta-gdoutos *et al.* (2010), que obtiveram um aumento de 25 % dessa propriedade para um teor de NTC de até 0,08 % (AZEVEDO, 2015).

## 3. METODOLOGIA

## **3.1 MATERIAIS**

3.1.1 Nanotubos de carbono (NTCs)

Os NTCs utilizados nessa pesquisa (empresa Nanocyl SA, Bélgica), foram usados em forma de pó (NC7000®) e Aquacyl® 0302®. De acordo com Reales *et al.* (2015) os NTCs da Aquacyl® estão dispersos em solução aquosa, contendo 5 % de tensoativoaniônico usado como agente dispersante dos nanotubos.

Tratam-se de NTCs de paredes múltiplas sintetizados através do carbono catalítico, pelo método de deposição química a vapor ou também chamado CVD - Chemical Vapor Deposition.

A Figura 25 mostra uma imagem do material com o emprego da microscopia eletrônica de varredura (MEV).



Figura 25 - Imagem produzida a partir de MEV pela Nanocyl SA.

Fonte: NANOCYL SA, 2016.

As características e a composição do NC7000® são apresentadas nas Tabelas 2 e 3:

Tabela 2: Caracterização dos NTCs, fornecida pelo fabricante.

| PROPRIEDADES                     | VALOR   |
|----------------------------------|---------|
| Diâmetro médio (nm)              | 9,5     |
| Comprimento médio (µm)           | 1,5     |
| Pureza do carbono (%)            | 90      |
| Óxido metálico (%)               | < 1     |
| Área superficial (m²/g)          | 250-300 |
| Resistividade volumétrica (Ω.cm) | 10-4    |

Fonte: NANOCYL SA, 2016.

**Tabela 3:** Composição do produto, fornecida pelo fabricante.

| COMPONENTES         | % MASSA |
|---------------------|---------|
| Grafite sintetizada | 90      |
| Óxido de cobalto    | < 1     |
| Outros              | 9       |

Fonte: NANOCYL SA, 2016.

O Aquacyl® 0302® é uma dispersão em água de 3 % em massa de NC7000®, contendo os NTCs com as características já citadas, porém dispersos em um tensoativo iônico que confere a dispersão e estabilidade em meio aquoso. O produto exato e a técnica empregados para a dispersão do Aquacyl® 0302® não é informada pelo fabricante por ser considerado um segredo industrial da Nanocyl SA.

## 3.1.2 Cimento

O cimento empregado na pesquisa foi um CP V ARI 32-RS com especificações da norma brasileira NBR 5737, da marca Votorantim. Foi escolhido este cimento devido suas características de alta resistência inicial, alta

reatividade em baixas idades e por ser mais resistente a sulfatos. Suas características físico-químicas são apresentadas nas Tabelas 4 e 5.

| ITEM DE CONTROLE               | MÉDIA |  |  |
|--------------------------------|-------|--|--|
| Material retido na peneira (%) | 0,9   |  |  |
| Blaine (cm²/g)                 | 4982  |  |  |
| Massa especifica (g/cm3)       | 2,99  |  |  |
| Inicio de pega (h)             | 3,25  |  |  |
| Fim de pega (h)                | 4,31  |  |  |
| Resistência à compressão       |       |  |  |
| Resistência R1 (MPa)           | 23,89 |  |  |
| Resistência R3 (MPa)           | 33,08 |  |  |
| Resistência R7 (MPa)           | 37,85 |  |  |
| Resistência (MPa)              | 46,99 |  |  |

**Tabela 4:** Características físicas do cimento, fornecidas pelo fabricante.

Fonte: VOTORANTIM, 2016.

Tabela 5: Ensaios químicos do cimento, fornecidas pelo fabricante.

| ELEMENTOS                      | COMPOSIÇÃO EM % DE MASSA |
|--------------------------------|--------------------------|
| Perda ao Fogo                  | 3,44                     |
| SiO <sub>2</sub>               | 22,99                    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6,79                     |
| Fe2O <sub>3</sub>              | 3,18                     |
| CaO                            | 52,93                    |
| MgO                            | 5,76                     |
| K <sub>2</sub> O               | 1,07                     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0,07                     |
| SO <sub>3</sub>                | 3,57                     |
| Resíduo Insolúvel              | 11,12                    |
| CO <sub>2</sub>                | 2,34                     |

Fonte: VOTORANTIM, 2016.

### 3.2 ENSAIOS

### 3.2.1 Fluxograma dos Ensaios



#### 3.2.2 Ensaio de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os ensaios de FTIR para amostra de NTCs NC7000® e Aquacyl®, foram realizados num equipamento Perkin Elmer Spectrum. O ensaio foi realizado por KBr, definindo resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, número de ondas de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e número de varreduras 32. As amostras foram secas em estufa e em seguida feita a pastilha de KBr, na proporção de 1 mg de NTCs para 300 mg de KBr, compactado com 10 t para gerar a pastilha.

### 3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O equipamento utilizado para a análise foi o TGA-Q50, da TA Instruments, sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Os ensaios foram realizados na Univille e as amostras foram inseridas no porta-amostras e aquecidas de 25-1000 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Os parâmetros experimentais foram ajustados no software TA Universal Analysis e representados graficamente para interpretação.

3.2.4 Preparação dos NTCs para adição nas pastas de cimento

A adição de nanotubos em cimento é um procedimento inicial para o estudo do comportamento dos NTC. Por ser um material de custo elevado, o presente estudo limitou-se a porcentagens pequenas do material, seguindo a faixa de valores já testada, que servirá também como parâmetro para a comparação de resultados.

A escolha da relação água cimento adotada para os ensaios, também foi devido aos melhores resultados apresentados na literatura utilizarem a relação de 0,45.

Os traços para todos os ensaios foram realizados utilizando o cimento e uma porcentagem em massa dos NTCs em pó (NC7000®) e de NTCs dispersos em água (Aquacyl®). Para a utilização do Aquacyl®, foi considerado que a solução apresenta 3% de NTCs e então feito o ajuste para que os traços com Aquacyl® apresentassem a mesma quantidade de NTCs que os traços com material em pó. Para o uso do NC7000® foi realizado um procedimento prévio, afim de melhorar a dispersão dos NTCs na mistura. O percentual de massa do NC7000® de cada traço foi adicionado em um Becker com a parte da água necessária para a mistura do traço e deixado por 60 minutos no ultrassom da marca Thornton modelo C/T com 60 Hz. A Figura 26 demonstra a dispersão.

Figura 26 – a) NTC pó na água, b) NTC pó disperso em água após ultrassom.

(a)





Fonte: Própria autora, 2016

Para o ensaio reológico foi utilizado o reômetro Thermo Haake, do laboratório CERMAT da UFSC em Florianópolis. O equipamento foi programado para realizar o ensaio com taxa de cisalhamento de 0 a 200 s<sup>-1</sup>, curva de subida e descida de 1 min a 25 °C.

Os ensaios de reologia foram realizados para os traços ajustados na Tabela 6, sendo que a mistura foi realizada com auxílio de um agitador, regulado com rotação de 300 rpm por 5 min.

A relação água cimento adotada de 0,45 foi alterada para 0,48 no traço com 0,60% de NTCs em pó, para que pudesse aumentar a quantidade de água no traço com maior quantidade de NTCs em pó. Entretanto, para o traço com 0,30% de Aquacyl®, a relação água cimento foi diminuída para 0,30 no intuito de compensar a quantidade de água adicionada ao traço, já que no Aquacyl® os NTCs estão em meio aquoso. Estas alterações foram feitas afim de analisar o comportamento reológico da pasta de cimento.

| TRAÇO | CIMENTO (g) | RELAÇÃO<br>ÁGUA/CIMENTO | NTCs<br>NC7000®<br>(%) | NTCs<br>Aquacyl®<br>(%) |
|-------|-------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|
| 1     | 100         | 0,45                    | -                      | -                       |
| 2     | 100         | 0,45                    | 0,15                   | -                       |
| 3     | 100         | 0,45                    | 0,30                   | -                       |
| 4     | 100         | 0,45                    | 0,45                   | -                       |
| 5     | 100         | 0,45                    | 0,60                   | -                       |
| 6     | 100         | 0,48                    | 0,60                   | -                       |
| 7     | 100         | 0,45                    | -                      | 0,15                    |
| 8     | 100         | 0,45                    | -                      | 0,30                    |
| 9     | 100         | 0,45                    | -                      | 0,45                    |
| 10    | 100         | 0,45                    | -                      | 0,60                    |
| 11    | 100         | 0,30                    | -                      | 0,30                    |

Tabela 6 – Traços das pastas de cimento utilizados nos ensaios.

