



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS REITOR JOÃO DAVID FERREIRA LIMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGEC

Higor Vinícius Strapasson

**Análise do efeito do grau de destruição por sonicação de nanotubos de carbono
incorporados em matrizes cimentícias**

Florianópolis/SC
2023

Higor Vinícius Strapasson

**Análise do efeito do grau de destruição por sonicação de nanotubos de carbono
incorporados em matrizes cimentícias**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil com ênfase em Construção Civil.
Orientador: Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize.
Coorientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo de Matos.

Florianópolis/SC

2023

Ficha de identificação da obra

Strapasson, Higor Vinícius

Análise do efeito do grau de destruição por sonicação de nanotubos de carbono incorporados em matrizes cimentícias / Higor Vinícius Strapasson ; orientador, Philippe Jean Paul Gleize, coorientador, Paulo Ricardo de Matos, 2023.

144 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Nanotecnologia. 3. Nanotubos de carbono. 4. Matriz cimentícia. 5. Sonicação. I. Gleize, Philippe Jean Paul . II. de Matos, Paulo Ricardo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

Higor Vinícius Strapasson

**Análise do efeito do grau de destruição por sonicação de nanotubos de carbono
incorporados em matrizes cimentícias**

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

Prof. Fernando Pelisser, Dr.

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Prof. Oscar Aurelio Mendoza Reales, Dr.

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

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

Coordenador(a) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil

Prof. Paulo Ricardo de Matos, Dr.

Coorientador

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.

Orientador

Florianópolis/SC, 2023.

*Este trabalho é dedicado principalmente aos meus pais, avós e
minha irmã.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Vilson e Amélia, aos meus avós, Inelsa e Diniz, e a minha irmã, Daniela, pelo incentivo e apoio na escolha da minha profissão, e suporte durante o período da realização desta pesquisa.

Ao meu orientador, Philippe Jean Paul Gleize, pela dedicação, prontidão, disponibilidade e orientação durante todo o período de realização desta pesquisa.

Ao meu coorientador, Paulo Ricardo de Matos, pela disponibilidade e prontidão em solucionar todas as minhas dúvidas, e orientação excelente na elaboração deste trabalho.

Aos meus colegas, Artur Ruviaro, Francine Padilha e Madeling Taborda, pela prontidão em atender e solucionar as dúvidas/questionamentos, e principalmente, o auxílio na realização dos ensaios em laboratório.

À Laura Silvestro por toda a ajuda, auxílio e orientação na elaboração de todos os ensaios, e análise/desenvolvimento dos resultados. Muito obrigado por todas as dicas, sugestões, e principalmente, as explicações e os esclarecimentos.

Aos meus colegas que ingressaram comigo no mestrado, Fernanda, Manuéli e Thais, por compartilhar comigo a amizade e companheirismo durante o período pandêmico.

À todos os meus amigos que me ajudaram, direta ou indiretamente, com incentivo e apoio para que eu não desistisse desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela oportunidade de estudar em uma das melhores instituições de ensino do país e do mundo.

Ao Laboratório de Aplicações de Nanotecnologias em Construção Civil (NANOTEC-UFSC) por toda a potente infraestrutura e fornecimento dos materiais necessários para a realização desta pesquisa

Ao Laboratório Interdisciplinar de Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN – UFSC) pela realização das análises dos ensaios de Potencial Zeta e Espalhamento Dinâmico de Luz.

Ao Laboratório de Materiais (LABMAT – UFSC) pela realização do ensaio de espectroscopia Raman.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME – UFSC) pela realização dos ensaios de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Por último, à CAPES, CNPq e FAPESC por todo o apoio financeiro.

RESUMO

Os avanços da nanotecnologia nas últimas décadas abriram uma ampla gama de oportunidades para propriedades de engenharia de materiais cimentícios usando reforços em nanoescala, como os nanotubos de carbono (NTCs), onde alcançaram um destaque promissor devido a capacidade de conferir benefícios em inúmeras propriedades. Em contrapartida, a introdução dos NTCs na matriz cimentícia apresenta alguns desafios devido a tendência de aglomeração por conta do seu caráter hidrofóbico. Diante disso, o processo de sonicação é uma das técnicas mais utilizadas para dispersar os NTCs, mas essa técnica pode induzir fraturas na estrutura do nanomaterial. Neste contexto, investigou-se o grau de destruição por sonicação dos NTCs incorporados em matrizes cimentícias por meio de três etapas principais: (i) análise preliminar - utilizou-se os ensaios de espectroscopia por ultravioleta visível (UV-Vis), espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), espalhamento dinâmico de luz (DLS), potencial zeta, raman e microscopia eletrônica de transmissão (MET); (ii) análise em estado fresco - realizou-se o ensaio de mini-slump, reometria rotacional e ensaio de calorimetria isométrica; (iii) análise em estado endurecido - utilizou-se os ensaios de resistência à compressão, resistência à tração na flexão e módulo de elasticidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV/FEG), índice de vazios e ensaios de absorção de água. Os resultados principais das três etapas comprovaram que a sonicação dos NTCs em água promoveu danos na estrutura dos mesmos, mesmo em tempos baixos de sonicação, provocando quebras, encurtamentos, fraturas, diminuição de diâmetros e comprimentos, sendo evidenciado esse comportamento principalmente através de microscopias eletrônicas de varredura e transmissão. Este desempenho pode ser comprovado através dos espectros Raman, onde conforme o aumento do tempo e amplitude de sonicação foi possível identificar aumento de intensidade das bandas principais relacionadas aos defeitos de borda, e defeitos pontuais presentes na rede cristalina dos NTCs, fraturas no tubo e comprimentos mais curtos. Os resultados de resistências mecânicas, módulo de elasticidade, absorção e índice de vazios apresentaram uma significativa variação de resultados, onde a maior dispersão dos NTCs com o aumento do tempo promove uma melhor dispersão do nanomaterial, e potencialmente um aumento no ganho das propriedades. Já o ensaio de calorimetria identificou-se que todas as amplitudes apresentaram o fluxo de calor menor se comparado a pasta referência, onde a adição de NTCs sonicados não afetou significativamente o pico principal do fluxo de calor. O resultado de reometria verificou-se que conforme houve o aumento do tempo e amplitude de sonicação, houve a diminuição da fluidez (aumento da tensão de escoamento e da viscosidade) e área de histerese. Além disso, os resultados indicaram que, a sonicação com aditivo superplastificante à base de poliacrilato promove uma quantidade ainda maior de danos na estrutura dos NTCs funcionalizados, sendo que este aditivo seja utilizado apenas como um incremento de propriedade para as pastas cimentícias.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Nanotubos de carbono. Matriz cimentícia. Dispersão. Sonicação.

ABSTRACT

Nanotechnology advances in recent decades have opened up a wide range of opportunities for engineering properties of cementitious materials using nanoscale reinforcements, such as carbon nanotubes (CNTs), where they have achieved a promising highlights due to their ability to confer benefits on numerous properties. On the other hand, the introduction of CNTs in the cementitious matrix presents some challenges due to the agglomeration tendency due to its hydrophobic character. Therefore, the sonication process is one of the most used techniques to disperse CNTs, but this technique can induce fractures in the structure of the nanomaterial. In this context, the degree of destruction by sonication of CNTs incorporated in cementitious matrices was investigated through three main stages: (i) preliminary analysis - tests of visible ultraviolet spectroscopy (UV-Vis), infrared spectroscopy by fourier transform (FTIR), dynamic light scattering (DLS), zeta potential, raman and transmission electron microscopy (TEM); (ii) fresh state analysis - mini-slump test, rotational rheometry and isometric calorimetry test were performed; (iii) analysis in the hardened state - compressive strength, flexural strength and modulus of elasticity tests, scanning electron microscopy (SEM/FEG), void ratio and water absorption tests were used. The main results of the three stages proved that the sonication of CNTs in water caused damage to their structure, even at low sonication times, causing breaks, shortening, fractures, reduction of diameters and lengths, this behavior being evidenced mainly through electronic microscopy scanning and transmission. This performance can be proven through the Raman spectra, where, as the sonication time and amplitude increase, it was possible to identify an increase in the intensity of the main bands related to edge defects, and punctual defects present in the crystal lattice of CNTs, fractures in the tube and lengths shorter. The results of mechanical strength, modulus of elasticity, absorption and void ratio showed a significant variation of results, where the greater dispersion of CNTs with increasing time promotes a better dispersion of the nanomaterial, and potentially an increase in the gain of properties. The calorimetry test identified that all amplitudes presented a lower heat flux compared to the reference paste, where the addition of sonicated CNTs did not significantly affect the main peak of the heat flux. The result of rheometry verified that as there was an increase in sonication time and amplitude, there was a decrease in fluidity (increase in flow stress and viscosity) and hysteresis area. In addition, the results indicated that sonication with a polycarboxylate-based superplasticizer promotes even greater damage to the structure of functionalized CNTs, and this additive is used only as a property increment for cementitious pastes.

Keywords: Nanotechnology. Carbon nanotubes. Cement matrix. Dispersion. Sonication.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de micrografia de clínquer.....	27
Figura 2 – Representação esquemática da curva de calorimetria do cimento Portland.	31
Figura 3 - Curva de evolução dos três períodos de calor da alita.....	31
Figura 4 - Representação esquemática do preenchimento dos poros de produtos de hidratação em pastas com diferentes relações de água/cimento.	33
Figura 5 - Representação esquemática do sistema de poros de uma pasta de cimento hidratada.	34
Figura 6 - Micrografias MEV da pasta de cimento incorporado NTCs funcionalizados.....	35
Figura 7 - (a) Representação esquemática da estrutura de um nanotubo de carbono; (b) Representação de um nanotubo de carbono de parede única (NTCPU) e um nanotubo de parede múltipla (NTCPM).	36
Figura 8 - Micrografias eletrônicas de transmissão sob diferentes escalas de amplificação: a, b e c) NTC sem tratamento; d) NTCs tratados com H ₂ SO ₄ – HNO ₃ ; e) NTCs tratados com Ozônio - O ₃ ; f) NTCs tratados com O ₃ – NaOH.....	40
Figura 9 - Dispersão dos NTC em solução aquosa.....	43
Figura 10 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de NTCPMs suspensos: (a) NTCs aglomerados; (b) NTCs dispersos sob sonicação.	44
Figura 11 - Representação esquemática do arranjo das moléculas de surfactante adsorvidas na superfície do CNT: I - baixa concentração; II - condição de equilíbrio; III - concentração supersaturado.	47
Figura 12 - Preparação da solução de surfactante de NTC dispersos em água; (a) água; (b) solução de surfactante; e (c) NTCs dispersos.....	47
Figura 13 – Micrografias MET dos NTCs (a) misturados manualmente por dois minutos, (b) (c) e (d) após o processo de sonicação.	58
Figura 14 - Micrografias dos NTCs – (a) NTCs não sonicados, (b) NTCs após sonicação de 4 horas, (c) NTCs após 8 horas de sonicação e (d) após 24 horas de sonicação.....	59
Figura 15 - Micrografias dos NTCs mostrando a quebra dos nanotubos dentro do compósito da pasta de cimento	59
Figura 16 - Micrografias MET sob diferentes amplitudes – (a) NTCs sob energia de 6480J/ml; (b) NTCs sob energia de 1620J/ml.....	60
Figura 17 - Micrografia MET dos NTCs: (a) NTCs não sonicados; (b) NTCs sonicados.....	61

Figura 18 - Micrografias MEV da pasta cimentícia (a) sem NTCs, (b) preenchimento dos poros, e (c) ponte de rachadura e fratura dos NTCs.	61
Figura 19 – (a) Espectros Raman, (b) Comparativo entre os ensaios, espectros MET morfologia Raman (c) sem sonicar, (d) após 30 minutos de sonicação e (e) após 60 minutos de sonicação.	62
Figura 20 - Fluxograma do planejamento experimental.....	71
Figura 21 - Distribuição do tamanho de partícula do cimento Portland.....	74
Figura 22 - Espectro FTIR do aditivo superplastificante a base de policarboxilato.....	75
Figura 23 - Fluxograma das soluções a serem sonicadas em meio aquoso.....	76
Figura 24 - Representação esquemática da preparação das amostras sonicadas em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos de sonicação distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).	77
Figura 25 - Realização do ensaio de espectroscopia por ultravioleta visível (UV-Vis).....	79
Figura 26 - Representação esquemática do preparo das pastas cimentícias para a realização dos ensaios em estado fresco e endurecido.	81
Figura 27 - Fluxograma dos ensaios a serem realizados no estado fresco.	81
Figura 28 - Realização do ensaio de mini-slump.	82
Figura 29 - Realização do ensaio de reometria.....	83
Figura 30 - Fluxograma dos ensaios a serem realizados no estado endurecido.	84
Figura 31 - Realização do ensaio de módulo de elasticidade.	85
Figura 32 - Realização do ensaio de resistência à compressão.	86
Figura 33 - Realização do ensaio de resistência à tração na flexão.....	87
Figura 34 - Realização do ensaio de absorção e índice de vazios.	88
Figura 35 - Energia de sonicação (joules) em amplitudes e tempos de sonicação diferentes. .	90
Figura 36 - Espectro de FTIR de NTCs funcionalizados sem sonicação (SEM).	90
Figura 37 - Espectro de FTIR de NTCs na amplitude de 50% sob diferentes tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos.	91
Figura 38 - Distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTCs na amplitude de 20% e tempos variados.	92
Figura 39 - Distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTCs na amplitude de 50% e tempos variados.	93
Figura 40 - Distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTCs na amplitude de 80% e tempos variados.	93
Figura 41 - Potencial zeta das dispersões de NTCs sob diferentes amplitudes e tempos de sonicação.	94

Figura 42 - Curvas obtidas no ensaio de espectroscopia UV-Vis para dispersões de NTCs na amplitude de 50%, e tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos.	95
Figura 43 - Absorbância em 260 nm das dispersões de NTCs em diferentes amplitudes e tempos de sonicação.....	96
Figura 44 - Espectroscopia Raman SEM.....	97
Figura 45 - Espectroscopia Raman A20_T30.	97
Figura 46 - Espectroscopia Raman A50_T30.....	97
Figura 47 - Espectroscopia Raman A80_T30.	98
Figura 48 - Micrografia MET dos NTCs sem nenhum tipo de sonicação.....	99
Figura 49 - Micrografia MET dos NTCs para uma amplitude de 50% e tempo de 5 minutos de sonicação.	100
Figura 50 - Micrografia MET dos NTCs para uma amplitude de 50% e tempo de 10 minutos de sonicação.	101
Figura 51 - Micrografia MET dos NTCs para uma amplitude de 50% e tempo de 30 minutos de sonicação.	101
Figura 52 - Micrografia MET dos NTCs para uma amplitude de 80% e tempo de 30 minutos de sonicação.	102
Figura 53 – Mini-slump em pastas de cimento contendo NTCs sob diferentes amplitudes de 20%, 50% e 80% e tempos distintos de 5, 10, 15 e 30 minutos de sonicação.	103
Figura 54 – Curvas reológicas das pastas com NTC sonicados à 20% de amplitude: (a) Tensão de cisalhamento vs. Taxa de cisalhamento e (b) viscosidade vs. Taxa de cisalhamento das pastas de cimento para a amplitude de 20% sob tempos distintos.	105
Figura 55 - Curvas reológicas das pastas com NTC sonicados à 50% de amplitude: (a) Tensão de cisalhamento vs. Taxa de cisalhamento e (b) viscosidade vs. Taxa de cisalhamento das pastas de cimento para a amplitude de 50% sob tempos distintos.	105
Figura 56 - Curvas reológicas das pastas com NTC sonicados à 80% de amplitude: (a) Tensão de cisalhamento vs. Taxa de cisalhamento e (b) viscosidade vs. Taxa de cisalhamento das pastas de cimento para a amplitude de 80% sob tempos distintos.	106
Figura 57 - (a) Exemplo da determinação da área de histerese das pastas de cimento com NTCs sonicados sob (b) amplitude de 20%, (c) amplitude de 50% e (d) amplitude de 80%, sendo tempos variados de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).	108
Figura 58 - (a) Fluxo de calor normalizado e (b) calor normal das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas para a amplitude de 20% e tempos variados.....	110

Figura 59 - (a) Fluxo de calor normalizado e (b) calor normal das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas para a amplitude de 50% e tempos variados.	110
Figura 60 - (a) Fluxo de calor normalizado e (b) calor normal das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas para a amplitude de 80% e tempos variados.	111
Figura 61 - Resistência à compressão aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 20%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).	113
Figura 62 - Resistência à compressão aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 50%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).	113
Figura 63 - Resistência à compressão aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 80%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).	114
Figura 64 - Resistência à tração aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 20%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).	116
Figura 65 - Resistência à tração aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 50%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).	116
Figura 66 - Resistência à tração aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 80%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).	117
Figura 67 - Módulo de elasticidade aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 20%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).	119
Figura 68 - Módulo de elasticidade aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 50%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).	119
Figura 69 - Módulo de elasticidade aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 80%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).	120
Figura 70 - Absorção por imersão e índice de vazios de pastas de cimento Portland através da amplitude de 20% sob diferentes tempos de sonicação.	121
Figura 71 - Absorção por imersão e índice de vazios de pastas de cimento Portland através da amplitude de 50% sob diferentes tempos de sonicação.	122
Figura 72 - Absorção por imersão e índice de vazios de pastas de cimento Portland através da amplitude de 80% sob diferentes tempos de sonicação.	122
Figura 73 - Micrografias FEG-MEV da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 5 minutos de sonicação.	124
Figura 74 - Micrografias FEG-MEV da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 10 minutos de sonicação.	125
Figura 75 - Micrografias FEG-MEV da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 15 minutos de sonicação.	125

Figura 76 - Micrografias FEG-MEV da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 30 minutos de sonicação. 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Porcentagem dos componentes químicos do cimento Portland.....	24
Tabela 2 – Principais compostos do cimento Portland.....	26
Tabela 3 - Vantagens e desvantagens de vários métodos de funcionalização de NTC.....	38
Tabela 4 - Principais técnicas de dispersão utilizadas em NTCs.	41
Tabela 5 - Propriedades dos NTCs.....	51
Tabela 6 - Resumo da bibliografia apresentando os principais estudos e resultados encontrados por diversos autores referente à incorporação dos NTCs em matrizes cimentícias.....	53
Tabela 7 - Resumo da bibliografia apresentando os principais estudos e resultados encontrados por diversos autores referente aos danos oriundos do processo de sonicação dos dos NTCs em matrizes cimentícias.	63
Tabela 8 - Características fornecidas pelo fabricante do cimento CPV-ARI.....	72
Tabela 9 - Características químicas e físicas do cimento CPV-ARI.....	73
Tabela 10 - Descrição e composição das pastas de cimento investigadas neste capítulo	78
Tabela 11 – Representação dos valores de tensão de escoamento dinâmico (Pa) e viscosidade equivalente (Pa.s).....	106
Tabela 12 - Parâmetros calorimétricos das pastas de cimentos avaliadas nas amplitudes de 20%, 50% e 80% sob tempos variados de 5, 10, 15 e 30 minutos.....	112
Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).	115
Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à tração na flexão das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).	118
Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de módulo de elasticidade das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).	121
Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de absorção por imersão das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).	123
Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de índice de vazios das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).....	123

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AF_m – Monocarbonato
AF_t – Etringita
Al₂O₃ – Óxido de Alumínio
ASTM – American Society for Testing and Materials
BET – Brunauer Emmett Teller
C – Carbono
C₂S – Silicato Dicálcico ou Belita
C₃A – Aluminato Tricálcico
C₃S – Silicato Tricálcio ou Alita
C₄AF – Ferroaluminato Tetracálcico
Ca (OH)₂ – Hidróxido de Cálcio
Ca²⁺ – Hidróxido de Cálcio
CaO – Óxido de Cálcio
CASAN – Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CaSO₄ – Sulfato de cálcio
CO₂ – Dióxido de Carbono
COOH – Grupo Funcional Carboxila
CPs – Corpos de Prova
C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado
DL-ML – Difratometria a Laser em Modo Líquido
DLS – Espalhamento Dinâmico de Luz
DRX – Difração de Raios-X
Fe₂O₃Fe – Óxido de Ferro
FRX – Fluorescência de Raios-X
FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GA – Goma Arábica
H₂O – Água
H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico
HNO₃ – Ácido Nítrico
HRTEM – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
K₂O – Óxido de Potássio
KSO₄ – Sulfato de Potássio
LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LINDEN – Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas
LMC – Laboratório de Materiais de Construção Civil
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MFA – Microscopia de Força Atômica
MVT - Microscopia de Varredura por Tunelamento
MgO – Óxido de Magnésio
Mn₂O₃ – Óxido de Manganês
Na – Sódio
Na₂O – Óxido de Sódio
NANOTEC – Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil
NaOH – Hidróxido de Sódio
NIR – Espectroscopia de Infravermelho Próximo.
NTCs – Nanotubos de Carbono
NTCPMs – Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NTCPUs - Nanotubos de Carbono de Paredes Únicas
O₃ – Ozônio
OH – Grupo Funcional Hidroxila
OH⁻ – Hidróxido
ph – Potencial Hidrogênico
PT – Potencial Zeta
SiO₂ – Dióxido de Silício
SO₃ – Óxido Sulfúrico
Sp²/Sp³ – Hibridização do Carbono
TiO₂ – Dióxido de Titânio
TRF – Transformada Rápida de Fourier
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UV – Ultravioleta
UV/VIS – Espectroscopia no Ultravioleta Visível.
UV-Vis-NIR – Espectroscopia Ultravioleta-sensível de Infravermelho Próximo

LISTA DE SÍMBOLOS

% – Porcentagem

°C – Graus

cm – Centímetro

g – Grama

GPa – Gigapascal

h – Hora

Hz – Hertz

J– Joule

kg – Quilograma

m² – Metro Quadrado

m³ – Metro Cubico

min – Minuto

ml – Mililitro

mm – Milímetro

MPa/s – Megapascal por segundo

Nm – Nanômetro

rpm – rotações por minuto

s – Segundo

TPa – Terapascal

W – Watt

π – Pi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	21
1.1	OBJETIVOS.....	23
1.1.1	Objetivo Geral.....	23
1.1.2	Objetivos Específicos.....	23
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
2.1	CIMENTO PORTLAND.....	24
2.1.1	Definição.....	24
2.1.2	Hidratação.....	28
<i>2.1.2.1</i>	<i>Mecanismos de Hidratação.....</i>	<i>28</i>
2.1.3	Pasta de Cimento Portland.....	33
2.2	NANOTUBOS DE CARBONO (NTC).....	35
2.2.1	Métodos de Funcionalização.....	37
2.2.2	Métodos de Dispersão.....	40
<i>2.2.2.1</i>	<i>Sonicação ou Ultrassonicação.....</i>	<i>42</i>
<i>2.2.2.2</i>	<i>Surfactantes.....</i>	<i>45</i>
2.3	NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS.....	49
2.3.1	Propriedades e Características dos NTC.....	50
2.3.2	Teores.....	51
2.4	EFEITO DA SONICAÇÃO NA INTEGRIDADE DOS NTC.....	57
2.4.1	Métodos de Análise do Grau de Dispersão e Destruição dos NTCs.....	64
2.5	SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA.....	68
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL (MATERIAIS E MÉTODOS).....	71
3.1	DELINEAMENTO DE PROJETO.....	71
3.2	MATERIAIS.....	72
3.2.1	Cimento.....	72

3.2.2	Nanotubos de Carbono (NTCs)	74
3.2.3	Aditivo Superplastificante	74
3.2.4	Água	75
3.3	ETAPAS E MÉTODOS	75
3.3.1	ETAPA I - Análise Preliminar do Grau de Destruição por Sonicação	76
3.3.1.1	<i>Potencial Zeta e Distribuição de Tamanho de Partícula (DLS)</i>	78
3.3.1.2	<i>Espectroscopia por Ultravioleta Visível (UV-Vis)</i>	78
3.3.1.3	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	79
3.3.1.4	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	80
3.3.1.5	<i>Espectroscopia Raman</i>	80
3.3.2	ETAPA II - Ensaios em Estado Fresco	80
3.3.2.1	<i>Ensaio de mini slump</i>	82
3.3.2.2	<i>Ensaio de Calorimetria Isotérmica</i>	82
3.3.2.3	<i>Ensaio de Reometria</i>	83
3.3.3	ETAPA III - Ensaios em Estado Endurecido	84
3.3.3.1	<i>Modulo de elasticidade</i>	84
3.3.3.2	<i>Resistência à compressão</i>	85
3.3.3.3	<i>Resistência à tração na flexão</i>	86
3.3.3.4	<i>Absorção e índice de vazios</i>	87
3.3.3.5	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	88
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	89
4.1	ETAPA I - ANÁLISE PRELIMINAR DA DISPERSÃO	89
4.1.1	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	90
4.1.2	Distribuição de tamanho de partícula (DTP)	92
4.1.3	Potencial Zeta	94
4.1.4	Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-Vis)	95
4.1.5	Raman	96

4.1.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	99
4.2	ETAPA II – ENSAIOS EM ESTADO FRESCO	103
4.2.1	Mini-slump	103
4.2.2	Reometria	104
4.2.3	Calorimetria isotérmica	109
4.3	ETAPA III – ENSAIOS EM ESTADO ENDURECIDO	112
4.3.1	Resistência à Compressão	112
4.3.2	Resistência à tração na flexão	115
4.3.3	Módulo de Elasticidade	118
4.3.4	Absorção e índice de vazios	121
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG)	124
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	128
6	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	128
	REFERÊNCIAS	129

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O cimento é o material mais utilizado na indústria da construção, onde promove uma revolução na história da engenharia ao redor do mundo e atua como um agente principal na estruturação de edificações, promovendo grandes impactos econômicos, sociais e ambientais em todos os níveis da sociedade. No entanto, o cimento possui uma capacidade surpreendente de transformar-se de um pó fino para um elemento sólido rígido sob qualquer forma, apenas com adição de água e mudança mínima de seção (SCRIVENER; DAMME, 2004). Diante disso, através do avanço da tecnologia, introduziu-se as microfibras e os nanomateriais como forma de controlar a propagação de fissuras sobre as estruturas cimentícias e promover inúmeras outras melhorias tais como o aumento da resistência e durabilidade dos produtos cimentícios.

Os avanços na nanotecnologia abriram uma ampla gama de oportunidades para propriedades de engenharia de materiais cimentícios usando reforços em nanoescala. O desenvolvimento desta nova classe de compósitos cimentícios resultou em extensa pesquisa acadêmica e industrial relacionada ao processamento, caracterização e modelagem desses materiais (HAN *et al.*, 2016). A abordagem nanotecnológica em materiais cimentícios permite aos pesquisadores a manipulação de suas estruturas, com o intuito de modificar propriedades não inerentes a esses materiais (GLEIZE, 2007).

Compreender, em escala nanométrica, o desempenho da matriz de cimento e sua interação com outros componentes pode ser uma etapa poderosa no desenvolvimento de uma pasta, argamassa ou concreto superior com propriedades aprimoradas (EVANGELISTA *et al.*, 2019). Durante a última década inúmeros nanomateriais foram incorporados em matrizes cimentícias, onde os nanotubos de carbono (NTCs) alcançaram um destaque promissor devido a capacidade de conferir benefícios em propriedades variadas, como as propriedades mecânicas (compressão, flexão e tração) e elétricas (LI; WANG; ZHAO, 2005; KUMAR *et al.*, 2012; WANG; HAN; LIU, 2013; ALREKABI *et al.*, 2017; BOGAS *et al.*, 2019).

Os nanotubos de carbono (NTCs) possuem as melhores propriedades abrangentes entre os materiais de carbono e apresentam várias vantagens distintas como um material de reforço para compósitos cimentícios de alta resistência e desempenho em comparação com outras fibras tradicionais (WANG; HAN; LIU, 2013). A resistência, tenacidade e área de superfície específica dos NTCs são muito superiores às das fibras comuns (XU; LIU; LI, 2015). Os NTCs reúnem uma coleção incomparável de propriedades estruturais, mecânicas e eletrônicas: são

moléculas orgânicas estáveis que exibem condutividade elétrica e térmica, alta estabilidade química, resistência à tração e rigidez extremamente altas (BOGAS *et al.*, 2019).

A incorporação de NTCs ao cimento apresenta algumas dificuldades devido à sua tendência a aglomerar por causa do seu caráter hidrofóbico, produzindo uma dispersão não homogênea através da fase de cimento que resulta em uma interface pobre cimento-NTCs (MORAL *et al.*, 2020). A dispersão dos NTCs na matriz cimentícia é um dos principais desafios para a sua utilização em materiais cimentícios, pois é um processo complexo que requer técnicas específicas (NETO *et al.*, 2021).

Vários métodos podem ser utilizados para prevenir a aglomeração de partículas de NTC, como por exemplo, a funcionalização de nanotubos com ácidos, o uso de agitadores magnéticos e dispersores ultrassônicos, ou uma combinação de ambos os métodos (NETO *et al.*, 2021). Diante disso, a sonicação é uma das técnicas mais comumente usadas para dispersar NTCs aquosos, fornecendo um alto cisalhamento local (DUAN; WANG; COLLINS, 2011; ZOU *et al.*, 2015).

Em contrapartida, os métodos de dispersão que fornecem entrada de alta energia também podem induzir a fratura na estrutura dos NTCs. A fratura induzida por mistura é de particular relevância na sonicação, onde estudos da literatura confirmaram a quebra dos NTCs durante a sonicação, como evidenciado pelos autores Lu *et al.* (1996), Mukhopadhy, Dwivedi e Mathur (2002), Al-Rub, Ashour e Tyson (2012), Silva (2019), Siqueira e Gleize (2020) entre outros. A falta e/ou o excesso da energia de dispersão dos NTCs leva à formação de muitos locais de defeito no nanocompósito e limita a eficiência dos NTCs na matriz (KONSTAGDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010).

Dessa forma, o presente trabalho tem como finalidade principal investigar qual é o grau de destruição por sonicação dos NTCs incorporados em matrizes cimentícias. A realização da investigação será efetuada por meio de análises da microestrutura, aliado a diferentes averiguações de tempos de sonicação e amplitudes. Cabe ressaltar que o presente estudo se manifesta como uma continuação ao trabalho desenvolvido por Silva (2019), com o objetivo de investigar e compreender os danos evidenciados nas estruturas dos NTCs. A dissertação foi desenvolvida na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e efetuou uma análise temporal da dispersão dos NTCs para a aplicação em pastas de cimento Portland.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente estudo tem como objetivo principal analisar o efeito do grau de destruição por sonicação de nanotubos de carbono (NTCs) incorporados em matrizes cimentícias, através de diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos)

1.1.2 Objetivos Específicos

Com os objetivos específicos, tem-se:

- Verificar a integridade e qualidade dos nanotubos de carbono antes e após a sonicação através de diferentes períodos (5, 10, 15 e 30 minutos) e amplitudes (20%, 50% e 80%);
- Investigar a influência que os nanotubos de carbono, sonicados ou não, exercem sobre a matriz cimentícia nos estados fresco e endurecido;
- Determinação do tempo e amplitude ideais para o processo de sonicação dos NTCs funcionalizados;

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Diante disso, este trabalho é dividido em seis capítulos principais. No primeiro capítulo são apresentados os objetivos, sendo eles divididos em objetivos gerais e específicos, e a estrutura geral do trabalho. Logo em seguida, o capítulo dois é composto pela fundamentação teórica, onde são apresentados uma breve definição dos parâmetros relacionados ao cimento Portland, aos NTCs incorporados em matrizes cimentícias e aos processos de dispersão dos mesmos. O capítulo três apresenta o programa experimental (materiais e métodos) utilizados no desenvolvimento deste trabalho. Já o capítulo quatro contempla os resultados e as discussões encontrados nesta pesquisa. No capítulo cinco são apresentadas as conclusões principais. Por fim, no capítulo seis, são sugeridas propostas de temas para a continuação deste trabalho para pesquisas futuras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CIMENTO PORTLAND

2.1.1 Definição

A Associação Brasileira de Cimento Portland – ABCP (2021) define o cimento Portland como um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes, ou ligantes, que possuem a capacidade de endurecimento quando em contato com a água. De acordo com a NBR 16697 (ABNT, 2018), o cimento Portland é um ligante hidráulico obtido pela moagem do clínquer Portland, ao qual se adiciona, durante a fabricação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio e adições minerais, conforme os teores estabelecidos pela norma.

O cimento Portland é um material pulverulento, constituído de silicatos e aluminatos de cálcio, praticamente sem cal livre. Esses silicatos e aluminatos complexos, ao serem misturados em água, hidratam-se e produzem o endurecimento da massa, que pode então oferecer uma elevada resistência mecânica (PETRUCCI, 1987; ROMANO, 2004).

As propriedades físicas e mecânicas da pasta de cimento Portland, argamassas e concretos são um resultado direto de uma série de processos complexos que ocorrem durante a mistura e colocação incluindo as reações de hidratação (ROY; IDORN, 1993). Na Tabela 1 é possível verificar, de acordo com Petrucci (1987), a composição em óxidos dos cimentos nacionais em valores médios.

Tabela 1 – Porcentagem dos componentes químicos do cimento Portland.

Nome	Fórmula	Teor (%)
Óxido de Cálcio	CaO	61-67
Óxido de Silício	SiO ₂	17-24
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	3-8
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	1-6
Óxido de Magnésio	MgO	0,1 - 4
Óxido de Sódio + Óxido de Potássio	Na ₂ O + K ₂ O	0,5 – 1,5
Trióxido de Enxofre	SO ₃	1-3

Fonte: Castro (2021).

De acordo com Romano (2004) e Roschel (2014) o cimento Portland é constituído, principalmente de produtos minerais como o calcário, a argila e o gesso, onde os mesmos apresentam as seguintes características:

- Calcário - é conhecido como o carbonato de cálcio (C_aCO_3) e quando submetido a atividades que envolvam calor, o material se decompõe da seguinte forma: C_aCO_3 (100%) \rightarrow C_aO (56%) + CO_2 (44%), visto que a dolomita presente é conhecida como o carbonato de cálcio aliado ao magnésio ($C_aM_g(CO_3)_2$);
- Argila – a argila utilizada para a fabricação do cimento é composta principalmente de argilominerais, como o silicato de alumínio hidratado, geralmente contendo quantidades de ferro e outros minerais em menores quantidades. Os argilominerais em contato com a água, desenvolvem inúmeras propriedades com a plasticidade, resistência, resistência mecânica, entre outros;
- Gesso – o gesso tem como finalidade regular o processo do tempo de pega promovido pelas reações de hidratação da mistura, onde é encontrado sob forma de gipsita, hemidrato ou bassanita, e anidrita.

Diante disso, os principais compostos presentes são o óxido de cálcio ($C_aO - C$), o dióxido de silício ($S_iO_2 - S$), o óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de alumínio (Al_2O_3), onde através deles ocorre a derivação dos componentes principais que irão guiar as propriedades do produto. O cimento é produzido a partir da moagem de um clínquer com uma pequena quantidade de sulfato de cálcio, sendo o clínquer uma mistura heterogênea de vários compostos produzidos por reações em altas temperaturas, entre os principais óxidos citados acima. A composição química dos componentes principais do clínquer corresponde a C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , conforme exemplificado na Tabela 2 (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

No processo de moagem do clínquer, há a adição de gipsita (sulfato de cálcio) para o controle da pega do cimento. Essa adição é feita para evitar a rápida reação de hidratação das fases aluminatos que pode causar um fenômeno conhecido como pega instantânea, caracterizado por um endurecimento da pasta de cimento muito antes do esperado. As reações que proporcionam o efeito ligante do cimento ocorrem quando o mesmo é colocado em contato

com a água. A hidratação dos silicatos e aluminatos dão origem a produtos que, com o decorrer do tempo, proporcionam uma pasta de cimento firme e resistente (SIQUEIRA, 2018).

Tabela 2 – Principais compostos do cimento Portland.

Nome do composto	Composição em óxidos	Abreviatura
Silicato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Silicato dicálcico	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Ferroaluminato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Fonte: Elaborado pelo autor.

O silicato tricálcico (C_3S), também conhecido como alita, é a fase onde ocorre os cristais bem definidos, relativamente grandes, com formas hexagonais e apresentando ângulos arredondados, conforme a Figura 1A (PETRUCCI, 1987). A dimensão média dos cristais de alita é outra característica importante do clínquer, que são decorrentes das condições reinantes no interior do forno que proporcionam impacto no desempenho do produto final (BATTAGIN, 2011). Como a fase é formada por íons de cálcio e oxigênio, os mesmos apresentam formas irregulares em torno dos íons de cálcio, promovendo grandes espaços vazios, apresentando uma alta reatividade este composto (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

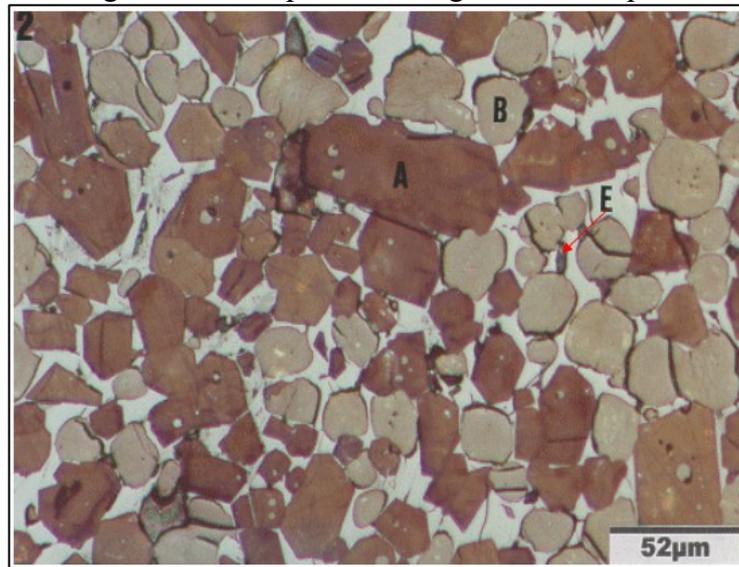
O silicato dicálcico (C_2S), também conhecido como belita, apresenta cristais relativamente grandes, exibindo forma arredondada e apresentando bordos dentados, sem nenhuma evidência de forma regular, conforme a Figura 1B (PETRUCCI, 1987). A belita constitui de 15 a 30% do clínquer, sendo um dos constituintes principais do cimento Portland, apresentando contribuições significativas nas resistências mecânicas do cimento em idades longas (ROSCHEL, 2014). Além disso, a belita apresenta vazios intersticiais menores, o que permite que a reatividade seja menor que a alita, apresentando baixo calor de hidratação e endurecimento lento (LOPES, 2016).

O aluminato tricálcico (C_3A) é o principal aluminato presente no cimento. Sua reação com a água é violenta e provoca o enrijecimento imediato da pasta (pega instantânea) por ser o componente mais reativo do clínquer (LOPES, 2016). O ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) é o mais comum dentre os compostos ferroaluminatos cálcicos encontrados no cimento, tem importante função na resistência química do cimento, em especial ao ataque de sulfatos às estruturas de concreto (BATTAGIN, 2011).

O C_aO livre é o calcário que não reagiu com os outros minerais de modo a formar compostos mais complexos. Indicador de falhas do processo de fabricação de grande eficiência,

ocorre como cristais residuais geralmente escuros nas proximidades dos cristais de alita e belita, conforme a representação do C_aO livre na Figura 1E (RIBEIRO, 2003).

Figura 1 - Exemplo de micrografia de clínquer.



Fonte: Ribeiro (2003).

Além dos compostos principais listados na Tabela 02, existem compostos secundários, como MgO , TiO_2 , Mn_2O_3 , K_2O , e Na_2O , que constituem um pequeno percentual da massa de cimento. Os óxidos de sódio e de potássio (Na_2O e K_2O), também conhecidos como os álcalis, merecem um maior destaque porque eles podem reagir com alguns agregados, produzindo uma reação que causa a desintegração do concreto. Além disso, eles afetam a velocidade de ganho de resistência do cimento. Portanto, deve ser destacado que a denominação "compostos secundários" se deve principalmente à sua quantidade, não à sua importância (NEVILLE, 2016).

Por fim, as propriedades físicas do cimento Portland são consideradas sob três aspectos distintos, como as propriedades do produto em sua condição natural, as proporções convenientes da pasta e as proporções da argamassa. Além disso, a finura do cimento, mais precisamente a superfície específica do produto, é um parâmetro muito importante que governa a velocidade de reação da hidratação do mesmo, e tem a sua influência comprovada em muitas qualidades da mistura. O aumento da finura promove melhorias de resistência, diminuição da exsudação, aumento da permeabilidade, trabalhabilidade e coesão, e diminuição da expansão autoclave (BAUER, 2008).

No Brasil, a NBR 16697 (ABNT, 2018) especifica os requisitos necessários para o recebimento de cimentos Portland no país, através da unificação em apenas um documento os requisitos atualizados das antigas especificações. Além disso, a normativa tem como objetivo a conformidade e o alinhamento com normas internacionais e o incentivo da adoção de medidas e tecnologias sustentáveis avançadas, através da redução de emissões de CO₂.

2.1.2 Hidratação

Com o passar dos anos, ainda não existe um consenso geral sobre os processos e mecanismos que regem a hidratação da pasta de cimento Portland. Um melhor conhecimento deste processo pode permitir um controle maior sobre os materiais cimentícios, e o seu uso nas misturas químicas e minerais, possibilitando melhorias de economia, construtibilidade e sustentabilidade (MORADIAN *et al.*, 2019).

Em termos estritamente químicos, hidratação é a reação de um componente anídrico com a água que resulta em um novo componente, um hidratado (CASTRO, 2021). O cimento Portland é constituído de um certo número de compostos, cuja as reações dão origem ao processo de endurecimento. Os compostos presentes no cimento Portland são anidros, mas, quando postos em contato com a água, reagem com ela, formando produtos hidratados. A hidratação destes cimentos consiste na transformação de compostos anidros mais solúveis em compostos hidratados menos solúveis (ROMANO, 2004).

De acordo com Neville (2016), as reações pelas quais o cimento Portland se torna um material aglomerante acontecem na pasta, sendo constituída de cimento e água. A presença de água, silicatos e aluminatos tendem a formar produtos hidratados, onde conforme o tempo torna-se uma mistura firme, resistente e homogênea, ou seja, conhecida como pasta de cimento hidratada. A formação de hidratação de produtos juntamente com o desenvolvimento das características microestruturais dependem, após a solução de processos, das reações interfaciais e das reações em estado sólido (JOLICOEUR; SIMARD, 1998).

2.1.2.1 Mecanismos de Hidratação.

O mecanismo de hidratação dos componentes individuais do cimento e do próprio cimento tem sido um objeto de muitas discussões e desacordos. Na teoria mais antiga, *Le Chatelier (1887)* explicou a ação da cimentação por dissolução dos compostos anidros, seguido

pela precipitação de compostos hidratados cristalinos interligados. Já *Michaelis (1893)* considerou que a coesão resultou da formação e subsequente dessecação do gel. Por fim, nos últimos anos, o mecanismo topoquímico ou de estado sólido foi proposto (RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 2001).

Segundo Taylor (1997) o mecanismo de hidratação ocorre por meio de dois processos: dissolução-precipitação e topoquímico. Entende-se que na dissolução-precipitação acontece a dissolução dos produtos anidros, formação de hidratos e posterior precipitação dos mesmos devido à sua baixa solubilidade, sendo dominante nos estágios iniciais da hidratação do cimento. A partir de então, inicia-se o processo topoquímico, onde as reações acontecem na superfície dos compostos de cimento anidro, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita (SIQUEIRA, 2018).

Existem duas maneiras como os tipos de compostos existentes no cimento podem reagir com a água. Na primeira, acontece a adição direta de algumas moléculas de água, sendo esta a verdadeira reação de hidratação. O segundo tipo de reação com água é a hidrólise. No entanto, é conveniente aplicar a palavra "hidratação" a todas as reações do cimento com água, ou seja, à hidratação verdadeira é à hidrólise (NEVILLE, 2016).

A hidratação do cimento compreende-se através da transformação dos compostos anidros mais solúveis em compostos hidratados menos solúveis. Durante a hidratação ocorre a formação de uma camada de gel em torno dos grãos compostos dos anidros, de forma com que na zona de transição (zona entre o cristal primário e o gel) seja supersaturada quando em relação aos compostos hidratados.

