

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA APLICADA E
SUSTENTABILIDADE

FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
COM ÁCIDO OXÁLICO E DOPADOS COM CÁLCIO -
INCORPORAÇÃO EM ARGAMASSA DE CIMENTO
PORTLAND

Autora: Taline Carvalho Martins
Orientador: Prof. Dr. Alessandro Dos Santos Felipe

RIO VERDE – GO
Fevereiro - 2020

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE.
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO.
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA APLICADA E
SUSTENTABILIDADE.

FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
COM ÁCIDO OXÁLICO E DOPADOS COM CÁLCIO -
INCORPORAÇÃO EM ARGAMASSA DE CIMENTO
PORTLAND

Autora: Taline Carvalho Martins
Orientador: Prof. Dr. Aleksandro Dos Santos Felipe

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA APLICADA E SUSTENTABILIDADE, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde – Go – Área de concentração Tecnologia e Ciência dos Materiais.

RIO VERDE - GO
Fevereiro - 2020

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

M386f Martins, Taline Carvalho
 FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO COM ÁCIDO
OXÁLICO E DOPADOS COM CÁLCIO - INCORPORAÇÃO EM
ARGAMASSA DE CIMENTO PORTLAND / Taline Carvalho
Martins; orientador Aleksandro dos Santos Felipe; co-
orientador Devaney Ribeiro do Carmo. -- Rio Verde,
2020.
 77 p.

Dissertação (em MESTRADO PROFISSIONAL EM
ENGENHARIA APLICADA E SUSTENTABILIDADE) -- Instituto
Federal Goiano, Campus Rio Verde, 2020.

1. Resistividade. 2. Nanocompósitos. 3.
Funcionalização. I. dos Santos Felipe, Aleksandro,
orient. II. Ribeiro do Carmo, Devaney, co-orient.
III. Título.



**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF
GOIANO**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- Tese Artigo Científico
 Dissertação Capítulo de Livro
 Monografia – Especialização Livro
 TCC - Graduação Trabalho Apresentado em Evento
 Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____

Nome Completo do Autor: Taline Carvalho Martins

Matrícula: 2018102331440098

Título do Trabalho: Funcionalização de nanotubos de carbono com ácido oxálico e dopados com cálcio- incorporação em argamassa de cimento Portland

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique:

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 28/02/2020

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

1. o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
2. obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
3. cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde, 28 de fevereiro de 2020.

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:

Assinatura do orientador

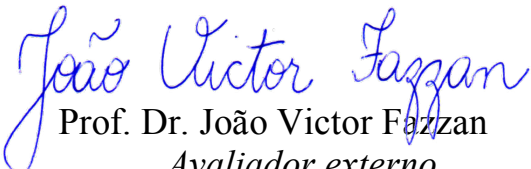
**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
APLICADA E SUSTENTABILIDADE**

**FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO
COM ÁCIDO OXÁLICO E DOPADOS COM CÁLCIO -
INCORPORAÇÃO EM ARGAMASSA DE CIMENTO
PORTLAND**

Autora: Taline Carvalho Martins
Orientador: Alexsandro dos Santos Felipe

TITULAÇÃO: Mestre em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade –
Área de concentração Engenharia Aplicada e Sustentabilidade.

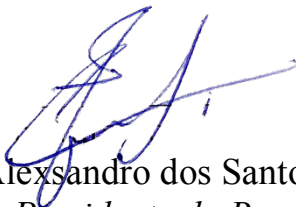
APROVADA em 28 de fevereiro de 2020.