O ensaio de calor de hidratação foi realizado utilizando o equipamento Agilent 34972A e termopares tipo K, no laboratório da UFSC em Joinville, afim de fazer a medição da temperatura no decorrer da reação exotérmica resultante do calor de hidratação da pasta de cimento.

O equipamento foi programado para fazer a medição da temperatura no período de 24h, com leitura a cada minuto. Além da medição da temperatura dos traços da pasta de cimento com NTC's, foi medida a temperatura ambiente e a temperatura dentro da caixa de isopor onde os corpos de prova foram colocados.

Os traços utilizados foram os mesmo dos ensaios de reologia, conforme Tabela 6, apresentada anteriormente.

As pastas de cimento foram colocadas em formas de tubo de policloreto de vinila (PVC) soldável de 32 mm com 5 cm de altura e o termopar foi inserido no centro da forma.

Para realizar o ensaio, as formas com as pastas de cimento foram colocadas em tubos de 100 mm com lã de vidro e dentro de uma caixa de isopor, para melhorar o isolamento térmico, conforme Figura 27.

**Figura 27** – a) corpos de prova com as pastas de cimento e termopares, protegidas com lã de vidro, b) caixa de isopor com os corpos de prova conectados aos termopares.





(a) Fonte: Própria autora, 2016

(b)

### 3.2.7 Propriedades Mecânicas – Ensaio de Resistência à Compressão

Para os ensaios de resistência à compressão em pastas de cimento com adição de NTCs, foram realizados em corpos de prova de diâmetro 2,5 cm e altura 5 cm, com 28 dias de cura. Os corpos de prova foram obtidos usando tubos de policloreto de vinila (PVC) soldável como forma. Foram produzidos 5 corpos de prova de cada traço, sendo utilizado os mesmos traços já definidos no estudo reológico. Após 28 dias, os corpos de prova foram retirados da estufa, desmoldados e pesados. Na Figura 28 observa-se os corpos de prova nos moldes e prontos para serem pesados.

O ensaio foi realizado na Univille, em uma máquina de ensaio universal (prensa EMIC), aplicando a 5 mm/min e carga de 20 KN. Os resultados foram anotados e os pedaços dos corpos de prova resultantes foram encaminhados para o Ensaio de Arquimedes.

Figura 28 – a) Moldagem de corpos de prova; b) corpos de prova desmoldados.



Fonte: Própria autora, 2016



3.2.8 Ensaio de Porosidade aberta, Densidade aparente e Absorção de água

Este ensaio, também chamado de Ensaio de Arquimedes, foi realizado na UFSC Joinville e é indicado para determinar a porosidade, densidade e absorção dos materiais por meio da medição de massa seca, massa de superfície saturada e massa imersa. As equações necessárias para desenvolver os cálculos para determinar estas propriedades estão descritas no quadro 3.

| Propriedades<br>avaliadas | Equações                                 | Unidades | Nomenclatura                                 |
|---------------------------|------------------------------------------|----------|----------------------------------------------|
| Absorção                  | $\frac{Msss - Ms}{Ms} \times 100$        | (%)      | Ms = massa<br>seca em estufa                 |
| Densidade aparente        | Ms<br>Msss – Mi                          | g/cm³    | Mi = massa<br>imersa em água                 |
| Porosidade aparente       | $\frac{Msss - Ms}{Msss - Mi} \times 100$ | (%)      | Msss = massa<br>saturada com<br>superf. seca |

**Quadro 3 -** Equações para cálculo de absorção, densidade e porosidade.

Os pedaços de corpos de prova resultantes do ensaio de resistência à compressão foram identificados novamente e secos em estufa com circulação de ar a 100 °C por 24 h (Figura 29).

**Figura 29 –** Pedaços dos corpos de prova resultantes do ensaio de resistência à compressão, identificados e prontos para secagem na estufa.



Fonte: Própria autora, 2016.

Essa nova identificação, gerou 83 corpos de prova a serem ensaiados. Após o período, foi medido a massa de cada corpo de prova seco em estufa.

Em seguida, os corpos de prova foram imersos em água por 72 h e após o prazo, foram retirados da água e medida a massa imersa em água (Figura 30).

Figura 30 – Medição da massa dos corpos de prova imersos em água.



Fonte: Própria autora, 2016.

Para medir a massa saturada com superfície seca, cada corpo de prova foi seco com um papel toalha e pesado novamente (Figura 31).

Figura 31 – Medição da massa saturada com superfície seca.



Fonte: Própria autora, 2016.

Os corpos de prova resultantes do Ensaio de Arquimedes foram reservados para serem novamente tratados e utilizados no Ensaio de Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV).

3.2.9 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV)

O MEV é utilizado para o conhecimento da microestrutura de um material, pois permite a análise de superfícies irregulares devido a sua ótima profundidade de foco. O ensaio foi realizado na UDESC Joinville, em um equipamento da marca JEOL, modelo JSM- 6701F operando em uma faixa de tensão de 15 KV.

As amostras (Figura 32) foram cortadas para ficar com dimensões próximas de 0,8 cm de largura e 0,5 cm de espessura e as faces foram recobertas com uma fina camada de carbono.

Figura 32 – (a) Corpos de prova, (b) corpos de prova tratados com carbono.





(b)

Fonte: Própria autora, 2016.

3.2.10 Ensaio de condutividade elétrica

As propriedades elétricas foram investigadas com aplicação de uma tensão elétrica entre os terminais das amostras, de 0 a 20 V, com passo de 0,1 V, e na medição de corrente que circula para medir o valor de resistência elétrica através da curva de corrente x tensão.

Os ensaios foram realizados em corpos de prova com dimensões de 5 cm de diâmetro por 1 cm de altura, sendo que os traços moldados e as técnicas de mistura foram os mesmos definidos nos ensaios reológicos.

Para fazer a moldagem dos corpos de prova, foi passado desmoldante na forma para facilitar a retirada dos corpos de prova após os 28 dias. Após a moldagem dos corpos de prova, Figura 33, foram inseridos cabos de cobre para viabilizar a medição de corrente e tensão.

**Figura 33 –** a) formas prontas para moldar os corpos de prova; b) corpos de prova moldados com o cobre colocado.



Fonte: Própria autora, 2016.

O equipamento utilizado para realização do ensaio foi o analisador de parâmetros 4156C da marca HP Agilent, do laboratório LEME da UFGRS em Porto Alegre.

As amostras foram curadas em um tanque com água e depois de 28 dias, foram desmoldadas e secas para realizar o ensaio.

Figura 34 – Corpos de prova prontos para fazer o ensaio de condutividade elétrica.



Fonte: Própria autora, 2016.

Foram realizadas 3 medições em cada amostra, gerando uma planilha com os valores da tensão ou diferença de potencial (V) e a corrente (i).

Com os valores fornecidos pelo ensaio e utilizando a lei de Ohm, que estabelece que a tensão (V) sobre um resistor é proporcional a corrente (i) que o atravessa, conforme a equação, obteve-se o valor da resistência do material:

$$V = R.i \tag{8}$$

A resistividade foi calculada através da seguinte equação:

$$R = \rho. \ l/A \tag{9}$$

onde: R = Resistência elétrica do material ( $\Omega$ );

 $\rho$  = Resistividade elétrica do material ( $\Omega$ .m);

I = Comprimento do material (m);

A= Área da seção transversal do material (m<sup>2</sup>).

Sabendo-se que a resistividade elétrica ( $\rho$ ) é uma característica geral dos materiais e é o inverso da condutividade elétrica ( $\sigma$ ), calculou-se a condutividade elétrica:

$$\sigma = 1/\rho \tag{10}$$

Com esses valores, foi possível gerar os gráficos para análise da condutividade elétrica devido a adição de NTCs em pasta de cimento.
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de FTIR foi empregada para caracterizar os grupamentos funcionais dos materiais de partida. A Figura 35 ilustra os espectros de FTIR do NC7000® em pó e dispersos em solução aquosa Aquacyl®, com objetivo de comparar as duas amostras, enquanto o quadro 4 detalha a atribuição das bandas de absorção dos espectros.



Figura 35 – Espectros de FTIR das amostras de NTCs.