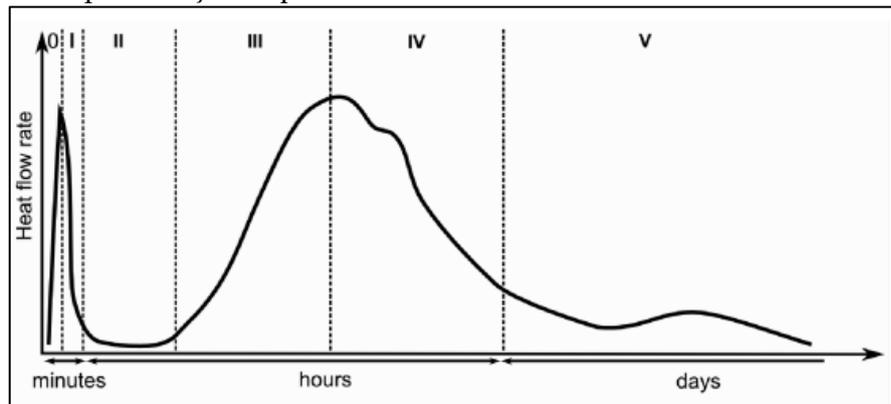
Já de acordo com Bazzoni (2014), o mecanismo de hidratação do cimento Portland pode ser estruturado através cinco etapas principais, sendo elas exemplificadas abaixo e através da Figura 2:

- a) Fase I - ocorre durante os 15 primeiros minutos, onde parte dos componentes solubilizados são dissolvidos em fase aquosa, onde ocorre simultaneamente a hidrólise dos silicatos e aluminatos superficiais mais reativos (C_3S e C_3A) liberando íons de Ca^{2+} e OH^- . As partículas dentro da pasta permanecem totalmente revestidas por uma camada protetora de produtos hidratados, onde o sistema entra em um período de latência, conhecido como período de indução (JOLICOEUR; SIMARD, 1998).
- b) Fase II - conhecido como período de indução, pode durar cerca de 2 a 4 horas onde ocorre a continuação da dissolução. Durante este tempo, uma grande quantidade

de calor é desenvolvida, mas ocorre a diminuição após cerca de três horas, onde o cimento permanece fluído e trabalhável. O C_3S mantém-se revestido como uma camada gelatinosa com morfologia de filmes esfoliantes, verificando-se também a formação de pequenas agulhas de etringita. Já ao final do período, as camadas de C-S-H começam a formar fibrilas (GANI, 1997; RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 2001).

- c) Fase III - conhecido como período de aceleração, ocorre no processo de 4 a 8 horas. Durante a transição do período dormente até o estágio de aceleração identifica-se a quebra da camada protetora oriunda das transformações físico-químicas dos hidratos, efeitos das pressões osmóticas, nucleação e crescimento dos produtos C-S-H e CH. As reações comandam tanto a taxa de evolução de calor quanto o ganho de resistência mecânica do material. Neste período ocorrem tanto o início quanto o fim de pega (JOLICOEUR; SIMARD, 1998; SILVA, 2019).
- d) Fase IV - conhecida como período de desaceleração lenta, ocorre a formação contínua de produtos de hidratação durante o período de 8 a 24 horas (RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 2001). Nesta etapa ocorre um aumento da taxa de evolução do calor, promovendo 30% da hidratação do cimento e gerando o crescimento das plaquetas de C-S-H e CH. Após 16 horas, os pequenos grãos de cimento são cobertos por fibrilas para formar rosetas, esferulites e hastes de AF_t . O crescimento do C-S-H entre os grãos resulta na pega da pasta de cimento (GANI, 1997).
- e) Fase V - ocorre apenas uma formação lenta de produtos, onde as reações são controladas pela difusão (RAMACHANDRAN; BEAUDOIN, 2001). A taxa de evolução do calor diminui, mas a hidratação pode continuar durante longos anos. A hidratação adicional da fase alite leva a disposição do C-S-H no interior, e a fase belite reage lentamente, formando uma pequena quantidade de produtos de hidratação, mesmo após vários meses (GANI, 1997).

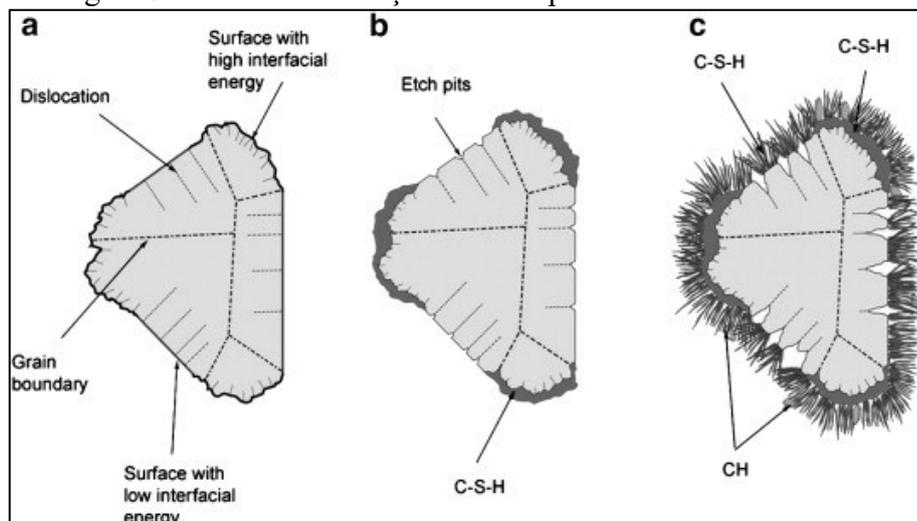
Figura 2 – Representação esquemática da curva de calorimetria do cimento Portland.



Fonte: Bazzoni (2014).

Em contrapartida, de acordo com Bye (1999), o processo de hidratação promove a geração de calor no processo devido ao cimento Portland reagir com a água, apresentando três picos de taxa liberação de calor durante as reações de hidratação. O primeiro pico (mais alto) apresenta uma curta duração, seguido por um período dormente (taxa de liberação de calor baixa), apresentando aumentos de rigidez (NEVILLE, 2016). Já de acordo com Scrivener *et al.*, (2019), no processo de hidratação do cimento, a fase de silicato tricálcico domina quase que totalmente o processo de hidratação nas idades precoces. O processo de evolução das curvas de calor da alita é dividida em três períodos principais, sendo eles o período I – composto de duas hipóteses principais: a teoria da membrana protetora e a teoria da dissolução; Período II – o pico principal da hidratação; e Período III – idades posteriores.

Figura 3 - Curva de evolução dos três períodos de calor da alita.



Fonte: Juilland *et al.*, (2010)

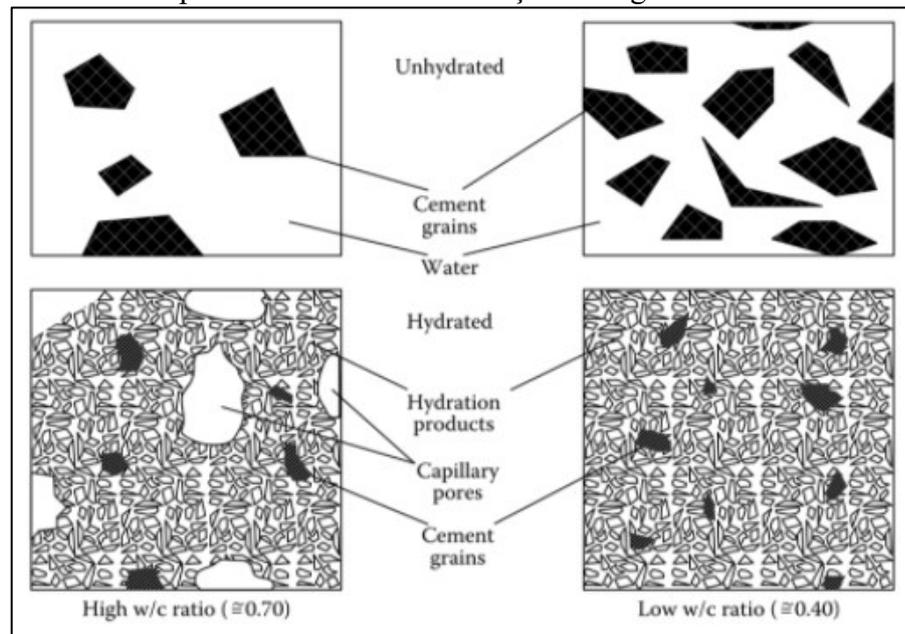
Segundo Juilland *et al.*, (2010) a Figura 3 apresenta um esquema de hidratação de um grão de alita nas primeiras idades reação. Quando o grão de alita é colocado em contato direto com a água, Figura 3b, assume-se que alguns hidratos primários podem se precipitar (C-S-H) mas não como uma membrana contínua. Já as áreas de menor energia de superfície podem permanecer parcialmente hidroxiladas, apresentando algumas corrosões no ponto de surgimento de deslocamentos. Por fim, os núcleos estáveis de CH e C-S-H começam a crescer, Figura 3c, marcando o fim do período de indução e o começo do período de aceleração.

Diante disso, verificou-se que, de acordo com alguns autores, existem algumas divergências com relação ao processo de hidratação do cimento e principalmente, aos métodos relacionados ao período de indução. As teorias mais aceitas atualmente estão relacionadas aos trabalhos desenvolvidos por Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) sugerem a teoria da dissolução “geoquímica” como explicação para o período de indução (estágio II), ao invés da teoria da camada inibidora. Argumentou-se que a teoria é amplamente aceita na formação de uma camada protetora na superfície dos grãos de cimento inibindo a hidratação, que posterior não estava de acordo com a evidência experimental. Ao contrário, a teoria “geoquímica” da dissolução, na qual a taxa de dissolução é simplesmente dependente da subsaturação da solução com relação à fase de dissolução, poderia explicar todas as observações experimentais.

Porém, existem inúmeros fatores que afetam diretamente a taxa de hidratação de várias fases no cimento, sendo que duas amostras de cimento nunca irão se comportar de forma idêntica. A reatividade das fases depende de alguns fatores como o tamanho médio das partículas e a distribuição do tamanho das mesmas. Estas, por sua vez, dependem do grau de moagem do clínquer, da taxa de resfriamento, das impurezas presentes, das quantidades relativas das fases e da interação entre as fases à medida em que a hidratação prossegue (GANI, 1997).

De acordo com Alexandrer, Bentur e Mindess (2017) os volumes dos produtos de hidratação gerados durante o processo são duas vezes maiores que os grãos de cimento pelos quais foram formados. Assim, eles possuem a capacidade de preencher os espaços entre os grãos de cimento que foram ocupados pela água, conforme a representação esquemática da Figura 4. Já em sistemas aonde existem uma maior relação água/cimento ocorre um maior espaçamento entre os grãos, onde nem sempre o espaço é completado pelos produtos de hidratação, e os poros permanecem mais resistentes e mais porosos.

Figura 4 - Representação esquemática do preenchimento dos poros de produtos de hidratação em pastas com diferentes relações de água/cimento.



Fonte: Alexandrer, Bentur e Mindess (2017).

Diante disso, a morfologia e distribuição espacial dos produtos formados durante a pasta de cimento ainda não pode ser controlado com a mesma precisão que para outros materiais, mas uma compreensão mecanicista deve fornecer novas estratégias para prever a evolução da microestrutura e propriedades e, finalmente, projetar a microestrutura e propriedades (BULLARD *et al.*, 2011).

2.1.3 Pasta de Cimento Portland

A pasta de cimento hidratada é um conjunto heterogêneo de partículas, filmes, microcristais e elementos sólidos ligados entre si por uma massa porosa. Esses poros podem ser encontrados em diversos tamanhos em uma escala entre abaixo de $2,5\text{nm}$ e acima de 10.000nm . Geralmente são poros de gel, associados com os produtos de hidratação e poros capilares correspondentes aos demais poros do sistema (PAULON; KIRCHHEIM, 2011; LOPES, 2016).

A pasta de cimento envolve os grãos de areia e agregados graúdos (geralmente brita gnaisse ou calcária) e é constituída por diferentes tipos de compostos hidratados do cimento. Os mais importantes são os silicatos hidratados de cálcio (C-S-H) que podem aparecer como

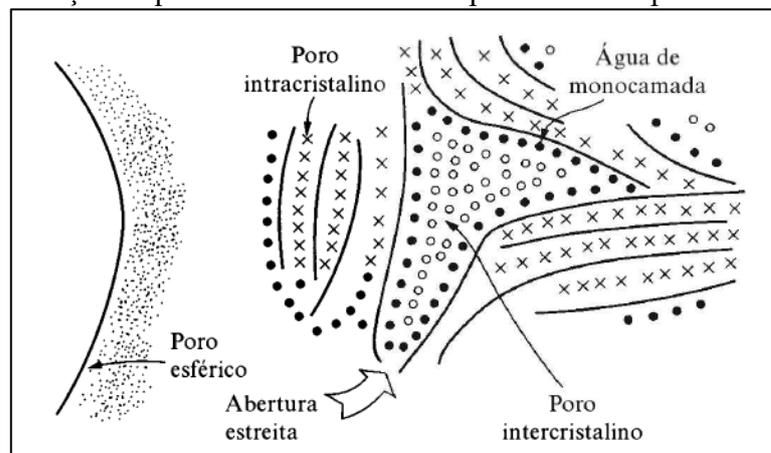
estruturas fibrosas (estrutura amorfa), o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 (portlandita) que cristaliza em grandes placas hexagonais superpostas e a etringita (SILVA, 2005).

A pasta de cimento endurece assim que o cimento anidro reage com a água, dando origem à formação de produtos que substituem as partículas iniciais do cimento e se expandem no espaço ocupado pela água. Este processo resulta numa microestrutura complexa que contém partículas de cimento anidro (que não reagiram), produtos resultantes da hidratação e poros capilares. A porosidade do cimento deve-se à porosidade capilar, mas também a própria porosidade do C-S-H (ROSCHEL, 2014).

De acordo com Neville (2016), a porosidade é um fator determinante na resistência da pasta de cimento. Além da porosidade total, a influência da distribuição das dimensões dos poros na resistência deve ser levada em consideração, visto que poros menores proporcionam uma pasta de cimento com maior resistência. Para que a água penetre nos poros, a sua quantidade e velocidade dependem exclusivamente do seu tamanho, da sua continuidade e do seu volume total.

A porosidade de uma pasta de cimento se distribui entre os poros de gel ou entre as camadas de C-S-H (vazios pequenos), os vazios capilares e os poros de ar incorporados (SILVA, 2005). A Figura 5 mostra uma representação esquemática entre os tipos de poros, onde os poros esféricos se originam das bolhas de ar residual ou do empacotamento imperfeito das partículas de cimento, mas não são facilmente detectados, já que somente são acessíveis através de poros que possuem uma abertura estreita (NEVILLE, 2016).

Figura 5 - Representação esquemática do sistema de poros de uma pasta de cimento hidratada.



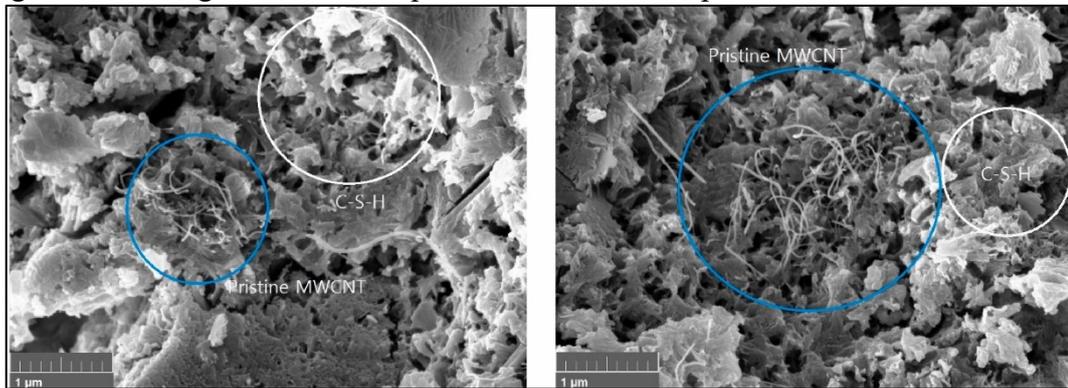
Fonte: Neville (2016).

Enquanto que a porosidade se refere a totalidade dos vazios e a absorção é em função dos poros que tem comunicação com o exterior, a permeabilidade é uma das principais

propriedades da pasta identificando a possibilidade de passagem da água através do material, criando uma relação direta com a continuidade dos canais. Os principais fatores que afetam a porosidade, a absorção e a permeabilidade são os materiais constituintes (água, cimento, agregados e aditivos), os métodos de preparação (mistura, lançamento, adensamento e acabamento) e as condições posteriores (idade, cura e condições dos ensaios) (ROMANO, 2004).

A Figura 6 apresenta duas micrografias MEV uma pasta de cimento endurecida aos 28 dias, aonde pode-se identificar a presença dos produtos de hidratação que fornecem potencialmente uma ligação química com a pasta de cimento através de grupos hidrofílicos com os NTCs funcionalizados.

Figura 6 - Micrografias MEV da pasta de cimento incorporado NTCs funcionalizados.



Fonte: Tugelbayev *et al.*, (2023).

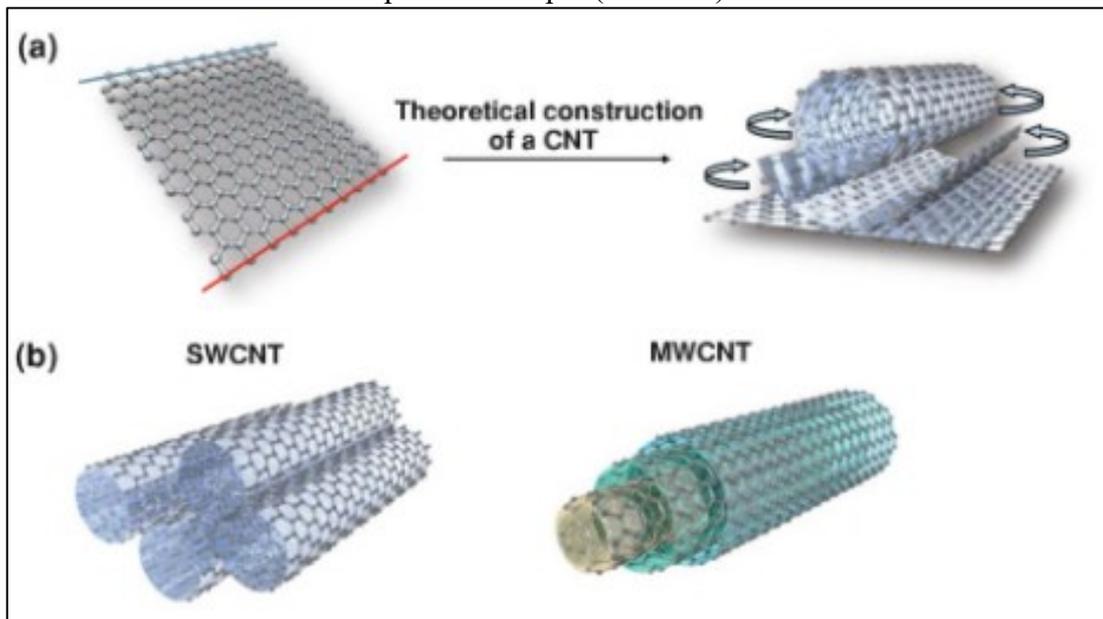
Por fim, a taxa de hidratação do cimento Portland depende de inúmeros fatores, e as propriedades da pasta endurecida dependem, de forma apreciável, do seu grau de hidratação. Consequentemente, todos os fatores que afetam a taxa de hidratação atingem as propriedades da pasta (SOROKA, 1979). Portanto, para um mesmo grau de hidratação, a melhoria das características mecânicas da pasta e a redução de sua porosidade estão diretamente relacionadas à relação água/cimento (HELENE; ANDRADE, 2010).

2.2 NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

Os nanotubos de carbono (NTCs) foram descobertos em 1991 pelo químico japonês Sumio Iijima. Eles são formados a partir do enrolamento de folhas de grafite, que formam cilindros com diâmetro de cerca de 2nm a 5nm (PERUZZO, 2012). Os NTCs possuem uma

estrutura composta por uma ou mais folhas de grafeno formando uma estrutura cilíndrica, conforme a Figura 7a (LIMA, 2011). Estas folhas cilíndricas possuem parede simples ou parede múltipla, dependendo do número de camadas que formam a sua estrutura tubular. Os NTC de parede única (NTCPU) são compostos de uma camada de átomo de carbono, e os NTC compostos de paredes múltiplas (NTCPM) possuem várias camadas de carbono alinhadas, conforme a Figura 7b. Além disso, os NTCPU tendem a aderir fortemente uns aos outros formando cordas ou feixes de nanotubos, exibindo propriedades físicas de materiais metálicos e semicondutores (MARULANDA, 2009).

Figura 7 - (a) Representação esquemática da estrutura de um nanotubo de carbono; (b) Representação de um nanotubo de carbono de parede única (NTCPU) e um nanotubo de parede múltipla (NTCPM).



Fonte: Backes (2012).

Devido ao seu diâmetro nanométrico, os NTCs apresentam uma área superficial específica muito grande, tornando-se um parâmetro útil para ajustar as condições de síntese dos mesmos (PEIGNEY *et al.*, 2001). Para NTCPUs, os diâmetros dos tubos estão na faixa de poucos nanômetros (1-10 nm), enquanto eles atingem várias dezenas de nanômetros (5-100 nm) no caso de NTCPMs, porque a sua estrutura consiste em muitos cilindros concêntricos mantidos juntos por forças de *van der waals*, mas eles são menos eficazes do que aqueles de NTCPUs (RASHAD, 2017).

Dependendo da forma com que o grafeno é enrolado, uma grande diversidade de estruturas dos NTCs pode ser construída diferindo em comprimento, diâmetro e ângulo de

enrolamento que define a orientação dos anéis de carbono hexagonais na rede de favo de mel em relação ao eixo do nanotubo. A forma de um NTC é sempre cilíndrica, de modo com que o alótropo de carbono possa ser considerado como uma nanoestrutura dimensional devido à unidade periódica longa (BACKES, 2012).

De acordo com Parveen *et al.*, (2015), os NTCPUs são considerados os melhores reforços para diferentes matrizes devido a sua grande área superficial e elevadas propriedades mecânicas excepcionais. Porém, estes nanotubos apresentam elevado custo e a forma de obtenção da dispersão homogênea é uma tarefa altamente desafiadora em virtude da forte tendência de aglomeração das partículas.

Por outro lado, de acordo com a pesquisa desenvolvida por Silvestro e Gleize (2020), em relação ao número total dos artigos publicados relacionados a incorporação de NTC, 97% dos trabalhos optaram por utilizar NTCPMs devido ao menor custo e menor tendência de aglomeração se comparado com NTCPUs, permitindo uma dispersão mais homogênea.

2.2.1 Métodos de Funcionalização

O processo de funcionalização de um material consiste na ligação de elementos externos aos átomos superficiais do material, adsorvendo grupos funcionais que irão mudar quimicamente a superfície do mesmo. Especificamente, este procedimento irá mudar a molhabilidade e adsorção e, conseqüentemente, as propriedades superficiais. Geralmente, os NTCs não são estruturalmente perfeitos, apresentando defeitos em suas paredes e alta reatividade se comparados com átomos no interior do tubo (OSORIO, 2008). Os métodos adequados de funcionalização em NTCs são críticos, uma vez que grupos funcionais criam defeitos no NTC que irão eventualmente alterar ou degradar as propriedades elétricas intrínsecas do NTC (YUN *et al.*, 2008).

De acordo com Ma *et al.*, (2010) os desempenhos dos NTCs dependem da dispersão do mesmo com a matriz e das interações interfaciais através dos métodos de funcionalização. Estes métodos podem ser divididos em funcionalização química e métodos físicos, onde serão descritos abaixo e evidenciados na Tabela 3:

- a) Funcionalização química – utiliza estratégias de funcionalização covalentes como a funcionalização direta de parede lateral e a funcionalização de defeitos. O processo de funcionalização covalente de paredes laterais associa-se a uma mudança na hibridização de sp^2 para sp^3 , e perdas simultâneas na camada do

grafeno. Já a funcionalização de defeitos tira proveito da transformação química dos locais de defeito em NTCs.

- b) Funcionalização física – utiliza estratégias de funcionalização não-covalentes para ajustar as propriedades interfaciais dos nanotubos, como o método endoétrico, adsorção de surfactantes e envoltório de polímero.

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens de vários métodos de funcionalização de NTC.

Métodos		Princípios	Possíveis danos aos NTCs	Facilidade de Implementação	Interação com a matriz cimentícia
Químico	Parede Lateral	Hibridização de átomos de C de sp ² e sp ³	sim	não	Forte
	Defeito	Transformação de defeito	sim	sim	Forte
Físico	Envoltório de polímero	Força de Van der Waals e empilhamento	não	sim	Variável
	Adsorção de surfactantes	Adsorção física	não	sim	Fraco
	Método Endoétrico	Efeito Capilar	não	não	Fraco

Fonte: Adaptado de MA *et al.*, (2010).

A funcionalização covalente baseia-se no estabelecimento de ligações covalentes de entidades funcionais às estruturas dos NTCs, que podem ocorrer nas extremidades ou nas paredes dos tubos (PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013). A maioria dos experimentos realizados para funcionalizar os NTCs são sistemas muito reativos (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). Entre os vários grupos utilizados para a funcionalização, destaca-se o grupo carboxílico. A reação de carboxilação liga o átomo de carbono de carboxila (COOH) com os átomos de C do nanotubo. Através de uma outra reação é possível deslocar o grupo OH da carboxila permitindo anexar outros grupos ou moléculas (FEITOSA, 2009).

A funcionalização não-covalente de nanotubos baseia-se na utilização de surfactantes capazes de tornar este material “solúvel” em água (PASTRANA-MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Uma forma de analisar a interação dos NTCs com átomos e moléculas é através do comportamento da transferência de carga entre o NTCPU e o sistema adsorvido. Diversas técnicas experimentais podem ser usadas com essa finalidade (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). A funcionalização não-covalente apresenta algumas vantagens tais como o fato de que

as propriedades eletrônicas dos nanotubos são mantidas por que a estrutura da ligação sp^2 e a conjugação dos átomos de carbono do tubo são conservadas (FEITOSA, 2009).

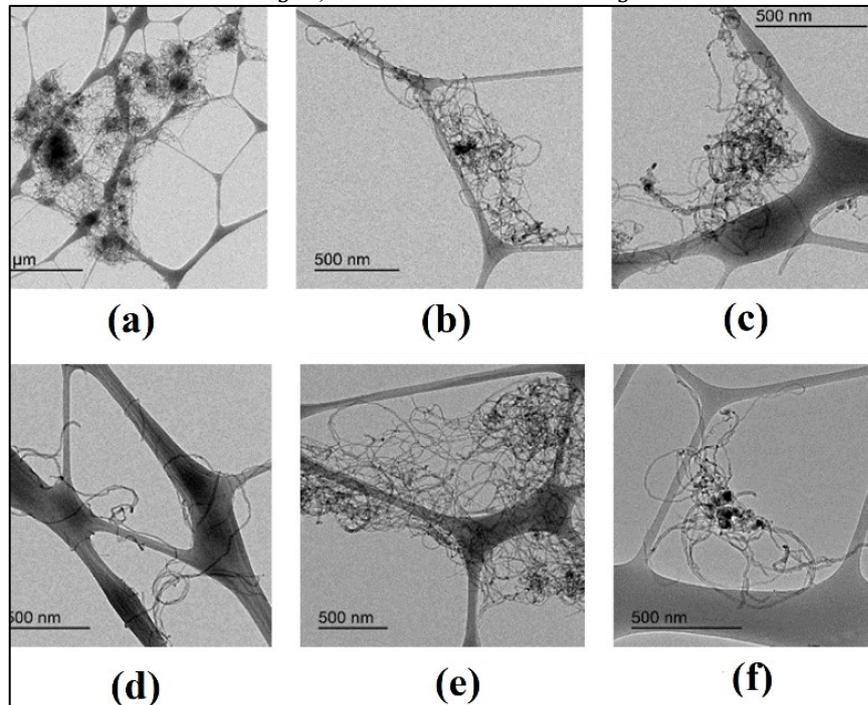
O desenvolvimento de um método de funcionalização melhor e mais eficaz que possa não apenas introduzir grupos funcionais de superfície, mas também ter pouco ou nenhum dano estrutural aos NTCs, continua sendo ainda um grande desafio (MARULANDA, 2009). A funcionalização dos NTCs viabiliza, potencialmente, inúmeras aplicações. Entre essas, pode-se citar a dispersão de NTCs em meio aquoso. A elevada área superficial dos NTCs acarreta em uma grande aglomeração dos mesmos. Com a adição de grupos funcionais, os NTCs tendem a se repelir uns aos outros, mantendo-se em suspensão (OSORIO, 2008).

Cwirzen, Habermehl-Cwirzen e Penttala (2008) analisaram as propriedades mecânicas dos NTCs funcionalizados com grupos de COOH, onde foram sonicados pelo período de 2 a 15 minutos. A presença dos grupos de COOH promoveu diminuições do ângulo de contato e trabalhabilidade, e em contrapartida, verificou-se aumentos de molhabilidade e resistências mecânicas. Diante disso, os autores justificaram que a solução mais eficiente seria usar a sonicação de ponta em vez do banho de sonicação, ou utilizar uma maior frequência. Ambos os métodos possuem grande eficiência, porém os NTCs poderiam sofrer danos graves em sua estrutura, ocasionando reduções no mesmo.

Cui *et al.* (2017) investigou as propriedades mecânicas e os mecanismos de reforço dos compósitos de cimento com diferentes tipos de NTCs de paredes múltiplas (NTCPMs), através da funcionalização dos mesmos com grupos de hidroxila e carboxila. De acordo com os autores, a adição de nanotubos funcionalizados promove maiores resistências nos compósitos cimentícios em comparação aos NTC sem tratamento. Diante disso, grande parte dos aumentos de resistência estão relacionados aos compósitos cimentícios reforçados com hidroxila. Já em comparação com os grupos de carboxila, os grupos de hidroxila possuem a capacidade de melhorar a molhabilidade dos NTCs, promovendo melhorias na hidrodilidade dos mesmos.

Moral *et al.*, (2020) investigou o efeito de três diferentes funcionalizações para o tratamento da superfície dos NTCs ($H_2SO_4 - HNO_3$, Ozônio - O_3 e $O_3 - NaOH$). A imagem abaixo mostra uma comparação das micrografias dos diferentes tratamentos de funcionalização, onde a Figura 8a-c representa a micrografia dos NTCs sem tratamento, e a Figura 8d-f representa os nanotubos após a funcionalização.

Figura 8 - Micrografias eletrônicas de transmissão sob diferentes escalas de ampliação: a, b e c) NTC sem tratamento; d) NTCs tratados com $H_2SO_4 - HNO_3$; e) NTCs tratados com Ozônio - O_3 ; f) NTCs tratados com $O_3 - NaOH$.



Fonte: Adaptado de Moral *et al.*, (2020).

Os autores acima identificaram que o tratamento com $H_2SO_4 - HNO_3$ produziu NTCs com comprimentos menores. O tratamento com O_3 e $O_3 - NaOH$ promoveram uma diminuição no grau de emaranhamento dos NTCs, melhorando a dispersão dos nanotubos independentemente do grau de funcionalização de oxigênio. Além disso, a funcionalização permitiu o melhoramento na detecção de deformações nas pastas de cimento com NTCs, onde a melhoria está relacionada a melhor dispersão, aumentando o potencial de aplicação dos NTCs no monitoramento da saúde estrutural dos elementos.

2.2.2 Métodos de Dispersão

A dispersão ideal pode ser descrita como o estado em que as nanopartículas estão completamente separadas umas das outras e não existem *clusters* ou aglomerados. No entanto, é óbvio que esse objetivo é alto demais para ser alcançado; portanto, como uma solução mais pragmática, podemos nos concentrar em chegar o mais perto possível (KORAYEM *et al.*, 2017).

Quando os NTCs são misturados com materiais cimentícios, a dispersão é o maior problema (SINGH; RAI, 2020). Os NTCs têm forte tendência a se aglomerar devido à presença

de forças atrativas chamadas de *van der waals*. Essas forças são originadas de seus sistemas de elétrons π estendidos polarizáveis. As aglomerações e as ligações insuficientes dos NTCs à matriz limitam os benefícios do uso deste sistema. Além disso, a natureza hidrofóbica do material impede uma incorporação eficiente e, portanto, uma distribuição homogênea na matriz cimentícia (RASHAD, 2017).

A dispersão de cargas à base de carbono em matrizes cimentícias é geralmente realizada por meio de uma primeira mistura em água e a subsequente adição ao cimento e outros aditivos. Basicamente, os preenchedores, como os NTCs, são hidrofóbicos, portanto, sua dispersão em solução aquosa resulta em uma tarefa delicada (D’ALESSANDRO *et al.*, 2021).

A Tabela 4 apresenta uma comparação das técnicas de dispersão utilizadas nos NTCs, podendo servir como uma diretriz geral para a seleção da técnica de dispersão apropriada para preparar nanocompósitos de NTC. Deve-se notar que as técnicas para dispersão de NTC não estão limitadas àquelas descritas abaixo, podendo apresentar a combinação de mais de uma técnica (MA *et al.*, 2010).

Tabela 4 - Principais técnicas de dispersão utilizadas em NTCs.

Técnicas	Fatores		
	Danos	Fatores Governantes	Disponibilidade
Sonicação/ Ultrassonicação	Sim.	Potência e modo do sonificador, e tempo de sonicação.	Utilizado em laboratório, apresentando facilidade de uso e limpeza.
Calandragem	Não.	Velocidade de rotação, distância adjacente entre os rolos.	Necessidade de treinamento operacional e dificuldades de limpeza.
Moagem de Bolas	Sim.	Tempo de fresagem, velocidade de rotação, tamanho das bolas e relação bolas/NTC	Fácil operação e necessita de limpeza.
Agitação Mecânica	Não.	Tamanho e forma da hélice, velocidade e tempo da mistura.	Utilizado em laboratório, fácil operação e limpeza.
Extrusão	Não.	Temperatura, configuração, e velocidade de rotação.	Produção em grande escala, treinamento operacional e dificuldade de limpeza.

Fonte: Adaptado de Ma *et al.*, (2010).

As tecnologias projetadas para dispersar os NTCs podem ser divididas em métodos físicos e métodos químicos. Os métodos físicos incluem sonicação, moagem de bolas e agitação mecânica. Já os métodos químicos são utilizados para adicionar ligações covalentes e não covalentes, com o objetivo de melhorar a molhabilidade da superfície dos NTCs (LIEW; KAI; ZHANG, 2016). Siqueira (2018) destaca que parte dos métodos químicos apresentam dificuldades em dispersar os nanomateriais em meio aquoso, visto que eles auxiliam o processo reduzindo a hidrofobicidade dos NTCs, e promovendo um melhoramento da dispersão. Portanto, os métodos químicos e físicos devem ser sempre utilizados em conjunto

No entanto, deve-se observar que os métodos químicos (como o uso de surfactante, polímeros ou funcionalização) não podem dispersar diretamente os nanomateriais na água; em vez disso, estes métodos ajudam no processo de dispersão umedecendo os nanomateriais com água e melhorando a estabilidade da dispersão. Portanto, esses métodos químicos são sempre utilizados em combinação com os métodos físicos (como a ultrassonicação), que podem dispersar diretamente os nanomateriais (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013).

De acordo com Silvestro e Gleize (2020), o método de dispersão mais amplamente utilizado nos últimos anos consiste em combinar a ultrassonicação com o uso do dispersante, devido a capacidade que a ultrassonicação possui em promover uma dispersão temporária dos NTCs, onde os dispersantes evitam a reaglomeração dos mesmos. Técnicas químicas como surfactantes, solventes e técnicas de funcionalização também são utilizadas para dispersar o NTC em suspensões aquosas. O superplastificante à base de policarboxilato é um surfactante comumente utilizado para dispersar os NTCs (ADHIKARY; RUDŽIONIS; RAJAPRIYA, 2020).

De acordo com Parveen, Rana e Fangueiro (2013) a dispersão dos NTCs depende de alguns fatores críticos, como o comprimento dos nanomateriais, a densidade de emaranhamento, a fração de volume, a viscosidade da matriz e forças de atração. Inúmeros métodos químicos são utilizados para encontrar a dispersão homogênea, como a utilização de surfactantes, funcionalizações não covalentes, amidas, entre outras técnicas descritas acima.

2.2.2.1 Sonicação ou Ultrassonicação

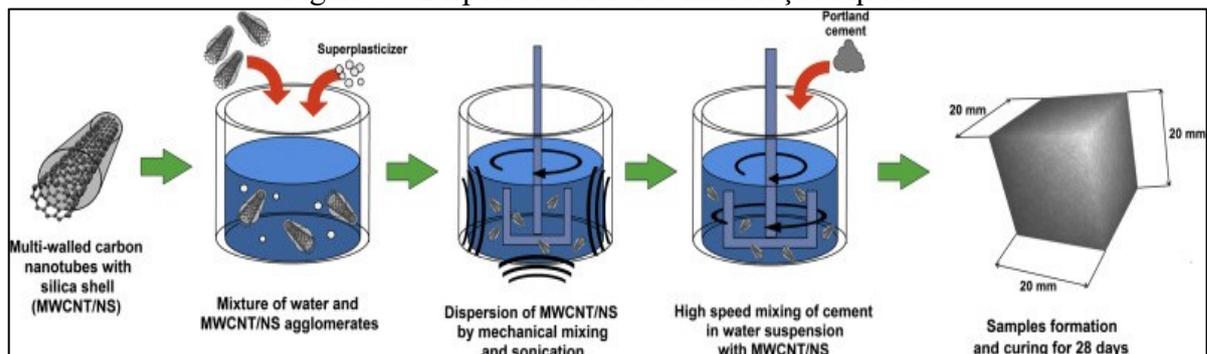
A sonicação ou ultrassonicação é uma técnica amplamente utilizada para dispersar nanopartículas em meio líquido, onde consiste na aplicação de energia ultrassônica para agitar as partículas em uma solução, em laboratório, através de um banho ultrassônico ou um

sonicador (LUCAS *et al.*, 2009). O princípio desta técnica vem de uma série de compressões da propagação das ondas ultrassônicas. Estas ondas atenuadas induzem as moléculas no meio pelo qual elas passam, estas ondas de choque deslocam as partículas localizadas nas partes mais externas dos aglomerados provocando a separação das nanopartículas (MONTEIRO, 2018).

A sonicação pode ser feita em duas formas: a sonicação leve em um banho de ultrassom ou sonicação de alta potência usando uma ponta (COLEMAN *et al.*, 2006; SIQUEIRA, 2018). De acordo com Chen *et al.*, (2014) a sonicação produz bolhas de cavitação em altas velocidades que podem atuar como forças de separação e também de corte, como exemplificado na Figura 9. As forças agitação separam os NTCs aglomerados, aumentando a quantidade de NTCs dispersos na solução. Já as forças de corte reduzem os NTCs em comprimentos menores.

A ultrassonicação é um método eficaz para dispersar os NTCs em líquidos de baixa viscosidade, como água, acetona e etanol (MA *et al.*, 2010). Dos métodos de dispersão dos nanotubos, a utilização da sonicação em meio aquoso evita o uso de tratamentos de funcionalização caros e demorados, sendo este menos agressivo aos nanotubos que os tratamentos com ácidos, enxertos, etc (GOLDONI, 2014). No entanto, a aplicação de sonicação pode causar apenas uma dispersão temporária de NTCs, devido à reformação das ligações de *van der waals* (LIEW; KAI; ZHANG, 2016).

Figura 9 - Dispersão dos NTC em solução aquosa.



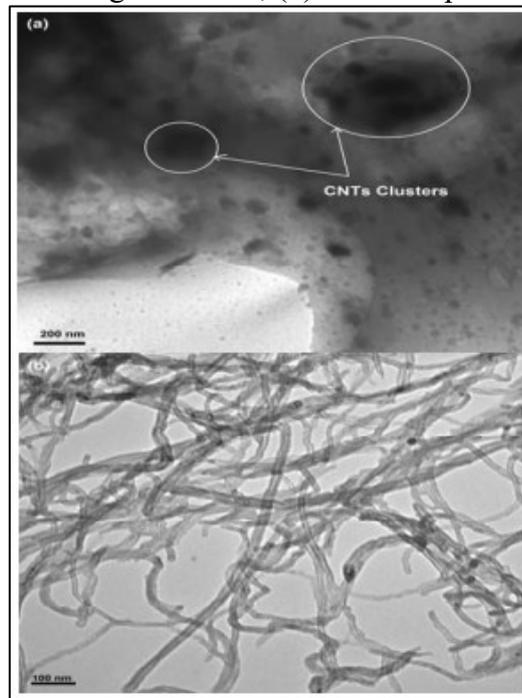
Fonte: Sikora *et al.*, (2019).

A escolha da amplitude, ciclo e duração ideal de sonicação é um grande desafio, visto que se a energia de sonicação for baixa, pode ocorrer uma dispersão não adequada dos NTC; se for alta, pode ocorrer a danificação dos NTCs (SINDU; SASMAL, 2017). Um nível ideal de sonicação não só fornece melhor dispersão, mas também pode ajudar a obter o máximo

desempenho mecânico, preenchendo os poros e aumentando a adesão com produtos cimentícios e de hidratação (ADHIKARY; RUDŽIONIS; RAJAPRIYA, 2020).

Alrekabi *et al.* (2016) mostra através da Figura 10 imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de NTCPMs sonicados em intensidades diferentes. A Figura 10a representa regiões pretas proeminentes oriundas da moderada dispersão, indicando que uma dispersão pobre não promove uma dissipação na matriz. Já a Figura 10b apresenta uma escolha correta da amplitude, ciclo e duração ideal da sonicação, ocorrendo uma dissipação ótima dos NTCs.

Figura 10 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) de NTCPMs suspensos: (a) NTCs aglomerados; (b) NTCs dispersos sob sonicação.



Fonte: Alrekabi *et al.*, (2016).

A principal desvantagem desta abordagem está relacionada à fragmentação e cisão de nanotubos sob as forças exercidas pelo líquido em vibração que resulta na redução substancial de sua alta razão de aspecto inicial (ALAFOGIANNI *et al.*, 2016). O excesso de energia de sonicação pode cortar os NTCs em fragmentos menores e influenciar o desempenho mecânico (ADHIKARY; RUDŽIONIS; RAJAPRIYA, 2020).

O processo de sonicação contém dois efeitos mutuamente antagônicos, um sendo a desaglomeração de aglomerados de NTC e o outro sendo a fragmentação de NTCs individuais (ALAFOGIANNI *et al.*, 2016). Contudo, a sonicação não pode garantir a distribuição

homogênea dos NTCs dentro da matriz, o que significa que uma dispersão homogênea do nanomaterial na água não garante uma boa dispersão nos nanocompósitos (LUZ, 2018).

Chen *et al.* (2014) averiguou a influência da energia da ultrassonicação na eficiência de reforços com NTCs de paredes múltiplas. Utilizou-se um ultrassonicador de 500W a 24hz, onde 6,8g de agente de dispersão foram misturados em 0,3g de NTCs dispersos em água destilada. Durante o processo de sonicação, o ultrassonicador é executado nesta amplitude máxima. Os autores verificaram que após o processo de sonicação, os nanotubos apresentaram um efeito de encurtamento em sua estrutura, prevendo que a energia ideal de sonicação está compreendida na faixa de 89j/ml e o tempo ideal encontrado foi de 5 minutos, apresentando maiores resistências à tração.

Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) analisaram a utilização de NTCs altamente dispersos em materiais à base de cimento, através da dispersão NTCPMs em água utilizando a energia ultrassônica com o uso de surfactantes. O sonicador foi operado com uma energia de 1900-2100J/min em ciclos de 20 segundos, como forma de evitar superaquecimento das suspensões. Os autores concluíram que para que ocorra a dispersão adequada é necessário o uso da energia ultrassônica. Além disso, verificou-se que os altos níveis de sonicação podem alterar o desempenho do uso do surfactante sozinho.

Kumar *et al.* (2012) investigou o efeito dos NTCs nas características de resistência da pasta de cimento Portland hidratada. A sonicação foi feita usando um gerador ultrassônico, onde antes de misturar utilizou-se um misturador rotativo com batedor plano. Os nanotubos foram misturados com água, onde realizou-se a sonicação por um período de 30 min e 4 h (240 min), onde o tempo de sonicação de 4 h foi dividido em oito estágios de 30 min. Verificou-se que a forma com que os NTCs foram sonicados não apresentaram uma dispersão eficaz.

Nesta pesquisa, será realizado o processo de sonicação de alta potência usando uma ponta, através de diferentes amplitudes e tempos de sonicação, como forma de investigar os possíveis danos causados pelo processo de sonicação na estrutura dos NTCs.

2.2.2.2 *Surfactantes*

Os surfactantes são moléculas anfifílicas compostas de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos. As moléculas de surfactante atuam na superfície dos NTCs e normalmente direcionam o grupo hidrofóbico para a superfície dos NTCs e expõem o grupo hidrofílico à água. Isso torna a superfície dos NTCs hidrofílica e, como resultado, reduz as tensões

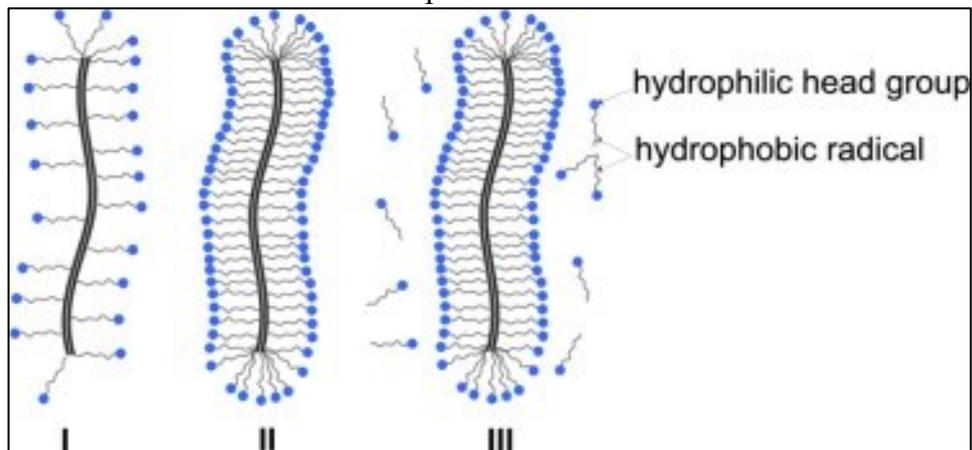
interfaciais entre os nanomateriais e a água (SILVESTRO; GLEIZE, 2020). A adsorção física do surfactante na superfície do NTC reduz a tensão superficial do NTC, evitando efetivamente a formação de agregados. Além disso, os NTCs tratados com surfactante superam a atração de *van der waals* por forças repulsivas eletrostáticas. (MA *et al.*, 2010).