Prof. Dr. João Victor Fazzan

Avaliador externo
IFSP / Ilha Solteira


Prof. Dr. Idalci Cruvinel dos Reis

Avaliador interno
IF Goiano / Rio Verde


Prof. Dr. Alexsandro dos Santos Felipe
Presidente da Banca
IF Goiano / Rio Verde

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me oferece a cada dia chances de lutar pelos meus sonhos e a Nossa Senhora Aparecida, por me proteger;

Aos meus pais Nelita Carvalho Martins e Joacir Alves Martins; ao meu esposo Fernando Henrique da Silva, aos meus sogros Altair Aparecida Vieira da Silva e Jalmo Custódio da Silva, a minha filha, Lavínea Carvalho Custódio por quem quero ser melhor a cada dia,

Ao meu orientador, Alexsandro dos Santos Felipe, agradeço pelos aprendizados com ele, a sua esposa e filhos que o apoiam nesta jornada;

Aos professores do programa de Pós-Graduação em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade, a Vitor Alexandre Maraldi por compartilharem seus conhecimentos; ao Jonathan Souza Muller pelo auxílio para execução dos ensaios,

Aos colegas de mestrado, pelos momentos que dividimos de angústias e alegrias; em especial Najela Kamilla Paula Dantas,

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, por proporcionar a oportunidade de cursar o mestrado;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás (Fapeg).

Enfim, meu agradecimento a todos que contribuíram para concretizar esse sonho.

“A gente tem que sonhar, senão as coisas não acontecem”.

Oscar Niemeyer.

BIOGRAFIA DA AUTORA

Natural da cidade de Rio Verde–GO, filha de Joacir Alves Martins e Nelita Carvalho Martins. Graduada em 2017 no curso Bacharelado em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Goiás (UFG) – Campus Catalão. Em 2017, iniciou a atividade de docência no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano - campus Rio Verde, e em 2018 ingressou no Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Aplicada e Sustentabilidade no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano. Em fevereiro de 2019 tomou posse como professora efetiva no mesmo instituto, no campus Trindade.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABELAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES	xi
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 Hidratação do cimento Portland	16
1.2 Adições minerais	17
1.3 Condutividade elétrica	20
1.4 Referências	26
2 OBJETIVOS.....	30
2.1 Geral.....	30
2.2 Específicos	30
3 CAPÍTULO I.....	31
3.1 Introdução	32
3.2 Referencial Teórico	34
3.2.1 Argamassas com adição de nanotubo de carbono.....	37

3.3 Método	42
3.3.1 Caracterização da areia.....	43
3.3.2 Caracterização do cimento.....	44
3.3.3 Caracterização dos nanotubos de carbono.....	44
3.3.4 Funcionalização dos nanotubos de carbono com ácido nítrico	44
3.3.5 Funcionalização dos nanotubos de carbono com ácido oxálico	46
3.3.6 Confeção das argamassas e pastas de cimento.....	47
3.3.7 Difração de raio-X e Espectroscopia de raios X das pastas	49
3.3.8 Ensaio de resistência à tração na flexão e compressão	49
3.3.9 Medidas de condutividade elétrica.....	50
3.3.10 Caracterização microestrutural por meio do MEV	52
3.4 Resultados e Discussões	52
3.4.1 Caracterização da areia.....	52
3.4.2 Caracterização do cimento.....	53
3.4.3 Funcionalização dos MWCNTs.....	54
3.4.4 Resistência mecânica a tração e compressão.....	56
3.4.5 Tratamento estatístico das resistências à tração em argamassas	58
3.4.6 Tratamento estatístico das resistências à compressão em argamassas.....	59
3.4.7 Difração de raio-X (DRX) das pastas	61
3.4.8 Avaliação microestrutural por MEV.....	62
3.4.9 Condutividade elétrica.....	66
3.4.10 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX).....	69
3.5 Considerações Finais	69
3.6 Referências	71
4. CONCLUSÃO GERAL	73
APÊNDICES	74

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
INTRODUÇÃO	
Tabela 1. Composição em pesos das amostras analisadas	43
CAPÍTULO I	
Tabela 1. Parâmetros para DRX.	49
Tabela 2. Distribuição Granulometria do Agregado.	53
Tabela 3. Caracterização do Cimento.	54
Tabela 4. Comparativo das resistências a partir das amostras REF.	57
Tabela 5. Resistência à compressão e a tração média das argamassas.	58
Tabela 6. Análise da resistência à tração pelo teste TUKEY e Anova para argamassas com ou sem adição de MWCNTs na idade de 7 dias.	58
Tabela 7. Análise da resistência à tração pelo teste TUKEY e Anova para argamassas com ou sem adição de MWCNTs na idade de 28 dias.	59
Tabela 8. Análise da resistência à compressão pelo teste TUKEY e Anova para argamassas com ou sem adição de MWCNTs na idade de 7 dias.	60
Tabela 9. Análise da resistência à compressão pelo teste TUKEY e Anova para argamassas com ou sem adição de MWCNTs na idade de 28 dias.	60
Tabela 10. Condutividade dos MWCNTs pelo método das quatro pontas.	67