Observa-se que ambas as amostras apresentaram um perfil similar, com a presença das mesmas bandas, características de um NTC, que são:

 uma banda larga na região de 3440 cm<sup>-1</sup>, atribuída a vibrações de grupos OH isolados e/ou contidos em grupos carboxílicos, ou até mesmo a presença de água nas amostras (MAI, 2011);

- uma banda em 1740 e outra em 1630 cm<sup>-1</sup>, associadas a estiramentos carbono-oxigênio (vC=O), típicos de grupos funcionais carboxila (-COOH) e cetona/quinona, que geralmente aparecem devido à funcionalização (MAI, 2011);
- uma banda em 1369 cm<sup>-1</sup>, sugerindo a presença do grupo hidroxila (C -H) do ácido carboxílico, típica de NTCs tratados (BATISTON, 2007).;
- uma banda em 1210 cm<sup>-1</sup>, referenciada como deformação =C-H (MAI, 2011).

|                 | NÚMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> ) |          |                                           |  |  |  |  |  |  |
|-----------------|------------------------------------|----------|-------------------------------------------|--|--|--|--|--|--|
| LIGAÇÃO         | NC7000®                            | AQUACYL® | AQUACYL®<br>(REALES <i>et al.</i> , 2015) |  |  |  |  |  |  |
| O-H             | 3440                               | 3448     | 3400                                      |  |  |  |  |  |  |
| CH <sub>2</sub> |                                    | 2948     | 2912                                      |  |  |  |  |  |  |
| CH₃             |                                    | 2862     | 2845                                      |  |  |  |  |  |  |
| ν(C=O)          | 1740                               | 1740     |                                           |  |  |  |  |  |  |
| v(C=O)          | 1630                               | 1630     |                                           |  |  |  |  |  |  |
| C - H           | 1369                               | 1369     | 1375                                      |  |  |  |  |  |  |
| =C-H            | 1210                               | 1211     |                                           |  |  |  |  |  |  |

Quadro 4: Atribuição das bandas de absorção dos espectros FTIR de NTCs.

# 4.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A Figura 36 mostra as curvas termogravimétricas (curvas TG) e a primeira derivada da massa pela temperatura (curvas DTG) das amostras de NC7000® e Aquacyl® e a Tabela 7 relaciona os dados de temperatura de início de degradação extrapolada (T<sub>onset</sub>), temperatura máxima de degradação (T<sub>máx</sub>), percentual de perda de massa e percentual de resíduo determinados a partir destas curvas.



Figura 36 - Curvas obtidas por TGA para as amostras de NTCs: a) Curvas TG; b) Curvas DTG.





b)

O perfil de degradação do NC7000® é bem distinto do Aquacyl®.

O NC7000® apresenta a ocorrência de 2 estágios de perda de massa, enquanto o Aquacyl® sofre 3 estágios. O primeiro estágio de decomposição é atribuído à perda de água, sendo que o NC7000® possui 0,52 % de perda de massa, enquanto o Aquacyl® tem 7,44 %. Embora ambas as amostras tenham sido secas em estufas previamente ao ensaio, o percentual de umidade adsorvido do Aquacyl® é bem superior. Vale ressaltar que o Aquacyl® é constituído por NTCs dispersos em meio aquoso.

O NC7000® apresenta um segundo estágio de decomposição com T<sub>onset</sub> em 544 °C e T<sub>máx</sub> igual a 618 °C com 23,53 % de perda de massa, sobrando no final da análise com 73,14 % de resíduo. A T<sub>máx</sub> observada para o NC7000® foi inferior ao NTC sem funcionalização obtido por Mai (2011) (630 °C). De acordo com Sheibe *et al.* (2010), essa menor estabilidade térmica pode ser justificada pelo tratamento realizado, que cria grupamentos superficiais oxigenados (carboxila, anidrido, quinona, lactona) nas paredes dos nanotubos, como detectado nos espectros de FTIR já discutidos anteriormente.

Embora a estabilidade térmica deste nanotubo seja alta, este material apresentou um elevado percentual de resíduo, mostrando que há um alto nível de impureza. Mai (2011) ao analisar diversas amostras de NTCs tratados ou não, obteve 100 % de perda de massa até uma temperatura de 900 °C.

O Aquacyl®, por outro lado, possui um segundo estágio de perda de massa com T<sub>onset</sub> em 292 °C com 17,86 % de perda de massa, que de acordo com Shanov *et al.* (2006), pode estar relacionado à presença de carbono amorfo, por ocorrer em temperaturas inferiores a 400 °C. O terceiro estágio de decomposição ocorreu em T<sub>onset</sub> igual a 691 °C e T<sub>máx</sub> igual a 811 °C com 28,85 % de perda de massa, sobrando no final da análise com 45,90 % de resíduo. Esta T<sub>máx</sub> é 193 °C superior que a do NC7000®, evidenciando a elevada resistência térmica desse NTC. Além disso, o Aquacyl® demonstrou um nível de pureza 27 % maior do que o NC7000® no final da análise.

| Amostras | Perda<br>massa<br>1 (%) | T <sub>onset2</sub><br>(°C) | Perda<br>massa<br>2 (%) | T <sub>max2</sub><br>(°C) | T <sub>onset3</sub><br>(°C) | Perda<br>massa<br>3 (%) | T <sub>max3</sub><br>(°C) | T <sub>onset4</sub><br>(°C) | Perda<br>massa<br>4 (%) | T <sub>max4</sub><br>(°C) | Resíduo<br>(%) |
|----------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------------|----------------|
| NC7000®  | 0,52                    |                             |                         |                           | 544                         | 23,53                   | 618                       |                             |                         |                           | 73,14          |
| Aquacil® | 7,44                    | 292                         | 17,86                   | 423                       |                             |                         |                           | 691                         | 28,85                   | 811                       | 45,90          |

 Tabela 7 - Dados obtidos por TGA para as amostras de NTCs.

#### 4.3 REOLOGIA

Neste ensaio, para a identificação do comportamento reológico dos traços foram feitos ajustes na parte descendente da curva de cisalhamento utilizando modelo de Bingham.

Através dos resultados obtidos, verificou-se que a parte descendente da curva de cisalhamento se mostrou mais adequada para realização das análises. A análise da curva descendente é de grande importância, pois é neste período que a tensão de escoamento é excedida.

Segundo Alencar *et al.* (2008), valores de tensões de escoamento menores aumentam a fluidez, caracterizando um fluido newtoniano.

O Aquacyl® possui na sua formulação um agente dispersante que altera o comportamento reológico, já o NC7000® (NTC em pó) apresenta uma dificuldade para desaglomerar e obter uma dispersão homogênea na mistura.

A Figura 37 apresenta o comparativo dos resultados das tensões de escoamento (TE) para as amostras com NTC em pó (NC7000®) e Aquacyl®.

**Figura 37 -** Comparativo dos resultados dos ensaios de reologia realizados com adição de NTCs: a) Gráfico Tensão de escoamento NC7000® (NTC pó); b) Gráfico Tensão de escoamento Aquacyl®;



No início do ensaio, onde t = 0, o traço sem adição de NTCs (REF) apresentou uma tensão de escoamento de 41,10 Pa e todas as amostras ensaiadas, tanto com NTCs em pó como em meio aquoso, apresentaram TE menores do que a amostra de referência.

No t = 30 minutos, o traço REF resultou em uma TE de 22,55 Pa, e neste momento do ensaio os traços com 0,30 % e 0,45 % de NC7000® obtiveram TE respectivamente de 22,60 Pa e 22,83 Pa, e o traço com 0,45 % de Aquacyl indicou um TE de 22,83 Pa, podendo se dizer que o comportamento reológico para estes traços no meio do ensaio, foram os mesmo do que o traço REF. Enquanto o traço com 0,60 % de NC7000® com relação a/c 0,48, sofreu uma queda brusca, apresentando uma TE de 2,68 Pa, sendo de aproximadamente 88 % menor que a TE de referência.

No último estágio do ensaio, para t= 60 minutos, a tensão de escoamento de referência foi de 16,68 Pa. O traço com 0,45 % de Aquacyl® e relação a/c 0,45, que até então vinha com uma TE muito próxima do traço de referência, neste momento passou a apresentar resultado 64% superior ao da referência. Os demais traços com Aquacyl® mantiveram TE superior ao traço de Referência.

No final do ensaio, o traço com 0,30 % de NC7000® resultou TE de 16,10 Pa, continuando a apresentar um comportamento reológico idêntico ao do traço REF. O traço de 0,60 % de NC 7000® e com relação a/c 0,48 que havia resultado uma queda no valor da TE para o t=30, apresentou para o t=60 minutos uma TE 20 % maior do que a TE de referência, com TE igual ao traço 0,45% de NC 7000®.

O traço com 0,30 % de Aquacyl® e relação a/c reduzida de 0,45 para 0,30, apresentou um desvio significativo tanto para o ensaio de VP como para a TE. Para o t=0, o ensaio resultou valores próximos aos demais traços, porém para t=30 e t=60, os resultados apresentaram-se distorcidos, muito provavelmente devido a diminuição da água e a presença do agente dispersor, contido na formulação do produto.

A Figura 38 refere-se ao comparativo dos resultados das viscosidades plásticas (VP) para as amostras com NTC em pó (NC7000®) e Aquacyl®.