A utilização do surfactante tem sido amplamente empregada devido a quase nenhum comprometimento dos NTCs primitivos, baixo consumo de energia e custo, controlabilidade, facilidade de uso e disponibilidade comercial (LUO; DUAN; LI, 2009; JAVADIAN *et al.*, 2017). Os métodos químicos usam surfactantes para alterar a energia de superfície dos NTCs, melhorando suas características de umectação ou adesão, e aumentam sua estabilidade de dispersão no solvente (MADNI *et al.*, 2010).

A escolha de um sistema surfactante apropriado requer uma compreensão dos fenômenos de adsorção nesses sistemas, bem como as interações entre as moléculas adsorvidas na interface (JAVADIAN *et al.*, 2008). No entanto, o grau de dispersão depende das propriedades dos NTCs, como comprimento, densidade de emaranhamento e força de atração (CHEN; LIM; YANG, 2016).

A Figura 11 mostra um arranjo esquemático das moléculas adsorvidas de um surfactante na superfície do NTC com concentrações de surfactante, onde os grupos de cabeça hidrofílicos são apontados para fora e o restante do hidrocarboneto para dentro. As baixas concentrações surfactante não promovem o revestimento da superfície dos NTCs, conforme representado na Figura 11 (I). Após atingir uma concentração crítica, a superfície do NTC é completamente preenchida pelo surfactante, interrompendo as interações entre os NTCs individuais (II). As micelas (bastonete) são impedidas de formar novos aglomerados devido a sua repulsão (III), ocorrendo a formação de multicamadas de surfactantes na superfície do NTC (SOBOLKINA *et al.*, 2012).

Figura 11 - Representação esquemática do arranjo das moléculas de surfactante adsorvidas na superfície do CNT: I - baixa concentração; II - condição de equilíbrio; III - concentração supersaturado.

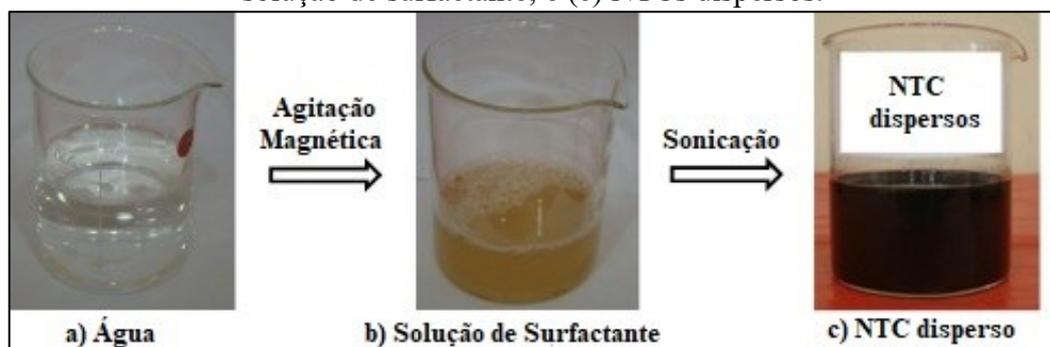


Fonte: Sobolkina *et al.*, (2012).

Considerando a relevância dos surfactantes para as dispersões de NTC, é necessário encontrar formulações alternativas que possam reproduzir o efeito dispersivo desses surfactantes utilizando concentrações mais baixas (MADNI *et al.*, 2010). Muitas pesquisas indicaram que a adição de NTCs funcionalizados possuem ótima influência nas propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios reforçados com NTCs (CHEN; LIM; YANG, 2016), como os trabalhos que serão descritos abaixo.

Sindu e Sasmal (2017) investigaram as propriedades do compósito de cimento reforçado com NTCs produzidos com diferentes tipos de surfactantes, analisando as propriedades de tração e compressão do compósito. Como forma de identificação do agente de dispersão correto, os NTCs foram dispersos em cinco soluções diferentes de surfactantes. Cada pó surfactante foi misturado com água (0,02g/ml), onde os NTCs foram incorporados nesta solução surfactante (0,03g/ml) conforme representado na Figura 12.

Figura 12 - Preparação da solução de surfactante de NTC dispersos em água; (a) água; (b) solução de surfactante; e (c) NTCs dispersos.



Fonte: Sindu e Sasmal (2017).

De acordo com os autores mencionados acima, a solução de NTC-surfactante foi sonicada por 1 hora, mantendo a potência transmitida de 70 kW. Diante disso, os autores concluíram que a solução surfactante sonicada por 1h com energia de 27W/s apresentou a melhor dispersão através de investigações de absorbância UV-Vis e análise do tamanho da partícula. Além disso, entre todos os surfactantes escolhidos, goma arábica (GA) forneceu um comportamento favorável, permitindo uma dispersão eficaz e compatível com a matriz de cimento.

Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) analisaram as características da pasta de cimento reforçada com NTCs de paredes múltiplas (NTCPMs) em diferentes tamanhos, onde foi realizada a dispersão em água com o auxílio da energia ultrassônica e o uso de surfactante (SFC) em quatro diferentes porcentagens. Como resultado, os autores concluíram que para uma dispersão eficaz, a proporção ótima em peso de surfactante para NTCPMs é próxima a 4.

Luo, Duan e Li (2009) averiguaram a influência de cinco surfactantes separadamente com o objetivo de dispersar os NTCs de parede múltipla (NTCPMs) em solução aquosa na matriz de cimento. Através das investigações, verificou-se que o uso do surfactante SDBS e TX10 apresentaram as melhores capacidades de dispersão entre os demais, proporcionando uma maior capacidade de dispersão e solubilização dos nanotubos, apresentando propriedades mecânicas e elétricas aprimoradas.

Chen, Lim e Yang (2016) examinaram a dispersão dos NTCs e a sua influência nas propriedades mecânicas na matriz de cimento, através da dispersão com o auxílio da sonicação e o uso de surfactantes aniônicos e não iônicos em concentrações distintas. As utilizações de surfactantes aniônicos apresentaram efeitos negativos na resistência devido a formação de espuma durante a mistura da pasta de cimento. Já as combinações de surfactantes não iônicos apresentaram desaglomerações intensas, apresentando alta afinidade entre as moléculas e promovendo um revestimento homogêneo da superfície dos NTCs.

Silva (2019) investigou o efeito da dispersão de 0,10% m.c. de dois tipos de NTC (funcionalizados e não funcionalizados) em pastas de cimento Portland como forma encontrar o tempo máximo em que os nanotubos se mantêm dispersos em meio aquoso através do uso combinado de sonicação e emprego de surfactantes. Já as observações microscópicas identificaram que a que a sonicação promoveu a quebra/danificação do nanomaterial e que, baseado em estudos preliminares, nanotubos funcionalizados utilizados neste estudo podem ser inseridos na matriz sem que se utilize processos de sonicação.

Diante disso, utilizou-se um surfactante como forma de reduzir a tensão superficial dos NTCs, sendo conhecido como um aditivo superplastificante a base de policarboxilato. Este surfactante tem como intuito auxiliar na dispersão dos nanotubos e promover uma melhora na trabalhabilidade das pastas de cimento Portland, conforme definido por Silva (2019).

2.3 NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

Os NTCs possuem uma grande variedade de aplicações em estruturas cimentícias. Dependendo do tamanho e morfologia dos carbonos fibrosos, a aplicação varia muito. Os pesquisadores descobriram que os NTCs podem preencher os vazios que ocorrem no concreto convencional (SIDDIQUE; MEHTA, 2014). De acordo com Parveen, Rana e Fanguero (2013) a porosidade total e a área da superfície do cimento diminuem conforme a adição de NTC, devido a capacidade que o mesmo possui em preencher os poros, e principalmente os microporos, entre os períodos de hidratação e assim, produzir uma microestrutura mais densa em comparação ao cimento sem adição aliado ao correto processo de dispersão do nanomaterial.

Esses vazios permitem que ocorra a entrada de agentes agressivos no concreto ou pasta, mas incluindo os nanotubos na mistura, a passagem destes agentes pode ser cessada devido a diminuição dos vazios presentes. Estes materiais são candidatos potenciais para uso como nano-reforços em materiais à base de cimento pois exibem elevada resistência com módulo de elasticidade na ordem de TPa e resistência à tração na faixa de GPa, possuindo propriedades eletrônicas e químicas únicas (SIDDIQUE; MEHTA, 2014).

De acordo com Chen e Akono (2020) existem três hipóteses principais em relação aos mecanismos de enrijecimento e tenacidade devido à adição de NTCs em compostos de cimento. A primeira hipótese está relacionada a capacidade que os NTCs possuem em preencher os microporos entre os grãos de cimento. A segunda hipótese é que os NTCs servem como pontes entre as fendas estreitas. Já a terceira e última hipótese é que os NTCs aceleram o crescimento de C-S-H através do efeito de nucleação, acelerando o processo de precipitação dos produtos da hidratação do cimento.

No entanto, o desempenho dos NTCs em matrizes de cimento está criticamente relacionado à interação da interface entre os nanotubos e as partículas C-S-H. Foi demonstrado que a aderência dos NTCs às partículas de cimento é limitada, devido à natureza altamente hidrofóbica dos NTCs, bem como sua baixa carga superficial; resultando assim em uma adesão relativamente fraca entre C-S-H e NTCs (SIKORA *et al.*, 2019).

2.3.1 Propriedades e Características dos NTC

As propriedades elétricas e mecânicas dos NTCs têm chamado a atenção de inúmeros pesquisadores ao redor do mundo. Compreender estas propriedades e explorar as suas aplicações potenciais tem sido a principal força motriz para esta área. Além das propriedades estruturais únicas e úteis, os NTC possuem um alto módulo de *Young* e resistência à tração (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS; AVOURIS, 2001). Muitas empresas também estão observando de perto os avanços científicos produzidos pelas vantagens competitivas e econômicas que a incorporação dos NTC no desenvolvimento de seus produtos acarretaria (MANGO; MAMANI, 2018).

As propriedades dos NTCs dependem do seu arranjo atômico, diâmetro e comprimento do tubo, morfologia e nanoestrutura (OSORIO, 2008). A ligação química dos NTCs é composta inteiramente de ligações sp^2 carbono-carbono. Essa estrutura de ligação NTCs com propriedades mecânicas são extremamente altas (MA *et al.*, 2010).

Muitas pesquisas mostraram que os NTC possuem propriedades mecânicas notáveis, como módulo de elasticidade excepcionalmente alto, grande deformação elástica e capacidade de sustentação de deformação por fratura (CHEN *et al.*, 2003). Os arranjos dos NTC influenciam fortemente em todas as propriedades do composto, promovendo elevada perspectiva de desenvolver as propriedades elétricas, mecânicas e físicas (KUMAR *et al.*, 2020).

De acordo com Siddique e Mehta (2014), além da notável resistência que os NTCs apresentam, inúmeras outras propriedades mostram um grande destaque em uma ampla gama em diversas aplicações, como as propriedades elétricas, mecânicas e térmicas que serão especificadas abaixo e evidenciadas na Tabela 5.

- a) Propriedades elétricas – os NTCs apresentam resistência elétrica extremamente baixa e grande fator de forma;
- b) Propriedades mecânicas – os NTCs são materiais altamente resistentes em termos de resistência à tração e módulo de elasticidade. Embora as resistências das camadas individuais dos NTCs sejam extremamente altas, as interações de cisalhamento entre as camadas e tubos adjacentes apresentam reduções significativas na resistência das paredes múltiplas e feixes de NTC;
- c) Propriedades térmicas - o calor específico e a condutividade térmica dos sistemas de NTC são determinados principalmente pelos fônons.

Tabela 5 - Propriedades dos NTCs.

Propriedades	Nanotubo de Carbono	Fibra de Carbono
Diâmetro (nm)	10 - 60	6000 - 20000
Módulo de Elasticidade (GPa)	1000	7 - 400
Força de Tração (GPa)	11 - 63	0,4 - 5
Ruptura de Alongamento (%)	12	1,7
Densidade (kg/m ³)	1330	1770
Área de Superfície (m ² /g)	70 - 400	0,134

Fonte: Adaptado de Li, Liu e Xu (2015).

2.3.2 Teores

A escolha do teor ideal de adição de NTC desempenha um papel indispensável para promover melhorias em todos os parâmetros nos compósitos cimentícios. Evangelista *et al.* (2019) utilizou três diferentes proporções de adição de NTC (0,2%, 0,4% e 0,6%) em peso de cimento Portland, com o objetivo de avaliar as propriedades mecânicas. Os resultados evidenciaram que a proporção de 0,40% promoveu aumentos das propriedades mecânicas, apresentando-se como uma porcentagem promissora. Para Neto *et al.*, (2021) o teor ótimo de adição de NTCs em argamassas foi verificado em 0,075% em peso, proporcionando melhoria nas propriedades físico-mecânicas.

Li, Wang e Zhao (2005) comprovaram que a adição de 0,5% de NTCs em peso de cimento podem promover aumentos significativos nas resistências à flexão e à compressão, bem como as deformações à ruptura. Em contrapartida, Musso *et al.*, (2009) e Sobolkina *et al.*, (2012) utilizaram 0,5% de NTCs em peso dispersos em solução aquosa, onde apresentaram efeitos de diminuição significativos no módulo de ruptura, resistência à compressão e à tração em comparação com a amostra referência (sem adição).

Wang, Han e Liu (2013) analisaram o efeito dos NTCs em diferentes porcentagens (0,05%, 0,08%, 0,10%, 0,12% e 0,15%) dispersos em compósitos cimentícios à base de cimento, onde os nanotubos foram tratados com surfactantes e ultrassonicação por 30 minutos. Através dos resultados das propriedades mecânicas, os autores evidenciaram que a adição de 0,08% apresentou os maiores índices de tenacidade à flexão.

Xu, Liu e Li (2015) estudaram as propriedades mecânicas e a microestrutura da pasta de cimento reforçada com nanotubos de paredes múltiplas (NTCPMs). Os autores utilizaram quatro diferentes quantidades de NTCPMs (em relação a massa de cimento): 0% referência, 0,05%, 0,1%, e 0,2%, sendo dispersos através da centrifugação, ultrassonicação e uso de

surfactante. Evidenciou-se que a resistência à compressão e à flexão foram melhoradas com o aumento do conteúdo de NTCPMs.

Zou *et al.*, (2015) investigou a adição de 0,038% e 0,075% (em peso de cimento) de NTCs em pastas de cimento, onde as propriedades foram investigadas com energia de ultrassonicação e funcionalização da superfície dos NTCs com policarboxilato. Os autores evidenciaram melhorias significativas no módulo de *young*, resistência a flexão e energia de fratura.

Diante disso, embora inúmeros autores, como os listados acima, tenham estudado porcentagens variadas de adição de NTCs em matrizes cimentícias (pastas, argamassas e concretos) nenhuma concordância evidente foi definida como sendo um parâmetro fixo dos seus efeitos. Acredita-se que a adição em porcentagem ideal está compreendida entre a faixa de 0,05% até 2%, todavia parece que o teor de 0,1% seja o mais adequado, apresentando propriedades significativas necessárias para a avaliação das propriedades mecânicas e microestruturais. A Tabela 6 mostra um resumo da bibliografia, apresentando os principais estudos e resultados encontrados por diversos autores referentes à incorporação dos NTCs em matrizes cimentícias.

Tabela 6 - Resumo da bibliografia apresentando os principais estudos e resultados encontrados por diversos autores referente à incorporação dos NTCs em matrizes cimentícias.

Autores (ano)	Tipo	Nanotubos de Carbono			a/c	Tratamento	Dispersão	Dano	Principais Ensaios Realizados	Resultados/Efeitos
		L (µm)	Ø (nm)	Teor (%)						
Cwirzen <i>et al.</i> , (2008)	Pastas e Concreto	2-10	10	0,023; 0,14	0,25; 0,4	COOH e Ácido Poliacrílico, Goma Arábica.	Sonicação 40Hz	Não	MET, MEV e Resistências Mecânicas (compressão e flexão).	A utilização de tratamentos aumentou a resistência da barreira, agindo contra as forças <i>Van der Waals</i> . Os NTCs funcionalizados apresentaram aumentos de quase 50% na resistência mecânica em comparação aos NTCs puros. As misturas tratadas com goma arábica apresentaram perdas nas propriedades mecânicas.
Musso <i>et al.</i> , (2009)	Pasta e Concreto	0,1-1000	10-80	0,5	0,40; 0,56	SP e Agente Modificador de Viscosidade	Sonicação (4 horas)	Não	DRX, MET, MEV, TGA, Raman e Resistências Mecânicas	A relação a/c=0,56 apresentou a hidratação mais adequada. A resistência mecânica foi fortemente afetada pela imperfeição e propriedades químicas dos NTCs. Ensaios de flexão e compressão mostraram reduções nos desempenhos em comparação com a referência.
Konsta- Gdoutos, Metaxa e Michnova (2010)	Pasta	10-100	20-40	0,048; 0,08	0,5	SFC (surfactante)	Sonicação (ciclos de 20 seg)	Não	MEV e Resistências Mecânicas	As propriedades de fratura da matriz de cimento aumentaram através da dispersão adequada de pequenas quantidades de NTCs (0,048 % em peso e 0,08% em peso).
Al-Rub, Ashour e Tyson (2012)	Pasta	1,5-30	< 9,5	0,04 - 0,2	0,4	SP	Sonicação 20KHz/78,6 W (20 e 30 min)	Sim	MET, MEV e Resistências Mecânicas (flexão)	Verificou-se que os NTCPMs curtos (0,2%) apresentaram melhores resultados nas resistências mecânicas na idade de 28 dias. Já os NTCPMs longos (0,04 e 0,1%) exibiram maiores resistências e menores ductilidades aos 7 dias. Evidenciou-se, através das análises microscópicas, arrancamentos e quebras dos NTCs.
Kumar <i>et al.</i> , (2012)	Pasta	0,5-50	60-100	0,50; 0,75; 1	0,4	-	Sonicação (30 e 240 min)	Não	MET, MEV e Resistências Mecânicas (compressão e tração)	A adição de 0,5% de NTC apresentou um aumento de 15% na resistência à compressão e 36% na resistência à ruptura. A sonicação realizada pelo período de 240 minutos apresentou aumentos de resistência em comparação aos 30 minutos.
Sobolkina <i>et al.</i> , (2012)	Pasta	100-300	15-40	0,05 e 0,25	0,5	SDS e LP	Sonicação (30, 150 e 210 min)	Sim	MET, MEV, UV-Vis e Resistências Mecânicas	O uso do surfactante SDS promoveu efeitos negativos devido a formação de espuma durante a mistura da pasta. Os NTCs apresentaram fraturas devido ao processo de sonicação, ocasionando comprimentos insuficientes, desalinhamentos, torções e ondulações.

Wang, Han e Liu (2013)	Pasta	5-15	20-40	0,05 - 0,15	0,35	Goma Arábica	Sonicação (30min)	Não	MET, MEV e Resistências Mecânicas (fratura e flexão)	A tenacidade à flexão aumentou em até 57,5% para 0,08 % de adição de NTCPMs. A porosidade e distribuição dos poros apresentaram menores taxas conforme a adição de NTCPM, atuando como ponte entre os vazios e as fissuras.
Camacho <i>et al.</i> , (2014)	Argamassa e Pasta	>1	13	0,05 - 0,50	0,5	SP	-	Não	Densidade, Corrosão, Porosidade, Resistências Mecânicas	A adição de NTC às argamassas de cimento Portland não afetou significativamente a resistência à flexão (menos de 6%) ou a resistência à compressão (menos de 7%), aos 28 dias de cura. Apenas pequenos aumentos na porosidade das argamassas foram detectados na mesma idade (entre 7% e 13% em relação à amostra de controle).
Liu <i>et al.</i> , (2014)	Argamassa	-	-	0,02 - 0,20	-	SDBS	Sonicação	Não	MEV, TCX e Resistências Mecânicas (compressão e flexão)	A adição de 0,08% de NTCs melhorou a resistência à compressão e à flexão em 18% e 19%, respectivamente. As menores porcentagens de adição podem melhorar a microestrutura e diminuir os defeitos
Xu, Liu e Li (2015)	Pasta	5-15	40-80	0,025 - 0,2	0,33	TNWDIS	Sonicação (6x5min) (20KHz, 600W)	Sim	MEV, PIM e Resistências Mecânicas (compressão e flexão)	A dispersão dos NTCPM em água caracterizou-se como um método eficaz. Todas as porcentagens de adição apresentaram aumentos nas propriedades analisadas, principalmente aos 7 dias. Evidenciou-se falhas nas superfícies dos NTCs devido a descolagem e a ponte de fissuras devido ao processo de dispersão.
Zou <i>et al.</i> , (2015)	Pastas	1,50	9,5	0,038-0,075	0,4	COOH	Sonicação (150W)	Não	UV-Vis e Resistências Mecânicas (flexão, fratura e módulo de young)	A ultrassonicação ideal está compreendida na faixa de 50W/mL e em 84% do grau máximo de dispersão. A razão de massa de cimento para os NTCs deve ser de cerca de 8 (=0,30/0,038 ou 0,6/0,075) a fim de garantir a dispersão eficaz. Houve melhorias significativas no módulo de Young, resistência à flexão e energia de fratura. Além disso, fenômenos de formação de pontes de trinca e arrancamento de fibra foram observados.
Jarolim <i>et al.</i> , (2016)	Argamassa	10-20	30-50	0,005	-	SP	Sonicação (2000J/ml)	Não	MEV, UV-Vis e Resistências Mecânicas	Identificou-se que a energia ideal de sonicação está compreendido na faixa de 800 j/ml. A adição de NTC (0,005%) promoveu aumentos nas propriedades físico-mecânicas de 5,5% aos 7 dias, e de 10,40% aos 28 dias.

Alrekabi <i>et al.</i> , (2017)	Pastas	10-50	8-15	0,025	0,35	COOH	Sonicação (20KHz/75 0W)	Sim	MET, MEV, UV-Vis, Resistências Mecânicas	Aumentos na resistência à compressão de 24-32%, resistência à tração de 45-50% e tenacidade à flexão de 30-40% foram observados. A sonicação em intervalos curtos é um método de dispersão eficaz, melhorando a microestrutura dos compósitos cimentícios.
Cui <i>et al.</i> , (2017)	Pastas	0,5 - 30	2-50	0,1 - 0,8	0,2	SP, Hidroxila e Carboxila	Sonicação (5min)	Não	DRX, MET, MEV, TGA e Resistências Mecânicas	Os NTCPMs com comprimento curto (0,5–2 µm) e grande diâmetro (20–30 nm) são sugeridos como reforço de compósitos (adição 0,1%). Os maiores aumentos de resistência são atribuídos aos NTCPMs funcionalizados com hidroxila.
Mohsen <i>et al.</i> , (2017)	Pastas	10 - 30	10 - 20	0,03 - 0,50	0,4	SP	Sonicação (30min)	Não	Resistências Mecânicas (compressão e flexão), MEV,	A adição de 0,25% de NTCs promoveu melhorias de cerca de 60 e 25% nas resistências à flexão e à compressão, respectivamente. Já os baixos teores de adição (abaixo de 0,15%) apresentaram melhores dispersões na matriz.
Sindu e Sasmal (2017)	Argamassa	10 - 20	50 - 80	0,02 - 0,3	0,4	Cinco Tipos	Sonicação (60 min)	Não	Resistências Mecânicas (compressão, tração e fratura)	A solução surfactante com lauril sulfato de sódio (SLS) sonicado por um período de 1h apresentou a melhor dispersão. Observou-se que a dosagem ótima de NTC está compreendida na faixa de 0,06 a 0,1% em peso de cimento.
Leonavicius <i>et al.</i> , (2018)	Pastas	-	-	0,00005 - 0,5	0,3	Carboxila	Sonicação (22KHZ/48 0W/5min)	Não	Absorção, Viscosidade Dinâmica, VPU e Resistências Mecânicas	Quantidades menores de NTCs (0,00005% –0,005%) diminuíram a viscosidade dinâmica das soluções de água em 15%, enquanto maiores quantidades de NTCs (0,05% e 0,5%) aumentam a viscosidade dinâmica de 1,3 a 4,7 vezes. Os resultados do teste provaram que 0,05% – 0,5% dos NTCs possuem um efeito significativamente negativo nas propriedades reológicas e mecânicas.
Bogas <i>et al.</i> , (2019)	Pastas	20	30	0,05	0,45	Hidroxila, Carboxila e Carbonila	Sonicação (53W/5 a 90min)	Sim	MEV, Raman, UV-VIS e Resistências Mecânicas	Quanto maior a eficiência de dispersão alcançada dos NTCs em suspensão aquosa, maior o efeito de reforço (aumento da resistência à flexão e à compressão) que ele introduz quando adicionado à matriz cimentícia
Evangelista <i>et al.</i> , (2019)	Argamassa e Concreto	5 - 30	5 - 60	0,2 - 0,6	0,5	SP	Sonicação (60min)	Não	MEV, Porosidade e Resistências Mecânicas	A adição de 0,40% resultou em uma argamassa com melhor desempenho, alcançando um aumento de 40% da resistência à compressão, 30% da resistência à tração, 15% da resistência à flexão, e menores porcentagens de poros. Já as dições de 0,20 e 0,60% não apresentaram o mesmo nível de melhoria.

Hawreen, Bogas e Kurda (2019)	Concreto	10 - 30	10 - 50	0,05 - 0,5	0,35; 0,45; 0,55	Cinco Tipos	Sonicação (30 e 45min)	Sim	Raman, VPU e Resistências Mecânicas	Evidenciou-se danos nas estruturas dos NTCs através das mudanças nos picos da espectroscopia Raman, podendo estar relacionado ao processo de funcionalização disponibilizado pelo fornecedor.
Silva (2019)	Pastas	10 - 30	20-30	0,1	0,4	COOH e SP	Sonicação (15, 30, 45 e 60 min)	Sim	Absorção, Índice de Vazios, DL-ML, MEV, UV-VIS e Resistências.	A sonicação promoveu danos e quebra no nanomaterial, podendo interferir na qualidade e manutenção da dispersão. A mistura sonicada por 45min com 15% de SP apresentou acréscimos de 51% e 15% na resistência à tração na flexão e resistência à compressão, respectivamente.
Alatawna <i>et al.</i> , (2020)	Pastas	-	10-20	0,025 – 0,3	0,4	SP	Sonicação (20 min)	Não	Calorimetria, DRX, EFX, MEV, MFA, Reologia Resistências e TGA .	As nanopartículas promoveram aumentos na aceleração das reações de hidratação e efeito benéfico nas propriedades mecânicas (flexão e compressão). Além disso, evidenciou-se acréscimos menores de resistência à flexão em NTC funcionalizados, em comparação aos NTCs não funcionalizados, tornando-os mais suscetíveis a possíveis danos e fraturas em sua estrutura.
Moral <i>et al.</i> , (2020)	Pastas	0,1-10	10 - 15	1	0,5	-	Sonicação (10min)	Não	EFX, EI, MET e Resistências Mecânicas	A incorporação de NTCs funcionalizados não produziu nenhuma modificação significativa nas propriedades mecânicas da pasta de cimento. Em contrapartida, verificou-se melhorias na dispersão e molhabilidade dos NTCs, uma vez que materiais mais homogêneos são obtidos.
Siqueira e Gleize (2020)	Pastas	10 - 50	8 - 15	0,1	0,3	SP	Sonicação (6, 30 e 60min)	Sim	MET, UV-VIS e Resistências Mecânicas	O uso de alta energia de sonicação por um longo período resulta na quebra das paredes dos NTCs e uma redução no diâmetro e no comprimento. Observou-se aumentos significativos nas resistências à compressão e flexão
Neto <i>et al.</i> , (2021)	Pasta e Argamassa	10 - 30	20 - 40	0,05; 0,075; 0,1	0,4	SP	Sonicação (25KHz/60 min)	Não	Absorção, Calorimetria, DRX Isometria e Resistências	O teor de adição de 0,075% apresentou os melhores resultados, proporcionando aumentos de 13,59% e 10,53% na resistência à tração (em flexão) e resistência à compressão, respectivamente, menor porosidade e absorção.
Silvestro (2022)	Pasta e Argamassa	10-30	20-30	0,10	0,40	SP	Sonicação (A50%, T6min)	Não	MET, MEV, DRX, Raman, FTIR, TGA, DLZ, PZ Resistências, Reometria.	A funcionalização dos NTCs melhorou as propriedades em estado fresco e endurecido, onde reduziu a aglomeração dos mesmos, reduzindo a tensão de escoamento dinâmico, viscosidade, e área de histerese. Com relação ao processo de sonicação, não se identificou danos na estrutura dos NTCs, podendo estar relacionado a baixo tempo de sonicação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.4 EFEITO DA SONICAÇÃO NA INTEGRIDADE DOS NTC

Os NTCs apresentam problemas de dispersão, logo necessitam de processos que promovam uma dispersão para que ocorra uma distribuição uniforme dos nanomateriais sobre os compósitos cimentícios. Como mencionado anteriormente, o processo de sonicação, sendo o NTC funcionalizado ou não, promove a dispersão, mas também pode ocasionar danos superficiais e até a sua ruptura (SILVA, 2019; JUNG *et al.*, 2012; HUANG; TERENTJEV, 2012). Inúmeros autores como Lu *et al.* (1996), Al-Rub, Ashour e Tysson (2012), Sobolkina *et al.* (2012), Silva (2019) e Siqueira; Gleize (2020), evidenciaram defeitos nas estruturas dos NTCs, tornando-os mais curtos, reduzindo ou danificando as suas estruturas, onde serão exemplificados abaixo.

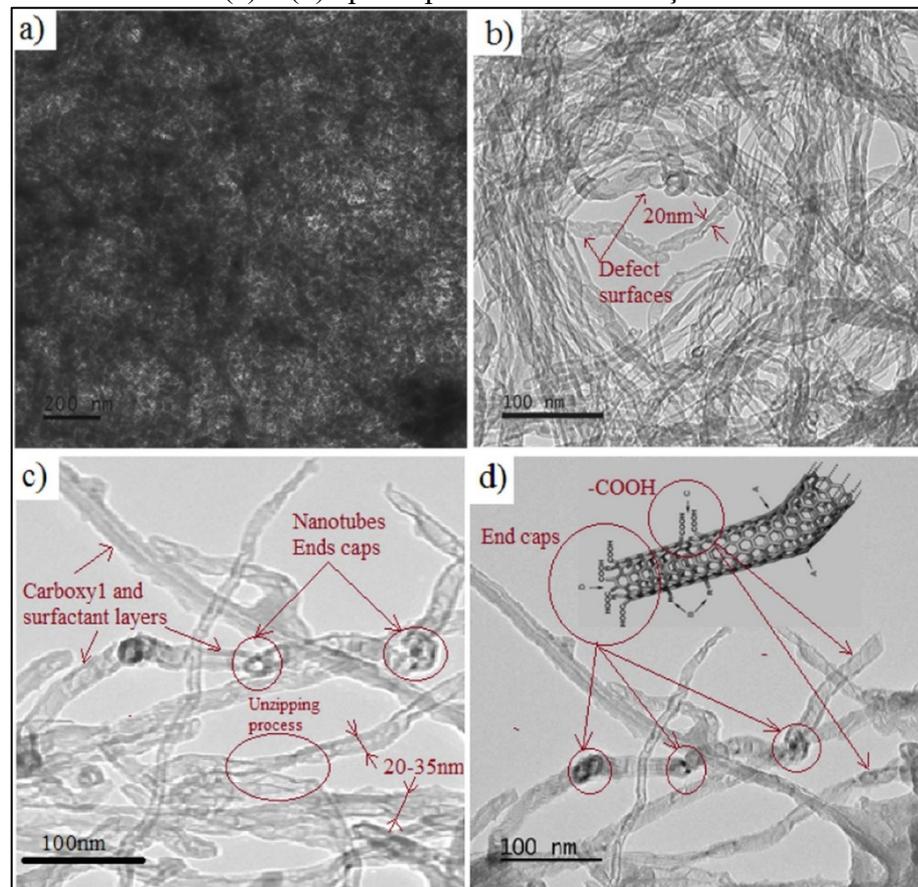
A sonicação possui um efeito duplo sobre os NTCs. Abaixo do tempo de processamento ideal, o ultrassom auxilia na formação de melhores dispersões, no entanto, uma vez que o tempo ótimo foi alcançado, o aumento da sonicação resulta em uma taxa de quebra aumentada dos nanotubos e, portanto, reduz a razão de aspecto dos mesmos (GARG *et al.*, 2009; ZOU *et al.*, 2015). Já a sonicação prolongada aumenta os distúrbios das estruturas de carbono, levando à formação de carbono amorfo (LU *et al.*, 1996).

A ultrassonicação excessiva resulta em comprimento e proporção de nanotubos reduzidos, danificando as propriedades elétricas e físicas dos NTCs (GARG *et al.*, 2009; JUNG *et al.*, 2012). Quando as paredes do tubo são cortadas, a parede pode ser danificada de outras maneiras também, o que diminuirá significativamente a qualidade das propriedades mecânicas e de transporte. Portanto, um tratamento químico adequado, como o uso de surfactantes, precisa ser desenvolvido (WANG; WU; WEI, 2003).

Lu *et al.* (1996) evidenciou, através do tratamento ultrassônico, uma elevada quantidade de defeitos como o empenamento, a curvatura e deslocamentos nas estruturas dos nanotubos, oriundos do processo de dispersão do material. Estes defeitos foram evidenciados através dos espectroscópios de Ramam, onde conforme o aumento da quantidade de energia do ultrassom ocasionou danos internos e externos ainda mais graves aos NTCs. Porém, identificou-se que grande parte dessa deformação está relacionada ao tipo de solvente utilizado no processo de sonicação, onde danos menores foram identificados em misturas sonicadas com água ou etanol.

Segundo Alrekabi *et al.* (2017), a Figura 13 mostra o esquema estrutural dos NTCs com defeitos decorrentes do processo de funcionalização (COOH) e do processo de sonicação, levando ao encurtamento dos nanotubos. Estes danos estruturais dos tubos após o processo de dispersão ocorrem devido à ação de energia intensiva promovida pelo processo de sonicação (força de cisalhamento) atuando diretamente sobre a superfície/estrutura do NTCs, promovendo o encurtamento dos tubos e favorecendo o alargamento das zonas defeituosas.

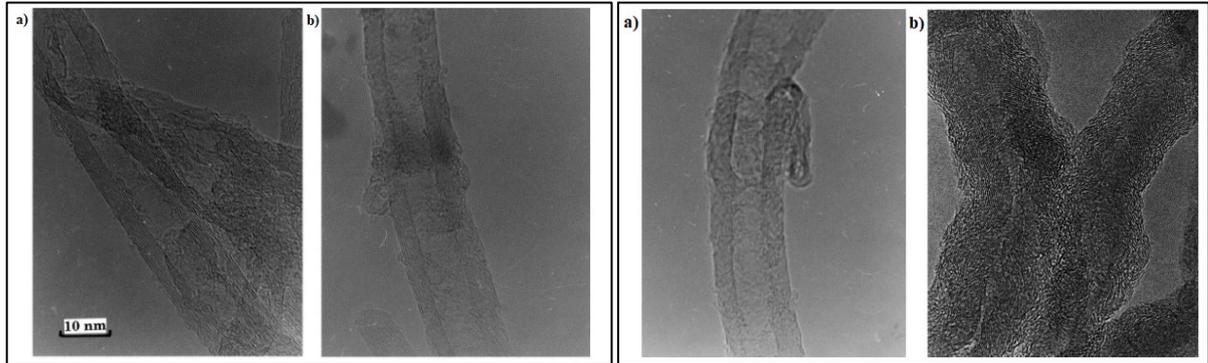
Figura 13 – Micrografias MET dos NTCs (a) misturados manualmente por dois minutos, (b) (c) e (d) após o processo de sonicação.



Fonte: Alrekabi *et al.*, (2017).

Mukhopadhyay, Dwivedi e Mathur (2002) verificaram através de um estudo sistemático o efeito do tempo de sonicação nas características estruturais dos NTCs, conforme identificado na Figura 14a. Os autores identificaram que as camadas de grafeno dos nanotubos começam a ser destruídas após a sonicação prolongada, especialmente acima de 4 horas, conforme identificado na Figura 14b. Após 8 horas de sonicação, todas as folhas de grafeno presente nos nanotubos são convertidas em camadas de carbono amorfo (Figura 14c), e após 24 horas de sonicação, ocorreu uma conversão em uma nanofibra de carbono (Figura 14d).

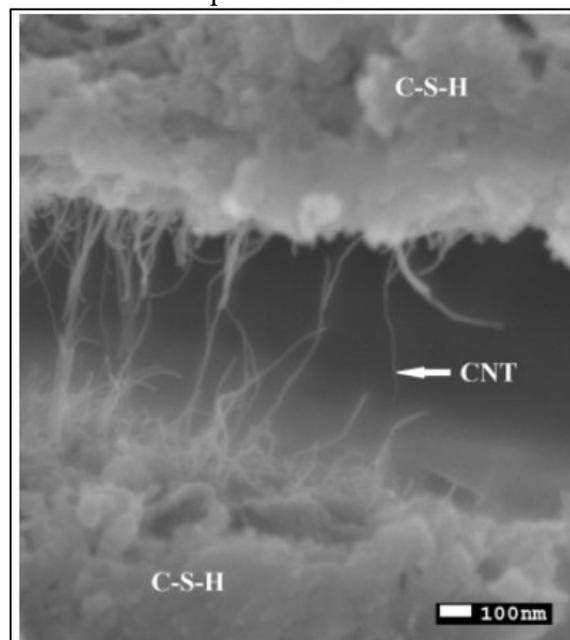
Figura 14 - Micrografias dos NTCs – (a) NTCs não sonicados, (b) NTCs após sonicação de 4 horas, (c) NTCs após 8 horas de sonicação e (d) após 24 horas de sonicação.



Fonte: Mukhopadhyay, Dwivedi e Mathur (2002).

Al-Rub, Ashour e Tyson (2012) verificaram através das imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV) quebras de NTCs, onde em contrapartida, segundo os autores, a quebra implicou em uma boa ligação entre a superfície dos nanotubos e a pasta de cimento circundante, conforme evidenciado na Figura 15. Diante disso, o processo de sonicação impõe grande quantidade de energia aos NTCs para dispersá-los de forma eficaz, mas também pode quebrá-los em fragmentos menores.

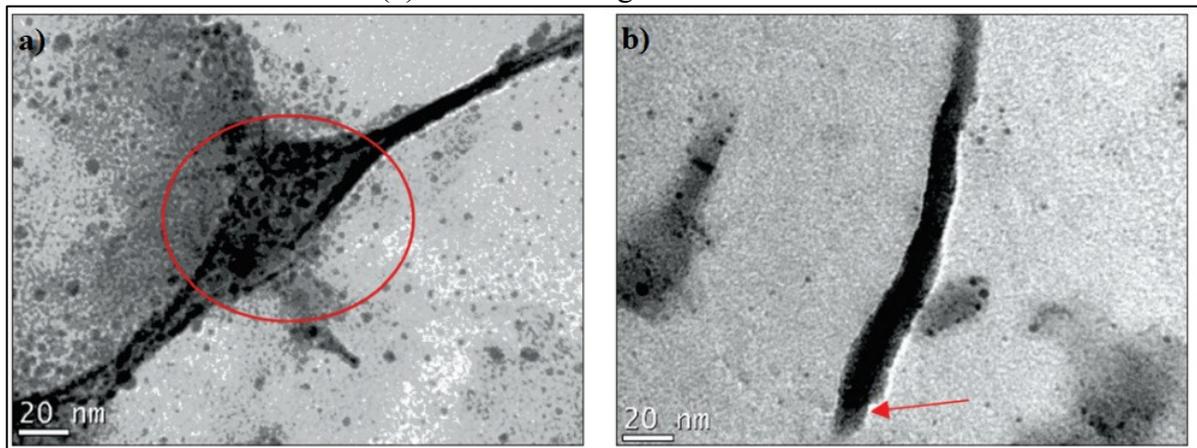
Figura 15 - Micrografias dos NTCs mostrando a quebra dos nanotubos dentro do compósito da pasta de cimento



Fonte: Al-Rub, Ashour e Tyson (2012).

Siqueira (2018) identificou através da análise do processo de sonicação em matrizes cimentícias, desintegrações e quebras dos NTCs. Utilizou-se diferentes níveis de amplitudes, onde verificou-se que a maior dispersão causada pela sonicação promoveu uma grande quantidade de pequenos pedaços de NTC quebrados dispersos na solução. Além disso, verificou-se diminuições na absorbância devido a maior quantidade de partículas de nanotubos e possível reaglomeração de NTC individuais na suspensão. A Figura 16 mostra a redução significativa no comprimento dos NTC, bem como a quebra das paredes e reduções de diâmetro dos nanotubos.

Figura 16 - Micrografias MET sob diferentes amplitudes – (a) NTCs sob energia de 6480J/ml; (b) NTCs sob energia de 1620J/ml.

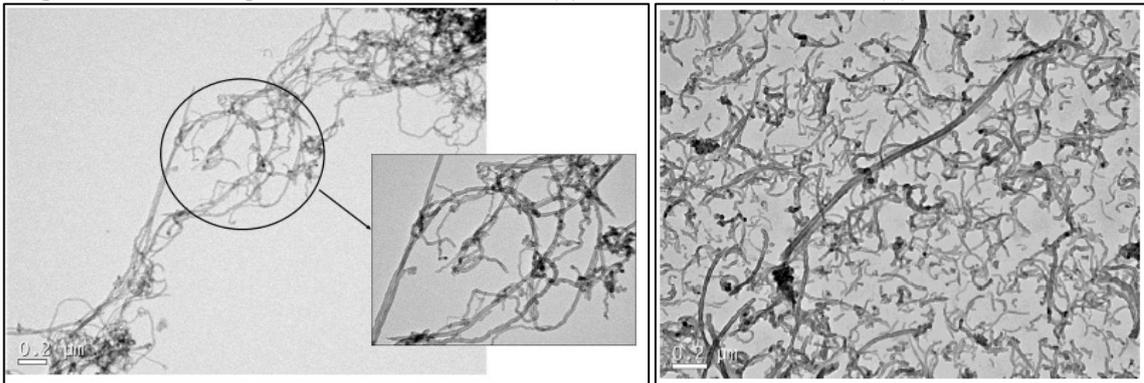


Fonte: Siqueira (2018)

Sobolkina *et al.* (2012) verificou através da análise da dispersão dos nanotubos de carbono que a sonicação promoveu, além do desvencilhamento dos aglomerados, a ruptura dos NTCs. Os autores concluíram que, devido ao comprimento insuficiente causado pela fratura durante a sonicação, os NTCs foram incapazes de promover ligações com os agrupamentos C-S-H vizinhos, e principalmente, preencher os vazios entre eles.

Silva (2019) analisou a dispersão dos NTCs em pastas de cimento Portland através do uso combinado de sonicação e emprego de surfactantes. Através da análise dos resultados por meio das observações microscópicas (Figura 17), a autora verificou que a sonicação promoveu a quebra do nanomaterial e que segundo a autora, os nanotubos funcionalizados utilizados poderiam ser inseridos na matriz sem a necessidade de utilizar os processos de sonicação.

Figura 17 - Micrografia MET dos NTCs: (a) NTCs não sonicados; (b) NTCs sonicados.



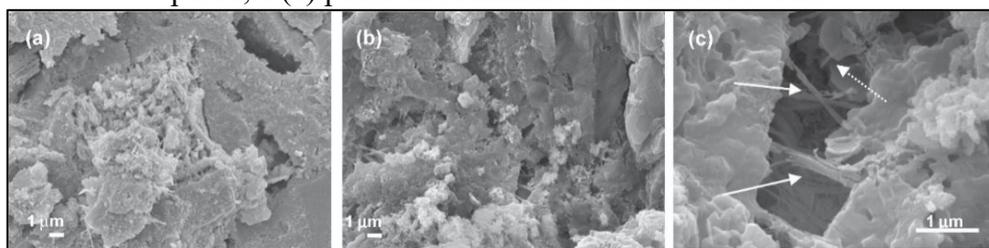
Fonte: Silva (2019).

Portanto, alguns esforços estão sendo realizados para minimizar os defeitos que ocorrem durante a dispersão, por exemplo, aplicando sonicação mais suave combinada com novos surfactantes e pela seleção de solventes de dispersão apropriados com base nos parâmetros físicos da interação solvente/NTC (JUNG *et al.*, 2012).