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
INTRODUÇÃO	
Figura 1. Método das duas pontas em pastas de cimento Portland.....	22
Figura 2. Método das duas pontas em concreto.....	23
Figura 3. Resistência a compressão com adição de biomassa.....	24
Figura 4. Condutividade elétrica em função do tempo - concretos com adições. Parte A: condutividade ao longo do tempo. Parte B: comparativo da condutividade aos 6 dias. RC: amostra de referencia; BA15: adição de 15% de biomassa e BA30: adição de 30% de biomassa.....	25
Figura 5. Método das duas pontas em concreto com adição de fibras condutoras.....	25
Figura 6. Condutividade elétrica em concretos com adição de fibras de aço e fibras de carbono (CF).....	26
CAPÍTULO I	
Figura 1. Medição da condutividade elétrica. (a) Corpos de prova cúbicos pintados de prata. (b) Configuração para aplicação do método das duas pontas.....	39
Figura 2. Geometria e dimensões das amostras de cimento com adição de MWCNTs e dos eletrodos. (a) Amostras com eletrodos embutidos (b) Montagem do ensaio de condutividade elétrica.....	41
Figura 3. Esquema para medida da condutividade elétrica.....	42
Figura 4. Funcionalização com ácido nítrico. A: tubos de falcon na centrífuga. B: Lavagem dos MWCNTs. C: Fitas de controle do pH da solução.....	46
Figura 5. Funcionalização com ácido oxálico.....	47

Figura 6. Processo de funcionalização com ácido oxálico. A: Solução em banho na lavadora ultrassônica. B: Agitador magnético.....	47
Figura 7. Confeção de corpo de provas (CPs). A: argamassadeira. B: CPs vista frontal. C: CPs vista superior.....	48
Figura 8. Ensaio de resistência. A: posição e preparo para romper. B: Corpo de prova após ruptura, conforme NBR 5739.	50
Figura 9. Leitura de condutividade elétrica das pastas pelo método 2 pontos	51
Figura 10 Método 4 pontos para ensaio de condutividade em MWCNTs	52
Figura 11. MEV. A: metalização das amostras. B: Aparelho de MEV utilizado.	52
Figura 12. Curva Granulométrica Agregado Miúdo. Zu: Zona utilizável. Zo: Zona ótima.....	53
Figura 13. MWCNTs funcionalizados e neutralizados.	54
Figura 14. Grupos de ligações nos MWCNTs.....	55
Figura 15 Reações funcionalização com ácido oxálico	56
Figura 16. Resistência à tração na flexão de todas as composições estudadas, nas idades de 7 e 28 dias de cura.	56
Figura 17 Resistência à compressão de todas as composições estudadas, nas idades de 7 e 28 dias de cura.....	57
Figura 18. Difração de raio-X amostra de pasta com MWCNT sem funcionalização. ...	61
Figura 19. Difração de raio-X amostra com adição de MWCNT funcionalizados.	62
Figura 20. Pasta de referência (0% MWCNT) com 28 dias de idade.....	62
Figura 21. MEV do MWCNT.....	63
Figura 22 MEV do MWCNT. A: sem funcionalização. B: funcionalizado com ácido nítrico.	64
Figura 23. Pasta com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizado com ácido nítrico e 7 dias de idade.	64
Figura 24. Microfissuras preenchidas por nanotubos de carbono em pasta com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizado com ácido nítrico e 28 dias de idade.....	65
Figura 25 Microfissuras preenchidas por nanotubos de carbono em pasta com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizado com ácido oxálico e 28 dias de idade.....	66
Figura 26. Condutividade elétrica.....	68
Figura 27. EDS pastas NTAO.	69