(b)



A viscosidade plástica (VP) e a tensão de escoamento (TE) variaram ao longo do tempo, dependendo do tipo e dosagem de nanotubos adicionados.

As formulações com Aquacyl® afetaram mais significativamente a VP e a TE quando comparado ao NC7000®. A perda da fluidez é observada de maneira mais significativa para a TE.

Quando a viscosidade plástica (VP) atinge valores muito pequenos ou próximos de zero faz com que as matrizes cimentícias apresentem elevada fluidez. Porém, viscosidades muito baixas podem propiciar instabilidade na mistura e ocasionar a segregação, ao mesmo tempo em que valores elevados de viscosidade podem prejudicar a capacidade de preenchimento. A tensão de escoamento (TE) está relacionada com o abatimento (espalhamento), de modo que quanto maior a tensão de escoamento, menor a fluidez e vice-versa (SANTOS e SILVA, 2009). Assim sendo, dependendo do emprego que se dará a matriz cimentícia, deve-se procurar dosar os traços que resultem fluidez maiores, desde que não apresente segregação.

Vale ressaltar que, a fluidez é uma propriedade diretamente relacionada à trabalhabilidade das matrizes cimentícias. A trabalhabilidade determina o tipo de construção, os métodos de lançamento, adensamento e acabamento do material. Na construção civil, a qualidade do material à base de cimento é determinada por sua homogeneidade e pela facilidade com a qual esse material pode ser misturado, transportado, adensado e acabado (REIS, 2008). Muitas vezes, a dificuldade em trabalhar com adição de NTC nas pastas de cimento é o comprometimento da trabalhabilidade da matriz cimentícia, no caso de argamassas e concretos.

Porém, em outras atividades, como no caso de industrialização, onde se necessita utilizar formas e a produtividade está relacionada ao tempo de desforma, é importante que a matriz cimentícia apresente uma tensão de escoamento maior, resultando em menor fluidez e viabilizando a rápida desforma.

Com isso, pode-se concluir que, os traços com comportamento reológico mais parecido com a amostra de referência, foram as amostras com 0,30 % de NC7000® e 0,30 % de Aquacyl® em pasta de cimento, ambas com relação água/cimento 0,45.

#### 4.4 CALOR DE HIDRATAÇÃO

O processo do calor de hidratação é mais químico e associado a cinética de hidratação e neste ensaio o material fica em posição estática.

Muitas vezes a dificuldade em comparar os resultados do calor de hidratação e a reologia, é que além do aspecto da hidratação do cimento, que acaba alterando os parâmetros reológicos, tem o efeito dos NTCs, que por apresentarem diferença no comprimento e espessura, causam entrelaçamento e aglomeração devido a rotação do ensaio reológico.

No ensaio de calor de hidratação em argamassa com NTCs, realizado por Medeiros *et al.* (2015), verificou que a temperatura do ambiente de laboratório ficou relativamente constante. Porém, a adição de NTC causou uma elevação do calor de hidratação, com cerca de 5°C e 6°C de gradiente de elevação de temperatura no caso da adição de 0,4% e 0,5% de NTC, respectivamente. Segundo os autores, esta elevação de temperatura provavelmente está relacionada à capacidade dos NTCs de nuclear a reação de hidratação dos aglomerantes. E como relatado por Wang *et al.* (2013), que pode haver a formação de uma rede condutora de energia, que ocorre quando os NTCs se conectam.

Na Figura 39, pode-se observar a curva resultante do ensaio de calor de hidratação da pasta de cimento utilizada como referência.

A temperatura máxima atingida foi de 36,1°C após 15:30 horas de ensaio.





As Tabelas 08 e 09 apresentam os resultados das temperaturas máximas, a variação da temperatura e em que momento ocorreu a temperatura máxima no ensaio de calor de hidratação (CH) para as pastas de cimento com adição de NTCs. A temperatura inicial do ensaio foi de aproximadamente 29°C, e a variação da temperatura máxima do calor de hidratação para o traço de referência foi de 6,44°C. O tempo em que a pasta atingiu a temperatura máxima foi 15:30h, do início do ensaio. Ao adicionar NTCs em pó na pasta de cimento, o traço com 0,60 % de NTC com relação a/c 0,45, além de resultar em um acréscimo de 4,86° C em relação ao traço de referência, ainda acelerou o tempo de pega, acontecendo a temperatura máxima 2h antes. Ao adicionar mais água no traço, passando de 0,45 para 0,48 a relação a/c, o calor de hidratação diminuiu 27% e o tempo de pega aumentou em 1h.

|                           | REF   | NTC<br>0,15 | NTC<br>0,30 | NTC<br>0,45 | NTC<br>0,60 | NTC 0,60 /<br>0,48 |
|---------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|
| T <sub>máx.</sub> (°C)    | 36,18 | 39,70       | 38,95       | 33,36       | 40,59       | 37,62              |
| T <sub>inicial</sub> (°C) | 29,74 | 29,12       | 29,27       | 29,71       | 29,29       | 29,44              |
| ∆T (°C)                   | 6,44  | 10,57       | 9,67        | 3,65        | 11,30       | 8,18               |
| Tempo (h)                 | 15:30 | 13:05       | 12:35       | 18:35       | 13:25       | 14:30              |

Tabela 08: Resultados calor de hidratação pasta de cimento com adição de NC7000®.

| Tabela 09: Resultados calor | de hidratação | pasta de cimento com | adição de Aquacyl®. |
|-----------------------------|---------------|----------------------|---------------------|
|-----------------------------|---------------|----------------------|---------------------|

|               |       | AQUA  | AQUA  | AQUA  | AQUA  | AQUA 0,30 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
|               | REF   | 0,15  | 0,30  | 0,45  | 0,60  | 0,30 a/c  |
|               |       |       |       |       |       |           |
| Tmáx. (°C)    | 36,18 | 37,38 | 37,48 | 40,72 | 45,48 | 43,85     |
| Tinicial (°C) | 29,74 | 28,68 | 28,85 | 28,11 | 28,62 | 28,98     |
| ∆T (°C)       | 6,44  | 8,70  | 8,63  | 12,61 | 16,86 | 14,87     |
| Tempo (h)     | 15:30 | 14:30 | 14:25 | 14:00 | 14:50 | 14:10     |

A temperatura máxima do calor de hidratação para os traços com Aquacyl®, ocorreu com a adição de 0,60%, onde a temperatura apresentou um aumento de 10,42°C e diminuição no tempo de 40 minutos. O traço de 0,30% de Aquacyl® e com a redução da relação água/cimento de 0,45 para 0,30 resultou

em um acréscimo de temperatura de 8,43°C e diminuiu o tempo em 1:20h. Isso significa que adicionando a metade da quantidade de Aquacyl na pasta de cimento e com menos 34% de água, ainda ocorre um aumento significativo na temperatura de 30% em relação a referência.

A variação da temperatura do calor de hidratação e momento em que ocorre a temperatura máxima, conforme a adição dos NTCs, podem ser observados na Figura 40.



Figura 40: Gráfico comparativo do calor de hidratação para os diferentes traços.

Assim sendo, quanto maior a porcentagem dos NTCs adicionados nas pastas de cimento maior a temperatura na reação do calor de hidratação do cimento e comparando com os resultados da reologia, estes mesmos traços são os que apresentaram maior tensão de escoamento.

Comparando os traços de 0,60 % de NTC em pó com relação a/c acrescida de 0,45 para 0,48, a temperatura máxima diminui e o tempo de pega aumenta e na reologia para estes mesmos traços a tensão de escoamento diminui significativamente. Com a adição de NTCs o tempo de pega diminui em relação a pasta de referência e os traços com Aquacyl® apesar de resultarem em temperaturas maiores que os traços com NC7000®, tem o tempo de pega menor. Isso provavelmente ocorre devido a presença do aditivo na composição do Aquacyl®.

Nos casos de argamassas e concretos, o ideal é que no momento da reação a hidratação seja mantida, para diminuir o calor de hidratação. O calor de hidratação interfere na durabilidade, impermeabilidade e resistência a agentes agressivos.

### 4.5 RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO (RC)

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão foram analisados estatisticamente utilizando Teste Q de Dixon, onde é feito um tratamento estatístico para rejeição de valores desviantes. O artigo utilizado como base para este teste é do autor David B. Rorabacher, publicado na Analytical Chemistray em 1991.