Além disso, a falta de dispersão correta dos NTCs também pode ocasionar danos na matriz cimentícia. Os aglomerados de NTCs podem promover defeitos locais, formando-se nos produtos de hidratação do cimento, o que afeta a transferência de carga ou controle de rachaduras. A aglomeração também pode causar uma ligação mais fraca entre NTCs e matriz de cimento ou vazios na matriz de cimento, como evidenciado no trabalho de Guan *et al.* (2020).

A Figura 18 mostra a representação microestrutural da pasta de cimento pelo trabalho desenvolvido por Bogas *et al.*, (2019), apresentando um comportamento similar ao evidenciado nesta pesquisa. O autor identificou que os NTCs atuaram sobre a microestrutura cimentícia com preenchimento dos poros e agentes de nucleação da fase C-S H (Figura 18a e 18b). Já por outro lado, os NTCs atravessaram poros e rachaduras, como evidenciado na Figura 18c, mostrando uma ligação interfacial suficiente forte entre os compósitos do cimento. Além disso, identificou-se na Figura 18c, na seta tracejada, alguns NTCs fraturados.

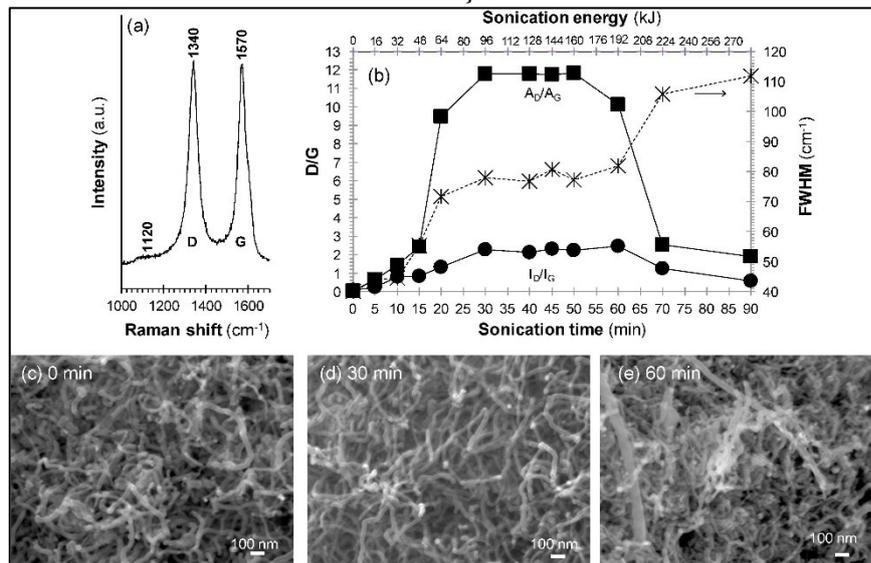
Figura 18 - Micrografias MEV da pasta cimentícia (a) sem NTCs, (b) preenchimento dos poros, e (c) ponte de rachadura e fratura dos NTCs.



Fonte: Bogas *et al.*, (2019).

Bogas *et al.*, (2019) realizou um comparativo entre os ensaios Raman, a MET, a energia e o tempo de sonicação, sendo representado na Figura 19. Através da imagem, verificou-se que conforme houve o aumento da energia e do tempo de sonicação, houve o aumento da intensidade da relação entre as bandas D e G, podendo estar relacionado aos defeitos de borda e defeitos pontuais presentes na rede cristalina dos NTCs. No entanto, o número de pontas de tubo visíveis aumentam fortemente acima do tempo de 30 min de sonicação, sugerindo fraturas de tubo em comprimentos mais curtos, conforme evidenciado na Figura 19d-e.

Figura 19 – (a) Espectros Raman, (b) Comparativo entre os ensaios, espectros MET morfologia Raman (c) sem sonicar, (d) após 30 minutos de sonicação e (e) após 60 minutos de sonicação.



Fonte: Bogas *et al.*, (2019).

Com base na Tabela 6, selecionou-se os artigos que apresentaram os principais danos e elaborou-se a Tabela 7 com um resumo da bibliografia, apresentando os principais estudos e resultados encontrados por diversos autores referente aos danos oriundos do processo de sonicação dos NTCs em matrizes cimentícias.

Tabela 7 - Resumo da bibliografia apresentando os principais estudos e resultados encontrados por diversos autores referente aos danos oriundos do processo de sonicação dos dos NTCs em matrizes cimentícias.

Autores	Sonicação/Ultrassonicação					Tipo de Dano
	Tipo	Potência	Frequência	Amplitude	Tempo	
Al-Rub, Ashour e Tyson (2012)	Ponta	78,84W	20 Hz	70%	20 e 30 min	Verificou-se o arrancamento e quebra dos NTCs através das imagens microscópicas. Segundo os autores, a quebra implicou em uma boa ligação entre a superfície dos NTCs e a pasta de cimento circundante.
Sobolkina <i>et al</i> (2012)	Ponta	NE	NE	70%	30, 150 e 210 min	Identificou-se que os NTCs apresentaram comprimento insuficiente oriundos da fratura ocasionada pelo processo de sonicação, sendo incapazes de ligar os aglomerados CSH e preencher os vazios entre eles.
Xu, Liu e Li (2015)	Ponta	600W	20 Hz	NE	5 min	Evidenciou-se o encurtamento dos NTCs oriundos do processo de dispersão.
Alrekabi <i>et al.</i> (2017)	Ponta	750W	20Hz	NE	5 min	Constatou-se danos estruturais e encurtamento dos NTCs oriundos do processo de funcionalização e sonicação devido à energia intensa entregue nas áreas defeituosas.
Siqueira (2018)	Ponta	750W	20 Hz	20%, 50% e 80%	6, 30 e 60 min	Para uma amplitude de 50% e tempo médio de sonicação de 30 minutos, verificou-se danos na estrutura dos NTCs, como a exfoliação das camadas de carbono externas. De acordo com o autor, conforme o aumento do tempo de sonicação, ocorre uma diminuição da resistência para todas as amplitudes e tratamentos utilizados.
Bogas <i>et al.</i> (2019)	Banho	53W	30 KHz	NE	5 e 90 min	Através da espectroscopia Raman, observou-se fratura nos NTCs, apresentando tubos com comprimentos mais curtos após o período de sonicação de 30 minutos.
Silva (2019)	Ponta	750W	20 Hz	50 %	15, 30, 45 e 60 min	Verificou-se a presença de danos na superfície dos NTCs, bem como a quebra e a danificação dos mesmos, oriundos do processo de sonicação do material.

NE: não especificado.

Fonte: Elaborado pelo autor.

2.4.1 Métodos de Análise do Grau de Dispersão e Destruição dos NTCs

Diferentes técnicas podem ser descritas para caracterizar, estudar a estrutura e as propriedades físicas dos NTCs, como a Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), entre outras (CORAZZA *et al.*, 2020).

A formação dos defeitos químicos em NTCs oriundos da sonicação/ultrassonicação pode ser verificado através da espectroscopia de Raman (LEE; PENG; LIU, 2009; JUNG *et al.*, 2012). A espectroscopia raman pode ser usada para determinar a quantidade de dano induzido aos NTCs e monitorar o processo de dispersão ou funcionalização usando a razão I_G/I_D (REALES; TOLEDO FILHO, 2017).

A espectroscopia Raman é uma das ferramentas mais poderosas para caracterização dos NTCs. Sem a preparação da amostra, uma análise rápida e não destrutiva é possível (BELIN; EPRON, 2005). Estes espectros fornecem informações sobre as propriedades 1D excepcionais dos materiais de carbono, como a sua estrutura de fônons e a sua estrutura eletrônica, e principalmente as imperfeições (defeitos) da amostra (DRESSELHAUS *et al.*, 2005).

A Espectroscopia Raman fornece informações exclusivas sobre as propriedades vibracionais e eletrônicas do material. Embora não seja um método direto, também pode ser utilizado para determinar a estrutura do material e permite a identificação dos materiais por meio das vibrações características de determinadas estruturas (ZHAO; WAGNER, 2004).

A frequência, intensidade e forma das vibrações Raman no NTC estão relacionadas às suas características morfológicas e estruturais, incluindo defeitos estruturais e de rede (HAWREEN; BOGAS, KURDA, 2019). A banda D tem sido amplamente utilizada para a caracterização de defeitos na estrutura dos nanotubos de forma qualitativa, sendo observada quando há perturbações de quebra de simetria nas redes ligadas ao sp^2 hexagonais do nanotubo. A observação de uma banda D no espectro Raman está relacionada a presença de defeitos nas paredes do tubo ou na presença de carbono amorfo (DRESSELHAUS *et al.*, 2007; MENDOZA; SIERRA; TÓBON, 2013).

Segundo Jung *et al.* (2012), identificou a formação de defeitos oriundos através da espectroscopia Raman sob diferentes tempos de sonicação. Os autores identificaram dois picos distintos; o modo induzido por desordem (banda D) centrado em 1325 cm^{-1} e o modo de

grafite (banda G) centrado em 1595cm^{-1} . Diante disso, verificou-se que para os NTCs puros e tratados a intensidade da banda G diminui conforme o aumento da sonicação, o que significa que mais defeitos são gerados nos nanotubos.

As técnicas UV-Visível (UV-Vis) combinadas com a espectroscopia Raman e espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) podem ser usadas para seguir um processo de dispersão e determinar o ponto em que os NTCs estão suficientemente dispersos e não sofreram danos significativos em sua estrutura (REALES; TOLEDO FILHO, 2017).

A espectroscopia por Ultravioleta Visível (UV-Vis) é um ensaio que se baseia em medidas de absorção da radiação eletromagnética nas regiões visível e ultravioleta do espectro (SARAN, 2012). Quanto maior a absorbância da solução, maior o grau de dispersão dos nanotubos. Em função desse resultado, pode-se estimar a existência de aglomerados de nanomateriais, o que indicaria uma baixa dispersão dos mesmos (SIQUEIRA, 2018). Diante disso, verifica-se que apenas os NTCs dispersos podem absorver a luz na região UV-Vis.

A espectroscopia UV-Vis é um dos procedimentos mais confiáveis para efetuar o processo de dispersão dos NTCs em água, permitindo a determinação do tempo de sonicação ideal (YU *et al.*, 2007; REALES; TOLEDO FILHO, 2017). A técnica é aplicável a qualquer tipo de suspensão, sendo utilizada para quantificar a porção de luz perdida ao viajar através de uma amostra, em relação à sua contraparte em branco (ALAFOGIANNI *et al.*, 2016). Uma vez que os NTCs individualizados mostram bandas características na região do UV, a absorbância medida em um comprimento de onda específico pode ser relacionada ao seu grau de esfoliação (RAUSCH; ZHUANG; MÄDER, 2010).

Alafogianni *et al.* (2016) avaliou a eficiência da espectroscopia UV-Vis na avaliação da qualidade da dispersão em suspensões sonicadas de NTCs. Os autores evidenciaram que quanto maior o tempo de sonicação, maior é a intensidade do pico característico. Além disso, foi possível verificar que todas as suspensões analisadas apresentaram um comprimento de onda de 300nm.

Nam *et al.* (2012) analisou a qualidade da dispersão dos NTCs por meio de espectros de adsorção ultravioleta-sensível de infravermelho próximo (UV-Vis-NIR), enquanto a qualidade da dispersão foi examinada pela observação da superfície de fratura usando um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Através dos resultados, pode-se afirmar que as soluções possuem espectros de absorção UV-vis-NIR inerentes e que os valores de absorbância aumentam linearmente com as concentrações de NTCs.

Em contrapartida, a espectroscopia UV-Vis não fornece informações sobre o tamanho dos aglomerados nem permite a quantificação dos efeitos dos parâmetros de sonicação no comprimento do tubo e polidispersidade da amostra. Para abordar essas questões complexas, um novo método baseado na análise de tamanho de aglomerado de NTC temporal conhecido como Difratometria a Laser em Modo Líquido (DL-ML) foi desenvolvido (ALAFOGIANNI *et al.*, 2016).

A DL-ML é uma técnica popular na indústria farmacêutica, onde foi utilizada pela primeira vez por Dassios *et al.* (2015) na dispersão de NTCs. Segundo o autor, o princípio operacional desta técnica se baseia na observação da distribuição espacial da luz espalhada de um líquido é proporcional aos tamanhos das partículas em suspensão nele. A técnica não utiliza medições estacionárias do volume estacionário, mas permite a circulação do mesmo na frente dos feixes de laser do analisador, evitando com que ocorra sedimentações e reaglomerações dos NTCs durante as medições.

Apresenta como vantagens a ampla faixa dinâmica, medições rápidas, repetibilidade, resposta simultânea, alta produtividade e técnica bem estabelecida (MALVERN PANALYTICAL, 2021). De acordo com Dassios *et al.* (2015) a análise do tamanho do NTC através da DL-ML surge como uma forma de quantificar os efeitos dos parâmetros da sonicação no comprimento dos nanotubos e da polidiversidade da amostra.

Além disso, uma das técnicas que pode ser utilizada para caracterizar a dispersão dos NTCs em água, é o Potencial Zeta e a Dispersão de Tamanho de Partícula (DLS). A dispersão de tamanho de partículas é uma técnica amplamente utilizada para a avaliação das dimensões das partículas em suspensão (NOMURA *et al.*, 2013)

O ensaio potencial zeta é capaz de identificar se as partículas em água estão aglomeradas ou não. Se todas as partículas em suspensão tiverem um grande potencial zeta negativo ou positivo, então estas têm tendência para se repelirem umas das outras e não agregam. Já se as partículas tiverem valores de potencial zeta baixos significa que não existe nenhuma força para prevenir que as partículas se agreguem e floculem (MOURA, 2015). A estabilidade das partículas em soluções ocorre quando o potencial zeta é de $\leq -30\text{mV}$ ou $\geq 30\text{mV}$, onde caso contrário, a aglomeração das partículas irá ocorrer, sendo a velocidade da aglomeração aumentada quando mais próximo de zero for o potencial zeta (NETO, 2010).

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é muito utilizada para caracterizar os NTCs, onde através desta técnica é possível identificar as reações de funcionalização química ou interações físicas. A técnica apresenta várias vantagens

intrínsecas, como a facilidade de operação, rapidez, baixo custo e facilidade de preparo das amostras (CORAZZA *et al.*, 2020). O objetivo da FTIR é a determinação de grupos funcionais de um dado material, devido à absorção de cada grupo em frequências características de radiação na região do infravermelho. O gráfico de intensidade de radiação versus frequência obtido das análises de FTIR permite caracterizar os grupos funcionais de um material desconhecido ao comparar seu espectro com o espectro de amostras padrão conhecidas (AVILA, 2014).

A investigação de falhas, defeitos e/ou fraturas dos NTCs dispersos devido ao processo de sonicação, podem ser estudados através das análises microestruturais, por meio dos métodos de microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia de força atômica (MFA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e microscopia óptica (ZHAO; WAGNER, 2004).

As caracterizações dimensionais e morfológicas por imagem são amplamente abordadas por meio de técnicas analíticas, por permitirem uma análise individual do nano-objeto. Dentre estas técnicas destacam-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e a Microscopia de Força Atômica (MFA) (INMETRO, 2017). Estas técnicas correlatadas acima são amplamente utilizadas para fornecer análises da caracterização físico-químicas em escala nano dos NTCs em matrizes cimentícias, permitindo principalmente a identificação de danos nas estruturas dos nanotubos devido ao processo de sonicação.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um poderoso instrumento para a geração de imagens de estruturas finas dos materiais e nanopartículas, como os nanotubos de carbono (SAFAROVA *et al.*, 2006). O MEV é um dos métodos mais frequentemente utilizados para caracterizar nanomateriais com alta resolução espacial e alta eficiência (LI *et al.*, 2017). De acordo com Silva (2016), este tipo de microscopia pode promover resoluções melhores se comparado com os microscópios ópticos, onde para o caso das análises dos NTC, necessita-se de um microscópio MEV de alta resolução devido ao tamanho manométrico dos nanotubos.

A MFA é um método indireto para análise morfológica dos NTCs, sendo uma ferramenta poderosa na manipulação e caracterização das propriedades das nanoestruturas (SAFAROVA *et al.*, 2006). A poderosa combinação de varredura em alta resolução espacial sob uma ampla variedade de condições, em conjunto com sua capacidade para medir propriedades espacialmente (mecânicas, elétricas e térmicas) com resolução em nanoescala, fazem do microscópio de força atômica uma ferramenta única nas pesquisas com

nanocompósitos poliméricos (BARBOSA, 2015). Através da microscopia de forma atômica e investigação dos nanotubos de carbono, será possível identificar as separações da nano fases, a morfologia e os aspectos interfaciais dos nanotubos.

E por fim, a MET é uma das técnicas de caracterização mais eficazes para nanomateriais projetados, sendo comumente utilizada para caracterizar amostras de nanotubos (AICH *et al.*, 2012). Algumas propriedades gerais da amostra observada, como os raios internos e externos médios, e o comprimento médio do tubo são inferidos a partir das micrografias (GOMMES *et al.*, 2003). O MET é a única técnica que permite observar diretamente os detalhes da morfologia dos NTCs, como o número de paredes, o espaçamento entre elas e observar o preenchimento da cavidade interna do nanotubo, e principalmente avaliar o estado de dispersão das nanopartículas na matriz cimentícia (OSORIO, 2008).

2.5 SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA

Através da análise da revisão bibliográfica e da investigação da literatura evidenciada através da Tabela 6, identificou-se que a grande maioria dos trabalhos listados apresentaram melhorias nas propriedades investigadas através da incorporação dos nanotubos de carbono em matrizes cimentícias (pastas, argamassas e concretos) tanto no estado fresco como endurecido. Em contrapartida, alguns autores evidenciaram danos na estrutura dos nanotubos de carbono oriundos do excesso de energia de dispersão ocasionado pela sonicação dos nanotubos, como evidenciado na Tabela 7. Através disso, identificou-se a escassez de pesquisas relacionadas a investigação dos danos nas estruturas dos nanotubos, onde apenas Lu *et al.* (1996) investigou de forma íntegra a influência do dano sob as propriedades investigadas.

A identificação dos possíveis danos causados na estrutura dos nanotubos de carbono apresenta-se como uma medida de extrema importância para a matriz cimentícia, permitindo com que a investigação atue de forma antecipada e preventiva, identificando os possíveis defeitos que poderiam ser evitados na matriz. Além disso, a análise do grau de danificação na superfície dos nanotubos permite com que seja identificado qual é o melhor período e amplitude de sonicação que aliados com o uso de aditivos e/ou surfactantes, permitem melhores dispersões dos nanotubos, e maiores acréscimos tanto físicos como mecânicos.

Diante disso, o presente trabalho propõe uma avaliação da integridade dos nanotubos de carbono funcionalizados incorporado em matrizes cimentícias por meio da investigação do

processo de sonicação, verificando quais são os parâmetros que influenciam no grau de destruição através de diferentes períodos de tempo e amplitudes de sonicação.

A porcentagem de adição ideal de nanotubos na matriz cimentícia (aplicação como reforço) fixou-se na ordem de 0,1% sobre a massa de cimento (m.c). A escolha deste parâmetro fundamental baseou-se nos trabalhos exemplificados na revisão bibliográfica desta pesquisa, principalmente pelos trabalhos desenvolvidos na UFSC, como no trabalho desenvolvido por Silvestro e Gleize (2020). A maioria dos autores demonstrados na Tabela 6 revelaram melhorias nas propriedades analisadas, onde a porcentagem de adição compreendeu-se entre a faixa de 0,05 até 0,3% de adição do nanotubo, apresentando aumentos de resistência na matriz cimentícia e melhoramentos da microestrutura

Evidencia-se também que se optou por utilizar NTCs funcionalizados em comparação com os NTCs não-funcionalizados, visto que a funcionalização pode influenciar positivamente na dispersão e nos comportamentos físicos e mecânicos da matriz cimentícia investigada. No entanto, os nanotubos funcionalizados apresentam uma maior fragilidade em sua estrutura devido ao tratamento do mesmo, tornando-o mais suscetíveis a danos e/ou fraturas oriundos do processo de sonicação.

A relação água/cimento será utilizada na ordem de 0,4 sendo um valor ideal para pastas, conforme relatado por Mohsen *et al.* (2017), Sindu e Sasmal (2017), Silva (2019) e Neto *et al.* (2021), entre outros. Optou-se pela escolha de uma relação a/c maior, devido aos grandes problemas relacionados a dispersão dos resultados oriundos da baixa relação a/c, como rupturas explosivas, alta sensibilidade aos defeitos de moldagem, entre outros..., visto que a água exerce uma grande influência sobre a resistência das pastas cimentícias.

Além disso, será utilizado aditivo superplastificante à base de carboxilato na ordem de 0,1% sobre a massa de cimento. A adição deste aditivo superplastificante tem como objetivo promover uma maior trabalhabilidade para a mistura, além de reduzir a quantidade de água e conferir aumentos de fluidez. A escolha desta porcentagem de adição fundamentou-se nos trabalhos desenvolvidos por Siqueira (2018), Silva (2019) e Silvestro (2022), apresentando-se como um valor ótimo, minimizando qualquer segregação ou exudação excessiva.

A sonicação será realizada em três diferentes amplitudes, onde serão fixas de 20%, 50% e 80%, e por meio de tempos variados de 5, 10, 15 e 30 minutos, onde a energia utilizada para a dispersão do nanomaterial é dependente da amplitude e do tempo de sonicação que são definidos no equipamento. A escolha destes dos parâmetros de amplitude e tempo apoiou-se em valor próximos aos desenvolvidos pelas pesquisas de Azevedo (2015), Carlesso (2015),

Siqueira (2018) e Silva (2019). Diante disso, a definição dos fatores governantes, como a potência, o modo e o tempo de sonicação, aliado ao uso técnicas químicas, mostra-se necessário para promover uma dispersão correta e adequada dos NTCs para evitar a aglomeração dos mesmos.

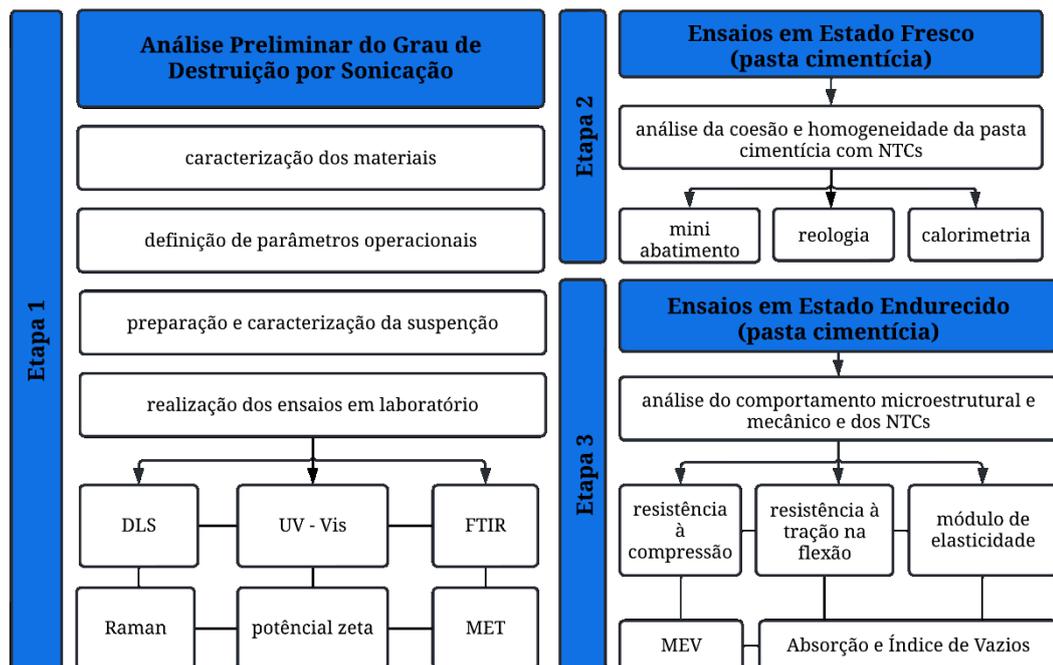
Diante disso, a análise do efeito do grau de destruição por sonicação dos NTCs incorporados em matrizes cimentícias será realizada, em sua grande maioria, através de investigações microestruturais, por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman. A averiguação das falhas, defeitos e/ou fraturas dos NTCs dispersos devido ao processo de sonicação é uma etapa fundamental e essencial para que não ocorra danos futuro nas propriedades em estado fresco e endurecido. Além disso, a identificação da amplitude, potência, modo e tempo de sonicação que serão verificados nesta pesquisa, apresentará grande relevância para o estudo da nanotecnologia em matrizes cimentícias em todo mundo.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL (MATERIAIS E MÉTODOS)

3.1 DELINEAMENTO DE PROJETO

Neste capítulo, será demonstrado o programa experimental desta pesquisa, com objetivo principal de analisar o efeito do grau de destruição por sonicação de nanotubos de carbono incorporados em matrizes cimentícias. Este capítulo será dividido em três etapas principais, sendo elas, respectivamente, a análise preliminar da dispersão, os ensaios em estado fresco, e estado endurecido, conforme evidenciado no fluxograma da Figura 20. Diante disso, a maioria dos ensaios serão realizados no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) e no Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil (NanoTec), localizados no Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Campus Florianópolis/SC.

Figura 20 - Fluxograma do planejamento experimental.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A primeira etapa é caracterizada pela investigação da análise preliminar da dispersão e caracterização dos NTCs. Nesta etapa, definiu-se os parâmetros fundamentais da análise desta pesquisa, como o tipo de nanotubo de carbono a ser utilizado (funcionalizado), o teor ideal de dispersante (superplastificante), qual a melhor amplitude e os tempos mais favoráveis de

sonicação para verificar o grau de destruição dos NTCs. Utilizou-se os ensaios de Espectroscopia por Ultravioleta Visível (UV-Vis), Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), Potencial Zeta, Raman e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Na segunda etapa serão investigados o efeito dos NTCs inseridos em pastas de cimento Portland. Nesta etapa, será realizado o ensaio de trabalhabilidade por meio do teste de mini-slump, reometria rotacional e ensaio de calorimetria isométrica.

Por fim, a terceira etapa compreende os ensaios que serão realizados no estado endurecido das pastas de cimento Portland. Esta etapa promoverá uma análise do comportamento mecânico dos NTCs, através da realização dos ensaios de resistência à compressão, resistência à tração na flexão e módulo de elasticidade. Além disso, será utilizado o ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG), índice de vazios e ensaios de absorção de água para verificar o comportamento dos nanotubos danificados.

3.2 MATERIAIS

3.2.1 Cimento

Para a realização desta pesquisa, foi utilizado o cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI), sendo mais adequado devido a capacidade de promover altas resistências iniciais nas primeiras idades, proporcionando maiores rendimentos oriundos à alta reatividade. A Tabela 8 apresenta as características físicas e mecânicas do cimento, sendo essas informações fornecidas pela empresa.

Tabela 8 - Características fornecidas pelo fabricante do cimento CPV-ARI.

Ensaio		Unidade	Resultado
Blaine		cm ² /g	4,35
Retido #200		%	0,12
Retido #325		%	0,70
Expansibilidade a quente		mm	0,24
Consistência normal		%	29,30
Massa específica		g/cm ³	3,09
Pega	Início	min	176
	Fim	min	232
Resistência à Compressão	1 dia	MPa	23,60
	3 dias	MPa	37,90
	7 dias	MPa	44,20
	28 dias	MPa	52,70

Fonte: Fabricante (2022).

Como forma de caracterizar as propriedades físico-químicas do cimento, foi utilizado o ensaio de fluorescência de raio-X (FRX) para identificar e quantificar os elementos químicos presentes, e a granulometria à laser fornecerá as informações sobre o tamanho e a distribuição das partículas de cimento, sendo as informações representadas na Tabela 9.

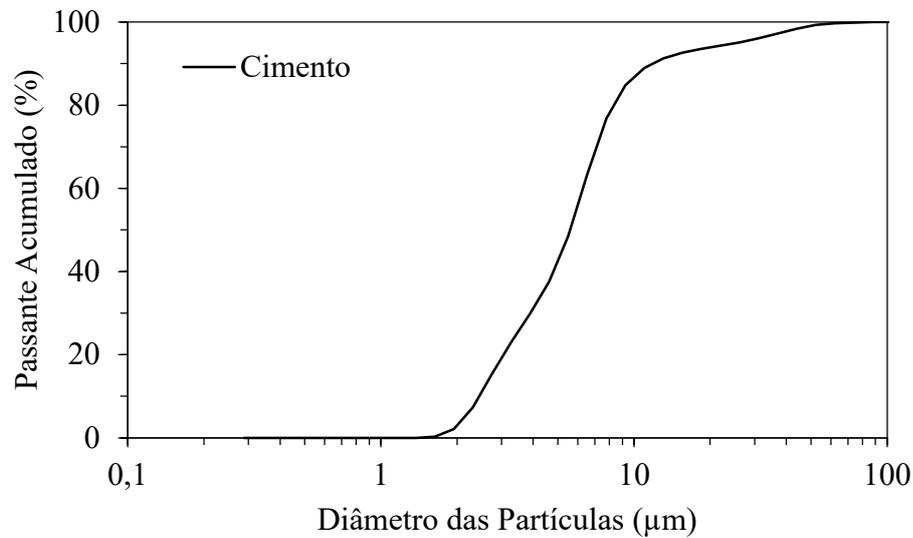
Tabela 9 - Características químicas e físicas do cimento CPV-ARI.

Ensaio	Resultado
Características Químicas (%)	
CaO	71,515
SiO ₂	18,694
SO ₃	4,581
Fe ₂ O ₃	3,225
K ₂ O	1,200
SrO	0,341
TiO ₂	0,305
MnO	0,042
V ₂ O ₅	0,038
CuO	0,021
Cr ₂ O ₃	0,016
ZnO	0,011
Rb ₂ O	0,006
NiO	0,003
Características Físicas (µm)	
D ₁₀	3,59
D ₅₀	15,08
D ₉₀	35,67
Média	16,53

Fonte: Elaborado pelo autor e Silvestro (2022).

Por fim, a Figura 21 representa a distribuição das partículas de cimento Portland, onde através do gráfico pode-se identificar que o cimento apresenta um tamanho médio de partícula de 15,08 µm.

Figura 21 - Distribuição do tamanho de partícula do cimento Portland.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.2 Nanotubos de Carbono (NTCs)

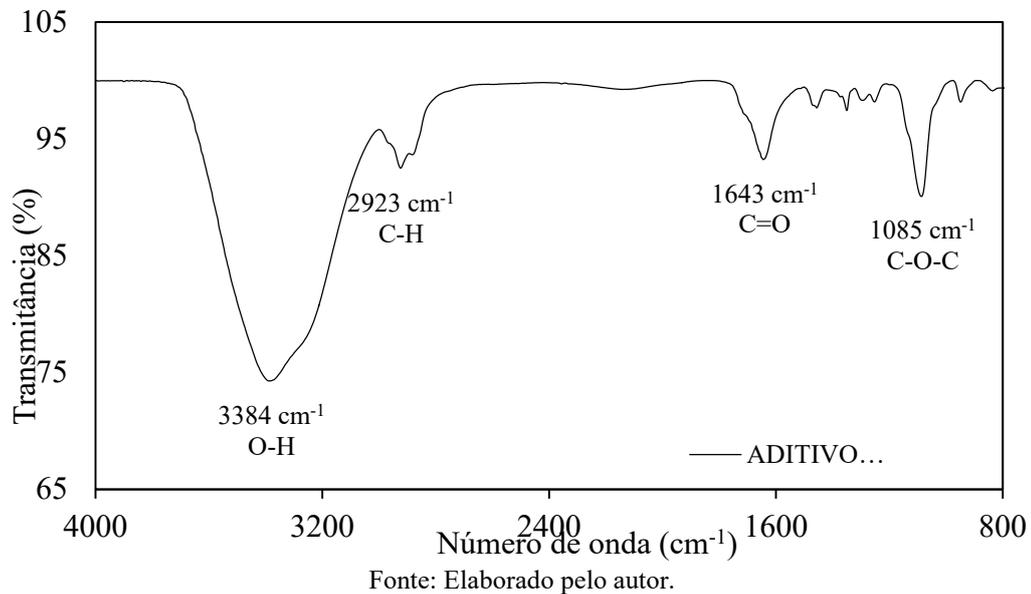
Os nanotubos de carbono (NTCs) foram fornecidos pela empresa *Nanostructured & Amorphous Materials – Inc.* Utilizou-se os nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM), sendo eles funcionalizados (f-NTC).

De acordo com a empresa, os f-NTC contém entre 1,9 a 2,1% de grupos carboxila – COOH na sua estrutura, onde o seu comprimento varia de 10-30 µm, seu diâmetro interno e externo de 5-10 e 20-30 µm, respectivamente, e área superficial específica > 200 m²/g e 95% de pureza.

3.2.3 Aditivo Superplastificante

O dispersante químico utilizado na pesquisa foi o aditivo superplastificante de alto desempenho à base de policarboxilatos (MC – PowerFlow 4001) no teor de 0,1%. De acordo com a MC-Bauchemie (2022) seu uso está relacionado à capacidade de promover uma melhor trabalhabilidade para a mistura, reduzir a quantidade de água, proporcionar uma rápida dispersão, oferecer um bom funcionamento e estabilização, além de facilitar a dispersão dos nanotubos na matriz cimentícia. O aditivo foi caracterizado através do teor de sólidos pela ABNT 11768-3 (NBR, 2019) e espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), conforme a Figura 22.

Figura 22 - Espectro FTIR do aditivo superplastificante a base de policarboxilato.



Para a realização do ensaio FTIR, utilizou-se a amostra em estado seco em um Espectrometro FTIR Carly 600 Series, com um intervalo de análise de 500 a 4000 cm^{-1} . A Figura 22 apresenta o espectro FTIR do aditivo superplastificante à base de policarboxilato, onde através da imagem identificou-se os picos importantes, sendo eles os picos: 4000 cm^{-1} (O-H), 2923 cm^{-1} (C-H - ligações de grupos orgânicos alifáticos), 1643 cm^{-1} (C=O – grupo carbonila) e 1085 cm^{-1} (C-O-C – grupo éter).

3.2.4 Água

A água utilizada para a realização desta pesquisa, foi fornecida pela Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (CASAN), empresa responsável pelo abastecimento da rede municipal de água na cidade de Florianópolis/SC. Utilizou-se o deionizador do Nanotec como forma de promover uma maior pureza para o líquido.

3.3 ETAPAS E MÉTODOS

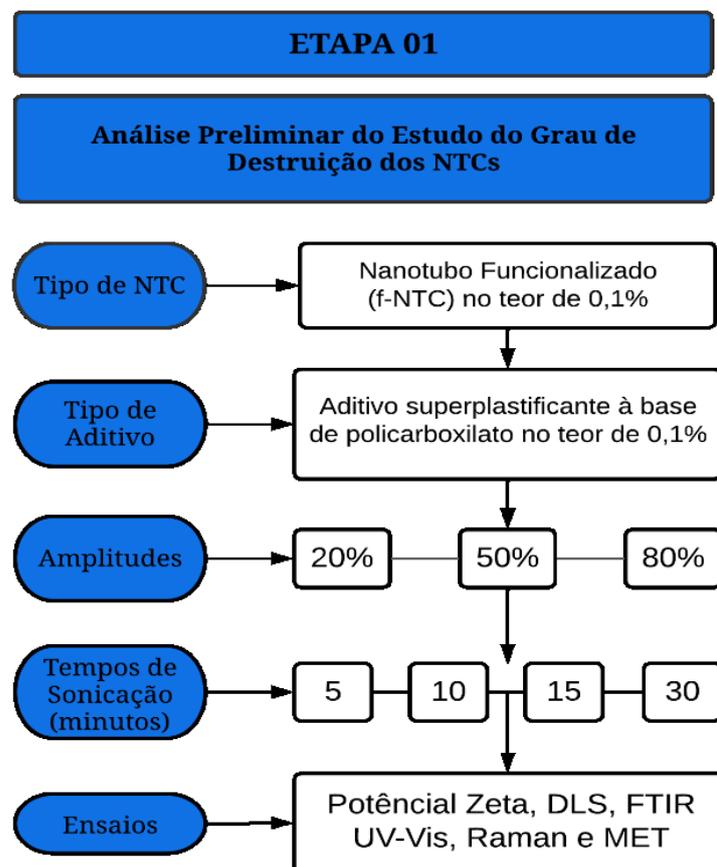
Diante disso, a investigação do comportamento dos nanotubos de carbono (NTCs) na pasta cimentícia foi investigada através de determinadas etapas, sendo elas elencadas em três etapas principais. Na primeira etapa será realizada uma análise preliminar do grau de destruição

dos NTCs pelo processo de sonicação. Já na segunda etapa será observado o comportamento dos NTCs na pasta cimentícia em estado fresco, e na terceira etapa, a mesma averiguação será realizada no estado endurecido, onde serão especificados através dos tópicos abaixo.

3.3.1 ETAPA I - Análise Preliminar do Grau de Destruição por Sonicação

Como forma de analisar o efeito do grau de destruição dos NTCs incorporados em matrizes cimentícias, utilizou-se um sonicador do tipo ponta cilíndrica, modelo Vibra-Cell 750 W, com processador ultrassônico e frequência de 20 Hz, operando em ciclos de 20 em 20 segundos, conforme os parâmetros mencionados por Siqueira (2018). Com o auxílio do sonicador, as amostras contendo água deionizada e NTCs foram investigadas sob diferentes parâmetros especificados abaixo no fluxograma da Figura 23 e 24. Nesta etapa, foi empregada uma proporção NTC: água de 0,01:1 em massa, a qual resulta na dosagem de NTC de 0,1% em massa sobre a massa de cimento para as pastas de cimento (empregando a relação a/c de 0,4).

Figura 23 - Fluxograma das soluções a serem sonicadas em meio aquoso.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Primeiramente, separou-se os materiais necessários para a análise preliminar da dispersão, como os NTCs e a água deionizada. Em seguida, misturou-se os materiais, e os mesmos foram colocados para a realização do processo de sonicação nas amplitudes de 20%, 50% e 80%, e em tempos distintos de 5, 10, 15 e 30 minutos.

Figura 24 - Representação esquemática da preparação das amostras sonicadas em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos de sonicação distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Vale ressaltar que o uso do sonicador aumenta a temperatura da solução aquosa e, portanto, pode danificar os NTCs, fraturando-os ou encurtando-os e até removendo o grupo funcional carboxílico que os reveste, resultando na deposição de NTCs (SARVANDANI et al., 2021). Durante todo o processo de sonicação da solução, realizou-se um banho com água gelada para a mesma, mantendo a temperatura de aproximadamente 23°C. O processo de banho com gelo tem como finalidade a diminuição da temperatura, devido ao processo de sonicação promover o aumento da temperatura da solução, principalmente em altas amplitudes. O monitoramento da temperatura é uma atividade fundamental para que não ocorra o superaquecimento, maiores danos nos NTCs e falhas na dispersão da solução. A Figura 24 detalha como foi realizado a etapa de mistura e sonicação da solução.

Diante disso, a Tabela 10 abaixo demonstra a descrição e composição das pastas de cimento que serão avaliadas e citadas neste capítulo.

Tabela 10 - Descrição e composição das pastas de cimento investigadas neste capítulo

Pastas de Cimento	Cimento (g)	Água (g)	SP* (g)	NTC (g)	Amplitude (%)	Tempo (min)
REF	100,00	40,00	0,10	0,00	-	-
SEM	100,00	40,00	0,10	0,10	-	-
A20 T5	100,00	40,00	0,10	0,10	20	5
A20 T10	100,00	40,00	0,10	0,10	20	10
A20 T15	100,00	40,00	0,10	0,10	20	15
A20 T30	100,00	40,00	0,10	0,10	20	30
A50 T5	100,00	40,00	0,10	0,10	50	5
A50 T10	100,00	40,00	0,10	0,10	50	10
A50 T15	100,00	40,00	0,10	0,10	50	15
A50 T30	100,00	40,00	0,10	0,10	50	30
A80 T5	100,00	40,00	0,10	0,10	80	5
A80 T10	100,00	40,00	0,10	0,10	80	10
A80 T15	100,00	40,00	0,10	0,10	80	15
A80 T30	100,00	40,00	0,10	0,10	80	30

SP* refere-se a massa total do aditivo superplastificante.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como forma de caracterizar as soluções analisadas e determinar o grau de dispersão dos nanotubos funcionalizados, utilizou-se os ensaios de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia por Ultravioleta Visível (UV-Vis), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), Potencial Zeta e Raman.

3.3.1.1 Potencial Zeta e Distribuição de Tamanho de Partícula (DLS)

O ensaio denominado Potencial Zeta foi realizado através do equipamento Malvern Zetasizer Nano com faixa de medição distribuída entre 3,8 μm a 100 μm , onde o mesmo equipamento mediu a distribuição do tamanho das partículas dos nanotubos dispersos em água através da técnica de espalhamento dinâmico de luz. Para a realização de ambos os ensaios, utilizou-se os NTCs dispersos em água deionizada após o processo de sonicação em diferentes tempos e amplitudes.

3.3.1.2 Espectroscopia por Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Como forma de verificação da dispersão, foi utilizado espectrofotômetro digital UV-Vis com faixa de 190 a 1000 nm, da marca *Global Trade Technology*, conforme a Figura 25.

Para o funcionamento do ensaio, foi utilizado 10% de cada amostra diluída em 100x para que os raios ultravioletas permitissem ultrapassar sob a amostra apresentando o menor ruído possível. Em seguida, as amostras foram diluídas em cubetas de vidro de 10mm, e inseridas no equipamento. As curvas encontradas foram geradas com o auxílio do *software* MetaSpec Pro acoplado no equipamento.

Figura 25 - Realização do ensaio de espectroscopia por ultravioleta visível (UV-Vis).



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.1.3 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Como forma de identificar o comportamento, caracterizar as dispersões, e evidenciar algum dano da solução sonicada, utilizou-se a espectroscopia de infravermelho por FTIR série Cary 600, com faixa de análise de 500 a 4000 cm^{-1} e com resolução de 8 cm^{-1} e 64 acumulações. Para a realização do ensaio, utilizou-se as amostras de NTCs sonicados em água deionizada, onde as amostras foram secas em estufa por um período de 24 horas a 70°C. Em seguida, as misturas secas foram misturadas com brometo de potássio (KBr) para que fosse efetuada as leituras no equipamento.

3.3.1.4 *Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)*

Para a realização do ensaio, utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM-1011 de 100 kV com magnificação entre 800 e 600000 x, disponibilizado pelo Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. As amostras foram diluídas em 50x, onde gotas da solução foram depositadas em um *grid* metálico. Logo em seguida, o *grid* foi introduzido em um microtubo eppendorf de 2 ml contendo sílica em gel e papel toalha durante o período de 4 dias como forma de remover a umidade da amostra.

3.3.1.5 *Espectroscopia Raman*

O ensaio de espectroscopia raman foi realizado no equipamento Espectrômetro Renishaw 200, com laser de argônio e um comprimento de onda de 514,5 nm, sendo realizado na região verde do espectro da luz visível. Para a realização do ensaio, utilizou-se as amostras de NTCs sonicados em água deionizada, onde as amostras foram secas em estufa por um período de 24 horas a 70°C. O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais (LABMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.3.2 **ETAPA II - Ensaio no Estado Fresco**

Após a verificação das misturas contendo água (relação a/c de 0,4) e nanotubos (0,1%) pela análise do processo de sonicação mencionado acima, todas as misturas foram adicionadas ao cimento e aditivo superplastificante com o auxílio de uma espátula durante o tempo de 1 minuto. Logo em seguida, as combinações foram misturadas com o auxílio de misturador de alta potência (10.000 rpm) durante o período de 1 minuto. Após este processo, as combinações ficaram mantidas em repouso por 1 minuto, e misturadas por mais 2 minutos, conforme evidenciado na representação esquemática da Figura 26.