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

Símbolo / sigla	Significado	Unidade Medida
(sd _c ; cv _c)	Desvio padrão e coeficiente de variação na compressão	
(sd _t ; cv _t)	Desvio padrão e coeficiente de variação na tração	
a/c	Relação água e cimento	
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	
ARI	Alta resistência inicial	
C ₂ H ₂ O ₄	Ácido oxálico	
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio	
Cd	Condutividade elétrica ((Ω.m) ⁻¹)	
CH	Portlandita	
cm ² /g	Centímetro quadrado por gramas	
COOH	Grupo funcional carboxila	
CP	Cimento Portland	
CSH	Silicato de cálcio hidratado	
Eq.	Equação	
<i>et al.</i>	E outros (as)	
g/cm ³	Gramas por centímetro cúbico	
GO	Goiás	
HNO ₃	Ácido nítrico	

$C_2H_2O_4$	Ácido oxálico	
kg	Quilograma	
km	Quilômetro	
km / h	Quilômetro por hora	
kV	Quilovolt	
m	Massa	kg
m / s	Metro por segundo	
m^3	Metro cúbico	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
mm	Milímetro	
MPa	Mega pascal	
MWCNTs	Nanotubo de carbono de parede múltipla	
n	Tamanho amostra	
NBR	Norma brasileira	
NTAN	0,3% de nanotubo de carbono funcionalizado com ácido nítrico	
NTAO	0,3% de nanotubo de carbono funcionalizado com ácido oxálico	
°C	Graus celsius	
PE	Pernambuco	
QM	Quadrado médio do resíduo	
REF	Argamassas com adição de 0% de nanotubo de carbono	
S	Desvio padrão	
V	Volume	m^3
μ	Micrometro	
ρ	Massa específica	kg/m^3

RESUMO

MARTINS, TALINE CARVALHO Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO, fevereiro de 2020. **Funcionalização de nanotubos de carbono com ácido oxálico e dopados com cálcio - incorporação em argamassa de cimento Portland. Orientador: Alessandro dos Santos Felipe.** Coorientador: Prof. Dr. Celso Martins Belisário. Coorientador: Prof. Dr. Flávio Hiochio Sato. Coorientadora: Prof^a. Dra. Maria da Consolação Fonseca de Albuquerque. Prof. Dr Devaney Ribeiro do Carmo.

Os nanotubos de carbono são folhas de grafeno que possuem uma dimensão em escala nanométrica (1D), possuem elevada área superficial (energia superficial) e propriedades mecânicas superiores em relação a maioria dos materiais. Sua utilização em artefatos de cimento, seu uso pode gerar economia de cimento, reduzir resíduos industriais e conferir características ao produto final que proporcionam sustentabilidade, conforme propõe o Conselho Brasileiro de Construção Sustentável. Tendo em vista a necessidade de melhor compreensão na ciência dos materiais dos nanocompósitos, o presente trabalho visa estudar a adição de nanotubos de carbono funcionalizados com ácido oxálico e dopado com cálcio em adição em argamassas de cimento Portland, correlacionando as propriedades mecânicas com a condutividade elétrica. Foram realizadas amostras com adição de 0,3% de nanotubos de carbono funcionalizados com ácido nítrico (já existente na literatura) e ácido oxálico em relação a massa de cimento. Foi realizado ensaios mecânicos, de resistência a tração na flexão e compressão, em corpos de prova prismáticos de argamassa (7 e 28 dias). O ensaio de condutividade elétrica foi realizado para pastas, pelo método das duas pontas por 28 dias consecutivos, e para nanotubos de carbono, pelo método das quatro pontas. Os resultados demonstraram ganho de resistência mecânica nos nanocompósitos, sendo significativamente maior para a tração na flexão quando funcionalizados com ácido oxálico. A condutividade elétrica aumenta para amostras com nanotubos de carbono funcionalizados com ácido oxálico, seguida de ácido nítrico e amostras de referência.

PALAVRAS-CHAVE: Resistividade. Funcionalização. Resistência. Nanocompósitos.