A fórmula utilizada para relação composta por 9 valores foi:

$$r_{11} = \frac{X_2 - X_1}{X_{n-1} - X_1} \quad \left( OR \quad \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_2} \right)$$
(11)

Onde o valor crítico da tabela para N=9 com 95% de confiança é 0,570. E a fórmula utilizada para relações com 5 valores a serem analisados foi:

$$r_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \quad \left( OR \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} \right)$$
(12)

Onde o valor crítico da tabela para N=5 com confiança 95% é de 0,710. Após realizado a análise estatística, os resultados dos ensaios de RC podem ser observados na Tabela 10 e na Figura 41.

| СР | Traços          | Relação<br>água/cimento | Resistência à<br>compressão<br>(MPa) * |  |  |
|----|-----------------|-------------------------|----------------------------------------|--|--|
| 1  | REF             | 0,45                    | 33,98 ± 12,07                          |  |  |
| 2  | NTC (PÓ) 0,15 % | 0,45                    | $30,86 \pm 9,42$                       |  |  |
| 3  | NTC (PÓ) 0,30 % | 0,45                    | 31,58 ± 5,63                           |  |  |
| 4  | NTC (PÓ) 0,45 % | 0,45                    | 26,96 ± 6,12                           |  |  |
| 5  | NTC (PÓ) 0,60 % | 0,45                    | 34,30 ± 8,55                           |  |  |
| 6  | NTC (PÓ) 0,60 % | 0,48                    | 21,30 ± 1,83                           |  |  |
|    |                 |                         |                                        |  |  |
| 7  | NTC (AQ) 0,15 % | 0,45                    | 48,37 ± 1,22                           |  |  |
| 8  | NTC (AQ) 0,30 % | 0,45                    | 37,30 ± 7,97                           |  |  |
| 9  | NTC (AQ) 0,45 % | 0,45                    | 15,35 ± 11,41                          |  |  |
| 10 | NTC (AQ) 0,60 % | 0,45                    | 26,88 ± 4,22                           |  |  |
| 11 | NTC (AQ) 0,30 % | 0,30                    | 46,20 ± 2,84                           |  |  |

Tabela 10 - Resultados de resistência à compressão para as amostras com adição de NTC.

\* Os valores apresentados na tabela para a RC foram analisados estatisticamente utilizando Teste Q de Dixon,

Figura 41 Resistência à compressão (MPa) para as amostras com adição de NTC.



A RC obtida para a amostra de pasta de cimento sem a adição de NTCs (REF) foi de 33,98 ± 12,07, dentro do esperado para este material, considerando

o desvio padrão. O valor de RC para a pasta de cimento pura encontrada na literatura foi de 43,76 ± 2,61 (MELO, 2009).

Em relação às amostras com NTC em pó (NC7000®) observou-se um decréscimo gradual da RC com o aumento da adição de NC7000®. Foi observada uma redução de cerca de 21 % com a adição de 0,45 % de NC7000® em pasta de cimento (CP4). Por outro lado, o traço com 0,60 % de NC7000® com uma relação água/cimento 0,45 (CP 5) obteve praticamente a mesma RC da amostra de referência. Porém o traço com a mesma quantidade do (CP 5), ou seja, 0,60 % de NC7000®, mas com aumento da relação água/cimento para 0,48 apresentou uma RC 37% menor do que a RC de referência. Isso se deve ao fato do aumento da relação água/cimento diminuir a RC do traço das pastas de cimento. O fato de a adição de NC7000® não ter gerado uma melhora nos resultados pode ser devido à má dispersão dos NTCs no traço, ou ainda, pelo fato dos corpos de prova terem sido moldados em formas criadas a partir de tubo soldável de 25 mm, o que dificultou a moldagem dos corpos de prova com faces planas e niveladas.

Em contrapartida, para as amostras com menor adição de Aquacyl® resultou em um aumento da RC em relação ao traço de referência. O traço com melhor desempenho na resistência à compressão foi com adição de 0,15 % de NTC líquido (Aquacyl®), que apresentou um aumento de 42 %. O valor da RC obtido para o CP 9, apresenta um elevado desvio padrão.

O traço com 0,30 % de Aquacyl® e relação água cimento de 0,30 (CP 11), apresentou uma RC 36 % maior que o traço de referência, e o mais interessante neste resultado, não é somente a melhora na RC, mas sim a possibilidade de um uso mais racional da água em virtude da diminuição da relação água cimento de 0,45 para 0,30 na mistura da pasta.

Marcondes (2012) obteve resultados melhores para adição de NTCs em pó funcionalizados, com aumento de 35 %, do que para os traços com adição de Aquacyl®, onde obteve um aumento de 33,25. Segundo o autor, esse resultado pode ter ocorrido devido a melhor dispersão dos NTCs no traço do concreto.

4.6 POROSIDADE ABERTA, DENSIDADE APARENTE E ABSORÇÃO DE ÁGUA

A correlação entre os resultados dos ensaios de absorção de água e porosidade aberta com os resultados dos ensaios de RC, são propriedades inversamente proporcionais, ou seja, uma vez que a porosidade aberta diminui a RC aumenta. Outra correlação importante entre as propriedades, apresentase na diminuição da porosidade aberta e o aumento da densidade aparente, que também resultam no aumento da RC.

Os resultados dos ensaios de porosidade aberta, densidade aparente e absorção de água realizados nas amostras de pasta de cimento com adição de NTCs, estão apresentados na Tabela 11 e comparados com a resistência à compressão na Figura 42.

| СР | Traços          | Relação<br>água/cimento | Resistência à<br>compressão<br>(MPa) | Absorção de<br>água (%) | Densidade<br>aparente<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | Porosidade<br>aberta (%) |
|----|-----------------|-------------------------|--------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------|
| 1  | REF             | 0,45                    | 33,98 ± 12,07                        | 25,30 ± 0,97            | 1,56 ± 0,02                                   | 39,46 ± 0,99             |
|    |                 |                         |                                      |                         |                                               |                          |
| 2  | NTC (PÓ) 0,15 % | 0,45                    | 30,86 ± 9,42                         | 25,41 ± 1,83            | 1,55 ± 0,04                                   | 39,23 ± 1,77             |
| 3  | NTC (PÓ) 0,30 % | 0,45                    | 31,58 ± 5,63                         | 26,14 ± 1,54            | 1,53 ± 0,03                                   | 39,85 ± 1,65             |
| 4  | NTC (PÓ) 0,45 % | 0,45                    | 26,96 ± 6,12                         | 22,96 ± 1,53            | 1,53 ± 0,11                                   | 35,14 ± 2,63             |
| 5  | NTC (PÓ) 0,60 % | 0,45                    | 34,30 ± 8,55                         | 25,12 ± 1,69            | 1,53 ± 0,03                                   | 38,44 ± 1,76             |
| 6  | NTC (PÓ) 0,60 % | 0,48                    | 21,30 ± 1,83                         | 26,50 ± 1,54            | 1,50 ± 0,04                                   | 39,67 ± 1,41             |
|    |                 |                         |                                      |                         |                                               |                          |
| 7  | NTC (AQ) 0,15 % | 0,45                    | 48,37 ± 1,22                         | 25,07 ± 1,78            | 1,53 ± 0,04                                   | 38,47 ± 3,01             |
| 8  | NTC (AQ) 0,30 % | 0,45                    | 37,30 ± 7,97                         | 24,93 ± 2,72            | 1,57 ± 0,06                                   | 38,89 ± 2,62             |
| 9  | NTC (AQ) 0,45 % | 0,45                    | 15,35 ± 11,41                        | 25,23 ± 1,13            | 1,55 ± 0,03                                   | 39,07 ± 1,1              |
| 10 | NTC (AQ) 0,60 % | 0,45                    | 26,88 ± 4,22                         | 25,72 ± 2,06            | 1,52 ± 0,04                                   | 39,02 ± 1,97             |
| 11 | NTC (AQ) 0,30 % | 0,30                    | 46,20 ± 2,84                         | 15,31 ± 1,78            | 1,85 ± 0,04                                   | 28,19 ± 2,67             |

**Tabela 11** - Resultados dos ensaios de resistência à compressão, absorção de água, densidadeaparente e porosidade aberta nas amostras de NTCs.

**Figura 42** – Gráfico comparativo dos ensaios de resistência à compressão, absorção de água, densidade aparente e porosidade aberta para os NTCs em pasta de cimento.



Conforme foi verificado anteriormente, os resultados de algumas amostras, para o ensaio de resistência à compressão com adição de NC7000® (NTC pó) deram valores muito próximos aos de referência, inclusive para os demais ensaios de porosidade aberta, densidade aparente e absorção de água, onde os resultados também deram próximos aos de referência, não havendo uma melhoria no desempenho das amostras.

Para as amostras com adição de Aquacyl®, houve um aumento no valor da RC, e esse aumento no desempenho está relacionado à diminuição da absorção de água, ao aumento na densidade aparente e à diminuição da porosidade aberta, como pode-se observar na Figura 42 no gráfico comparativo e na Tabela 11.