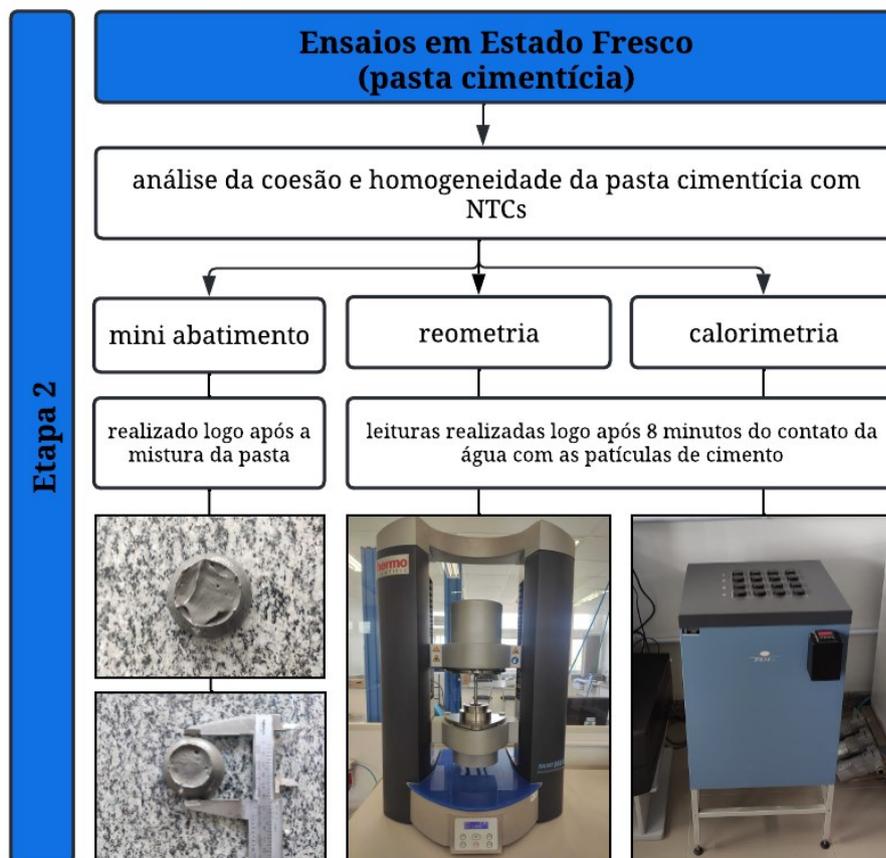
Figura 26 - Representação esquemática do preparo das pastas cimentícias para a realização dos ensaios em estado fresco e endurecido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Diante disso, como forma de investigação das propriedades em estado fresco, foi realizado o ensaio de mini-slump, o ensaio de calorimetria e reometria, conforme evidenciado pelo fluxograma da Figura 27. A realização destes ensaios demonstra-se necessária para averiguar o controle e fluidez das pastas cimentícias, onde serão especificados abaixo.

Figura 27 - Fluxograma dos ensaios a serem realizados no estado fresco.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2.1 *Ensaio de mini-slump*

Chamado de mini-slump ou ensaio de Kantro, este ensaio foi realizado por meio da utilização de um tronco de cone com diâmetros superior de 19 mm e inferior de 38 mm, com altura de 57 mm. Adicionou-se a pasta de cimento a ser analisada no interior do tronco de cone apoiado sobre uma placa de vidro, onde retirou-se o excesso da mistura e remove-se o molde (tronco de cone). Em seguida, após a estabilização da mistura, realizou-se três leituras do espalhamento da pasta com o auxílio de um paquímetro, e efetuou-se a média entre as leituras, conforme a Figura 28.

Figura 28 - Realização do ensaio de mini-slump.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.2.2 *Ensaio de Calorimetria Isotérmica*

Como forma de investigar as medições de calor liberado durante o processo de hidratação do cimento, realizou-se o ensaio de calorimetria isotérmica. Utilizou-se um calorímetro de condução isotérmica modelo TAM Air (TA Instruments) de oito canais, onde 10 g da pasta foi colocada em uma ampola lacrada de 20 ml. Logo em seguida, a ampola foi introduzida no equipamento através de leituras a cada 30 segundos, sendo geradas curvas de fluxo de calor. O monitoramento foi realizado durante o período de 72 horas, através de uma temperatura de 23°C, conforme a norma ASTM C1679 (2014).

3.3.2.3 Ensaio de Reometria

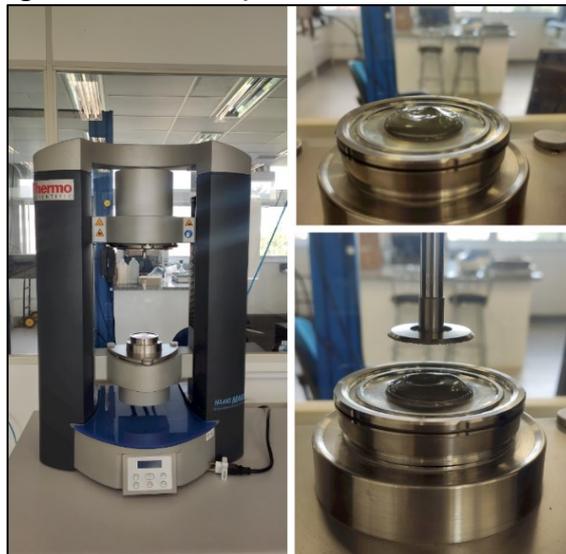
A fim de investigar o comportamento das pastas de cimento contendo NTCs preparadas através de diferentes amplitudes e tempos de sonicação, avaliou-se o desempenho por meio da reometria rotacional, através do reômetro no modelo Haake MARS III (Thermo Fisher Scientific), com geometria de placas paralelas, com diâmetro de 35 mm e *gap* de 1 mm. As medidas iniciaram aos 8 minutos após o primeiro contato da água com o cimento e o aditivo superplastificante. A Figura 29 apresenta o equipamento e um exemplo de amostra usada para realização do ensaio de reometria.

Inicialmente, aplicou-se um pré-cisalhamento a uma taxa de 100 s^{-1} durante o tempo de 60 segundos como forma de padronização das amostras. Logo em seguida, determinou-se as curvas reológicas ascendentes (aceleração) com uma taxa de cisalhamento de $0,1 \text{ s}^{-1}$ à 100 s^{-1} , e as curvas reológicas descendentes (desaceleração) partindo do ponto de 100 s^{-1} para $0,1 \text{ s}^{-1}$. As curvas ascendentes e descendentes apresentaram um tempo de duração de 90s cada. Para a tensão de escoamento dinâmica (τ_0) utilizou-se o modelo de *Herschel-Bulkley*, representado na Equação 1.

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

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

Figura 29 - Realização do ensaio de reometria.

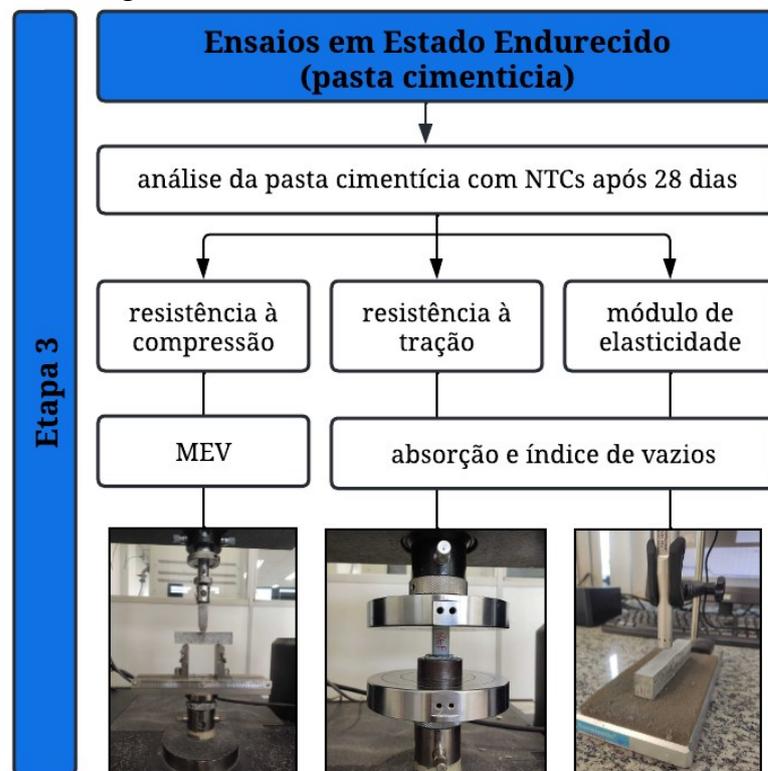


Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3 ETAPA III - Ensaio no Estado Endurecido

No estado endurecido, avaliou-se as propriedades de resistência a compressão, resistência à tração na flexão, módulo de elasticidade dinâmico, absorção de água e índice de vazios, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) das pastas de cimento para as idades de 28 dias, conforme exemplificado pela representação da esquemática da Figura 26 e o fluxograma da Figura 30.

Figura 30 - Fluxograma dos ensaios a serem realizados no estado endurecido.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3.1 *Modulo de elasticidade dinâmico*

Nesta pesquisa, utilizou-se o equipamento Sonelastic da ATCP Engenharia para a determinação do módulo de elasticidade dinâmico com base na norma ASTM-E 1876 (2015), através de frequências naturais pela técnica de excitação por impulso. Diante disso, confeccionou-se corpos de prova prismáticos com 20 mm de altura, 20 mm de largura e 100 mm de comprimento. Para isso, moldou-se quatro corpos de prova para cada combinação de mistura levando em consideração diferentes tempos de amplitude e sonicação, com realização do ensaio 28 dias, conforme a Figura 31.

Figura 31 - Realização do ensaio de módulo de elasticidade.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3.2 Resistência à compressão

O ensaio de resistência a compressão foi realizado em corpos de prova cilíndricos, sendo moldado seis corpos de prova de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura, onde os CPs foram fresados com o auxílio de uma cortadeira metalográfica Isomet da marca Bluehler, com base nas indicações normativas da NBR 7215 (ABNT, 2019). As determinações das resistências dos corpos de prova foram avaliadas aos 28 dias através de uma prensa da marca Instron, modelo 5569, com carga aplicada de 0,50 MPa/s com o auxílio de uma rótula de 30 mm, posicionado na parte superior dos CPs. A Figura 32 apresenta as etapas da realização do ensaio.

Figura 32 - Realização do ensaio de resistência à compressão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3.3 Resistência à tração na flexão

Para o ensaio de resistência a tração na flexão, moldou-se quatro corpos de prova prismáticos para cada combinação, com dimensões de 20 mm de altura, 20 mm de largura e 10 mm de comprimento, com base na NBR 13279 (ABNT, 2005). Para a realização do ensaio, utilizou-se uma prensa Instron, modelo 5569, sendo realizado o ensaio aos 28 dias. A Figura 33 apresenta as etapas da realização do ensaio.

Figura 33 - Realização do ensaio de resistência à tração na flexão.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3.4 Absorção de água e índice de vazios

Para a realização do ensaio de absorção de água e índice de vazios, utilizou-se os corpos de prova prismáticos provenientes dos ensaios de tração na flexão e módulo de elasticidade, com dimensões próximas a 20 x 20 x 50 mm. Este método utilizado para a determinação da absorção e índice de vazios na pasta cimentícia segue as diretrizes da norma NBR 9778 (ABNT, 2009).

Como forma de obtenção dos resultados, as amostras dos CPs foram inseridas em uma estufa e mantidas sob a temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante o período de 72 horas, e então registrou-se a massa do corpo de prova. Logo em seguida, as amostras foram imersas em água sob temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e mantidas por mais 72 horas. Os CPs foram transferidos para outro recipiente contendo água em ebulição por um período de 5 horas, deixando-os esfriar naturalmente até atingir a temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Por fim, com o auxílio de uma balança, registrou-se a sua massa. A Figura 34 representa as etapas de como foi realizado o ensaio.

Figura 34 - Realização do ensaio de absorção e índice de vazios.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização do ensaio, utilizou-se um equipamento do tipo FEG (*Field Emission Gun*) de alta resolução variando de 1 nm (30 kV) a 2 nm (1,2 kV), operando sob tensão de aceleração de 5 kV e magnificação entre 25 e 650000 x. Utilizou-se os fragmentos gerados pelo ensaio de compressão como amostras para a verificação do MEV. As amostras (fragmentos) foram mantidas no álcool isopropílico para que os processos de hidratação fossem interrompidos em até 2 dias antes da realização do ensaio. Logo em seguida, inseriu-se as amostras em uma bomba a vácuo por um período de 24 horas e depois colocou-se em microtubos eppendorf, sendo mantidas no secador. Por fim, os fragmentos de cada amostra foram depositados em um stub metálico com fita de carbono. O ensaio foi realizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

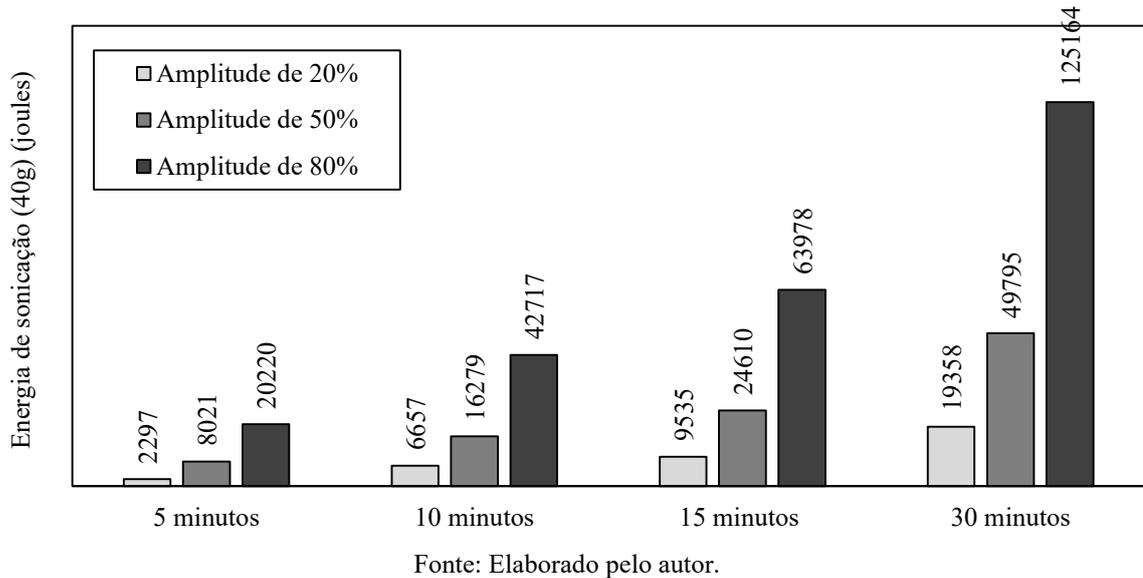
Neste capítulo será apresentado os resultados de todos os ensaios realizados através do programa experimental descrito nesta pesquisa. Os resultados desta pesquisa estão divididos em três grandes etapas, dentre elas: (i) uma análise preliminar do grau de destruição dos f-NTCs através dos resultados dos ensaios de DLS, UV-Vis, potencial zeta, FTIR, raman, e MET; (ii) uma investigação do comportamento dos f-NTCs no estado fresco da pasta cimentícia, através de ensaios como mini-slump, reometria e calorimetria; (iii) uma análise do comportamento dos f-NTCs no estado endurecido da pasta cimentícia, através de ensaios como resistência à compressão e tração na flexão, módulo de elasticidade, absorção e índice de vazios, e FEG/MEV.

4.1 ETAPA I - ANÁLISE PRELIMINAR DA DISPERSÃO

Durante o processo de sonicação de cada solução, monitorou-se a temperatura e a energia de sonicação (em joules) necessária para a dispersão das misturas, aonde as energias encontradas estão representadas na Figura 35. Através da figura, foi possível identificar que a energia de sonicação tem relação direta com a amplitude e o tempo, onde conforme o aumento da amplitude/tempo ocorre o aumento da energia necessária para a dispersão dos NTCs e vice-versa.

Identificou-se que a amplitude de 80% apresenta uma energia muito maior em relação as demais amplitudes, aonde por exemplo, para uma amplitude de 50% no mesmo tempo de 30 minutos, representa apenas 40% da energia total necessária. Além disso, constatou-se que a energia de sonicação para uma amplitude de 20% sob o tempo de 30 minutos, apresenta equivalência de energia a uma amplitude de 80% sob o tempo de 5 minutos de sonicação.

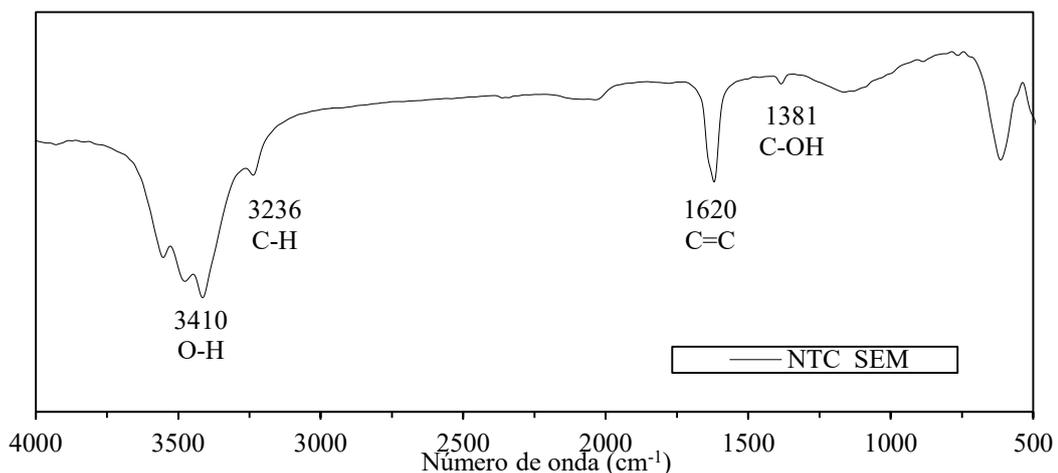
Figura 35 - Energia de sonicação (joules) em amplitudes e tempos de sonicação diferentes.



4.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

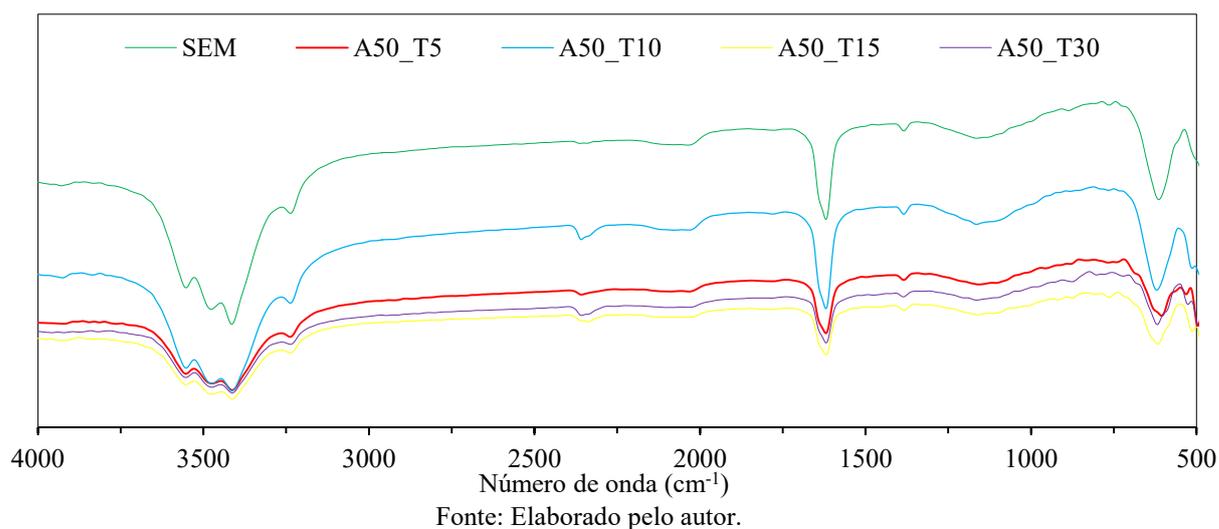
Realizou-se a análise do ensaio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) para os NTCs funcionalizados sem o processo de sonicação, conforme identificado na Figura 36. Através da análise da figura, foi possível identificar inúmeras bandas, onde o primeiro pico delas está compreendido aproximadamente em 3410 cm^{-1} , atribuído ao alongamento O-H dos grupos de hidroxila (CHEN *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2021). O pico de 1620 cm^{-1} pode estar relacionado a vibração de estiramento assimétrica do ânion carboxilato ($-\text{COO}^-$) e estiramento das ligações C-C colocadas pelo grupo funcional (MUSSO *et al.*, 2009). Já o pico de 1381 cm^{-1} está relacionado a flexão C-OH (YAGHOUBI; NIKJE, 2018).

Figura 36 - Espectro de FTIR de NTCs funcionalizados sem sonicação (SEM).



Diante disso, identificou-se as bandas com o auxílio do trabalho desenvolvido por Sarvandani *et al.*, 2021 na amplitude de 50% e em tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos, comparando-se os mesmos espectros sem o processo de sonicação, conforme representado na Figura 37.

Figura 37 - Espectro de FTIR de NTCs na amplitude de 50% sob diferentes tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos.



Através da análise da Figura 37, identificou-se que o processo de sonicação promoveu a diminuição/achato de algumas bandas principais, onde as bandas atribuídas ao alongamento O-H dos grupos de hidroxila ficaram compreendidas entre as faixas de 3413 a 3410 cm^{-1} . As bandas relacionadas aos alongamentos assimétricos e simétricos das ligações C-H estão distribuídas entre as faixas de 3236 cm^{-1} a 3228 cm^{-1} . Já as bandas identificadas nas faixas aproximadas entre 1620 cm^{-1} a 1616 cm^{-1} estão relacionadas aos alongamentos C=C e vibrações de deformações C-OH dos grupos COOH. Identificou-se, também, outros picos próximos em aproximadamente 650 cm^{-1} , onde podem ser assumidos como não relevantes, uma vez que são aproximadamente devido a alguma contaminação/erro durante as etapas de preparação da amostra (MUSSO *et al.*, 2009).

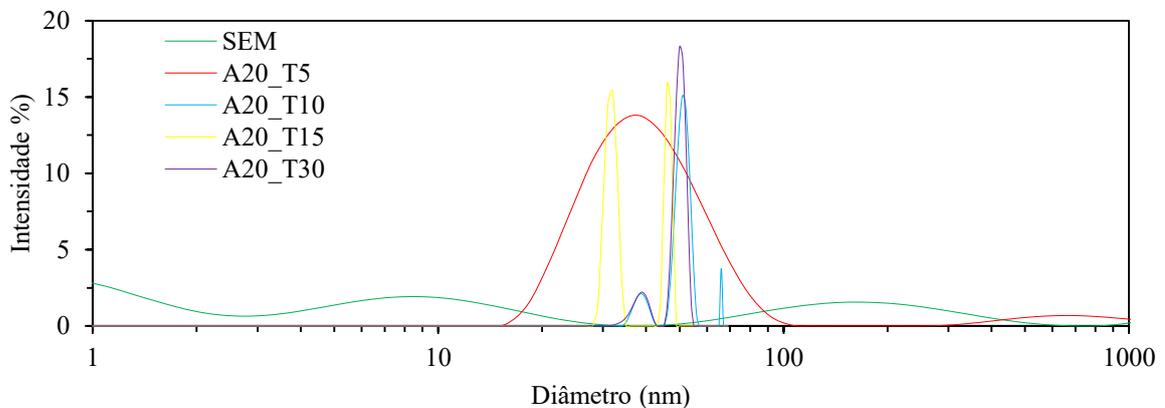
Diante disso, identificou-se que o processo de sonicação promoveu o achatamento das bandas de ligação, por exemplo na região de 1000 a 1200 cm^{-1} , estando atribuído a presença de bandas de absorção adicionais, como vibrações a alongamento assimétrico e vibrações de deformação que se sobrepõe sobre as bandas, sendo que estes dados podem indicar que a sonicação causou danos na estrutura dos NTCs (LARVORGNA *et al.*, 2013; SILVESTRO, 2022).

4.1.2 Distribuição de tamanho de partícula (DTP)

A técnica de distribuição de tamanho de partícula (DTP), ou também conhecida como Espectroscopia de Correlação de Fótons, é amplamente utilizada na avaliação das dimensões de partículas em suspensão (NOMURA *et al.*, 2013). Técnicas DTP não deve ser usada para caracterizar NTCs individuais, pois foi demonstrado que os resultados obtidos com essas técnicas são representativos de aglomerações em vez de nanotubos individuais. Além disso, esses resultados dependem da presença de um agente dispersante e a aplicação de energia de dispersão, como ondas ultrassônicas (REALES, TOLEDO FILHO, 2017).

A Figura 38 apresenta a distribuição do tamanho de partículas da dispersão da solução com água e NTCs na amplitude de 20%, sob tempos distintos de 5, 10, 15 e 30 minutos. Através da verificação da dispersão, foi possível verificar um comportamento bimodal da curva. Para uma amplitude de 20%, observou-se que a curva dos NTCs sem sonicar (SEM) apresentou uma distribuição compreendida entre a faixa de 10 a 100 nm.

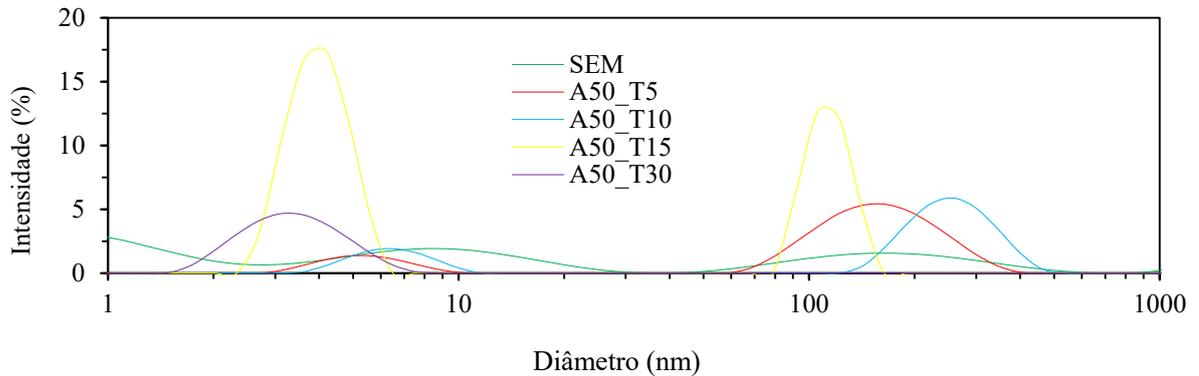
Figura 38 - Distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTCs na amplitude de 20% e tempos variados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 39 apresenta a distribuição do tamanho de partículas da dispersão da solução com água e NTCs na amplitude de 50%, sob tempos distintos de 5, 10, 15 e 30 minutos. Através da verificação da dispersão, foi possível também verificar um comportamento bimodal da curva. Para uma amplitude de 50%, observou-se um comportamento mais distribuído para as partículas de NTCs na solução, onde identificou-se maiores picos entre as faixas de 1 até 500nm.

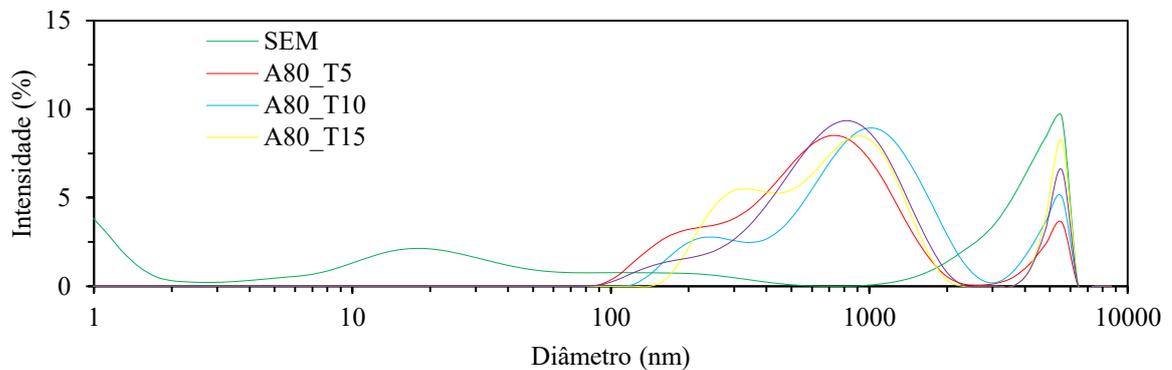
Figura 39 - Distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTCs na amplitude de 50% e tempos variados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 40 apresenta a distribuição do tamanho de partículas da dispersão da solução com água e NTCs na amplitude de 80%, sob tempos distintos de 5, 10, 15 e 30 minutos. Identificou-se também um comportamento bimodal da curva. Para uma amplitude de 80%, observou-se um comportamento anormal para as curvas, sendo que foi possível verificar que, os maiores picos de diâmetros para os NTCs ficaram compreendidos entre as faixas de 100 a 1000nm, apresentando uma maior ‘aglomeração’.

Figura 40 - Distribuição do tamanho de partícula das dispersões de NTCs na amplitude de 80% e tempos variados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

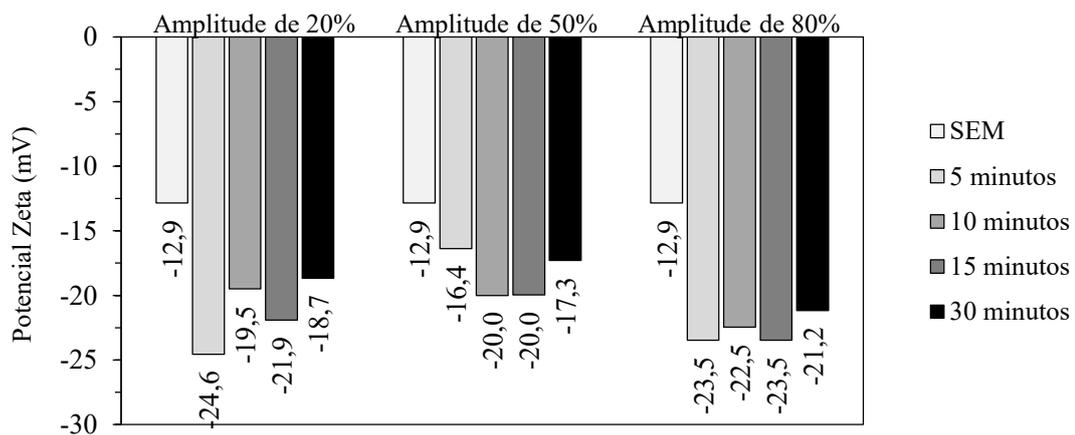
Uma grande vantagem dessas técnicas é que elas medem distribuições de tamanho de partícula em vez de um único tamanho médio de partícula, permitindo uma melhor compreensão da dinâmica do processo de dispersão. A grande desvantagem é que não dão acesso ao diâmetro e comprimento reais dos NTCs, pois o diâmetro hidrodinâmico dos NTCs é regido pelo tamanho das aglomerações; isso se reflete em amplas distribuições de tamanho de partícula, variando de dezenas a centenas de nanômetros (REALES, TOLEDO FILHO, 2017)

4.1.3 Potencial Zeta

Um parâmetro importante para avaliar a estabilidade e a tendência à formação do floco é a medida do potencial zeta. O potencial zeta é um bom indicador das interações entre partículas e, portanto, da estabilidade de colóides e partículas em solução. Este indica o potencial necessário para romper a película protetora de íons que rodeiam a partícula em solução (BECKER *et al.*, 2018). A relação entre o valor absoluto do potencial zeta e a estabilidade dos colóides está resumida na Figura 41. Quando o valor absoluto do potencial zeta é 10–30, o colóide é instável; quando o potencial zeta excede 40, o colóide é estável (LI *et al.*, 2022).

O potencial zeta das dispersões de NTCs em água, através de diferentes tempos e amplitudes, é apresentado na Figura 41. Identificou-se que o processo de sonicação promoveu o aumento do decréscimo do potencial zeta para todos os tempos e amplitudes, em comparação a solução sem a dispersão através da sonicação. Além disso, constatou-se que o valor absoluto do potencial zeta ficou compreendido entre a faixa de 13 a 23 mV, podendo ser classificado como uma solução instável.

Figura 41 - Potencial zeta das dispersões de NTCs sob diferentes amplitudes e tempos de sonicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a amplitude de 20%, 50% e 80%, identificou-se que os tempos de 5 minutos, 10 minutos e 15 minutos, respectivamente, apresentaram os maiores picos de potencial zeta, promovendo uma melhor dispersão para a solução e maior exposição da área superficial. Diante disso, conclui-se que aumento do potencial zeta está relacionado ao aumento da dispersão da solução, uma vez que o maior valor absoluto deste índice indica que as nanopartículas na

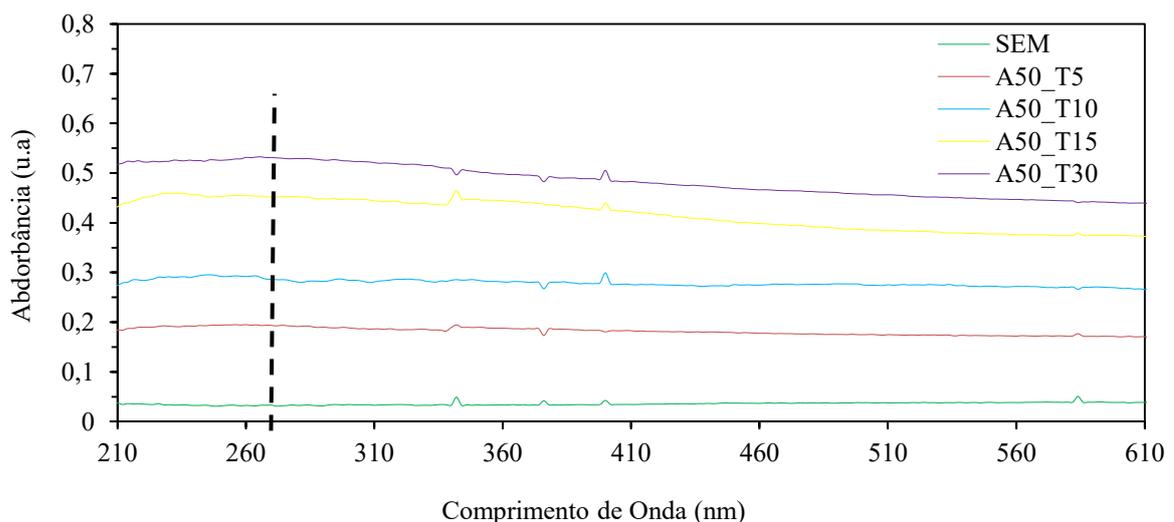
solução estão bem dispersas (SIAHKOUHI *et al.*, 2021). A sonicação de NTCs com água, sem o aditivo superplastificante, pode estar relacionada a instabilidade da solução, visto que os grupos funcionais não foram capazes de promover a estabilidade.

4.1.4 Espectroscopia Ultravioleta Visível (UV-Vis)

O ensaio de espectroscopia ultravioleta visível (UV-Vis) é utilizado para medir a absorvância dos NTCs dispersos na solução e caracterizar quantitativamente a estabilidade coloidal das dispersões (JIANG, GAO, SUN, 2003; ANAS *et al.*, 2019). Além disso, a espectroscopia UV-Vis pode ser usada para monitorar a dinâmica desse processo de dispersão de NTCs, permitindo a determinação do tempo ótimo de sonicação (YU *et al.*, 2007).

A Figura 42 exemplifica as curvas obtidas no ensaio de espectroscopia UV-Vis para dispersões de NTCs na amplitude de 50%, e tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos. De acordo com Grossiord *et al.* (2005), ao contrário dos NTCs completamente dispersos, os NTCs são ativos na região de comprimento de onda entre 200 e 1200nm. Sendo assim, optou-se por utilizar o pico de 260nm como sendo o ideal para investigar o comportamento da dispersão dos NTCs e a intensidade do espectro de absorvância (YU *et al.*, 2007; KIM *et al.*, 2018).

Figura 42 - Curvas obtidas no ensaio de espectroscopia UV-Vis para dispersões de NTCs na amplitude de 50%, e tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos.

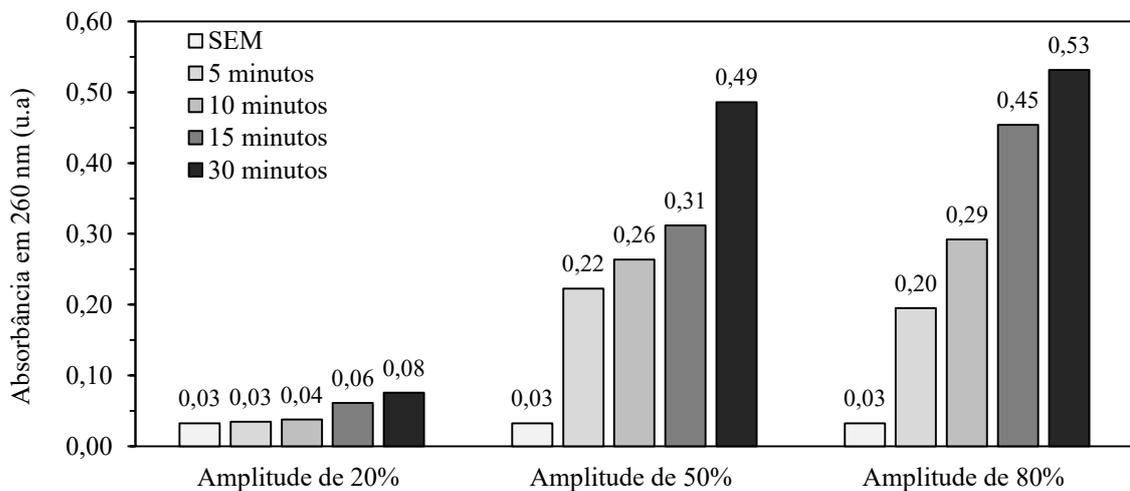


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 43 apresenta os valores de absorvância das dispersões aquosas de NTCs dispersos em água no comprimento de onda de 260 nm. Identificou-se, de maneira geral, que o

processo de sonicação promoveu a dispersão dos NTCs em água. A amplitude de 20% apresentou menores valores de absorbância para as dispersões, devido à baixa energia de sonicação do equipamento, apresentando leves aumentos de dispersão em comparação com os NTCs sem sonicar (SEM). Já para amplitudes de 50% e 80%, a energia de sonicação para a agitação da solução é mais elevada, promovendo aumentos de absorbância significativos, o que promove uma solução de NTCs mais dispersa conforme aumenta o tempo de sonicação.

Figura 43 - Absorbância em 260 nm das dispersões de NTCs em diferentes amplitudes e tempos de sonicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o aumento do tempo de sonicação, a absorbância na região de comprimento de onda característica muda para valores mais altos (RAUSCH; ZHUANG; MÄDER, 2010). Alafogianni *et al.*, (2016) destaca que o processo de sonicação pode promover dois efeitos, sendo eles a desaglomeração dos NTCs e/ou a fragmentação dos mesmos, embora os dados UV-Vis podem fornecer dados específicos se a energia de sonicação fornecida é ideal ou não para a desaglomeração dos NTCs. Diante disso, identificou-se que quanto maior o tempo de sonicação e amplitude, maior a intensidade do pico característico, sendo uma característica também identificada no trabalho de Alafogianni *et al.*, (2016), Rausch, Zhuang e Mader (2010).

4.1.5 Espectroscopia Raman

A caracterização dos NTCs por espectroscopia Raman nos dá a possibilidade de obter diversas características do material, sendo analisado através de quatro bandas principais do

espectro que pode ser geradas nesta análise, sendo elas: (i) *radial breathing mode* (RBM) – bandas situadas entre as faixas de 120 cm^{-1} e 250 cm^{-1} , correspondendo a contração e expansão dos NTCs, podendo ser utilizado para o cálculo da estimativa do diâmetro dos mesmos; (ii) banda G – sinal característico do carbono do tipo sp^2 , com seu pico em aproximadamente 1582 cm^{-1} , sendo referente à vibração planar das ligações do tipo C-C, onde esta banda nos dá a indicação das características elétricas dos NTCs; (iii) banda D – está relacionado a desordem na estrutura do grafite, como porosidade, impurezas, defeitos ou à interações nas camadas de formação dos NTCs, sendo normalmente encontrado em 1350 cm^{-1} ; (iiii) banda G' ou 2D – banda característica de todos os materiais de carbono com ligações do tipo sp^2 , sendo situada entre 2500 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} (BOKOBSA, 2012; JORIO, 2003; SAITO, 2011; DRESSELHAUS, 2010; ABE, 2014).

Diante disso, como forma de identificação do comportamento da solução, realizou-se o ensaio de espectroscopia raman para as seguintes soluções: SEM (sem sonicar), A20_T30 (amplitude de 20% e tempo de 30 minutos), A50_T30 (amplitude de 50% e tempo de 30 minutos) e A80_T30 (amplitude de 80% e tempo de 30 minutos). A Figura 44 representa o espectro SEM, identificou-se a banda D na faixa de 1343 cm^{-1} , a banda G na faixa de 1572 cm^{-1} , e banda G' na faixa de 2676 cm^{-1} , onde a relação entre as bandas aproximadas é de $I_D/I_G = 1,00$. Já a Figura 45 representa o espectro A20_T30, onde reconheceu-se a banda D na faixa de 1348 cm^{-1} , a banda G na faixa de 1577 cm^{-1} , e banda G' na faixa de 2681 cm^{-1} , onde a relação entre as bandas aproximadas é de $I_D/I_G = 1,10$.

Figura 44 - Espectroscopia Raman SEM;

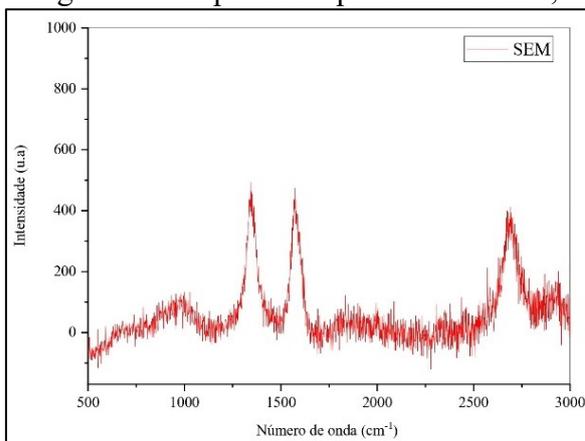
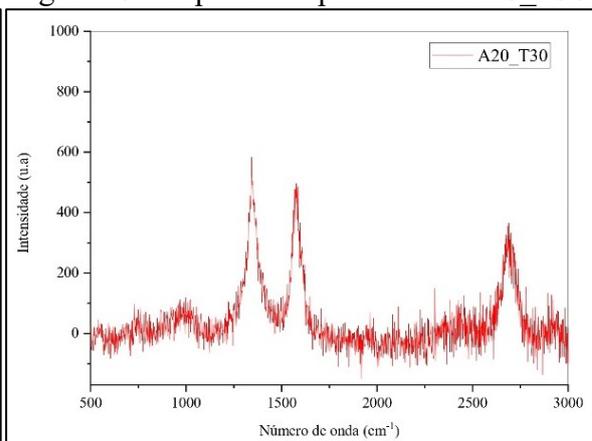


Figura 45 - Espectroscopia Raman A20_T30.



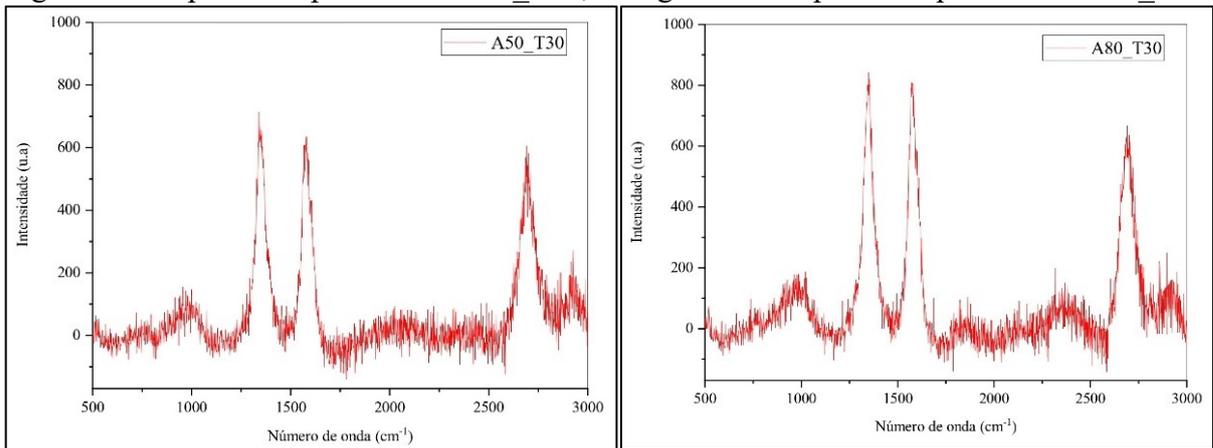
Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 46 representa o espectro A50_T30, identificou-se a banda D na faixa de 1343 cm^{-1} , a banda G na faixa de 1581 cm^{-1} , e banda G' na faixa de 2696 cm^{-1} , onde a relação entre

as bandas aproximadas é de $I_D/I_G = 1,15$. Já a figura 47 representa o espectro A80_T30, onde reconheceu-se a banda D na faixa de 1357 cm^{-1} , a banda G na faixa de 1577 cm^{-1} , e banda G' na faixa de 2700 cm^{-1} , onde a relação entre as bandas aproximadas é de $I_D/I_G = 1,20$.

Figura 46 - Espectroscopia Raman A50_T30;

Figura 47 - Espectroscopia Raman A80_T30.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através das análises dos espectros Raman, foi possível identificar que existe um comportamento diferente para as amplitudes analisadas e diferenças de intensidade, principalmente entre os picos das bandas D e G, conforme aumenta as amplitudes de sonicação, para o mesmo tempo analisado. Através dos espectros, a amplitude de 80% apresentou maiores intensidades para o pico na banda D, corroborando com o modelo proposto por Tucureanu, Matei e Avram (2016), onde descreve os efeitos da redução do tamanho do cristal conforme o aumento da intensidade da banda localizada na região D.