ABSTRACT

MARTINS, TALINE CARVALHO Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde - GO, February 2020. **Functionalization of carbon nanotubes with oxalic acid and calcium doped – incorporation in Portland cement mortar**. Advisor: Aleksandro dos Santos Felipe. Co-advisor: Prof. Dr. Celso Martins Belisário. Co-advisor: Prof. Dr. Flávio Hiochio Sato. Co-advisor: Profa. Dr. Maria da Consolação Fonseca de Albuquerque. Prof. Dr Devaney Ribeiro do Carmo.

Carbon nanotubes are graphite sheets that have a nanoscale dimension (1D), have a high surface area (surface energy) and superior mechanical properties in relation to the most materials. Its use in cement artifacts, can generate cement savings, reduction of industrial waste and discounts for final products that provide sustainability, as applicable or Brazilian Council for Sustainable Construction. In view of the need for a better understanding of the science of nanocomposite materials, the present work studies the inclusion of carbon nanotubes functionalized with oxalic acid and doped with calcium in Portland cement mortar addition, correlating the mechanical products with electrical conduit. Tests were carried out with the addition of 0.3% of carbon nanotubes functionalized with nitric acid (already existing in the literature) and oxalic acid in relation to the cement mass. Mechanical tests, resistance to flexion and compression, were carried out in mortar prismatic specimens (7 and 28 days). The electrical conductivity test was carried out for masses, using the two-point method for 28 consecutive days, and for carbon nanotubes, using the four-point method. The results demonstrated the mechanical strength gain in the nanocomposites, being higher to flexion traction when functionalized with oxalic acid. The electrical conductivity increases for carbon nanotubes functionalized with oxalic acid, followed by nitric acid and reference.

KEYWORDS: Resistivity. Functionalization. Resistance. Nanocomposites.

1 INTRODUÇÃO

Como estado da arte, o uso de nanopartículas em artefatos de cimento Portland pode promover desempenho mecânico melhores que as propostas convencionais. Além das vantagens estruturais na utilização de nanopartículas em artefatos de cimento Portland, existe a preocupação ambiental, que se pode alinhar com o progresso na indústria da construção civil, uma vez que, muitas limitações presentes nas edificações podem ser reduzidas, abrindo caminhos para novos produtos e possibilidades de avanço estrutural e arquitetônico, ou seja, formar elementos estruturais menos volumétricos, reduzindo o consumo de materiais (LI *et. al.*, 2004).

Para adicionar nanopartículas em produtos de cimento Portland é interessante utilizar um processo denominado funcionalização, o qual consiste em incorporar ao nanomaterial moléculas específicas em sua superfície, em nanotubos de carbono podem ser incorporados por exemplo as carboxilas (-COOH) e as hidroxilas (- OH), pois elas favorecem ligações que aprimoram a dispersão durante a confecção do produto.

O estudo térmico de artefatos de cimento Portland é muito importante em obras com grandes volumes de concreto (barragens, reservatórios, etc.), visto que nestes casos a maior preocupação durante a cura do concreto é a variação volumétrica por causa do calor excessivo gerado pela reação de hidratação do cimento Portland, promovendo fissuras no estado endurecido que comprometem a resistência mecânica e a durabilidade da estrutura.

Analisar as propriedades mecânicas e térmicas de um elemento podem ser por meio da condutividade elétrica, visto que esforços mecânicos e variações de temperatura promovem variação de tensão elétrica, assim como ocorre nas células de cargas de prensas hidráulicas e nos termopares respectivamente comumente utilizadas nos laboratórios de engenharia civil.

A resistividade elétrica é definida como a resistência (ohm) entre faces opostas de uma unidade cúbica de material, sendo o inverso da condutividade elétrica. Em argamassas, pela sua heterogeneidade, os fatores que intervêm na resistividade elétrica são muitos, possuindo uma relação entre os diversos materiais que o constituem.

A condutividade está relacionada com o fenômeno da corrosão, suas medidas podem ser úteis na localização de regiões de maior porosidade, nas quais os íons Cl⁻ podem penetrar mais rapidamente, e corromper o material. Ela também é útil para detectar pontos que existem falhas na aderência do material.