O traço que apresentou o melhor desempenho nos resultados foi com adição de 0,30 % de Aquacyl® em massa de cimento com relação água/cimento de 0,30. Os ganhos dos ensaios em relação à amostra de referência deram os seguintes resultados: resistência à compressão obteve um aumento de 36 %, a absorção de água reduziu 40 %, a densidade aparente melhorou 18 % e a porosidade aberta baixou 19 %. Nos ensaios executados por Marcondes (2012), os resultados de absorção por imersão também sofreram uma redução com a adição de NTCs em relação as amostras de referência, justificando um aumento da RC.

Batiston (2007) observou uma diminuição da porosidade da pasta de cimento com a adição de NTC e um acréscimo de 19 % na RC, o que reforça a possibilidade de que sua presença na estrutura melhora o comportamento à compressão.

# 4.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA POR VARREDURA - MEV

As micrografias obtidas por MEV identificam a estrutura do produto estudado, além de indicar a topografia existente no material. A observação destas imagens permite identificar os materiais presentes, desde a morfologia da pasta até o detalhe dos produtos formados pela hidratação do cimento.

A Figura 43 retrata a micrografia da amostra de pasta de cimento sem adição de NTC.

Figura 43 – Micrografia obtida por MEV da amostra de pasta de cimento sem adição de NTC usada como referência.



Fonte: Própria autora, 2017.

As micrografias apresentadas na Figura 44, mostram a distribuição dos NTCS nas pastas de cimento. Pode-se observar que as amostras com

NC7000®, mostram-se mais floculadas, e com a distribuição dos NTCS mais isolados e aglomerados.

**Figura 44** – Micrografias obtidas por MEV das amostras da pasta de cimento com adição de NC7000® a) 0,30 % NC7000® com ampliação 10.000x, b) 0,30 % NC7000® com ampliação 50.000x.

(a)



Fonte: Própria autora, 2017.

(b)



Fonte: Própria autora, 2017.

Enquanto as micrografias apresentadas na Figura 45, referentes as amostras com Aquacyl®, apresentam-se mais densas e com uma boa dispersão, distribuindo de forma mais homogênea os NTCs em toda a amostra.

**Figura 45** – Micrografias obtidas por MEV das amostras da pasta de cimento com adição de Aquacyl®. a) 0,60 % Aquacyl® com ampliação 10.000x, b) 0,60 % Aquacyl® com ampliação 50.000x.

(a)



Fonte: Própria autora, 2017.

(b)



Fonte: Própria autora, 2017.

# 4.8 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

As pastas de cimento com adição de NTCs podem apresentar inúmeras variações quanto à condutividade elétrica, dependendo de fatores como a concentração, dispersão e composição dos NTCs (HAN *et al.* 2010).

Conforme demonstrado na Figura 46 e Tabela 12, os ensaios apresentaram uma melhora significativa na condutividade elétrica para as pastas com adição de NTCs.



Figura 46 – Gráfico comparativo dos resultados obtidos nos ensaios de condutividade elétrica.

|    |                 | Relação      | Condutividade elétrica |
|----|-----------------|--------------|------------------------|
| СР | Traços          | água/cimento | (Ω.m) <sup>-1</sup>    |
| 1  | REF             | 0,45         | 2,10E-04 ± 5,6E-05     |
| 2  | NTC (PÓ) 0,30 % | 0,45         | 8,12E-04 ± 8,5E-05     |
| 3  | NTC (PÓ) 0,45 % | 0,45         | 8,51E-04 ± 1,1E-04     |
| 4  | NTC (PÓ) 0,60 % | 0,45         | 6,57E-04 ± 5,5E-05     |
| 5  | NTC (PÓ) 0,60 % | 0,48         | 4,41E-04 ± 5,7E-05     |
| 6  | NTC (AQ) 0,15 % | 0,45         | 1,17E-03 ± 1,7E-04     |
| 7  | NTC (AQ) 0,30 % | 0,45         | 7,02E-04 ± 9,3E-05     |
| 8  | NTC (AQ) 0,30 % | 0,30         | 5,80E-04 ± 8,8E-05     |
| 9  | NTC (AQ) 0,45 % | 0,45         | 6,08E-06 ± 7,0E-07     |
| 10 | NTC (AQ) 0,60 % | 0,45         | 8,25E-04 ± 1,3E-04     |

**Tabela 12** – Resultado dos ensaios de condutividade elétrica realizados nas amostras de pasta e cimento com adição de NTCs.

As 3 medições realizadas nas amostras com o traço de 0,45 % de Aquacyl®, não apresentaram leitura do equipamento que possa ser considerada e o desvio padrão resultou em um valor insignificante, não aparecendo na execução do gráfico gerado pelo OriginPro®. Este fato pode ter ocorrido devido a corrente elétrica não ter conseguido passar pela amostra através dos condutores de cobre inseridos no momento da moldagem

A Figura 47 demonstra o comparativo dos resultados da condutividade elétrica para NTC em pó e Aquacyl®, de onde se observa que os ensaios com 0,60 % de NTC em pó apresentaram resultados inferiores aos traços com 0,45 % de NTC em pó. Além disso, pode-se observar que os traços com a mesma quantidade de NTC em pó, mas alterando a relação água/cimento de 0,45 para 0,48, deram uma condutividade elétrica menor, reduzindo em 33 % a condutividade. Isso pode ocorrer devido ao aumento de vazios na pasta de cimento, diminuindo a percolação da tensão na amostra.

**Figura 47 –** Comparativo dos resultados dos ensaios de condutividade elétrica realizados com adição de NTCs: a) NC7000®; b) Aquacyl®



O traço com menor quantidade de Aquacyl®, no caso 0,15 %, adicionado na pasta de cimento obteve o melhor resultado de todos os ensaios de condutividade elétrica realizados com adição de NTCs em pasta de cimento, aumentando a condutividade elétrica em relação ao traço de referência de aproximadamente 557 %. O traço com 0,45 % de NC7000® (NTC pó) apresentou um resultado 405 % superior ao da amostra de REF.

Segundo Billig (2013), os ensaios de condutividade elétrica realizados com 1 % de NTC em pó em pasta de cimento não foram suficientes para que a houvesse um aumento de condutividade. Segundo o autor, este fato pode ter ocorrido devido à má dispersão dos NTCs na pasta de cimento decorrente do excesso de hiperplastificantes utilizado no traço. Contudo, houve uma diminuição da resistência elétrica com a adição de 2 % de NTCs em outro conjunto de amostras, melhorando a condutividade elétrica.

### 4.9 VISÃO GERAL DOS RESULTADOS

O Quadro 5 apresenta um comparativo dos resultados dos ensaios realizados nas pastas de cimento e nas pastas de cimento com adição das diferentes porcentagens de NC7000® (NTC) e Aquacyl® (AQUA).

Neste quadro, pode-se observar que, os traços com 0,30 % de NC7000® e 0,30 % de Aquacyl® apresentam um comportamento reológico semelhante ao traço de referência. E ao reduzir a relação a/c de 0,45 para 0,30 no traço com 0,30 % de Aquacyl®, houve um melhor desempenho nas propriedades físicas e mecânicas, além do aumento na condutividade elétrica de 276 % e uma redução no consumo de água de 34% para realização do traço.