Verificou-se que os NTCs sem sonicação, ou em amplitudes mais baixas, apresentaram a razão entre as intensidades D e G mais baixas, resultando em uma maior condutividade elétrica e menor quantidade de defeitos em sua estrutura (TAFESSE *et al.*, 2021). De acordo com Bogas *et al.* (2019) o pico D é ativado quando os defeitos de borda estão presentes na rede cristalina do carbono e, portanto, está relacionado ao comprimento dos nanotubos. Já o pico G reflete o grau de simetria da rede cristalina e se relaciona com a distância entre defeitos pontuais na rede de carbono.

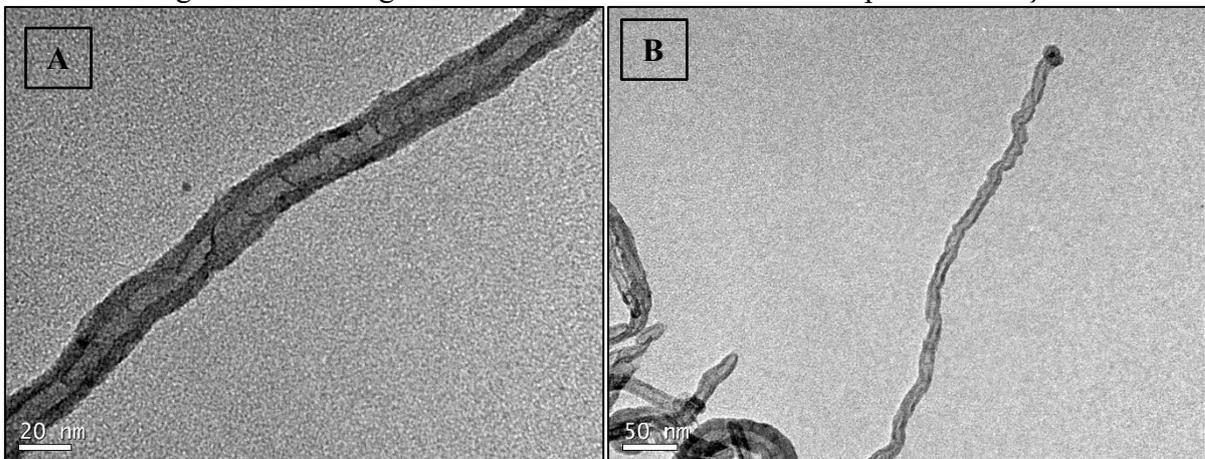
Um dos aspectos que merecem um destaque maior nesta pesquisa, é a relação I_D/I_G dos espectros analisados. Através dos espectros analisados para a solução sem sonicação (SEM) e a pesquisa desenvolvida por Silvestro (2022), identificou-se que em ambos os espectros os NTCs apresentaram comportamentos próximos a relação $I_D/I_G = 1,00$, podendo ser classificado como um indicativo de que o nanomaterial pode possuir defeitos localizados na sua estrutura.

Já em comparação ao trabalho desenvolvido por Musso *et al.*, (2009), identificou-se um comportamento similar para os NTCs funcionalizados, apresentando uma alta desordem da rede (relação $I_D/I_G = 1,20$). De maneira geral, verificou-se valores baixos para a relação I_D/I_G devido ao processo de funcionalização dos NTCs.

4.1.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias MET foram realizadas para algumas soluções selecionadas (A50_T5, A50_T10, A50_T30 e A80_T30) para os NTCs funcionalizados adicionadas à água. A Figura 48 apresenta a micrografia MET dos NTCs sem o processo de sonicação (SEM) apenas com água sem nenhum tipo de aditivo superplastificante. Através da figura, foi possível identificar um comportamento uniforme em toda a estrutura do NTC, onde verificou-se que os diâmetros externos e internos dos nanotubos encontraram-se dentro dos intervalos de 5 a 10 nm e 20 a 30 nm, respectivamente (SILVESTRO, 2022).

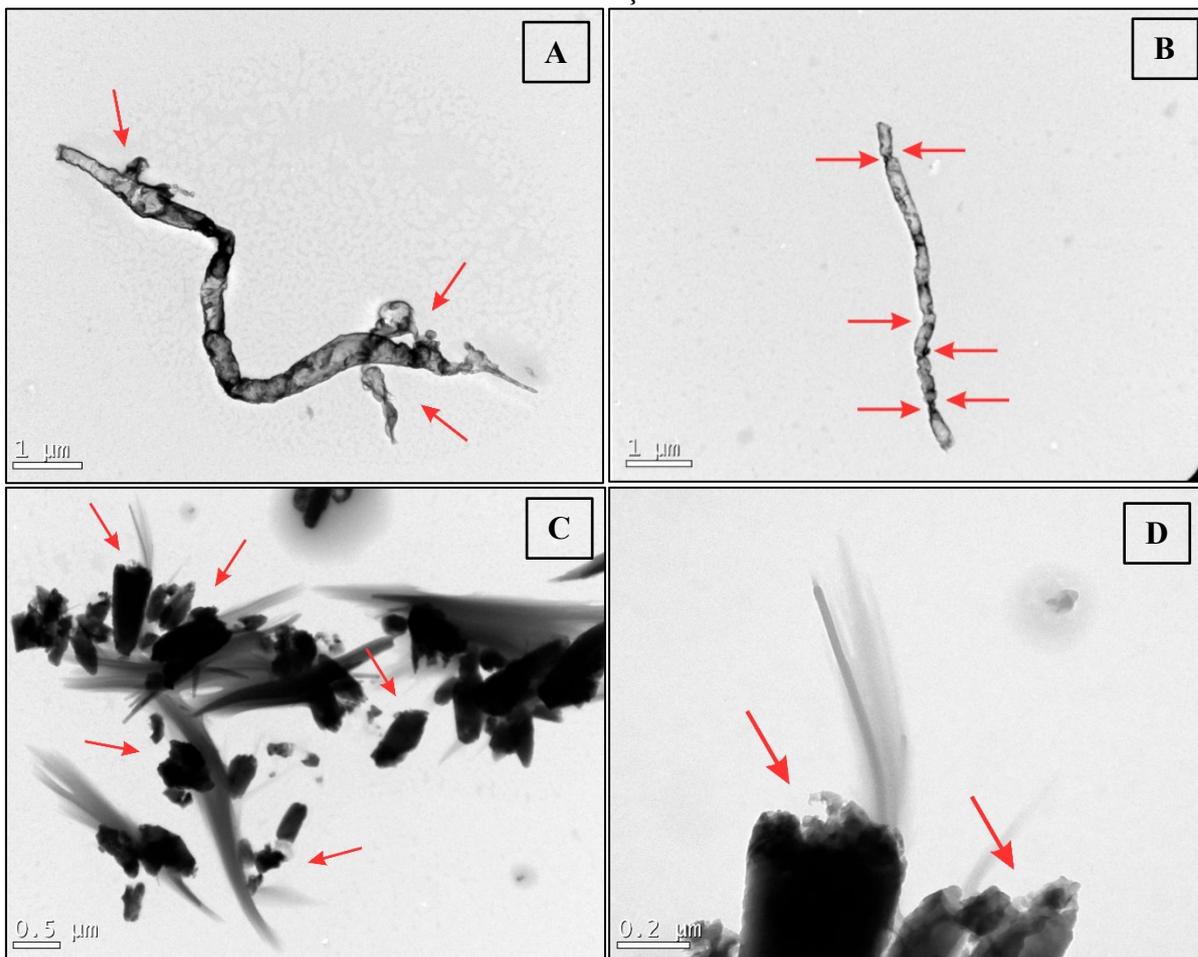
Figura 48 - Micrografia MET dos NTCs sem nenhum tipo de sonicação



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 49 apresenta as micrografias para a amplitude de 50% e tempo de 5 minutos de sonicação, aonde foi possível identificar a presença de alguns defeitos na estrutura do nanomaterial. Na Figura 49a e Figura 49b verificou-se a diminuição do seu diâmetro em algumas partes do NTCs pela exfoliação das camadas de carbono externas, sendo um dano também verificado no trabalho de Siqueira (2018). Já a Figura 49c e Figura 49d apresentam fragmentos de NTCs dispersos na matriz, onde verifica-se uma grande destruição na sua estrutura devido ao processo de sonicação.

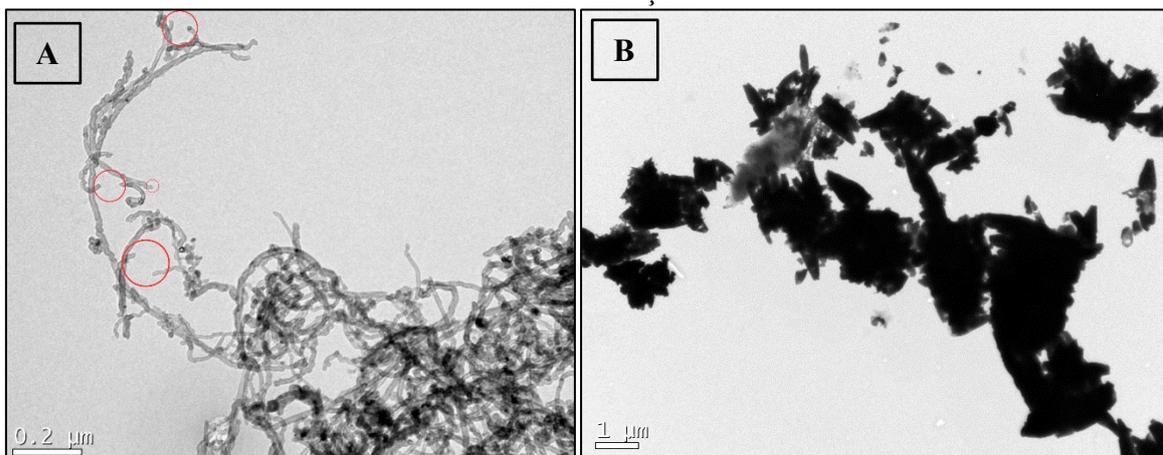
Figura 49 - Micrografia MET dos NTCs para uma amplitude de 50% e tempo de 5 minutos de sonicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a amplitude de 50% no tempo de 10 minutos de sonicação, representados na Figura 50, identificou-se alguns defeitos na estrutura do nanomaterial, como rupturas no comprimento dos NTCs, fragmentação e pontos de aglomeração. A Figura 50b apresenta uma amplitude maior de aproximação, onde é possível observar uma grande quantidade de NTCs fragmentados, podendo estar relacionado ao aumento do período do tempo de sonicação.

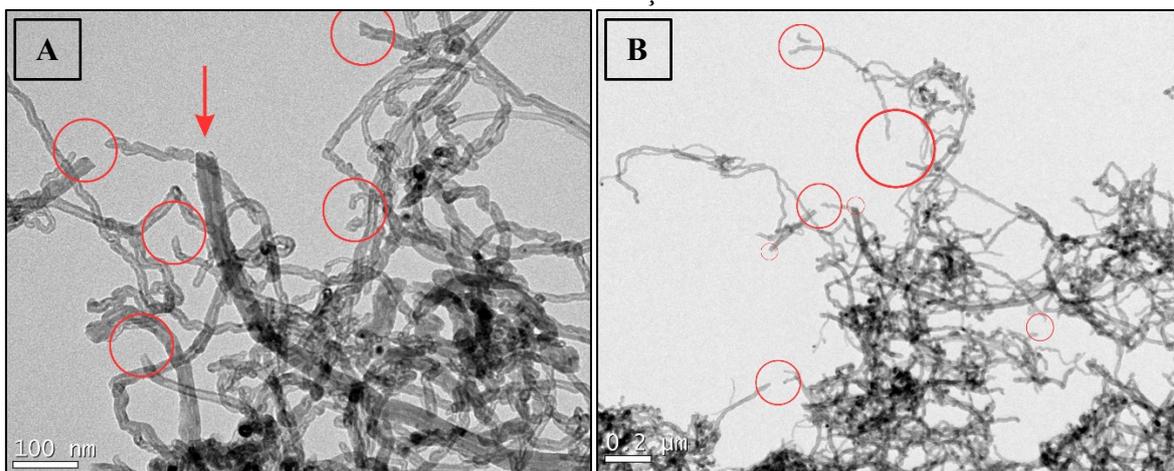
Figura 50 - Micrografia MET dos NTCs para uma amplitude de 50% e tempo de 10 minutos de sonicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a amplitude de 50% no tempo de 30 minutos de sonicação, representados na Figura 51, identificou-se alguns pontos de danificação na estrutura, quebra no tamanho dos NTCs, e pontos de aglomeração. Em comparação com o trabalho desenvolvido por Silva (2019) para uma mesma amplitude, evidenciou-se uma quantidade mais elevada de NTCs quebrados e danificados. A maior quantidade de danos identificados no trabalho da autora pode estar relacionada ao aditivo utilizado no processo de sonicação, podendo ter auxiliado a ‘quebra’ dos NTCs, visto que nesta pesquisa o processo de sonicação foi investigado utilizando apenas água deionizada e NTCs.

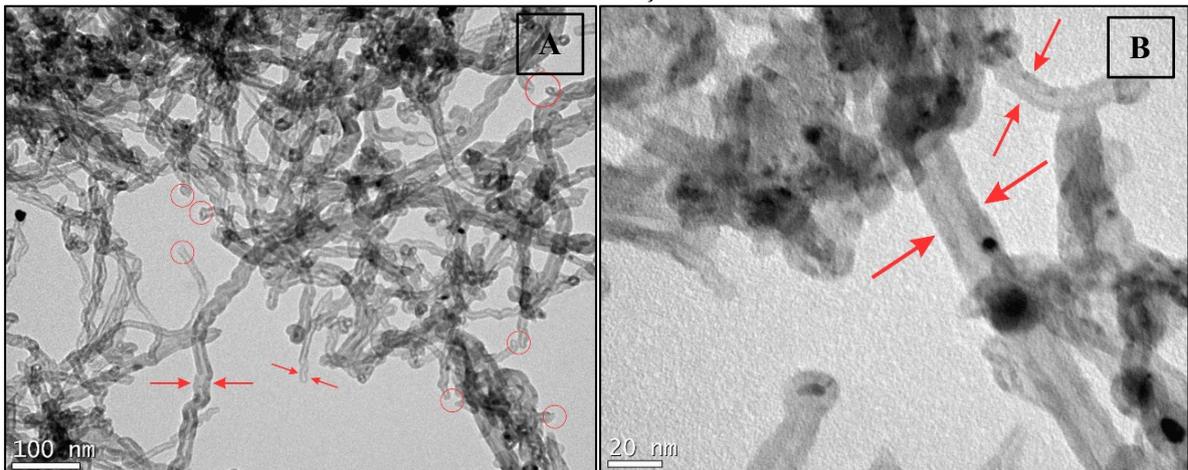
Figura 51 - Micrografia MET dos NTCs para uma amplitude de 50% e tempo de 30 minutos de sonicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 52 apresenta as micrografias MET dos NTCs dispersos na solução com água para uma amplitude de 80% e um tempo de sonicação de 30 minutos. Através da investigação de ambas as imagens, foi possível identificar que os NTCs apresentaram uma grande variação no diâmetro da sua estrutura, além de algumas rupturas pontuais no comprimento dos mesmos.

Figura 52 - Micrografia MET dos NTCs para uma amplitude de 80% e tempo de 30 minutos de sonicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O processo da sonicação impõe uma grande quantidade de energia aos NTCs para dispersá-los bem, mas também pode quebrá-los em fragmentos mais curtos, principalmente os longos (AL-RUB; ASHUR; TYSON, 2012). O dano estrutural evidenciado e o encurtamento dos tubos após a sonicação são provavelmente devidos à ação da energia intensiva fornecida à suspensão nas áreas defeituosas (ou seja, as áreas de ligação com $-COOH$), levando a encurtamento rápido dos tubos e alargamento das zonas defeituosas (ALREKABI *et al.*, 2017).

No caso dos NTCs, no entanto, o uso de comprimentos efetivos mais longos resulta em extensos emaranhados e reaglomeração, como evidenciado em quase todas as micrografias acima, tornando os NTCs difíceis de dispersar na matriz. Conseqüentemente, o comprimento do NTC deve ser otimizado para atingir seu efeito de reforço máximo (NAVID *et al.*, 2016). No entanto, os NTCs são fáceis de aglomerar, agrupar e emaranhar, levando a muitos locais de defeitos nos compósitos e limitando a eficiência dos NTCs em matrizes (XIE, MAI, ZHOU, 2005).

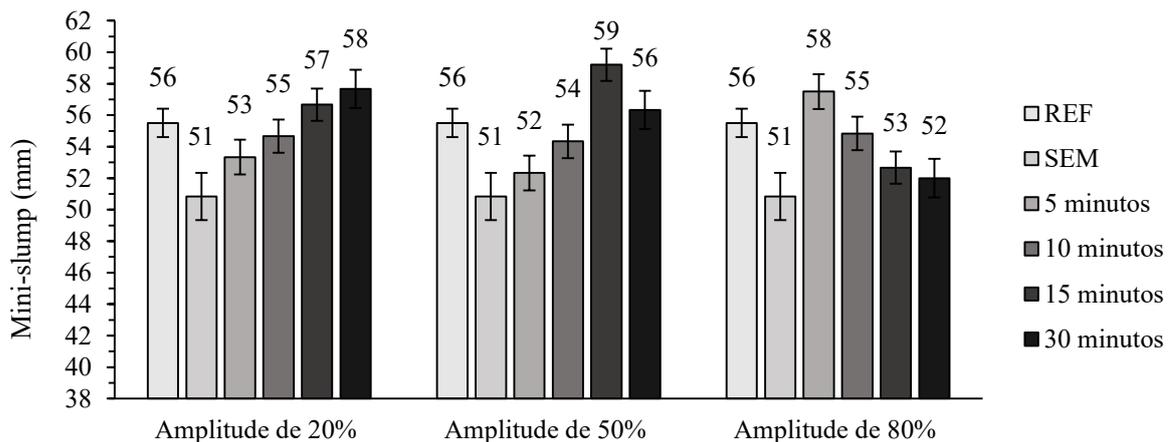
4.2 ETAPA II – ENSAIOS NO ESTADO FRESCO

Nesta etapa, serão investigados os ensaios em estado fresco para todas as pastas sob diferentes tipos de amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos), através dos ensaios de mini-slump, reometria e calorimetria.

4.2.1 Mini-slump

A Figura 53 apresenta os valores de mini-slump com a incorporação de NTCs sob diferentes amplitudes de 20%, 50% e 80% e tempos distintos de 5, 10, 15 e 30 minutos de sonicação.

Figura 53 – Mini-slump em pastas de cimento contendo NTCs sob diferentes amplitudes de 20%, 50% e 80% e tempos distintos de 5, 10, 15 e 30 minutos de sonicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi possível verificar que a adição de NTCs sem sonicar (SEM) promoveu a diminuição do mini slump, onde a pasta SEM apresentou uma diminuição do índice de espalhamento de aproximadamente 10% em relação a REF, sendo um comportamento também identificado nos trabalhos de Siqueira (2018), Silva (2019) e Silvestro (2022). Para a amplitude de 20%, observou-se que o aumento contínuo do tempo de sonicação de 0 a 30 minutos levou a um aumento no mini slump. Além disso, as amostras com NTC sonificados por 15 e 30 minutos tiveram valores de mini slump superiores ao da amostra sem NTC (REF). Um comportamento semelhante foi observado para a amplitude de 50%, com exceção do maior tempo de sonicação (30 min); no entanto, este maior tempo de sonicação ainda resultou em um mini slump superior

ao das amostras com NTC sonicados por 0, 5 e 10 minutos nesta amplitude, e equivalente ao da REF. Do contrário, para a amplitude de 80%, o menor tempo de sonicação (5 min) levou ao maior valor de mini slump, enquanto o mini slump das pastas reduziu progressivamente com o aumento do tempo de sonicação.

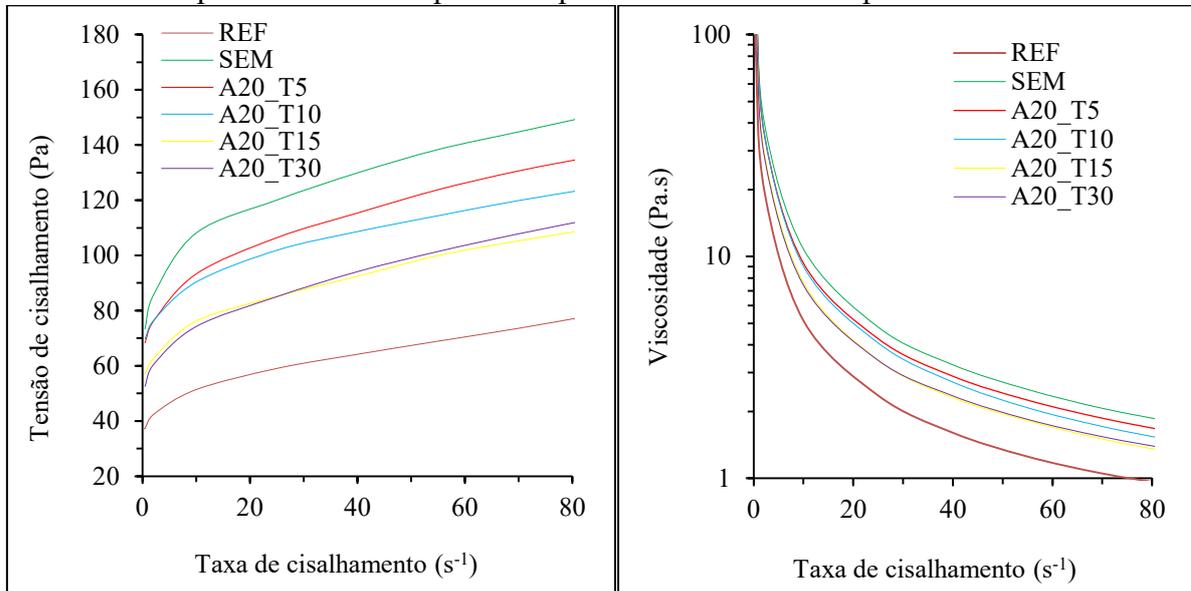
Estes resultados indicam que, de modo geral, o processo de sonicação em todas as amplitudes e tempos empregados levaram a maiores valores de mini slump quando comparados com a pasta contendo NTC não sonicado. Entretanto, maiores valores de mini slump (provavelmente atrelados à maior dispersão dos NTCs) foram obtidos para maiores amplitudes e maiores tempos (20% e 30 minutos, e 50% e 15 minutos), e para maior amplitude e menor tempo (80% e 5 minutos). Ainda, pode-se presumir que o uso conjunto de altos tempos e amplitudes de sonicação (50% e 30 minutos, e 80% e 10 ou mais minutos) pode levar a danos na estrutura dos NTCs – como discutido anteriormente para os resultados de MET e Raman – e conseqüentemente prejudicar o desempenho das pastas no estado fresco em comparação ao uso de NTCs mais íntegros.

4.2.2 Reometria

A Figura 54a apresenta as curvas de fluxo (isto é, tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento) das pastas de cimento para a amplitude de 20% sob tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos. Já a Figura 54b apresenta a viscosidade vs. Taxa de cisalhamento das pastas de sob a mesma amplitude e tempos mencionados acima. Ambas se referem à porção decrescente da curva de cisalhamento. Através do gráfico, identificou-se que a adição de NTCs na pasta cimentícia promoveu um aumento da tensão de cisalhamento, assim como na viscosidade em relação a pasta de referência (REF). Além disso, identificou-se que as pastas apresentaram uma redução gradativa na tensão de cisalhamento e na viscosidade conforme foi aumentando o tempo de sonicação da solução para as pastas na amplitude de 20%.

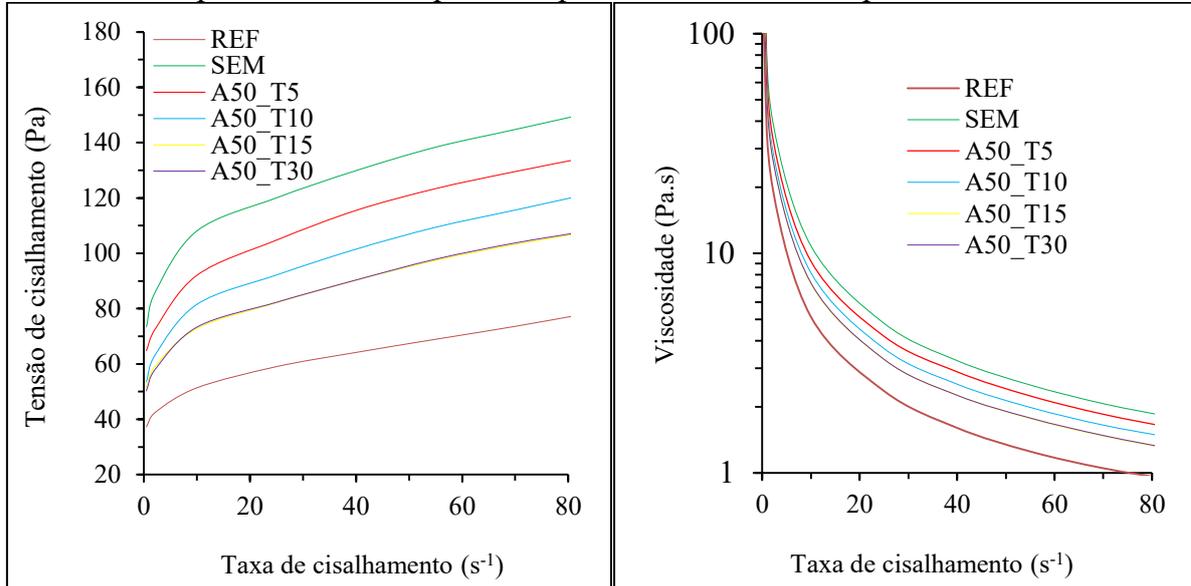
As Figuras 55a e 56a apresentam a Tensão de cisalhamento vs. Taxa de cisalhamento das pastas de cimento para as amplitudes de 50% e 80% sob tempos distintos de 5, 10, 15 e 30 minutos. Já as Figuras 55b e 56b apresentam a viscosidade vs. Taxa de cisalhamento das pastas de sob as mesmas amplitudes e tempos mencionados acima. Por meio do gráfico, verificou-se que em ambas as amplitudes o processo de sonicação apresentou uma diminuição constante na tensão de cisalhamento e viscosidade, conforme foi aumentando o tempo de sonicação para as pastas investigadas.

Figura 54 – Curvas reológicas das pastas com NTC sonicados à 20% de amplitude: (a) Tensão de cisalhamento vs. Taxa de cisalhamento e (b) viscosidade vs. Taxa de cisalhamento das pastas de cimento para a amplitude de 20% sob tempos distintos.



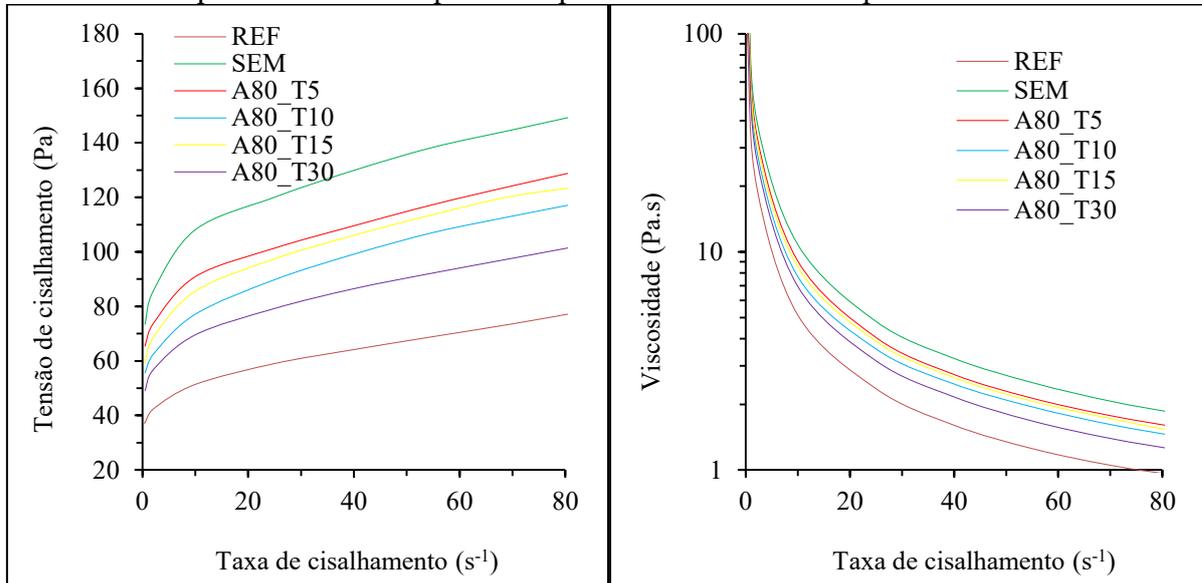
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 55 - Curvas reológicas das pastas com NTC sonicados à 50% de amplitude: (a) Tensão de cisalhamento vs. Taxa de cisalhamento e (b) viscosidade vs. Taxa de cisalhamento das pastas de cimento para a amplitude de 50% sob tempos distintos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 56 - Curvas reológicas das pastas com NTC sonicados à 80% de amplitude: (a) Tensão de cisalhamento vs. Taxa de cisalhamento e (b) viscosidade vs. Taxa de cisalhamento das pastas de cimento para a amplitude de 80% sob tempos distintos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 11 – Representação dos valores de tensão de escoamento dinâmico (Pa) e viscosidade equivalente (Pa.s)

Composições	Tensão de Escoamento Dinâmica (Pa)	Viscosidade Equivalente (Pa.s)
REF	33,60	0,45
SEM	48,97	0,27
A20 T5	57,69	0,38
A20 T10	59,12	0,35
A20 T15	50,56	0,42
A20 T30	45,63	0,42
A50 T5	50,75	0,35
A50 T10	44,05	0,40
A50 T15	40,12	0,34
A50 T30	40,93	0,37
A80 T5	55,44	0,38
A80 T10	47,57	0,42
A80 T15	45,29	0,33
A80 T30	40,57	0,37

Fonte: Autor (2023).

A Tabela 10 apresenta as propriedades reológicas, através da tensão de escoamento dinâmica e a viscosidade equivalente das pastas de cimento. Como pode ser observado, a incorporação dos NTCs sem sonicar (SEM) na matriz cimentícia promoveu o aumento da tensão de escoamento dinâmico e da viscosidade equivalente em comparação a mistura de referência (REF). Diante disso, estes resultados podem indicar que a adição dos NTCs pode promover a redução da fluidez da pasta cimentícia, afetando negativamente o desempenho mecânico do compósito cimentício (SILVESTRO, 2022). Além disso, algumas destas

propriedades podem estar correlacionadas com o ensaio mini-slump, como na amplitude de 20%, onde conforme houve o aumento do tempo de sonicação, a viscosidade e mini-slump aumentaram também.

A Figura 57a apresenta um exemplo da determinação da área de histerese das pastas de cimento contendo NTCs. De maneira geral, a histerese é a tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou (REIS, 2008). As curvas de histerese são úteis como um indicador preliminar do comportamento, e o perfil da curva de cisalhamento, é um indicativo da natureza reológica da mistura (CASTRO *et al.*, 2011)

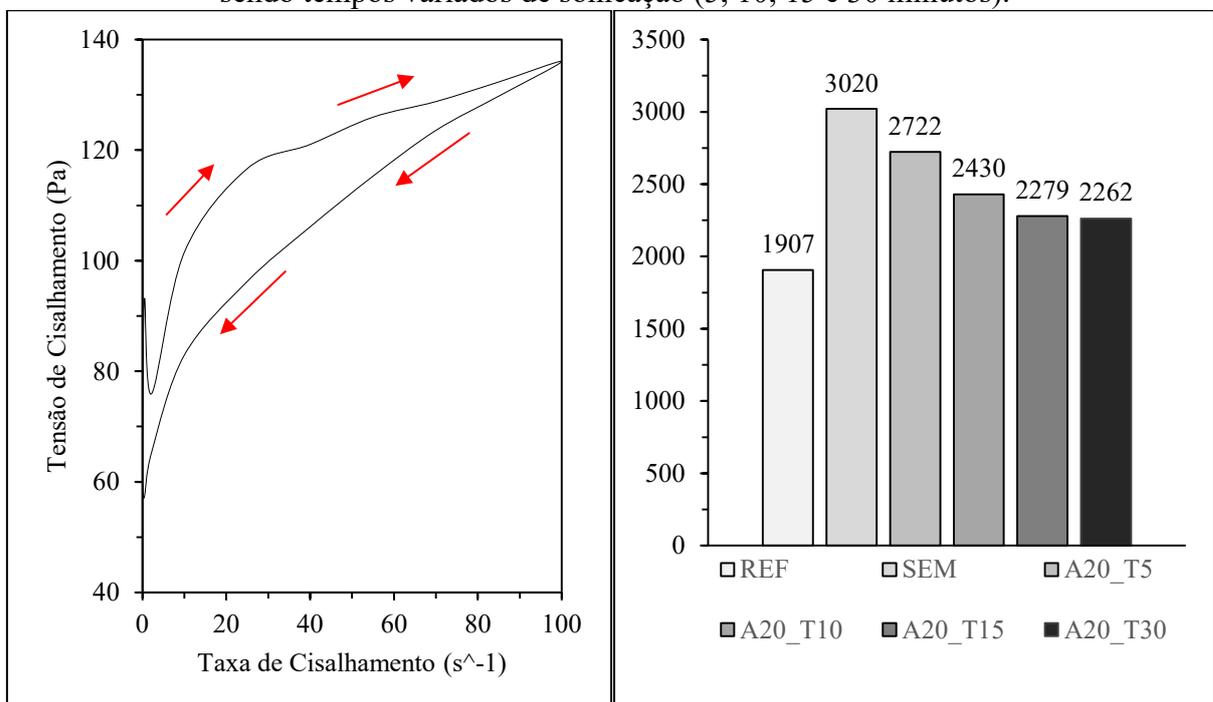
Através das análises das Figuras 57b, c e d, verificou-se que a adição dos NTCs sem sonicar na mistura (SEM) promoveu um aumento da área de histerese de aproximadamente 58% em relação a pasta cimentícia de referência (REF), como evidenciado também no trabalho de Silvestro (2022). Para a amplitude de 20% identificou-se que o maior tempo de sonicação (A20_T30) promoveu uma redução de 33,5% na área de histerese em comparação com pasta sem nenhum tipo de sonicação (SEM). A amplitude de 50% e 80% apresentaram uma diminuição na ordem de 45,75% e 36,35%, respectivamente, para os maiores tempos de sonicação (A50_T30 e A80_T30) em comparação com a pasta sem sonicar (SEM).

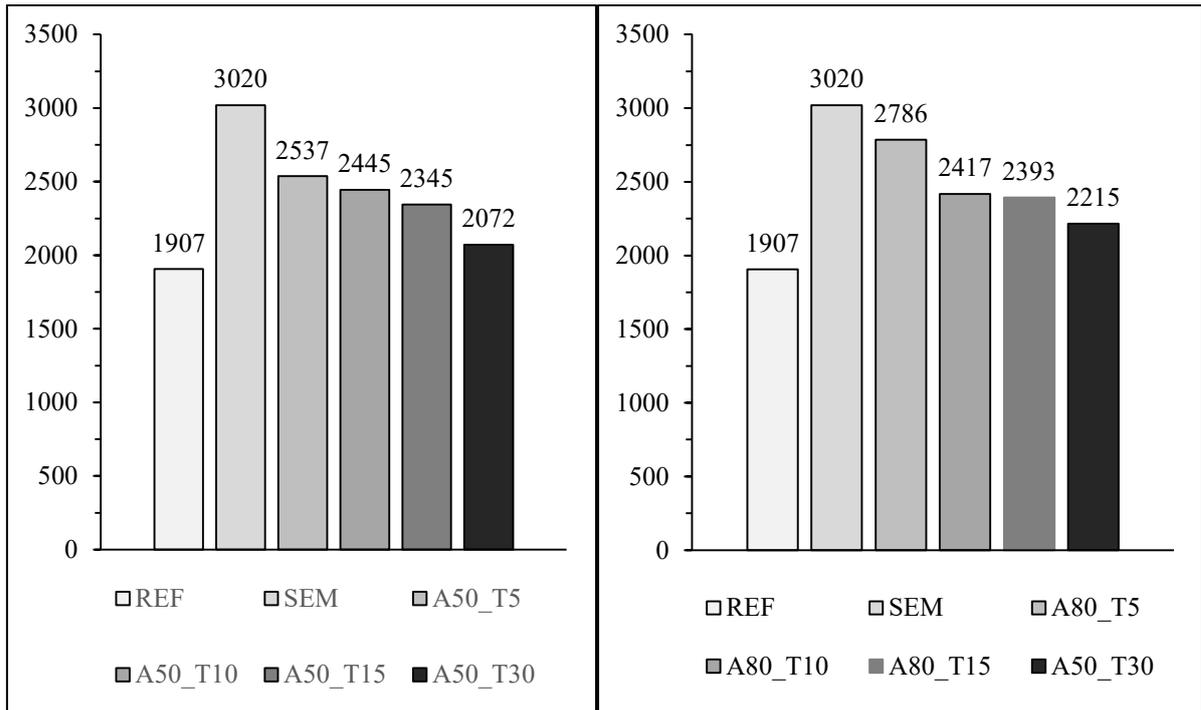
Diante disso, acredita-se que a redução da área de histerese esteja relacionada diretamente com o processo de sonicação das soluções contendo NTCs, onde os maiores tempos de sonicação apresentaram as menores áreas de histerese, comprovando assim uma melhor dispersão para as soluções, independentemente das amplitudes investigadas. Então, através da investigação da área de histerese, certifica-se que as pastas apresentam um comportamento tixotrópico. A avaliação da por meio deste método não permite que tenhamos valores intrínsecos dos parâmetros reológicos, mas permite que sejam feitas correlações com outros ensaios (REIS, 2008).

De maneira geral, utilizando um comparativo com a taxa e tensão de cisalhamento, a viscosidade e a histerese, verificou-se que todas as amplitudes apresentaram um comportamento similar para as investigações de reometria. Conforme houve o aumento da energia de sonicação nos tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos, identificou-se a diminuição da tensão vs a taxa de cisalhamento, a viscosidade vs a taxa de cisalhamento, e a área de histerese para todas as pastas investigadas. Comprova-se então, que o processo de sonicação conforme aumenta a amplitude e o tempo de sonicação, promove uma melhor dispersão dos NTCs para as pastas cimentícias investigadas.

Segundo Silvestro *et al.*, (2021) a adição de nanotmateriais, como é o caso dos NTCs, altera as propriedades reológicas das pastas de cimento e reduz severamente a trabalhabilidade das mesmas, como evidenciado nesta pesquisa. As propriedades reológicas estão fortemente relacionadas aos teores, as relações de a/c, aos teores de superplastificantes, as taxas das misturas, e principalmente aos tempos de sonicação, sendo que a alta área superficial dos NTCs é um dos grandes fatores que afetam a reologia (JIANG *et al.*, 2018). De maneira geral, verificou-se que conforme houve o aumento do tempo e amplitude de sonicação, houve a diminuição da trabalhabilidade e área de histerese. Este comportamento pode estar relacionado a melhor dispersão das misturas conforme houve o aumento do tempo e da amplitude da sonicação, e também o encurtamento do tamanho dos NTCs promovido pela energia excessiva para dispersar os mesmos, fazendo com que os NTCs reduzam a porosidade da matriz cimentícia.

Figura 57 - (a) Exemplo da determinação da área de histerese das pastas de cimento com NTCs sonicados sob (b) amplitude de 20%, (c) amplitude de 50% e (d) amplitude de 80%, sendo tempos variados de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).





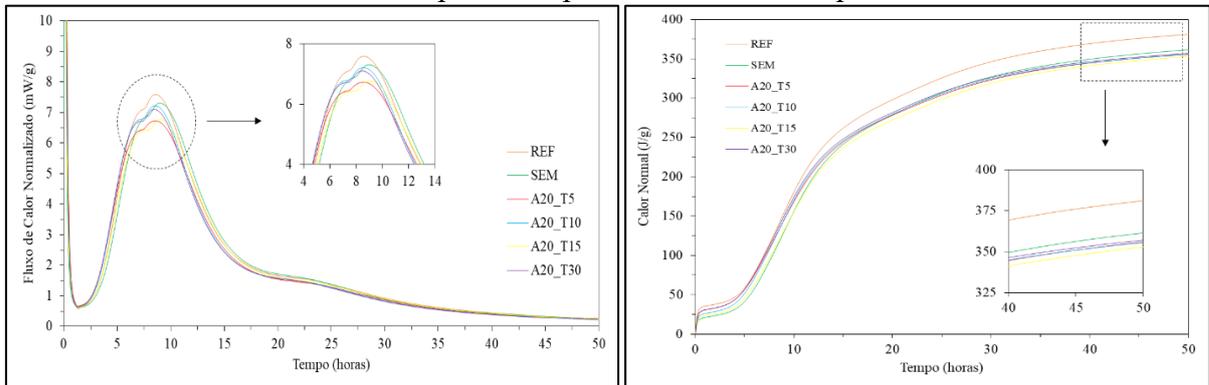
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 Calorimetria isotérmica

O estudo de nanomateriais para promover a hidratação do cimento depende principalmente da calorimetria (ZHANG; GE; LIU, 2020). Atualmente, um dos grandes desafios é aumentar a interação interfacial entre os NTCs e os produtos de hidratação do cimento, onde deseja-se que os NTCs forneçam um reforço mecânico entre os produtos de hidratação de cimento com dimensões nanométricas (AMIN; EL-GAMAL; HASHEN, 2015).

As curvas do fluxo de calor e calor acumulado para as pastas de cimento avaliadas durante o período de 50 horas estão representadas nas Figuras 58a e 58b (amplitude de 20%), Figura 59a e 59b (amplitude de 50%) e Figura 60a e 60b (amplitude de 80%). Através do gráfico, foi possível verificar que para a amplitude de 20%, a pasta de referência (REF) apresentou o maior pico do fluxo de calor, seguido pela pasta de NTCs sem nenhum processo de sonicação (SEM). Já com relação aos tempos de sonicação, verificou-se que os menores tempos de sonicação (A20_T5 e A20_T10) apresentaram os menores fluxos de calor conforme o aumento do tempo. Já os maiores tempos de sonicação (A20_T15 e A20_T30) apresentaram leves aumentos do fluxo de calor em comparação aos menores tempos. De maneira geral, foi possível verificar que a incorporação do NTCs diminuiu o período de indução, indicando a atuação dos mesmos como pontos de nucleação para hidratação das pastas (SILVA, 2019).

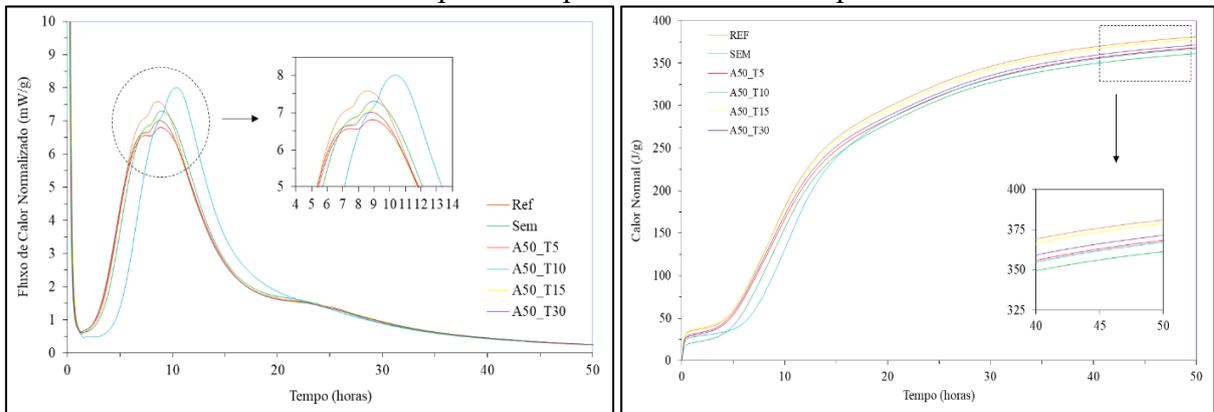
Figura 58 - (a) Fluxo de calor normalizado e (b) calor normal das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas para a amplitude de 20% e tempos variados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 59 apresenta o fluxo de calor e o calor acumulado das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas para uma amplitude de 50% e tempos variados, apresentando um comportamento similar à amplitude de 20%. Verificou-se que o tempo de 10 minutos (A50_T10) apresentou um pico mais elevado.