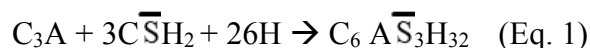
Alguns mecanismos de interação que influencia a condutividade elétrica em argamassa, como a umidade relativa, relação água/cimento e tipo de cimento já são conhecidos do meio científico. Porém o inter-relacionamento destes em argamassas com adição de nanotubos de carbono são ainda um grande campo de investigação.

1.1 Hidratação do cimento Portland

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico constituído essencialmente pelo clínquer, mistura de calcário e argila em altas temperaturas e uma substância reguladora do endurecimento inicial do produto, normalmente o sulfato de cálcio - gesso (ZAMPIERI, 1993).

Assim que o cimento entra em contato com a água, começam reações químicas, denominadas reações de “hidratação”, o termo por definição diz respeito a formação de hidratos em presença de água, já com relação ao cimento refere-se ao conjunto de reações químicas complexas que superam essa simples definição, englobando diversas reações como silicatos e aluminatos (TAYLOR, 1998).

As reações de hidratação não ocorrem simultaneamente, sendo os aluminatos de cálcio os primeiros a reagir. O aluminato de cálcio (C3A) é a reação que mais libera calor. Ele é responsável pela resistência no primeiro dia e pela rapidez da pega. Quanto maior a finura da partícula de cimento, mais rápida será a hidratação. Na finura do cimento comercializado, a hidratação do aluminato seria instantânea (pega relâmpago), o que não ocorre pela adição de gesso, que envolve a partícula de cimento formando a etringita. Conforme a Equação 1, a reação é responsável pelo que denominamos “período de dormência do cimento”, retardo do início da pega por duas a quatro horas.



Clínquer do cimento + gesso misturado ao cimento + água → etringita

A etringita em excesso deve ser evitada, uma vez que a alta quantidade de água de cristalização aumenta o volume, isso gera tensões de tração, e a peça tende à abertura de fissuras (CALLISTER, 2000).

Após o período de dormência, ocorre a hidratação dos silicatos: o silicato tricálcio (C_3S), que contribui significativamente com o calor de hidratação liberado e é “o principal responsável pela resistência mecânica” (FELIPE, 2015, p.36); e do silicato bicálcio (C_2S) responsável pelo aumento da resistência mecânica em idades avançadas. Ambas as reações com silicato resultam no hidróxido de cálcio (CH), a portlandita demonstrada na Equação 2.



1.2 Adições minerais

Adição mineral é um material inorgânico que pode melhorar certas propriedades ou mesmo conferir características especiais ao concreto. Essas adições podem somar ou substituir parcialmente o cimento Portland.

As adições pozolânicas reagem na presença de água com o hidróxido de cálcio, produzido na hidratação do cimento Portland, levando a fases químicas mais estáveis e com propriedades aglomerantes, fatores responsáveis pela resistência das pastas de cimento. Na presença de pozolana, pode ocorrer a formação do silicato hidratado de cálcio (CSH), eles possuem os cristais pequenos e fibrilares, diferente do CH, que forma grandes cristais prismáticos (CALLISTER, 2000).

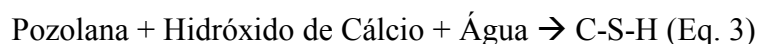
Segundo Carmo e Portella (2008, p. 310) “a atividade pozolânica tem origem na instabilidade termodinâmica existente quando estes materiais entram em contato com a água saturada de hidróxido de cálcio (portlandita), haja vista que a sílica e a alumina existentes na pozolana pertencem a estruturas facilmente deslocáveis (estruturas amorfas ou desordenadas)”.

Massazza (1993) classifica as pozolanas naturais como aquelas derivadas de rochas e minérios, já as artificiais são representadas por subprodutos industriais, como é o caso da cinza volante.

O hidróxido de cálcio (CH) é um produto das reações de hidratação dos silicatos, o composto é o primeiro dos produtos hidratados a ser solubilizado e lixiviado pela água. Em locais em que o concreto está exposto à alta concentração de gás carbônico (CO₂).