| TRAÇO                     | Reologia – TE<br>(min.) |      |       | Reologia – VP<br>(min.) |      | Calor de hidratação |                  | DC            | Absorção de | Densidade | Porosidade | Condutividade |          |
|---------------------------|-------------------------|------|-------|-------------------------|------|---------------------|------------------|---------------|-------------|-----------|------------|---------------|----------|
|                           | 0                       | 30   | 60    | 0                       | 30   | 60                  | T <sub>máx</sub> | Tempo<br>Pega | ĸċ          | água      | aparente   | aberta        | elétrica |
| REF                       | 1,00                    | 1,00 | 1,00  | 1,00                    | 1,00 | 1,00                | 1,00             | 1,00          | 1,00        | 1,00      | 1,00       | 1,00          | 1,00     |
| NTC 0,15                  | 0,96                    | 1,49 | 2,45  | 0,80                    | 0,64 | 0,88                | 1,64             | 0,84          | 0,91        | 1,00      | 0,99       | 0,99          | 0,00     |
| NTC 0,30                  | 0,89                    | 1,00 | 0,97  | 1,15                    | 1,13 | 1,07                | 1,5              | 0,81          | 0,93        | 1,03      | 0,98       | 1,01          | 3,87     |
| NTC 0,45                  | 0,59                    | 1,01 | 1,64  | 0,32                    | 1,08 | 0,78                | 0,57             | 1,20          | 0,79        | 0,91      | 0,98       | 0,89          | 4,05     |
| NTC 0,60                  | 0,25                    | 0,58 | 1,46  | 1,23                    | 1,56 | 1,30                | 1,75             | 0,87          | 1,01        | 0,99      | 0,98       | 0,97          | 3,13     |
| NTC 0,6 com<br>0,48 a/c   | 0,97                    | 0,63 | 0,12  | 0,92                    | 0,72 | 1,17                | 1,27             | 0,94          | 0,63        | 1,05      | 0,96       | 1,01          | 2,10     |
| AQUA 0,15                 | 0,52                    | 0,81 | 1,25  | 0,30                    | 1,30 | 0,95                | 1,35             | 0,94          | 1,42        | 0,99      | 0,98       | 0,98          | 5,57     |
| AQUA 0,30                 | 0,55                    | 1,24 | 1,31  | 0,22                    | 0,93 | 0,83                | 1,34             | 0,93          | 1,10        | 0,99      | 1,00       | 0,99          | 3,34     |
| AQUA 0,45                 | 0,59                    | 1,01 | 1,64  | 0,32                    | 1,10 | 0,78                | 2,42             | 0,90          | 0,45        | 1,00      | 0,99       | 0,99          | 0,03     |
| AQUA 0,60                 | 0,64                    | 1,26 | 1,55  | 0,21                    | 1,10 | 1,24                | 3,24             | 0,96          | 0,79        | 1,02      | 0,97       | 0,99          | 3,93     |
| AQUA 0,30<br>com 0,30 a/c | 0,93                    | 4,21 | 17,11 | 0,43                    | 4,89 | 2,80                | 3,09             | 0,91          | 1,36        | 0,60      | 1,18       | 0,71          | 2,76     |

Quadro 05 – Quadro comparativo dos resultados obtidos pelas diversas propriedades.

#### CONCLUSÃO

Os estudos reológicos identificaram que, o agente dispersante contido na formulação do Aquacyl® alterou o comportamento reológico em comparação ao NC7000® (NTC em pó), assim sendo, as formulações com Aquacyl® afetaram mais a viscosidade plástica (VP) e a tensão de escoamento (TE) quando comparado ao NC7000®.

Pode-se observar no MEV, que as pastas de cimento com adição de Aquacyl®, apresentaram uma melhor dispersão dos NTCs em toda a amostra, enquanto as amostras com NC7000®, apresentaram NTCs aglomerados.

Quanto maior a quantidade de NTCs adicionados as pastas de cimento, menor é o tempo de pega e maior é a temperatura de calor de hidratação e a TE. Quando a relação água/cimento (a/c) é aumentada, consequentemente a temperatura máxima de calor de hidratação e a TE diminuem, tornando o traço mais fluido e aumentando o tempo de pega.

A escolha do uso dos NTCs em pó (NC7000®) ou em meio aquoso (Aquacyl®) dependerá da aplicação da matriz cimentícia, pois a quantidade e o tipo do NTC influenciam no tempo de pega e na fluidez.

No ensaio de resistência à compressão (RC), para o traço com 0,60 % de NC7000® em pasta de cimento, ocorreu uma redução de 37 %, quando a relação a/c foi aumentada de 0,45 para 0,48. O traço com melhor desempenho na resistência à compressão foi com adição de 0,15 % de NTC líquido (Aquacyl®), que resultou um aumento de 42 %. O traço com 0,30% de Aquacyl®, mas com redução na relação água/cimento para 0,30, além de apresentar uma RC 36 % maior do que a REF, ainda apresenta uma utilização de água mais racional para elaborar a mistura, diminuindo em aproximadamente 30% o consumo de água.

O traço que apresentou um grande diferencial nas propriedades físicas e mecânicas, apesar de não ter correspondido tão bem no ensaio reológico, foi com o traço com adição de 0,30 % de Aquacyl® em pasta de cimento com relação água/cimento de 0,30, onde os resultados apresentaram um acréscimo de 36 % na RC, a absorção de água reduziu 40 %, a densidade aparente aumentou 18 % e a porosidade aberta baixou 19 %.

Na condutividade elétrica, o traço com 0,15 % de Aquacyl® na pasta de cimento, apresentou um aumento de 557 % em relação ao traço de REF.

O grande diferencial no uso de NTCs em matrizes cimentícias não está em melhorar as propriedades mecânicas, como a resistência à compressão, pois esta propriedade consegue ser melhorada com a adição de outros materiais, como as fibras poliméricas, e ainda com um custo muito menor. As principais propriedades a serem aperfeiçoadas são as propriedades físicas, como a porosidade aberta, a densidade e a absorção de água para resultar em um material com maior durabilidade, menor consumo de cimento e água e principalmente a condutividade, uma vez que esta propriedade pode trazer vários benefícios como conforto térmico e eficiência energética.

Considerando que, os NTCs ainda são materiais de custo elevado, é importante continuar desenvolvendo pesquisas que identifiquem, através da melhoria de seus resultados, traços com propriedades físicas e mecânicas, tanto no estado fresco como no estado endurecido, que justifique uso e aplicação em grande escala, e com isso acontecerá a redução do custo do material gradativamente.

# SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar adições de NTCs inferiores a 0,15% nas pastas de cimento.
- Realizar os ensaios reduzindo a relação água/cimento.
- Fazer os ensaios para condutividade térmica.

# REFERÊNCIAS

ALENCAR, R.; HELENE, P.; HONDA, J. Trabalhabilidade do concreto autoadensável: Ensaio para dosagem, controle de qualidade e aceitação em obra. **Revista Concreto & Construção**, Ibracon, SP, n. 51, ano 36 p. 73-85, 2008.

ARAKI, K., Estratégia supramolecular para a nanotecnologia, **Química Nova**, v.30, p. 1484-1490, 2007.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 5737:* **Cimento Portland resistente a sulfatos**. Rio de Janeiro, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA CIMENTO PORTLAND – **ABCP** – Disponível em: <a href="http://www.abcp.org.br/cms/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland/>. Acesso em: dezembro 2016.

AZEVEDO, N.H. **Incorporação de nanobastões de carbeto de silício em matrizes cimentícias.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

BALAGURU, P.; CHONG, K. Nanotechnology and concrete: research opportunities. In: SOBOLEV, K. e SHAH, S. P. (Ed.). Nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives. United States of America: American Concrete Institute, SP-254-2, p. 15-28, 2008.

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

BATISTON, E.R. Funcionalização e efeito da incorporação de nanotubos de carbono na cinética de hidratação em matrizes cimentícias. In: 52° CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2010 Fortaleza. Anais IBRACON, outubro 2010.

BAUER, L.A.F. **Materiais de construção. 5. ed.**: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, v. 1. p.435, 1994.

BILLIG, J.D. Compósitos Cimentícios Reforçados com Nanotubos de Carbono: Investigação das Propriedades Térmicas, Elétricas e Piezoresistivas. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Estimativas anuais de emissões de gases de efeito estufa Brasil. 2. ed. Brasília, 2014.

BRASIL ESCOLA - **Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (NTPMs)**. Disponível em: <http://brasilescola.uol.com.br/quimica/nanotubos-carbono.htm> Acesso: dezembro 2016.

CASTRO, A.L. Aplicação de conceitos reológicos na tecnologia dos concretos de alto desempenho. Tese (Doutorado Engenharia de Materiais) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

CIMENTO ITAMBÉ - REVISTA ELLETRÔNICA. Disponível em: <www.cimentoitambe.com.br/nanotecnologia-impulsiona-nova-revolucao-doconcreto> Acesso em: 2016

CONCREBRÁS - Disponível em: http://www.concrebras.com.br/solucoes-emconcreto/concreto-com-adicao-de-fibras/ . Acesso: dezembro, 2016.

COSTA, C., CARVALHO, P.A., BORDADO, J.C., NUNES, A.. Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v.21 n.3-4, Lisboa, 2009.

COUTO, G.G. Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono. 2006. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

DE IBARRA, Y.S.; GAITERO, J.J.; ERKIZIA, E.; CAMPILLO, I. Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions. **Physica Status Solidi**, 203, p. 1076–1081. 2006.

EFTEKHARI, A., **Nanostructured Condutctive Polymers**, Department of Chemistry, Ohio Institute of Technology, Cleveland, Ohio, USA, 2010.

HAN. Z., A. FINA, "Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and their Polymer Nanocomposites: A Review", **Progress in Polymer Science**, vol. 36 n. 7, p. 914-944, 2010.