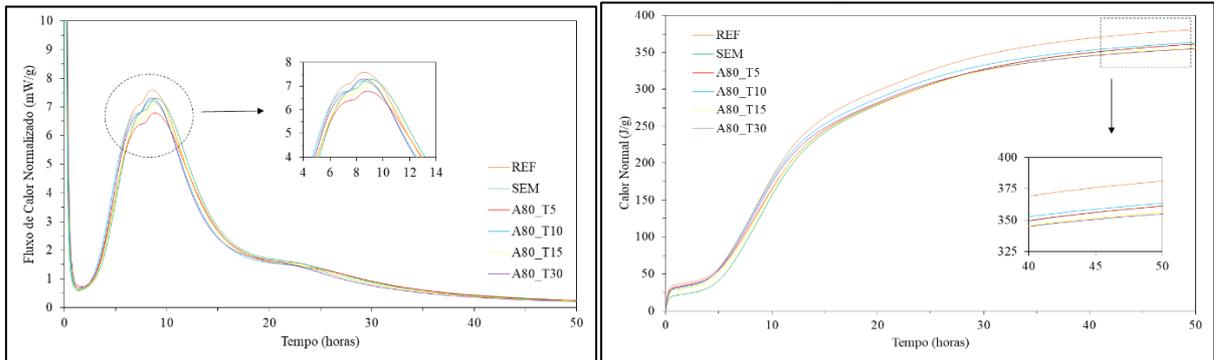
Figura 59 - (a) Fluxo de calor normalizado e (b) calor normal das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas para a amplitude de 50% e tempos variados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 60 apresenta o fluxo de calor e o calor acumulado das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas para uma amplitude de 80% e tempos variados, apresentando um comportamento similar à amplitude de 20% e 50%. Identificou-se que que o tempo de 5 minutos (A80_T5) apresentou o menor pico do fluxo de calor, enquanto que os maiores tempos de sonicação (A80_T30), em comparação com os tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos). Em contrapartida, identificou-se que a pasta A80_T30 apresentou menores índices de calor acumulado em comparação com os menores tempos de sonicação, conforme a Figura 60 e a Tabela 11.

Figura 60 - (a) Fluxo de calor normalizado e (b) calor normal das pastas de cimento avaliadas durante 50 horas para a amplitude de 80% e tempos variados.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 12 apresenta os parâmetros calorimétricos das pastas de cimentos avaliadas nas amplitudes de 20%, 50% e 80% sob tempos variados de 5, 10, 15 e 30 minutos. Identificou-se que as pastas contendo NTCs em todas as amplitudes e tempos de sonicação apresentaram o fluxo de calor menor se comparado a pasta referência (exceto A50_T10), apresentando um comportamento semelhante ao trabalho desenvolvido por Silvestro (2022). Observou-se que o menor tempo de sonicação (5 minutos) para todas as amplitudes (20%, 50% e 80%) apresentaram menores fluxos de calor, podendo estar relacionado a baixa dispersão dos NTCs na matriz cimentícia. Percebeu-se também um comportamento similar ao trabalho desenvolvido por Siqueira (2018), onde em alguns pontos valores de calor acumulado apresentaram valores superiores para baixas energias de sonicação quando comparadas a pasta referência.

Além disso, os resultados de calorimetria isotérmica são refletidos em nos valores de resistência à compressão. Amostras com um pico de calor liberado mais alto exibiram um melhor índice de resistência (SIKORA *et al.*, 2019). Os NTC utilizados foram funcionalizados com grupos carboxílicos e podem absorver a água de amassamento e reduzir a relação a/c efetiva devido ao seu comportamento hidrofílico, que resulta no aumento da concentração de íons alcalinos, contribuindo para a aceleração das reações iniciais de hidratação (SILVESTRO *et al.*, 2021).

Identificou-se que todas as curvas de fluxo apresentaram as etapas principais, como o período inicial, indução, aceleração e desaceleração. Com relação ao ensaio de resistência à compressão, evidenciou-se que a pasta A20_T30 apresentou o maior índice de resistência e o maior calor acumulado, em comparação a amplitude de 20%. Já para a amplitude de 50%, identificou-se que a pasta A50_T15 apresentou a melhor resistência e o maior pico de calor liberado.

Tabela 12 - Parâmetros calorimétricos das pastas de cimentos avaliadas nas amplitudes de 20%, 50% e 80% sob tempos variados de 5, 10, 15 e 30 minutos.

Pastas de Cimento	Valor do pico principal do fluxo do calor (mW/g)	Horário do pico principal do fluxo de calor (h:min)	Calor acumulado em 50h (J/g)
REF	7,59	8:55	381,05
SEM	7,31	9:01	361,34
A20 T5	6,72	8:34	355,81
A20 T10	7,21	8:71	355,54
A20 T15	6,76	9:15	352,84
A20 T30	7,10	8:59	356,98
A50 T5	6,80	8:90	368,35
A50 T10	8,01	10:42	367,20
A50 T15	7,07	8:64	378,72
A50 T30	7,01	8:74	371,47
A80 T5	6,77	8:85	361,31
A80 T10	7,21	8:57	363,42
A80 T15	7,10	8:94	356,32
A80 T30	7,31	8:53	355,06

Fonte: Elaborado pelo autor.

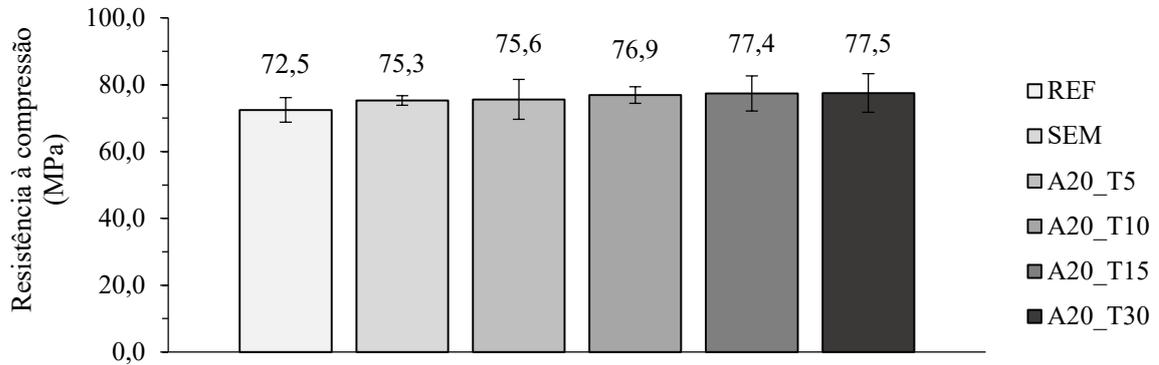
4.3 ETAPA III – ENSAIOS NO ESTADO ENDURECIDO

Nesta etapa, realizou-se os ensaios de resistência à compressão, resistência à tração na flexão, módulo de elasticidade, e absorção e índice de vazios após 28 dias de cura para a pasta cimentícia em estado endurecido, onde os resultados de cada ensaio serão descritos nos itens abaixo.

4.3.1 Resistência à Compressão

As Figuras 61, 62 e 63 apresentam os resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com a incorporação de NTCs após 28 dias de hidratação. Identificou-se que a amplitude de 20% apresentou uma tendência de acréscimo gradual de resistência conforme o aumento do tempo de sonicação, em comparação a pasta de referência sem adição de NTCs e a pasta com NTCs sem o processo de sonicação, representado na Figura 61. Estes resultados vão ao encontro do aumento do mini slump com o aumento do tempo de sonicação observados para a amplitude de 20%. Entretanto, a própria variabilidade dos resultados (barra de erros) pode explicar – ao menos em parte – estas diferenças. Acredita-se que a maior dispersão dos NTCs com o aumento do tempo de sonicação leve à uma melhor dispersão do nanomaterial, e potencialmente a um ganho de resistência mecânica. Contudo, apesar da tendência de aumento da resistência observada aqui, esta hipótese não pôde ser confirmada em função da variabilidade dos resultados.

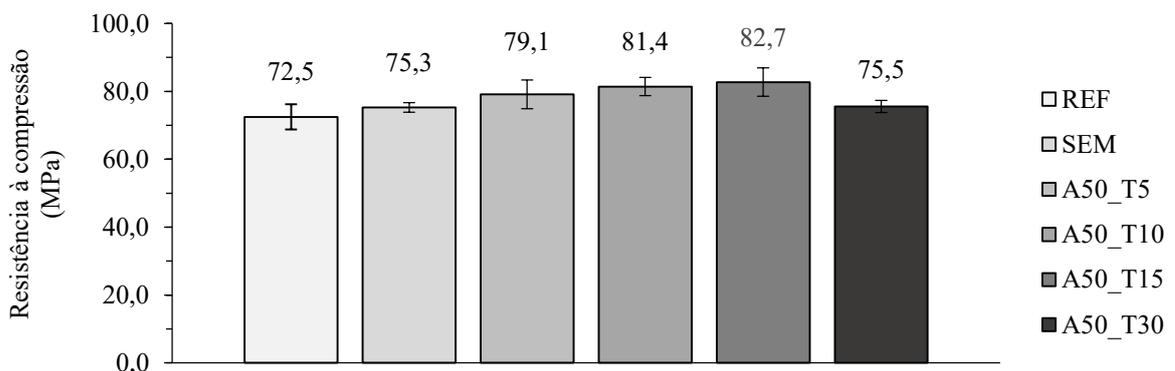
Figura 61 - Resistência à compressão aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 20%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através da Figura 62, verificou-se que a amplitude de 50% apresentou aumentos mais expressivos de resistência à compressão quando comparados a pasta cimentícia de referência (REF) para todos os tempos analisados. Além disso, observou-se que a sonicação pelo período de 15 minutos (A50_15), para uma amplitude de 50%, apresentou o valor de resistência mais elevado, cerca de 15% em relação à pasta de referência (REF). Já para o tempo de 30 minutos de sonicação (A50_T30), a propriedade apresentou queda, podendo estar relacionado ao excesso de energia de sonicação. A mesma tendência foi observada para o mini slump nesta amplitude de sonicação.

Figura 62 - Resistência à compressão aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 50%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).

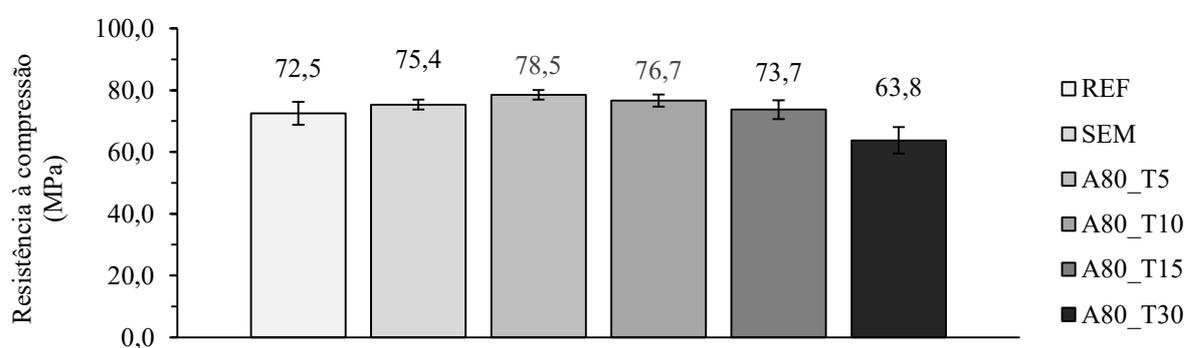


Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio da Figura 63, identificou-se que a amplitude de 80% apresentou acréscimos significativos de resistência quando comparados a pasta cimentícia de referência (REF) e a

pasta cimentícia sem nenhum processo de sonicação (SEM). Verificou-se, também, que o tempo de sonicação de 5 minutos (A80_T5) apresentou a maior resistência à compressão, cerca de 9,70% maior que a pasta REF. Além disso, observou-se que após 5 minutos de sonicação, a pasta apresentou uma redução gradativa na resistência à compressão, onde esse comportamento pode estar relacionado a energia de sonicação elevada devido a alta amplitude. Esta mesma tendência foi observada para os valores de mini slump nesta amplitude de sonicação.

Figura 63 - Resistência à compressão aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 80%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).



Fonte: Elaborado pelo autor.

De maneira geral, identificou-se os tempos ideais de sonicação, em função da resistência à compressão, estão compreendidos em: amplitude de 20% apresentou um maior valor de resistência para o tempo de 30 minutos; a amplitude de 50% mostrou o melhor valor no tempo de 15 minutos; amplitude de 80% exibiu o maior valor para o tempo de 5 minutos. Acredita-se que estes tempos apresentaram um maior valor de resistência devido a melhor dispersão da solução para os NTCs, sendo um parâmetro fundamental para a identificação da classe de resistência.

De acordo com Suave *et al.*, (2009) e Liew *et al.*, (2016) relatam que, energias/amplitudes de sonicação mais baixas e tempos de sonicação mais longos fornecem melhores condições de resultados, do que energia de sonicação mais alta com tempo de sonicação mais curto, sendo esse comportamento identificado para a resistência à compressão na amplitude de 20%.

Pode-se notar também que, para a maioria das pastas, independentemente do tratamento, os maiores valores de resistência estão relacionados com os menores valores de energia de sonicação, associados as menores amplitudes (20 e 50%) (SIQUEIRA, 2018). Além disso, de acordo com Silva (2019), os demais valores encontrados que não promoveram

melhorias significativas, podem estar correlacionados a aglomeração dos NTCs e a fraca interação com o compósito, atuando como possíveis defeitos que podem ocorrer na estrutura do nanomaterial.

Além disso, identificou-se também que os resultados de mini-slump podem estar refletidos nos valores de resistência à compressão. As amostras com um índice de espalhamento mais alto exibiram um melhor valor de resistência. Com relação ao ensaio de resistência à compressão, evidenciou-se que a pasta A20_T30 apresentou o maior valor de resistência e o maior valor de mini-slump, em comparação a amplitude de 20%. Já para a amplitude de 50% e 80%, identificou-se que a pasta A50_T15 e A80_T5 apresentaram melhores resistências e o maior pico espalhamento, em comparação com as suas respectivas classes de resistência.

A Tabela 13 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com a incorporação de NTCs em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos de sonicação distintos (5, 10, 15 e 30 minutos). Através da tabela, os dois fatores que foram analisados, sendo eles a amplitude e o tempo de sonicação, exerceram influência significativa nos valores de resistência à compressão encontrados.

Tabela 13 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à compressão das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).

Variáveis Controláveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrada	p-valor	Comentário*
Amplitude	225,06	3	75,02	0,0054	S
Tempo	200,63	4	50,16	0,0210	S
A x T	526,84	7	75,26	3,7789/E-4	S
Erro	753,43	48	4,80	-	-
Total	1280,27	55	-	-	-

*S – significativo; NS – não significativo

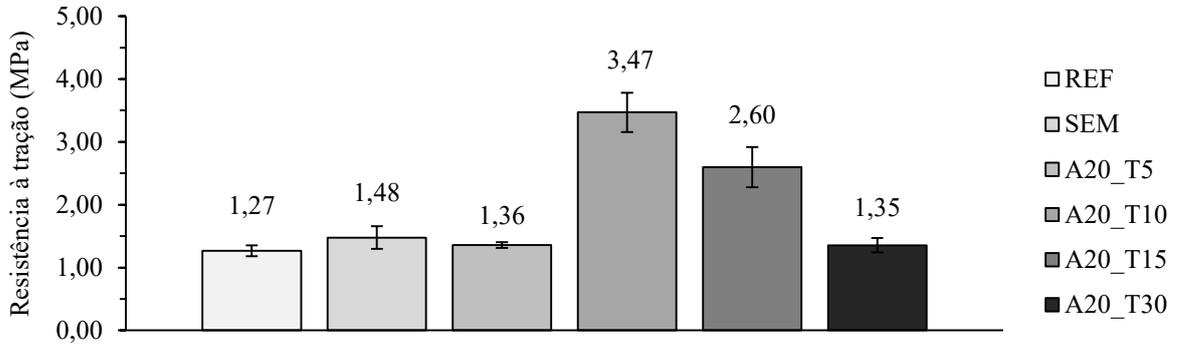
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.2 Resistência à tração na flexão

As Figuras 64, 65 e 66 apresentam os resultados de resistência à tração na flexão das pastas de cimento com a incorporação de NTCs após 28 dias de hidratação. A Figura 64 apresenta o comportamento da resistência à tração para a amplitude de 20% sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos), onde através da análise do gráfico verificou-se que as adições dos NTCs promoveram leves aumentos de resistência, conforme o aumento do

tempo de sonicação. O tempo de 10 minutos de sonicação (A20_T10), apresentou o maior resultado de resistência em comparação a pasta de referência (REF) e sem sonicação (SEM).

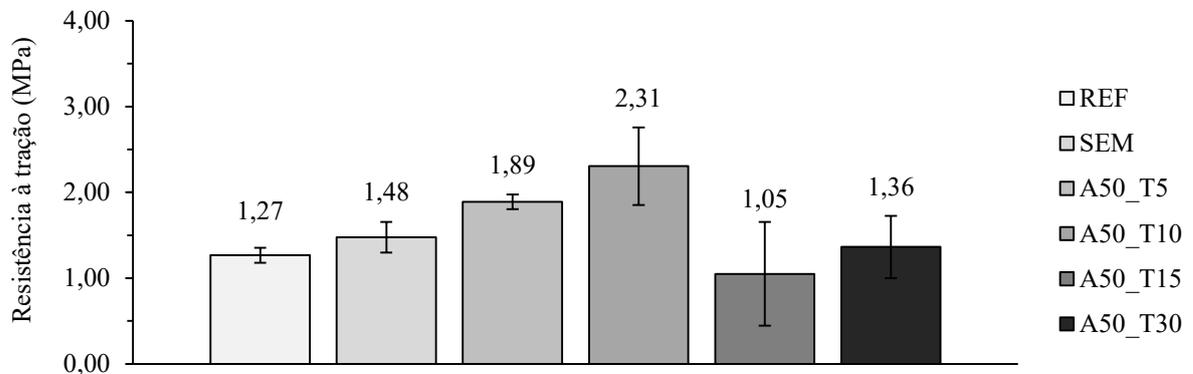
Figura 64 - Resistência à tração aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 20%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A figura 65 apresenta os valores de resistência à tração aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 50%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos), onde identificou-se que o processo de sonicação para os tempos de 5 minutos (A50_T5) e 10 minutos (A50_T10) apresentaram aumentos gradativos de resistência em comparação a pasta referência (REF) e sem sonicar (SEM). Já para os tempos de sonicação de 15 minutos (A50_T15) e 30 minutos (A50_T30) apresentou-se um decréscimo de resistência em comparação a pasta sem sonicação (SEM).

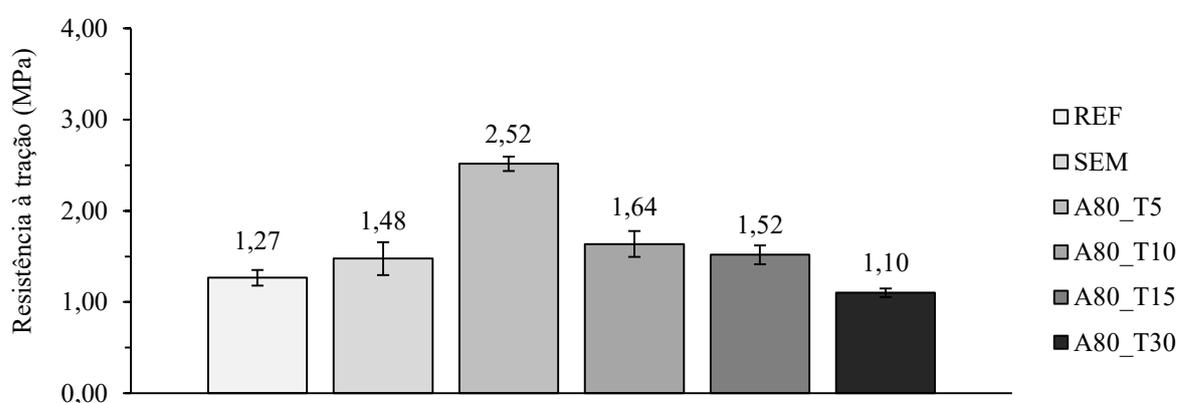
Figura 65 - Resistência à tração aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 50%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 66 representa os valores de resistência à tração aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 80%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos), onde identificou-se o processo de sonicação apresentou o melhor valor de resistência para o tempo de 5 minutos (A80_T5). Após o tempo de 5 minutos de sonicação, observou-se uma redução gradativa no resultado de resistência para todas as pastas conforme o aumento do tempo de sonicação, apresentando um comportamento similar ao ensaio de resistência à compressão sob os mesmos parâmetros de tempo e amplitude.

Figura 66 - Resistência à tração aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 80%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Compósitos cimentícios são tipicamente caracterizados como materiais quase-frágeis com baixa resistência à tração e baixa capacidade de deformação (SIAHKOUHI *et al.*, 2021). Identificou-se que os resultados apresentaram uma grande variação nos resultados de resistência independentemente da amplitude e do tempo de sonicação, onde a variação dos mesmos pode estar relacionada pela heterogeneidade da matriz cimentícia.

De maneira geral, encontrou-se valores similares de resistência em comparação aos trabalhos desenvolvidos por Siqueira (2018) e Silva (2019). Segundo Bogas *et al.*, (2019), os NTCs sob tensão aplicada podem transferir carga, resultando em um aumento de resistência, como no ensaio de resistência à tração na flexão.

A Tabela 14 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à tração na flexão das pastas de cimento com a incorporação de NTCs em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos de sonicação distintos (5, 10, 15 e 30 minutos). Através da tabela, identificou-se que as amplitudes não apresentaram uma influência significativa na classe de

resistência, mas em contrapartida, os diferentes tempos de sonicação apresentaram efeitos significativos nos valores de resistência.

Tabela 14 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de resistência à tração na flexão das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).

Variáveis Controláveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrada	p-valor	Comentário*
Amplitude	2,1109	3	0,7036	0,1222	NS
Tempo	6,3543	4	1,5886	0,0041	S
A x T	9,5831	7	1,3690	0,0030	S
Erro	11,5427	34	0,3395	-	-
Total	21,1258	41	-	-	-

*S – significativo; NS – não significativo

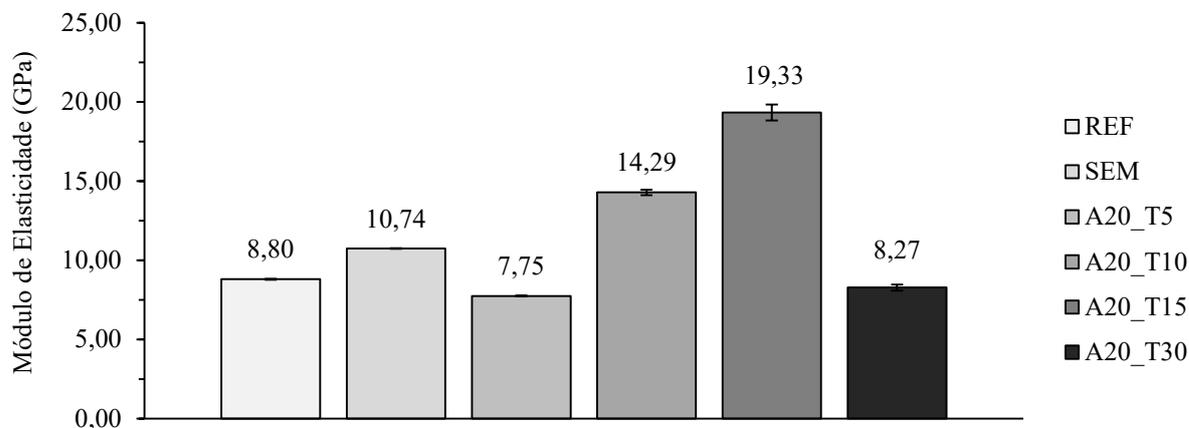
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.3 Módulo de Elasticidade Dinâmico

O módulo de elasticidade dinâmico é uma propriedade intrínseca dos materiais e depende da sua composição química, da sua microestrutura e dos seus defeitos (ALMEIDA, 2018). As figuras 67, 68 e 69 apresentam o módulo de elasticidade aos 28 dias das pastas de cimento Portland por meio das amplitudes de 20%, 50% e 80% e tempos variados de sonicação de 5, 10, 15 e 30 minutos.

A Figura 67 apresenta o módulo de elasticidade para a amplitude de 20%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos), onde identificou-se que a adição de NTCs (SEM) promoveu um aumento de 22% no módulo de elasticidade em relação a pasta de referência (REF). Verificou-se também, que o tempo de sonicação de 15 minutos (A20_T15) apresentou o melhor resultado, onde em comparação a pasta SEM, apresentou um aumento aproximado do módulo de elasticidade de 80%, respectivamente. Além disso, observou-se um comportamento similar para a resistência à tração na flexão sob a mesma amplitude e tempos de sonicação.

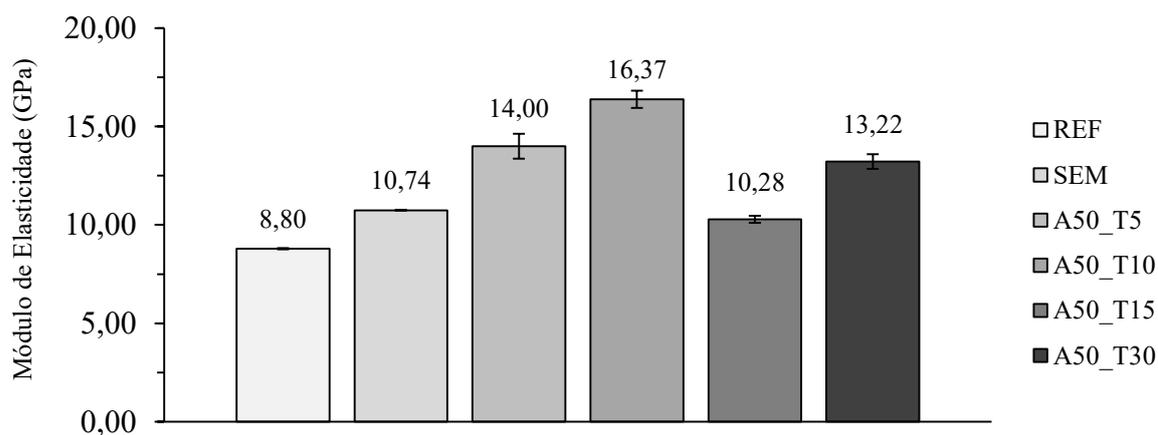
Figura 67 - Módulo de elasticidade aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 20%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 68 apresenta o módulo de elasticidade para a amplitude de 50%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos), onde-se identificou-se que o tempo de sonicação de 10 minutos (A50_T10) apresentou o melhor resultado, onde em comparação a pasta SEM, apresentou um aumento aproximado do módulo de elasticidade de 52%, respectivamente. Além disso, observou-se um comportamento similar para a resistência à tração na flexão sob a mesma amplitude e tempos de sonicação.

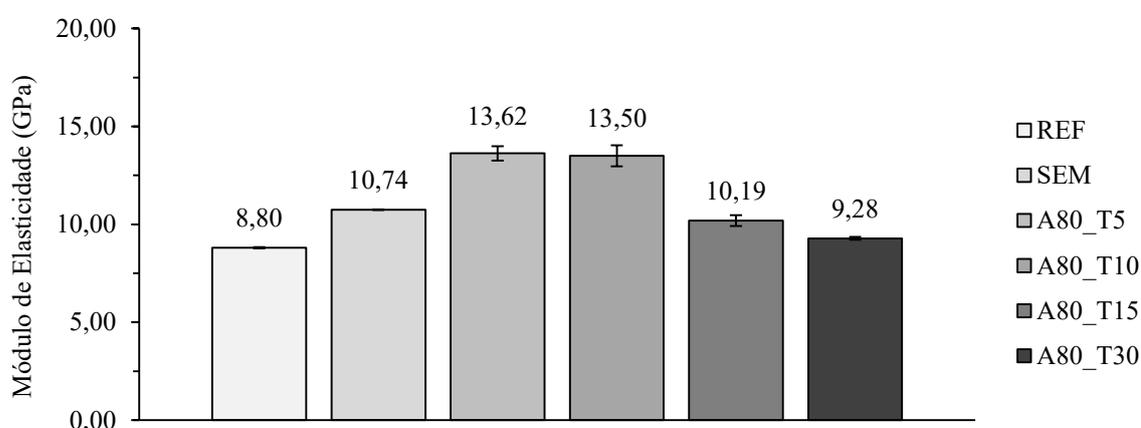
Figura 68 - Módulo de elasticidade aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 50%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já a figura 69 apresenta o módulo de elasticidade para a amplitude de 80%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos), onde verificou-se também, que o tempo de sonicação de 5 minutos (A80_T5) apresentou o melhor resultado, onde em comparação a pasta SEM, apresentou um aumento aproximado do módulo de elasticidade de 27%, respectivamente. Além disso, observou-se um comportamento similar para a resistência à tração na flexão sob a mesma amplitude e tempos de sonicação.

Figura 69 - Módulo de elasticidade aos 28 dias em pastas de cimento Portland através da amplitude de 80%, sob diferentes tempos de sonicação (5, 10, 15 e 30 minutos).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Através das análises dos gráficos, verificou-se que o módulo de elasticidade aumentou até certos limites, mas depois diminuiu podendo estar relacionado a tendência de aglomeração dessas partículas, a má dispersão ou fratura/danificação dos NTCs (VARISHA, ZAHEER, HASAN, 2021). Os NTCs com maior módulo de elasticidade podem atuar como um tipo de enchimento rígido entre os hidratos e podem afetar positivamente a resistência (TAFESSE *et al.*, 2021).

A Tabela 15 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos resultados do módulo de elasticidade das pastas de cimento com a incorporação de NTCs em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos de sonicação distintos (5, 10, 15 e 30 minutos). Através da tabela, identificou-se que as amplitudes não apresentaram uma influência significativa na classe de resistência, mas em contrapartida, os diferentes tempos de sonicação apresentaram efeitos significativos nos valores do módulo de elasticidade.

Tabela 15 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de módulo de elasticidade das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).

Variáveis Controláveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrada	p-valor	Comentário*
Amplitude	20,4524	3	6,8175	0,4907	NS
Tempo	100,0791	4	25,0198	0,0312	S
A x T	158,6150	7	22,6593	0,0231	S
Erro	281,9235	34	8,2919	-	-
Total	440,5385	41	-	-	-

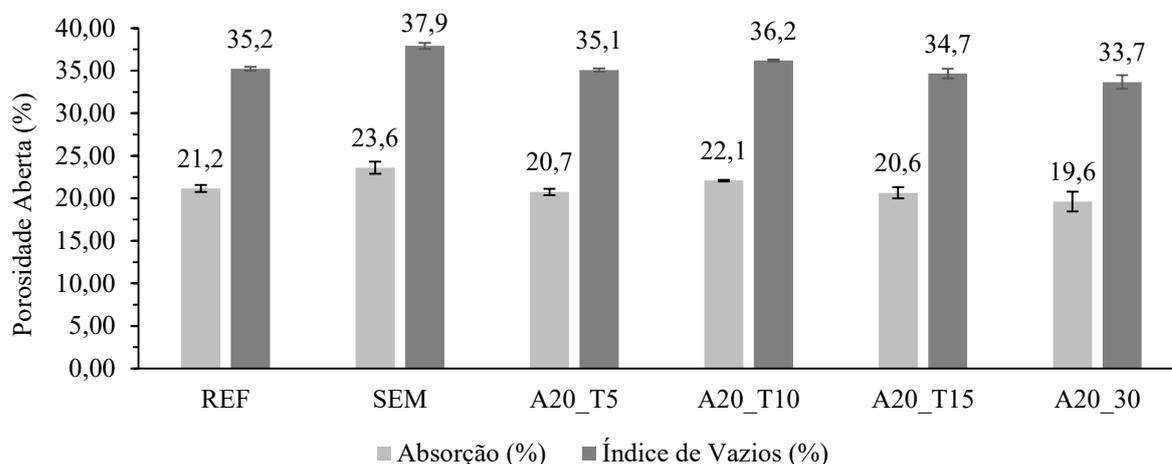
*S – significativo; NS – não significativo

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.4 Absorção de água e índice de vazios

A absorção de água e o índice de vazios são parâmetros importantes a serem medidos pois interferem diretamente na resistência, na permeabilidade e na durabilidade das pastas de cimento (GARCÍA, 2007). As Figuras 70, 71 e 72 resumem os valores para a absorção (%) e índice de vazios (%) das pastas de cimento Portland através de diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos (5, 10, 15 e 30 min).

Figura 70 - Absorção por imersão e índice de vazios de pastas de cimento Portland através da amplitude de 20% sob diferentes tempos de sonicação.

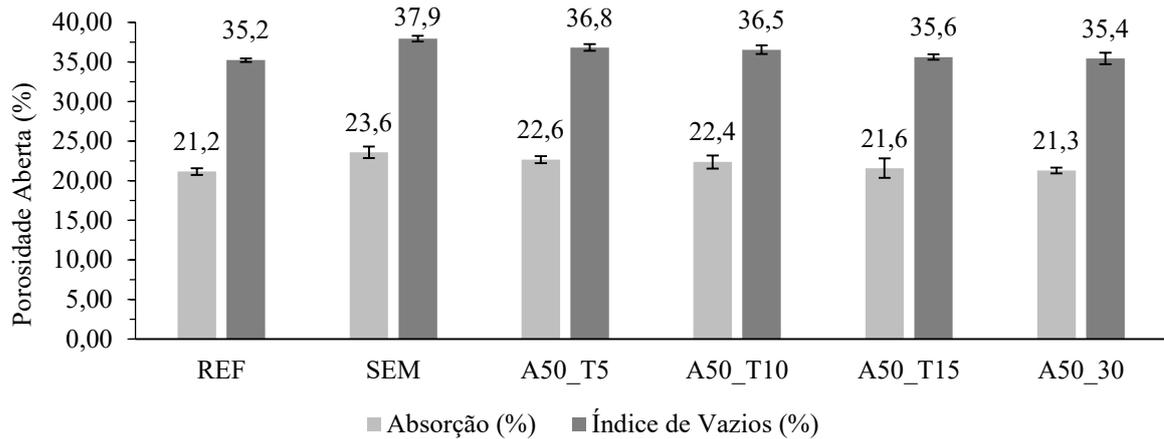


Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a amplitude de 20% e 80%, identificou-se que o processo de sonicação promoveu uma leve diminuição da absorção e índice de vazios no decorrer do aumento do tempo de sonicação (SEM vs. A20_T5-A20_T50), levando à valores equivalentes aos da amostra sem NTC (REF). O tempo de 30 minutos (A20_T30 e A80_T30) de sonicação apresentou uma

redução de 11,75% do índice de vazios, se comparado a pasta cimentícia que não houve sonicção dos NTCs (SEM). Além disso, a absorção apresentou também uma redução de 20% sob os mesmos parâmetros de comparação.

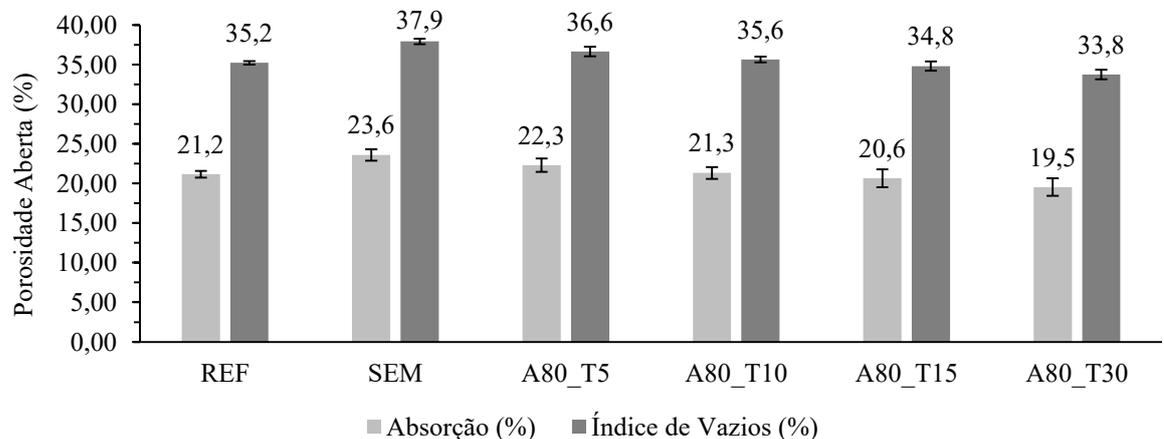
Figura 71 - Absorção por imersão e índice de vazios de pastas de cimento Portland através da amplitude de 50% sob diferentes tempos de sonicção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já para a amplitude de 50% apresentou uma ligeira diminuição dos resultados de absorção e índice de vazios, conforme houve o aumento do tempo de sonicção das soluções, representado na Figura 71. O tempo de 30 minutos (A50_T30) de sonicção apresentou uma redução de 8,50% do índice de vazios, se comparado a pasta cimentícia que não houve sonicção dos NTCs (SEM). Além disso, a absorção apresentou também uma redução de 14,30% sob os mesmos parâmetros de comparação.

Figura 72 - Absorção por imersão e índice de vazios de pastas de cimento Portland através da amplitude de 80% sob diferentes tempos de sonicção.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De maneira geral, através das análises dos resultados, identificou-se um comportamento equivalente para todas as amplitudes e tempos de sonicção, onde conforme houve o aumento do tempo de sonicção, o índice de vazios e a absorção foi reduzindo gradualmente. Chen e Akono (2020), Silvestro *et al.*, (2022) e Kremer *et al.*, (2022) também identificaram que a adição de NTCs resulta em uma diminuição da porosidade total, onde induz a uma mudança na distribuição do tamanho dos poros, traduzindo em redução da macroporosidade (MARCONDES *et al.*, 2015).

A Tabela 16 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos resultados de absorção por imersão das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos distintos (5, 10, 15 e 30 minutos). Com base na análise estatística, identificou-se que os NTCs apresentaram uma mudança significativa nos resultados de absorção por imersão das pastas.

Tabela 16 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de absorção por imersão das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes e tempos distintos.

Variáveis Controláveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrada	p-valor	Comentário*
Amplitude	10,2329	3	3,4110	4,2013E-4	S
Tempo	19,8276	4	4,9569	5,7681E-6	S
Modelo	36,6344	7	5,2335	1,3390E-7	S
Erro	14,8219	34	0,4359	-	-
Total	51,4563	41	-	-	-

*S – significativo; NS – não significativo

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 17 apresenta a análise de variância (ANOVA) dos resultados de índice de vazios das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes (20%, 50% e 80%) e tempos distintos (5, 10, 15 e 30 minutos). Com base na análise estatística, identificou-se que os NTCs apresentaram uma mudança significativa nos resultados de índice de vazios das pastas analisadas.

Tabela 17 - Análise de variância (ANOVA) dos resultados de índice de vazios das pastas de cimento com NTCs sonicados em diferentes amplitudes e tempos distintos.

Variáveis Controláveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média Quadrada	p-valor	Comentário*
Amplitude	9,5535	3	3,1845	0,0013	S
Tempo	22,7018	4	5,67545	4,3361E-6	S
A x T	38,9873	7	5,5696	2,1765E-7	S
Erro	16,4633	34	0,4842	-	-
Total	55,45063	41	-	-	-

*S – significativo; NS – não significativo

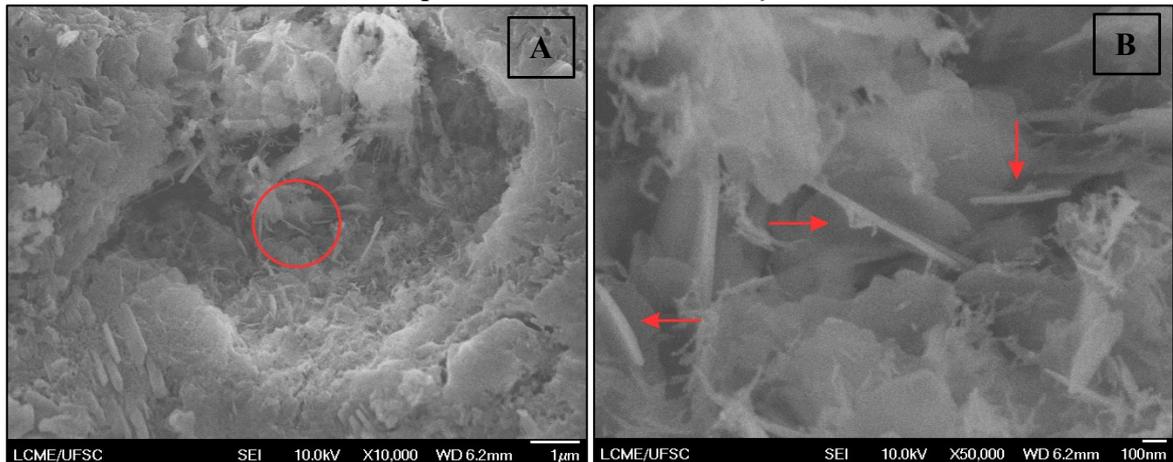
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/FEG)

As micrografias foram obtidas por meio do Microscópio Eletrônico de Varredura do tipo FEG, com o objetivo de caracterizar a microestrutura e o comportamento dos nanocompósitos do cimento reforçado com NTCs sonicados sob diferentes tempos e amplitudes.

A Figura 73 apresenta as micrografias da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 5 minutos de sonicação nas ampliações de (a) 10.000x e (b) 50.000x. Na Figura 73b identifica-se a presença possível de NTCs localizados nas fissuras, atuando como efeito ponte e preenchendo os nanoporos. Além disso, presume-se que é possível verificar um pequeno defeito localizado na estrutura do NTC, podendo estar relacionado ao processo de sonicação no tempo de 5 minutos.

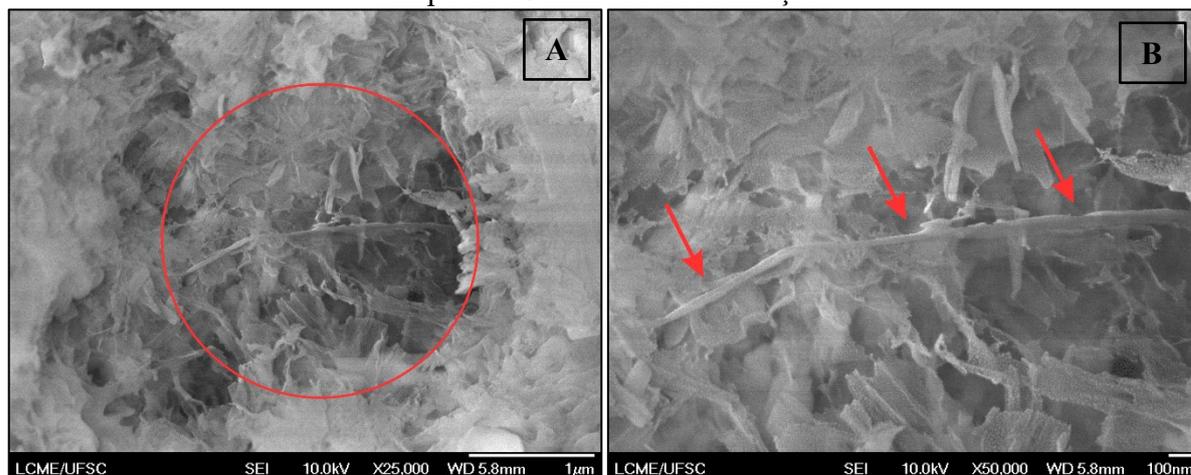
Figura 73 - Micrografias FEG-MEV da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 5 minutos de sonicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já a Figura 74 apresenta as micrografias da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 10 minutos de sonicação nas ampliações de (a) 10.000x e (b) 50.000x. De acordo com a imagem, acredita-se uma maior quantidade de NTCs individuais, apresentando tamanhos de comprimento e diâmetros variados, onde a sonicação provavelmente pode ter causado a quebra e o encurtamento dos NTCs, onde o efeito de ponte pode ser mitigado (ISFAHANI, LI, REDAELLI, 2016).

Figura 74 - Micrografias FEG-MEV da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 10 minutos de sonicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Já a Figura 75 apresenta as micrografias FEG-MEV da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 15 minutos de sonicação nas ampliações de (a) 10.000x e (b) 50.000x. De acordo com a figura, verificou-se uma possível maior quantidade de NTCs em tamanhos de comprimento e diâmetros variados, sendo que a sonicação não apenas promoveu um melhor desemaranhamento dos aglomerados, mas promoveu também rupturas nas estruturas dos NTCs (SOBOLKINA *et al.*, 2012).

Figura 75 - Micrografias FEG-MEV da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 15 minutos de sonicação.