HERBST, M.H.; MACEDO, M. I.F.; ROCCO, A.M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova** vol.27 n°.6 São Paulo, 2004.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. **Nanotubos de carbono são fortes, mas não inquebráveis.** 2006. Disponível em: <a href="http://www.inovacaotecnologica.com.br">http://www.inovacaotecnologica.com.br</a>. Acesso em: agosto 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DO CONCRETO - **IBRACON** — Disponível em: http://www.ibracon.org.br/eventos/53CBC/pdfs/IBRACON%202011\_MM\_Final.pdf. Acesso: dezembro, 2016

KIHARA, Y; CENTURIONE, S. **O cimento Portland**. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: IBRACON, v. 1, cap. 10, p. 295-322, 2005.

KOSHIO, A. Uma maneira simples de reagir quimicamente nanotubos de carbono de parede simples com materiais orgânicos usando a ultrasonificação. **Nano Letters**, v. 1, n. 7, p. 361-363, 2001.

KONSTA, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement and Concrete Research**, 40, p. 1052–1059, 2010.

KROTO H.W.; HEATH J.R.; O'BRIEN S.C.; CURI, R.F.; SMALLEY, R.E. C60 Buckminsterfullere. **Nature Publishing Group**, v.318, n.14, p. 162-163, 1985.

KUDER, K.G. Rheology of fiber-reinforced cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, 37. p.191-199, 2007.

LARRUDÉ, D.R.G. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto.** Dissertação de Mestrado em Física da PUC-Rio. Rio de Janeiro, 2007.

LEE, J.; MAHENDRA, S.; ALVAREZ, P.J. **Potential Environmental and Human Health Impacts of Nanomaterial's Used in the Construction Industry**. In: Nanotechnology in Construction:Proceedings of the NICOM3, 2009.

LI, H.; ZHANG, Q.; XIAO, H. Self-deicingroad system with a CNFP high-efficiency termal source and MWCNT / cement-based high-thermal conductive composites. **Cold Regions Science and Technology**, v. 86, p. 22-35, 2013.

LI, H; XIAO, H; OU, J. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. **Cement and Concrete Research**, p. 435-438, 2004.

LI, G.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubos. Carbon. p. 1239-1245, 2005.

LI, H. et al. **Microstructure of cement mortar with nano-particles**. Composites: Part B, 35, p. 185–189, 2004.

MAI, E.F. Síntese de catalisadores de cobalto suportados em nanotubos de carbono e sua aplicação na reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio. Dissertação de Mestrado Engenharia Química, COPPE, da UFRJ Engenharia Química. Rio de Janeiro 2011.

MAKAR, J.M.; BEAUDOIN, J. J. **Carbon nanotubes and their application in the construction industry**. In: 1st INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANOTECHNOLOGY IN CONSTRUCTION, 2003, Paisley, Scotland. Disponível em: <a href="http://www.irc.nrc-cnrc.gc.ca/ircpubs">http://www.irc.nrc-cnrc.gc.ca/ircpubs</a>. Acesso em: agosto 2016.

MAKAR, J.; MARGESON, J.; LUH, J. **Carbon nanotube / cement composites** – early results and potential applications. In: International conference on construction materials: Performance, innovations and structural implications, 3., 2005, Vancouver. Anais. Vancouver: ConMAT, 2005. Disponível em: < http://nparc.cisti-icist.nrc-cnrc.gc.ca/eng/view/object/?id=8b008cca-c122-44e1a221-b307cb2229cc >. Acesso em: dezembro 2016.

MAKAR, J. M.; CHAN, G.W. Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes. **Journal of the American Ceramic Society**. 1303-1310, 2009.

MARCONDES, C.G.N. Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento Portland – absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MEDEIROS, M.H.F; DRANKA, F.; MATANNA, A. JR. Compósitos de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono (NTC): Propriedades no estado fresco e resistência à compressão. **Revista Matéria**, p.127-144, v. 20 n.01, 2015.

MELO, V.S. Nanotecnologia aplicada ao concreto: Efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

MONTAZERI, A.; CHITSAZZADEH, M. Effect of sonication parameters on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy composites. **Materials and Design**, v.56, p. 500-508, 2014.

NANOCYL SA. Disponível em: < www.nanocyl.com > Acesso em: Outubro, 2016.

OLIVEIRA, H.J.R. **Contributos da nanotecnologia para a construção civil.** Dissertação (Mestrado Engenharia Civil) - Universidade do Minho, Portugal, 2012

PAULON, V.A. **A microestrutura do concreto convencional.** In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). Concreto: ensino, pesquisa e realizações. São Paulo: IBRACON, v. 1, cap. 19, p. 583-604, 2005.

PIMENTA, M. A., CHACHAM, H., FAZZIO, A., JÓRIO, A., ZARBIN, A. J., "INCT, Nanocarbono", Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Nanomateriais de Carbono, UFMG, 2010.

REALES, O. A. M.; PEARL, W.C.; PAIVA, M.D.; MIRANDA, C.R.; TOLEDO, R. D. Effect of a commercial dispersion of multi walled carbon nanotubes on the hydration of an oil well cementing paste. **Nanotechnology in Construction**, 2015.

REIS, J.F.A., Determinação de Parâmetros Reológicos de Concretos Através do Ensaio de Abatimento de Tronco de Cone Modificado: Estudo de Caso. Dissertação (Mestrado Engenharia Mecânica) - UNESP, Ilha Solteira, 2008.

RORABACHER, D.B. Statistical treatment for rejection of deviant values: critical values of Dixon's "Q" parameter and related subrange ratios at the 95% confidence level. **Analytical Chemistry**, v.63, p. 139-146, 1991.

SALES, R.J.F. Materiais Compósitos Reforçados com Nanotubos de Carbono. Revisão do Estado da Arte. Dissertação mestrado em Engenharia Militar Júri. Lisboa, 2013.

SANTOS, S. P.; SILVA, A. S. R. - **Propriedades reológicas do concreto autoadensável no estado fresco**. TCC Curso de Engenharia Civil -Universidade Católica do Salvador, 2009.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**. v. 24, p. 2060-2071, 2010.

SOUZA FILHO. A.G. de; FAGAN. S.B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v.30, p. 1695 a 1703, 2007.

SENFF, L. Efeito da adição de micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

SENFF, L.; CUNHA, S.; PAIVA, H; **Novos materiais de construção com tecnologia avançadas.** Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis, Guimarãe, Portugal, 2014.

SHANOV, V., YUN, Y., SCHULZ, M. J., "Synthesis and characterization of carbon nanotube materials (review)", **Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy,** v. 41, n. 4, pp. 377 – 390. 2006.

SHEIBE, B., BOROWIAK-PALEN, E., KALENCZUK, R., 2010, "Oxidation and reduction of multiwalled carbon nanotubos – preparation and characterization", **Materials Characterization**, v. 61, pp. 185 – 191. 2010.

SOBOLEV, K.; FLORES, I.; HERMOSILLO, R.; TORRES-MARTÍNEZ, L. M. **Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites.** In: SOBOLEV, K. e SHAH, S. P. (Ed.). Nanotechnology of concrete: recente developments and future perspectives. United States of America: American Concrete Institute, SP-254, p. 93-120, 2008.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO – **SNIC** - Disponível em: <a href="http://www.snic.org.br/">http://www.snic.org.br/</a> > Acesso em: dezembro 2016.

SOUZA FILHO AG, TERRONES M. **Properties and Aplications of doped carbon nanotubes**, in B-B-N Nanotubes and Related Nanostructures, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, Vol. 6, Capítulo 8. Springer Veralg, 2009.

TANNER, R. I. Engineering rheology. New York: Oxford University, 2000.

TATTERSALL, G.H.; BANFILL, P.F.G. **The rheology of fresh concrete**. London: Pitman, 1983.

TONEGUTTI, C. Disponível em: <www.quimica.ufpr.br/tonegutti/CQ170/ **Aula** \_**Reologia** >. Acesso em: 10 setembro 2016.

VOTORANTIM CIMENTOS - Disponível em: <www.vcimentos.com.br> Acesso: Dezembro, 2016.

WANG, B., GUO, Z., HAN, Y., ZHANG, T., "Electromagnetic wave absorbing properties of multiwalled carbon nanotubes/cement composites", **Construction and Building Materials,** v. 46, pp. 98-103, 2013.

WIKIPEDIA – A enciclopédia livre. Desenvolvido por Wikimedia Foundation, Inc. Apresenta conceitos, artigos e informações sobre variados assuntos. Disponível em: <a href="http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\_nanotube">http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon\_nanotube</a>. Acesso em: 12 setembro 2016.

ZAMPIERI, V. A. **Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas.** São Paulo: USP, 1989. Dissertação Mestrado em Mineralogia e Petrologia. Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1989.

ZARBIN A. J. G. Química de Nanomateriais. **Química Nova**. v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.