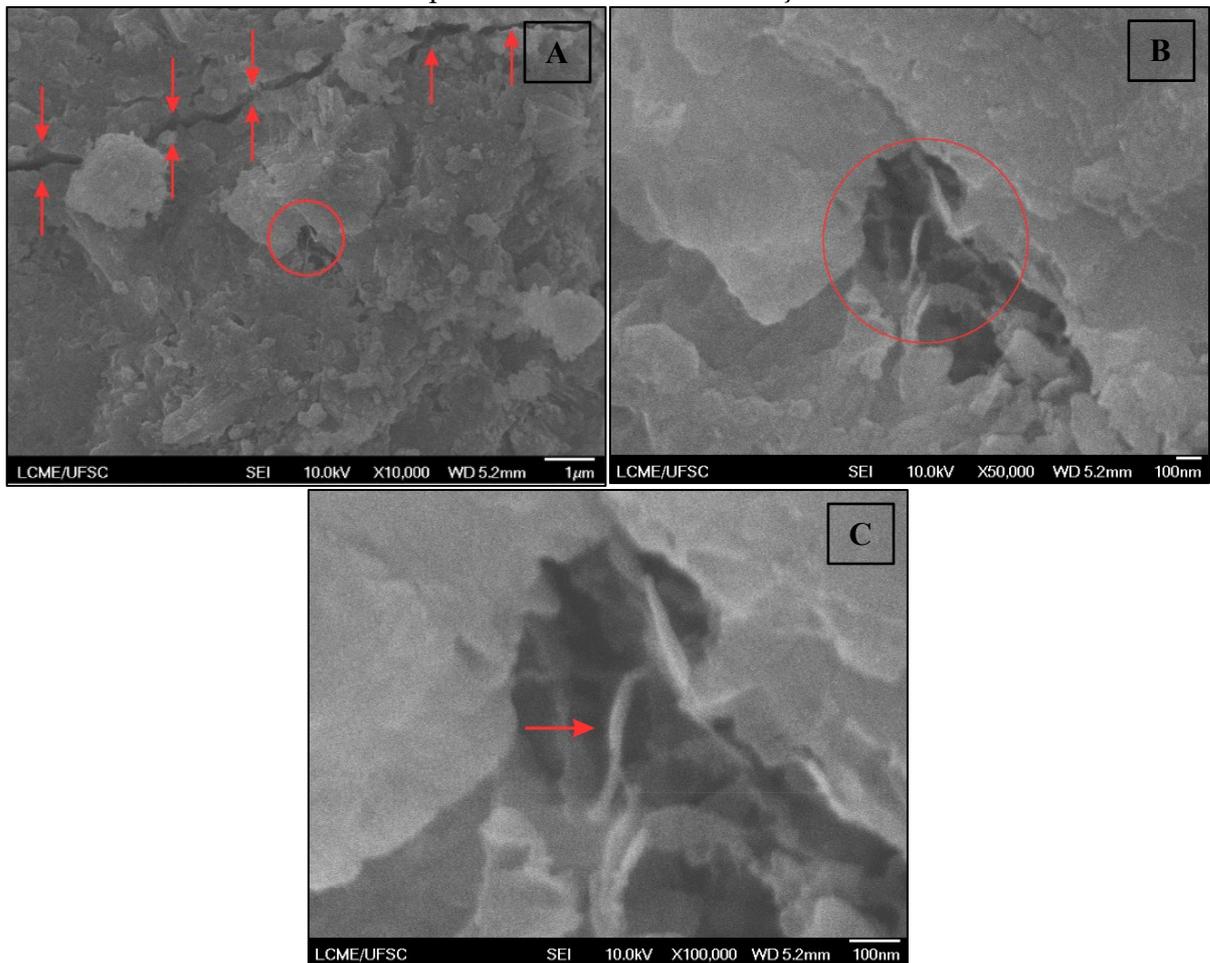


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 76 apresenta as micrografias da pasta de cimento Portland para a amplitude de 50% sob o tempo de 30 minutos de sonicação (a) 50.000x (b) 100.000x. e (c) 10.000x, onde os possíveis NTCs estão indicados por setas vermelhas. Presume-se na figura A a presença de

fratura ou arrancamento dos NTCs em microfissuras com mais de $1\mu\text{m}$ de espessura, como identificado no trabalho de Hawreen e Bogas (2019). Além disso, acredita-se-se na Figura 76b e Figura 76c a presença de alguns NTCs entre algumas fissuras da pasta cimentícia, mas em tamanho reduzido, podendo estar relacionado a danificação resultante do processo de sonicação.

Figura 76 - Micrografias FEG-MEV da pasta de cimento Portland na amplitude de 50% sob o tempo de 30 minutos de sonicação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Hawreen e Bogas (2019) identificaram através dos resultados das micrografias MEV que o efeito ponte dos NTCs pode haver dois possíveis modos de falha, sendo eles a fratura ou o arrancamento dos NTCs (sonicação de 30 minutos), imagens similares foram encontradas nesta pesquisa (76a e 76b). Os autores identificaram também a interação dos NTCs com a matriz de cimento, apresentando uma boa interação com os produtos da hidratação, e também, verificaram os NTCs em fissuras transversais próximas a superfície do agregado. Diante disso,

as imagens apresentam grande similaridade com esta pesquisa, onde apresentam o mesmo tempo de sonicação.

Portanto, o exame microscópico da estrutura da pasta de cimento hidratado mostrou que está organizado de forma descontínua, devido ao seu comprimento insuficiente promovido pela fratura durante o período de sonicação. Assim, os NTCs foram incapazes de ligar, de forma satisfatória, os aglomerados C-S-H e preencher os vazios entre eles, podendo explicar a falta de melhorias em algumas propriedades investigadas nesta pesquisa (SOBOLKINA *et al.*, 2012). Embora a sonicação forneça uma maneira eficiente de dispersar os NTCs, ela sempre está relacionada a um certo grau de dano aos NTCs, o que resulta em sua quebra e pode introduzir defeitos em sua estrutura de parede lateral (RAUSCH, ZHUANG, MADER, 2010). Além disso, verificou-se a partir das micrografias que algumas regiões não possuem NTCs, enquanto outras regiões possuem um grande número de NTCs aglomerados (AL-RUB; ASHOUR; TYSON, 2012). A má dispersão dos NTCs leva à formação de muitos locais defeituosos no nanocompósito e limita a eficiência dos NTCs na matriz (MORE, METAXA, SHAH, 2010).

Diante disso, de acordo com a literatura e a interpretação do que se tem, presume-se que as micrografias MEV apresentaram NTCs em alguns locais. Entretanto, são necessários uma combinação de mais ensaios para confirmar esta hipótese, através de análises químicas superficiais da área da matriz cimentícia em questão, como forma de validar esta hipótese.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesta pesquisa, buscou-se identificar o comportamento dos NTCs submetidos à sonicação por meio das amplitudes de 20%, 50% e 80% e tempos de 5, 10, 15 e 30 minutos. Como forma de investigar o desempenho frente à danificação do processo de dispersão, foi possível confirmar que o processo de sonicação promoveu a danificação na estrutura dos NTCs funcionalizados sem o aditivo superplastificante.

O processo de dispersão dos NTCs por meio da sonicação promoveu inúmeras influências características sobre os NTCs, como decréscimos de hidrofobicidade, achatamento das bandas adicionais, aumentos de absorvância, e principalmente danos severos na estrutura dos NTCs. Com relação ao estado fresco e endurecido da matriz cimentícia, identificou-se aumentos de trabalhabilidade, diminuições de fluidez, da área de histerese, de absorção e índice de vazios, reduções e aumentos de resistência, e defeitos localizados na estrutura dos NTCs na matriz cimentícia.

Evidenciou-se, então, que a sonicação dos NTCs em água promoveu danos na estrutura dos mesmos, mesmo em tempos baixos de sonicação, provocando a esfoliação das camadas de carbono, diminuição do comprimento e diâmetro, quebras e fragmentação do nanomaterial. Diante disso, verificou-se que a sonicação dos NTCs em conjunto com a água deionizada, promove uma quantidade excepcionalmente menor de danos em comparativo com a sonicação dos NTCs em água e aditivo superplastificante.

Assim, sugere-se que os nanotubos funcionalizados não sejam utilizados em conjunto com o aditivo no processo de sonicação, sendo que já apresentam boa solubilidade devido ao seu processo de funcionalização, mas sim, que o aditivo seja utilizado apenas como um incremento de propriedade para as pastas cimentícias.

6 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Como forma de continuação para esta pesquisa, sugere-se alguns estudos futuros como forma de complementar a investigação o comportamento dos NTCs na matriz, sendo elas:

- (a) Analisar um comparativo do comportamento dos NTCs sonicados com e sem aditivo, como forma de identificação dos danos causados;
- (b) Investigar a dispersão de diferentes tipos de NTCs, funcionalizados ou não, em diferentes amplitudes, tempos e tipos/métodos de sonicação.

REFERÊNCIAS

- ABE, I. Y. **Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição química a vapor**. 2014. 89 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo/SP.
- ADHIKARY, S. K.; RUDŽIONIS, Ž.; RAJAPRIYA, R. The Effect of Carbon Nanotubes on the Flowability, Mechanical, Microstructural and Durability Properties of Cementitious Composite: an overview. *Sustainability*, v. 12, n. 20, p. 8362, out. 2020. **MDPI AG**. <http://dx.doi.org/10.3390/su12208362>.
- AICH, N.; ZOHADI, N.; KHAN, I. A.; MATTA, F. ZIEHL, P.; SALEH, N. B. Applied TEM Approach for Micro/Nanostructural Characterization of Carbon Nanotube Reinforced Cementitious Composites. *Journal Of Research Updates In Polymer Science*, p. 14-23, nov. 2012. **Lifescience Global**. <http://dx.doi.org/10.6000/1929-5995.2012.01.01.3>.
- ALAFOGIANNI, P.; DASSIOS, K.; FARMAKI, S.; ANTIOHOS, S.K.; MATIKAS, T. E.; BARKOULA, N. M. On the efficiency of UV–vis spectroscopy in assessing the dispersion quality in sonicated aqueous suspensions of carbon nanotubes. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 495, p. 118-124, abr. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.053>.
- ALATAWNA, A.; BIRENBOIM, M.; NADIV, R.; BUZAGLO, M.; PERETZ-DAMARI, S.; PELED, A.; REGEV, O.; SRIPADA, R. The effect of compatibility and dimensionality of carbon nanofillers on cement composites. **Construction And Building Materials**, v. 232, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117141>.
- ALEXANDER, M.; BENTUR, A.; MINDESS, S. **Durability of concrete: design and construction**. Flórida/EUA: CRL Press, 2017.
- ALMEIDA, S. M. **Análise do módulo de elasticidade estático e dinâmico do concreto de cimento portland através de ensaios de compressão simples e de frequência ressonante**. 2012. 213 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Construção Civil, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais/MG.
- ALREKABI, S.; CUNDY, A.; LAMPROPOULOS, A.; SAVINA, I. Experimental investigation on the effect of ultrasonication on dispersion and mechanical performance of multi-wall carbon nanotube-cement mortar composites. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation. World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Civil and Environmental Engineering**. Vol. 10. P.306- 313, 2016.
- ALREKABI, S.; CUNDY, A.B.; LAMPROPOULOS, A.; WHITBY, Raymond L.D.; SAVINA, I. Effect of high-intensity sonication on the dispersion of carbon-based nanofilaments in cementitious composites, and its impact on mechanical performance. **Materials & Design**, [S.L.], v. 136, p. 223-237, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.061>.

AL-RUB, R. K. A.; ASHOUR, A. I.; TYSON, B. M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. **Construction And Building Materials**, v. 35, p. 647-655, out. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.086>.

AMIN, M.s.; EL-GAMAL, S.M.A.; HASHEM, F.s.. Fire resistance and mechanical properties of carbon nanotubes – clay bricks wastes (Homra) composites cement. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 98, p. 237-249, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.074>.

ANAS, M.; PORTER, E. B.; KENNEDY, A. J.; ALBERTS, E. M.; GREEN, M. J.. Detection and quantification of free carbon nanotubes in abraded polymer nanocomposites using UV–vis spectroscopy. **Nanoimpact**, [S.L.], v. 16, p. 100190, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.impact.2019.100190>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND (ABCP). **Básico sobre cimento**. Disponível em: <https://abcp.org.br/cimento/>. Acesso em: 10 fev. 2021.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768-3**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland (Parte 3). Rio de Janeiro, 2019.

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

ASTM – American Society for Testing and Materials. **ASTM – E 1876-15** – Standard test method for dynamic Young’s modulus, shear modulus, and Poisson’s ratio by impulse excitation of vibration. 2015.

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

ATCP – Engenharia Física. Sonelastic - **Técnica de Excitação por Impulso Avançada**. Disponível em: <https://www.atcp-ndt.com/pt/produtos/sonelastic-fem.html>. Acesso em 14 maio 2021.

AVILA, E. S. **Obtenção e caracterização de nanotubos de carbono e avaliação de propriedades térmicas e mecânicas de seus compósitos com o polipropileno**. 2014. 98 f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte/MG, 2014.

AZEVEDO, N. H. **Incorporação de nanobastões de carboneto de silício em matrizes cimentícias**. 2015, 109 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, 2015.

BACKES, C. **Noncovalent functionalization of carbon nanotubes**. Germany: Springer, 2012.

BANFILL, P. F. G. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 8, n. 1, p. 43-50, jan. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0950-0618\(94\)90007-8](http://dx.doi.org/10.1016/0950-0618(94)90007-8).

BARBOSA, L. G. M. S. **Análise de nanocompósitos poliméricos por microscopia de força atômica**. 2015. 104 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre/RS, 2015.

BATTAGIN, A. F. **Cimento Portland**. In: ISAIA, G.C. (ed.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON), 2011, v.1, p.184-232.

BAUER, F. L. A. **Materiais de Construção**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 488 p.

BAZZONI, A. **Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy**. 2014. 165 f. Tese (Doutorado) – Programa de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, École Polytechnique Fédérale de Lausann, Suíça.

BECKER, G.; FRANTZ, T. S.; COSTA, J. S.; FRANCO, A. F.; PINTO, L. A. A.; CADAVAL JUNIOR, T. R. **Estudo do potencial zeta na coagulação/floculação de suspensões de caulim**. Anais do 10º salão internacional de ensino, pesquisa e extensão – SIEPE, Universidade Federal do Pampa, nov. 2018.

BELIN, T.; EPRON, F. Characterization methods of carbon nanotubes: a review. **Materials Science And Engineering: B**, v. 119, n. 2, p. 105-118, mai. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2005.02.046>.

BHOJARAJU, C.; MARE, M.; OUELLET-PLAMONDON, C. M. The impact of carbon-based nanomaterial additions on the hydration reactions and kinetics of GGBS-modified cements. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 303, p. 124366, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124366>.

BOGAS, J. A.; HAWREEN, A.; OLHERO, S.; FERRO, A.C.; GUEDES, M.. Selection of dispersants for stabilization of unfunctionalized carbon nanotubes in high pH aqueous suspensions: application to cementitious matrices. **Applied Surface Science**, v. 463, p. 169-181, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.196>.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. Mechanisms of cement hydration. **Cement And Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208-1223, dez. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>.

BYE, G. C. **Portland Cement: Composition, Production and Properties**. 2. ed. Londres: Thomas Telford, 1999.

CAMACHO, M. C.; GALAO, O.; BAEZA, F.; ZORNOZA, E.; GARCÉS, P. Mechanical Properties and Durability of CNT Cement Composites. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 1640-1651, 28 fev. 2014. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma7031640>.

CASTRO, A. L.; LIBORIO, B. L.; PANDOLFELLI, V. C. Reologia de concretos de alto desempenho aplicados na construção civil: revisão. **Cerâmica**. mar. 2011. Scielo. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132011000100009>.

CASTRO, V. G. Cimento Portland. **Compósitos Madeira-Cimento: um produto sustentável para o Futuro**, [S.L.], p. 13-21, 2021. EdUFERSA. <http://dx.doi.org/10.7476/9786587108612.0002>.

CHEN, C.; LIANG, X.; WANG, C.; ZHOU, S.; LI, L.; HUANG, Z.; XU, M.; ZHANG, S. Preparation and characterization of water-based concentrated carbon nanotubes slurry with high dispersibility and stability. **Ceramics International**, [S.L.], v. 45, n. 13, p. 15849-15853, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.088>.

CHEN, J.; AKONO, A. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the hydration products of ordinary Portland cement paste. **Cement And Concrete Research**, v. 137, p. 106197, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106197>.

CHEN, J.; AKONO, A. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the hydration products of ordinary Portland cement paste. **Cement And Concrete Research**, [S.L.], v. 137, p. 106197, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106197>.

CHEN, S. J.; ZOU, B.; COLLINS, F.; ZHAO, X. L.; MAJUMBER, M.; DUAN, W. H. Predicting the influence of ultrasonication energy on the reinforcing efficiency of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 77, p. 1-10, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.023>.

CHEN, W. X.; TU, J. P.; WANG, L. Y.; GAN, H. Y.; XU, Z. D.; ZHANG, X. B. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites. **Carbon**, v. 41, n. 2, p. 215-222, fev. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223\(02\)00265-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00265-8).

CHEN, Z.; LIM, J. L. G.; YANG, E. Ultra high performance cement-based composites incorporating low dosage of plasma synthesized carbon nanotubes. **Materials & Design**, v. 108, p. 479-487, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.016>.

COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; BLAU, W. J.; GUN'KO, Y. K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube polymer composites. **Carbon**, v. 44, n. 9, p. 1624-1652, ago. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038>.

CORAZZA, M. Z.; SANTOS, P. M.; SEGATELLI, M. G.; PEREIRA, A. C.; Avaliação de nanotubos de carbono funcionalizados visando o desenvolvimento de métodos de pré-

concentração de íons metálicos e determinação por técnicas espectrométricas e eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 43, set. 2020. Scielo. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170583>.

CUI, X.; HAN, B.; ZHENG, Q.; YU, X.; DONG, S.; ZHANG, L.; OU, J. Mechanical properties and reinforcing mechanisms of cementitious composites with different types of multiwalled carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 103, p. 131-147, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.10.001>.

CWIRZEN, A.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; PENTTALA, V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. **Advances In Cement Research**, v. 20, n. 2, p. 65-73, abr. 2008. Thomas Telford Ltd. <http://dx.doi.org/10.1680/adcr.2008.20.2.65>.

D'ALESSANDRO, A.; TIECCO, M.; MEONI, A.; UBERTINI, F. Improved strain sensing properties of cement-based sensors through enhanced carbon nanotube dispersion. **Cement And Concrete Composites**, v. 115, p. 103842-103842, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103842>.

DASSIOS, K. G.; ALAFOGIANNI, P.; ANTIOHOS, S. K.; LEPTOKARIDIS, C.; BARKOULA, N.; MATIKAS, T. E. Optimization of Sonication Parameters for Homogeneous Surfactant-Assisted Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions. **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 13, p. 7506-7516, mar. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01349>.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications**. New York/USA: Springer, 2001.

DRESSELHAUS, M.s.; DRESSELHAUS, G.; SAITO, R.; JORIO, A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. **Physics Reports**, v. 409, n. 2, p. 47-99, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2004.10.006>.

DU, X.; LI, Y.; HUANGFU, B.; SI, Z.; HUANG, L.; WEN, L.; KE, M. Modification mechanism of combined nanomaterials on high performance concrete and optimization of nanomaterial content. **Journal Of Building Engineering**, [S.L.], v. 64, p. 105648, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.105648>.

DUAN, W. H.; WANG, Q.; COLLINS, F. Dispersion of carbon nanotubes with SDS surfactants: a study from a binding energy perspective. **Chemical Science**, v. 2, n. 7, p. 1407-1407, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c0sc00616e>.

EVANGELISTA, A. C. J.; MORAIS, J. F. de.; TAM, V.; SOOMRO, M.; GREGORIO, L. T. di.; HADDAD, A. N. Evaluation of Carbon Nanotube Incorporation in Cementitious Composite Materials. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1504-1522, mai. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma12091504>.

FEITOSA, J. P. M. **Funcionalização covalente e não covalente de nanotubos de carbono**. 2009. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza/CE, 2009.

GANI, M. S. J. **Cement and Concrete**. Flórida/EUA: CRL Press, 1997.

GARCIA, M. I. **Adição de biopolímero em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo**. 2007. 135 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR.

GARG, P.; ALVARADO, J. L.; MARSH, C.; CARLSON, T. A.; KESSLER, D. A.; ANNAMALAI, K. An experimental study on the effect of ultrasonication on viscosity and heat transfer performance of multi-wall carbon nanotube-based aqueous nanofluids. **International Journal Of Heat And Mass Transfer**, v. 52, n. 21-22, p. 5090-5101, out. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2009.04.029>.

GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e materiais de construção. In: ISAIA, G.C. **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, 2007, v. 2, p.1659-1685.

GOLDONI, A. G. **Resistência à flexão e compressão em geopolímero com incorporação de nanotubos de carbono**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, 2014.

GOMMES, C.; BLACHER, S.; MASENELLI-VARLOT, K.; BOSSUOT, Ch.; MCRAE, E.; FONSECA, A.; NAGY, J.-B.; PIRARD, J.-P.. Image analysis characterization of multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 41, n. 13, p. 2561-2572, 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223\(03\)00375-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223(03)00375-0).

GROSSIORD, N.; REGEV, O.; LOOS, J.; MEULDIJK, J.; KONING, C. Time-Dependent Study of the Exfoliation Process of Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersions by Using UV-Visible Spectroscopy. **Chem**, v. 77, p. 5135-5139.

GUAN, X.; BAI, S.; LI, H.; OU, J. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cementitious composites under the early-age freezing conditions. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 233, p. 117317, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117317>.

HAN, B.; SUN, S.; DING, S.; ZHANG, L.; DONG, S.; YU, X. Nano carbon material-filled cementitious composites. **Innovative Developments Of Advanced Multifunctional Nanocomposites In Civil And Structural Engineering**, p. 153-181, 2016. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-1-78242-326-3.00008-7>.

HAWREEN, A.; BOGAS, J. A.; KURDA, R. Mechanical Characterization of Concrete Reinforced with Different Types of Carbon Nanotubes. **Arabian Journal For Science And Engineering**, v. 44, n. 10, p. 8361-8376, ago. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13369-019-04096-y>.

HAWREEN, A.; BOGAS, J. A. Creep, shrinkage and mechanical properties of concrete reinforced with different types of carbon nanotubes. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 198, p. 70-81, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.253>.

HELENE, P.; ANDRADE, T. Concreto de cimento porland. **Materiais de Construção Civil e Princípios da Ciência e Engenharia de Materiais: IBRACON**, cap. 29, p. 905-944, 2010.

HUANG, Y. Y.; TERENTJEV, E. M. Dispersion of Carbon Nanotubes: mixing, sonication, stabilization, and composite properties. **Polymers**, v. 4, n. 1, p. 275-295, jan. 2012. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym4010275>.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. Análise dimensional de nanomateriais utilizando microscopia eletrônica. **Nota Técnica**, p. 33. nov. 2017.

ISFAHANI, F. T.; LI, W.; REDAELLI, E. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites. **Cement And Concrete Composites**, [S.L.], v. 74, p. 154-163, nov. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.09.007>.

JAROLIM, T.; LABAJ, M.; HELA, R.; MICHNOVA, K. Carbon Nanotubes in Cementitious Composites: dispersion, implementation, and influence on mechanical characteristics. **Advances In Materials Science And Engineering**, v. 2016, p. 1-6, out. 2016. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/7508904>.

JAVADIAN, S.; GHARIBI, H.; BROMAND, Z.; SOHRABI, B. Electrolyte effect on mixed micelle and interfacial properties of binary mixtures of cationic and nonionic surfactants. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 318, n. 2, p. 449-456, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.11.005>.

JAVADIAN, S.; MOTAEI, A.; SHARIFI, M.; AGHDASTINAT, H.; TAGHAVI, F. Dispersion stability of multi-walled carbon nanotubes in cationic surfactant mixtures. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 531, p. 141-149, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.081>.

JAYAKUMARI, B. Y.; SWAMINATHAN, E. N.; PARTHEEBAN, P. A review on characteristics studies on carbon nanotubes-based cement concrete. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 367, p. 130344, fev. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130344>.

JIANG, L.; GAO, L.; SUN, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [S.L.], v. 260, n. 1, p. 89-94, abr. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9797\(02\)00176-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0021-9797(02)00176-5).

JIANG, S.; SHAN, B.; OUYANG, J.; ZHANG, W.; YU, X.; LI, P.; HAN, B. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 158, p. 786-800, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.072>.

JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement And Concrete Composites**, v. 20, n. 2-3, p. 87-101, jan. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0958-9465\(97\)00062-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0958-9465(97)00062-0).

JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement And Concrete Research**, [S.L.], v. 40, n. 6, p. 831-844, jun. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.01.012>.

JUNG, W. R.; CHOI, J. H.; LEE, N.; SHIN, K.; MOON, J.; SEO, Y.. Reduced damage to carbon nanotubes during ultrasound-assisted dispersion as a result of supercritical-fluid treatment. **Carbon**, v. 50, n. 2, p. 633-636, fev. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.08.075>.

KIM, G.M.; NAM, I.W.; YOON, H.N.; LEE, H.K.. Effect of superplasticizer type and siliceous materials on the dispersion of carbon nanotube in cementitious composites. **Composite Structures**, [S.L.], v. 185, p. 264-272, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.11.011>.

KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement And Concrete Research**, [S.L.], v. 40, n. 7, p. 1052-1059, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.015>.

KORAYEM, A. H.; TOURANI, N.; ZAKERTABRIZI, M.; SABZIPARVAR, A. M.; DUAN, W. H. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: nanoparticle geometry perspective. **Construction And Building Materials**, v. 153, p. 346-357, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.164>.

KREMER, B. M.; PACHECO, F.; EHRENBRING, H. Z.; CHRIST, R.; FRACASSI, M. A. T.; OLIVEIRA, M. F.; FUHR, M. I. Análise do comportamento mecânico da matriz de um compósito cimentício com adição de nanotubos de carbono (NTCs) dispersos com uso de ultrassom. **Research, Society And Development**, [S.L.], v. 11, n. 5, 5 abr. 2022. Research, Society and Development. <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v11i5.28066>.

KUMAR, S. D.; RAVICHANDRAN, M.; ALAGARSAMY, S. V.; CHANAKYAN, C.; MEIGNANAMOORTHY, M.; SAKTHIVELU, S. Processing and properties of carbon nanotube reinforced composites: a review. **Materials Today: Proceedings**, v. 27, p. 1152-1156, 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.006>.

KUMAR, S.; KOLAY, P.; MALLA, S.; MISHRA, S. Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Mechanical Strength of Cement Paste. *Journal Of Materials In Civil Engineering*, v. 24, n. 1, p. 84-91, jan. 2012. **American Society of Civil Engineers (ASCE)**. [http://dx.doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0000350](http://dx.doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000350).

LEE, S.; PENG, J.; LIU, C. Probing plasma-induced defect formation and oxidation in carbon nanotubes by Raman dispersion spectroscopy. **Carbon**, v. 47, n. 15, p. 3488-3497, dez. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.019>.

LEONAVIČIUS, D.; PUNDIENĖ, I.; GIRSKAS, G.; PRANCKEVIČIENĖ, J.; KLIGYS, M.; KAIRYTĖ, A. The effect of multi-walled carbon nanotubes on the rheological properties and hydration process of cement pastes. **Construction And Building Materials**, v. 189, p. 947-954, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.082>.

LI, D.; ZHANG, J.; HE, Y.; QIN, Y.; WEI, Y.; LIU, P.; ZHANG, L.; WANG, J.; LI, Q.; FAN, S. Scanning electron microscopy imaging of single-walled carbon nanotubes on substrates. **Nano Research**, v. 10, n. 5, p. 1804-1818, mar. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12274-017-1505-7>.

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1239-1245, mai. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2004.12.017>.

LI, P.; LIU, J.; SUH, H.; NEZHAD, E. Z.; BAE, S. Understanding the role of graphene oxide nanoribbons–functionalized carbon nanotubes–graphene oxide (GNFG) complex in enhancing the fire resistance of cementitious composites. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 348, p. 128637, set. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.128637>.

LI, Q.; LIU, J.; XU, S. Progress in Research on Carbon Nanotubes Reinforced Cementitious Composites. **Advances In Materials Science And Engineering**, v. 2015, p. 1-16, 2015. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/307435>.

LI, S.; ZHANG, Y.; CHENG, C.; WEI, H.; DU, S.; YAN, J. Surface-treated carbon nanotubes in cement composites: dispersion, mechanical properties and microstructure. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 310, p. 125262, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125262>.

LIEW, K. M.; KAI, M. F.; ZHANG, L. W. Carbon nanotube reinforced cementitious composites: an overview. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 91, p. 301-323, dez. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.020>.

LIMA, R. G. de. **Dicionário de termos e nomenclaturas nanotecnologia & novas ciências**. Rio de Janeiro/RJ: Nova Edição, 2011.

LIU, Q.; SUN, W.; JIANG, H.; WANG, C. Effects of carbon nanotubes on mechanical and 2D-3D microstructure properties of cement mortar. **Journal Of Wuhan University Of Technology-Mater**. v. 29, n. 3, p. 513-517, jun. 2014. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11595-014-0950-3>.

LOPES, T. B. **Comparação da microestrutura do concreto auto adensável com o concreto convencional**. 2016. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia e Inovação, Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Tecnologia (UNICAMP), Limeira/SP, 2016.

LU, K. L.; LAGO, R. M.; CHEN, Y. K.; GREEN, M. L. H.; HARRIS, P. J. F.; TSANG, S. C. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. **Carbon**, v. 34, n. 6, p. 814-816, 1996. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(96\)89470-x](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(96)89470-x).

LUCAS, A.; ZAKRI, C.; MAUGEY, M.; PASQUALI, M.; SCHOOT, P. v. D.; POULIN, P. Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication. **The Journal Of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 48, p. 20599-20605, nov. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp906296y>.

LUO, J.; DUAN, Z.; LI, H. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites. **Physica Status Solidi (A)**, p. 2783-2790, jul. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200824310>.

LUZ, G. da. **Efeito de nanotubos de carbono nas propriedades microestruturais, reológicas e mecânicas de pastas geopoliméricas à base de metacaulim**. 2018. 232 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, 2018.

MA, P.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345-1367, out. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>.

MADNI, I.; HWANG, C.; PARK, S.; CHOA, Y.; KIM, H. Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 358, n. 1-3, p. 101-107, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.030>.

MALVERN PANALYTICAL. **Difração laser (LD, Laser diffraction)**. Disponível em: <https://www.malvernpanalytical.com/br/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>. Acesso em: 14 maio 2021.

MANGO, V. Á. A.; MAMANI, K. M. Q. **Mejoramiento de propiedades mecánicas del concreto con adición de nanotubos de carbono**. 2018. 172 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Arequipa/Peru, 2018.

MARCONDES, C. G. N.; MEDEIROS, M. H. F.; MARQUES FILHO, J.; HELENE, P. Nanotubos de carbono em concreto de cimento portland: Influência da dispersão nas propriedades mecânicas e na absorção de água. **ALCONPAT**. v. 5, p. 98 – 116, ago. 2016.

MARULANDA, J. M. Current Transport Modeling of Carbon Nanotubes: Concepts, Analysis, and Design. **VDM: Verlag Dr. Muller**, 2009. 124 p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. 2. ed. São Paulo: Ibracon, 2014. 782 p.

MENDOZA, O.; SIERRA, G.; TOBÓN, J. I. Influence of super plasticizer and Ca(OH)₂ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. **Construction And Building Materials**, v. 47, p. 771-778, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.100>.

MENDOZA, O.; SIERRA, G.; TOBÓN, J. I. Influence of super plasticizer and Ca(OH)₂ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 47, p. 771-778, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.100>.

MOHSEN, M. O.; TAHA, R.; TAQA, A. A.; SHAAT, A. Optimum carbon nanotubes' content for improving flexural and compressive strength of cement paste. **Construction And Building**

Materials, v. 150, p. 395-403, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.020>.

MONTEIRO, A. R. **Dispersão mecânica de nanotubos de carbono com cimento portland**. 2018. 156 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis/SC, 2018.

MORADIAN, M.; HU, Q.; ABOUSTAIT, M.; LEY, M. Tyler; HANAN, Jay C.; XIAO, X.; ROSE, V.; WINARSKI, R.; SCHERER, G. W. Multi-scale observations of structure and chemical composition changes of portland cement systems during hydration. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 212, p. 486-499, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.013>.

MORAL, B. del et al. The Effect of Different Oxygen Surface Functionalization of Carbon Nanotubes on the Electrical Resistivity and Strain Sensing Function of Cement Pastes. **Nanomaterials**, v. 10, n. 4, p. 807-807, abr. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/nano10040807>.

MOURA, M. S. M. de. **Melhoramento de dispersões de nanotubos de carbono para aplicação na estabilização química de solos**. 2015. 108 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2015.

MUKHOPADHYAY, K.; DWIVEDI, C. D.; MATHUR, G. N.. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication. **Carbon**, v. 40, n. 8, p. 1373-1376, jul. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223\(02\)00074-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223(02)00074-x).

MUSSO, S.; TULLIANI, J.; FERRO, G.; TAGLIAFERO, A. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. **Composites Science and Technology**, [S.L.], v. 69, p. 1985-1990, set. 2009. Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.05.002>.

NADIV, R.; SHTEIN, M.; REFAELI, M.; PELED, A.; REGEV, O. The critical role of nanotube shape in cement composites. **Cement And Concrete Composites**, [S.L.], v. 71, p. 166-174, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.05.012>.

NAGILLA, H. A. **Avaliação do desempenho de pastas de cimento Portland reforçada com nanobastões de carbeto de silício pós tratamento térmico**. 2019. 198 f. Tese (Doutorado) – Curso de pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2019.

NAM, I. W.; LEE, H. K.; SIM, J. B.; CHOI, S. M. Electromagnetic characteristics of cement matrix materials with carbon nanotubes. **ACI Materials Journal**, p. 363-370, jun. 2012.

NETO, E. A. B. **Desenvolvimento de nanobiocompósitos contendo nanopartículas de prata para aplicações bactericidas**. 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo (USP), São Carlos/SP, 2010.

NETO, J. S. A.; SANTOS, T. A.; PINTO, S. A.; DIAS, C. M. R.; RIBEIRO, D. V. Effect of the combined use of carbon nanotubes (CNT) and metakaolin on the properties of cementitious

matrices. **Construction and Building Materials**, v. 271, p. 121903, fev. 2021. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121903>.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5. ed. Porto Alegre/RS: Bookman, 2016. 523 p.

NOMURA, D. A; ENOKI, T. A; GOLDMAN, C. M; LAMY, M. T. **Espalhamento Dinâmico de Luz**. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/374074/mod_resource/content/1/DLS.pdf. Acesso em 21 de fevereiro de 2023.

OSORIO, A. G. **Funcionalização de nanotubos de carbono e a sua utilização como reforço em matriz de hidroxiapatita**. 2008. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre/RS, 2008.

PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R. A Review on Nanomaterial Dispersion, Microstructure, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and Nanofiber Reinforced Cementitious Composites. **Journal Of Nanomaterials**, v. 2013, p. 1-19, 2013. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/710175>.

PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R.; PAIVA, M. C. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique. **Cement And Concrete Research**, v. 73, p. 215-227, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.03.006>.

PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M.; MORALES-TORRES, S.; GOMES, H. T.; SILVA, A. M. T. Nanotubos e grafeno: os primos mais jovens na família do carbono. **Revista Química** 128, p. 21-27, mar. 2013.

PAULON, V.; KIRCHHEIM, A.P. Nanoestrutura e Microestrutura do Concreto Endurecido. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1ªed. São Paulo: IBRACON, 2011, cap. 16 p. 585-614.

PEIGNEY, A.; LAURENT, C.; FLAHAUT, E.; BACSA, R.; ROUSSET, A. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. **Carbon**, vol. 39, n. 4, p. 507- 514, jun. 2014. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00155-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00155-X).

PERUZZO, J. **Fronteiras da Física: tópicos de física moderna e contemporânea**. Irani/SC: Jucimar Peruzzo, 2012. 317 p.

PETRUCCI, E. G. R. **Materiais de Construção**. 8ª ed. Rio de Janeiro: Globo, 1987.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications**. New York/USA: Noyes Publications, 2001.

RASHAD, A. M. Effect of carbon nanotubes (CNTs) on the properties of traditional cementitious materials. **Construction And Building Materials**, v. 153, p. 81-101, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.089>.

RAUSCH, J.; ZHUANG, R.; MÄDER, E. Surfactant assisted dispersion of functionalized multi-walled carbon nanotubes in aqueous media. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 41, n. 9, p. 1038-1046, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.007>.

REALES, O. A. M.; TOLEDO FILHO, Romildo Dias. A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 154, p. 697-710, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.232>.

REIS, J. F. A. **Determinação de parâmetros reológicos de concreto através do ensaio de abatimento de tronco de cone modificado: estudo de caso**. 2008. 179 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho (UNESP), Ilha Solteira, São Paulo/SP.

RIBEIRO, A. E. **Métodos de análise de microscopia do clínquer usando morfologia matemática**. 2003. 48 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciência da Computação, Universidade Presidente Antônio Carlos (UNIPAC), Barbacena/MG, 2003.

ROMANO, C. A. **Apostila de tecnologia do concreto**. Paraná: Editora do Centro Federal de Educação Tecnológica, 2004.

ROSCHER, A. B. **Estudo das características hidráulicas de materiais cimentícios através de métodos elétricos**. 2014. 86 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Lorena/SP, 2014.

ROY, D. M.; IDORN, G. M. **Concrete Microstructure**, Strategic Highway Research Program C-340, National Research Council, EUA, 1993.

SAFAROVA, K.; DVORAK, A.; RUBINEK, R.; VUJTEK, M.; REK, A. Usage of AFM, SEM and TEM for the research of carbon nanotubes. **Modern Research and Educational Topics in Microscopy**, p. 513-519, dez. 2006. ResearchGate.

SARAN, L. M. **Fundamentos de espectroscopia molecular UV-Visível**. FCVA/UNESP Jaboticabal, 2012. 44 slides. Disponível em: <https://www.fcav.unesp.br/Home/departamentos/tecnologia/LUCIANAMARIASARAN/quimicaanalitica/fundamentos-de-espectrofotometria-uv-visivel.pdf>. Acesso em: 14 de maio de 2021.

SARVANDANI, M. M.; MAHDIKHANI, M.; AGHABARATI, H.; FATMEHSARI, M. H. Effect of functionalized multi-walled carbon nanotubes on mechanical properties and durability of cement mortars. **Journal Of Building Engineering**, v. 41, p. 102407, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.job.2021.102407>.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement And Concrete Research**, v. 78, p. 38-56, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.025>.

SCRIVENER, K.; OUZIA, A.; JUILLAND, P.; MOHAMED, A. K. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement And Concrete Research**, [S.L.], v. 124, p. 105823, out. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823>.

SCRIVENER, K.; VAN DAMME, H. Construction Materials: from innovation to conservation. **Mrs Bulletin**, [S.L.], v. 29, n. 5, p. 308-313, maio 2004. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1557/mrs2004.95>.

SIAHKOUHI, M.; RAZAQPUR, G.; HOULT, N. A.; BAGHBAN, Mohammad Hajmohammadian; JING, Guoqing. Utilization of carbon nanotubes (CNTs) in concrete for structural health monitoring (SHM) purposes: a review. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 309, p. 125137, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125137>.

SIDDIQUE, R.; MEHTA, A. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. **Construction And Building Materials**, v. 50, p. 116-129, jan. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.019>.

SIKORA, P.; ELRAHMAN, M. A.; CHUNG, S.; CENDROWSKI, K.; MIJOWSKA, E.; STEPHAN, D. Mechanical and microstructural properties of cement pastes containing carbon nanotubes and carbon nanotube-silica core-shell structures, exposed to elevated temperature. **Cement And Concrete Composites**, [S.L.], v. 95, p. 193-204, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.11.006>.

SILVA, D. E. L. **Síntese e caracterização de nanotubos de carbono mediante as técnicas de CVD e PECVD**. 2016. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências, Universidade de São Paulo (USP), São Paulo/SP, 2016.

SILVA, G. J. B. **Estudo do Comportamento do Concreto de Cimento Portland produzido com a Adição do Resíduo de Polimento do Porcelanato**. 2005. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte/MG, 2005.

SILVA, J. M. **Análise temporal da dispersão de nanotubos de carbono para aplicação em pastas de cimento Portland**. 2019. 125 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2019.

SILVESTRO, L.; GLEIZE, P. J. P. Effect of carbon nanotubes on compressive, flexural and tensile strengths of Portland cement-based materials: a systematic literature review. **Construction And Building Materials**, v. 264, p. 120237, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120237>.

SILVESTRO, L.; RUVIARO, A.; LIMA, G.; MATOS, P. de.; AZEVEDO, A. R. G. de.; MONTEIRO, S. N.; GLEIZE, P. G. P. Influence of Ultrasonication of Functionalized Carbon Nanotubes on the Rheology, Hydration, and Compressive Strength of Portland Cement Pastes. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 18, p. 5248, 13 set. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14185248>.

SILVESTRO, L.; LIMA, G. T. S.; RUVIARO, A. S.; MATOS, P. R. de; MEZALIRA, D. Z.; GLEIZE, P. J. P. Evaluation of different organosilanes on multi-walled carbon nanotubes functionalization for application in cementitious composites. **Journal Of Building Engineering**, [S.L.], v. 51, p. 104292, jul. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104292>.

SINDU, B. S.; SASMAL, S. Properties of carbon nanotube reinforced cement composite synthesized using different types of surfactants. **Construction And Building Materials**, v. 155, p. 389-399, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.08.059>.

SINGH, N. B.; RAI, S. Properties of cementitious materials in presence of nano carbon. **Materials Today: Proceedings**, v. 29, p. 999-1005, 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.572>.

SIQUEIRA, J. E. L. **Avaliação da influência do processo de sonicação em nanotubos de carbono utilizados em pastas cimento**. 2018. 194 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2018.

SIQUEIRA, J. E. L. de; GLEIZE, P. J. P. Effect of carbon nanotubes sonication on mechanical properties of cement pastes. **Revista Ibracon de Estruturas e Materiais**, v. 13, n. 2, p. 455-463, abr. 2020. UNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1983-41952020000200013>.

SOBOLKINA, A.; MECHTCHERINE, V.; KHAVRUS, V.; MAIER, D.; MENDE, M.; RITSCHHEL, M.; LEONHARDT, A. Dispersion of carbon nanotubes and its influence on the mechanical properties of the cement matrix. **Cement And Concrete Composites**, [S.L.], v. 34, n. 10, p. 1104-1113, nov. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.07.008>.

SOROKA, I. **Portland Cement Paste and Concrete**. Sutton (Surrey): Drawings, 1979.

SOUZA FILHO, A. G. de.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Revista Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703.

TAFESSE, M.; LEE, N. K.; ALEMU, A. S.; LEE, H. K.; KIM, S. W.; KIM, H. Flowability and electrical properties of cement composites with mechanical dispersion of carbon nanotube. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 293, p. 123436, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123436>.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. Londres: Thomas Telford, 1997.

TUGELBAYEV, A.; KIM, J.; LEE, J. U.; CHUNG, C. The effect of acid treated multi-walled carbon nanotubes on the properties of cement paste prepared by ultrasonication with polycarboxylate ester. **Journal Of Building Engineering**, [S.L.], v. 64, p. 105638, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105638>.

VARISHA; ZAHEER, M. M.; HASAN, S. D. Mechanical and durability performance of carbon nanotubes (CNTs) and nanosilica (NS) admixed cement mortar. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 42, p. 1422-1431, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.151>.

WANG, B.; HAN, Y.; LIU, S. Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites. **Construction And Building Materials**, v. 46, p. 8-12, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.04.014>.

WANG, Y.; WU, J.; WEI, F. A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and a large aspect ratio. **Carbon**, v. 41, n. 15, p. 2939-2948, 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223\(03\)00390-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6223(03)00390-7).

XIE, X; MAI, Y; ZHOU, X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. **Materials Science And Engineering: R, [S.L.]**, v. 49, n. 4, p. 89-112, 19 maio 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2005.04.002>.

XU, S.; LIU, J.; LI, Q. Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste. **Construction And Building Materials**, v. 76, p. 16-23, fev. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.11.049>.

YAGHOUBI, A.; NIKJE, M. A. Silanization of multi-walled carbon nanotubes and the study of its effects on the properties of polyurethane rigid foam nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S.L.], v. 109, p. 338-344, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.03.028>.

YU, J; GROSSIORD, N; KONING, C. E.; LOOS, J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. **Carbon**, v. 45, n. 3, p. 618-623, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.010>.

YU, J.; GROSSIORD, N.; KONING, C. E.; LOOS, J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. **Carbon**, [S.L.], v. 45, n. 3, p. 618-623, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2006.10.010>.

YUN, Y.; DONG, Z.; SHANOV, V.; HEINEMAN, W. R.; HALSALL, H. B.; BHATTACHARYA, A.; CONFORTI, L.; NARAYAN, R. K.; BALL, W. S.; SCHULZ, M. J. Nanotube electrodes and biosensors. **Nano Today**, v. 2, n. 6, p. 30-37, dez. 2007. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1748-0132\(07\)70171-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1748-0132(07)70171-8).

ZHANG, A; YANG, W.; GE, Y.; WANG, Y.; LIU, P. Study on the hydration and moisture transport of white cement containing nanomaterials by using low field nuclear magnetic resonance. **Construction And Building Materials**, [S.L.], v. 249, p. 118788, jul. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118788>.

ZHAO, Q.; WAGNER, H. D. Raman spectroscopy of carbon–nanotube–based composites. *Philosophical Transactions Of The Royal Society Of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 362, n. 1824, p. 2407-2424, 20 set. 2004. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2004.1447>.

ZOU, B.; CHEN, S. J.; KORAYEM, A. H.; COLLINS, F.; WANG, C. M.; DUAN, W. H. Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. **Carbon**, v. 85, p. 212-220, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.094>.