Na presença de umidade, o dióxido penetra nos poros de concreto, formando o ácido carbônico (H₂CO₃). Este ácido reage com o CH, formando o carbonato cálcio (CaCO₃). Durante a formação do carbonato há consumo de CH e CSH. Como o CH mantém o pH do concreto entre 12,6 e 13,5, o seu consumo faz o pH do concreto ser reduzido a aproximadamente 8,5. Com isso são criadas duas zonas de pH (básica e neutra), que tende a ir para o interior do artefato e alcançar a armadura provocando despassivação do aço, que em presença de umidade, diferença potencial, agentes agressivos e oxigênio pode levar a corrosão da armadura.

As adições pozolânicas reagem com o CH produzido na hidratação do cimento Portland, levando a fases químicas mais estáveis e com propriedades aglomerantes, fatores responsáveis pela resistência das pastas de cimento, elas são obtidas pela Equação 3.



Felipe (2015) indica que “as pozolanas formam uma reação semelhante à hidratação do cimento, formando o mesmo composto C-S-H”, contudo vale apresentar que o CSH formado na reação pozolânicas tende a apresentar menor densidade do que aquele formado durante a hidratação do cimento.

A pozolanas, mesmo que inserida em pouca proporção ao cimento, é capaz de consumir grande parte do CH produzido durante o processo de hidratação. A transformação do CH em CSH torna o concreto mais resistente, uma vez que o CH consumido pela pozolanas é um composto com baixa resistência e que normalmente acumula na região de transição (Figura 1), dificultando as ligações de pasta e agregado.

A pasta de cimento hidratado tem em sua estrutura poros com dimensões que variam de nanômetros a milímetros, conforme sua origem podem ser classificados como macroporos, poros capilares e microporos (FIP-CEB, 1989).

Nas argamassas, a porosidade é influenciada principalmente pelo fator a/c, porosidade da areia e alterações nas zonas de contato entre pasta e agregado. Neville (1996) aponta que na interface do agregado gráudo está a maior relação de a/c, sendo a porosidade nessa a maior do que em qualquer outro ponto. O que ocorre é que as partículas de cimento seco são incapazes de acomodar-se de maneira adensada junto as

partículas de agregado graúdo, diferente do que ocorre na pasta de cimento. Em virtude disso a zona de transição tem uma porosidade muito maior do que a pasta de cimento hidratada distante do agregado graúdo.

A microestrutura da zona de transição pode ser descrita da seguinte forma: a superfície do agregado é coberta por uma camada de Ca(OH)_2 , atrás da qual há uma camada de C-S-H, tal arranjo é denominado película duplex. A partir desse arranjo entende-se que a hidratação completa do cimento aponta para uma relação água/cimento maior do que nas demais regiões, e ainda que a presença de grandes cristais de Ca(OH)_2 uma maior porosidade na região de transição. A influência da porosidade na resistência leva a menor resistência da zona de interface (NEVILLE, 1996).

Sato (1998) explica que “os concretos expostos ao ar apresentam porosidade diferente nas regiões próximas à superfície quando comparada com as regiões mais internas, pelas diferenças no processo de hidratação e às reações químicas que podem ocorrer entre as substâncias presentes no meio ambiente e no concreto”. A umidade ambiente também interfere a porosidade, uma vez que ela influi nas reações químicas.

A adição de nanomateriais, no geral, tende a reduzir a porosidade. SENFF *et. al.* (2010) comprovou redução da porosidade para adição de nanosílica e LI *et. al.* (2007) demonstrou que o nanotubo de carbono atua como filler, reduzindo a porosidade tornando a matriz cimentícia mais compacta.

A porosidade pode ser analisada por imagens de microscopia eletrônica, através de elétrons retroespalhados, sendo as fases de maior número atômico da pasta aparecem mais brilhantes, enquanto os poros ficam escuros (SATO, 1998).

O efeito filler advém da capacidade das pequenas partículas se posicionarem nos vazios entre as partículas de cimento e na interface agregado-pasta. A reação pozolânica entre o CH produzido da hidratação dos silicatos e a sílica presente na pozolana causa refinamento do diâmetro dos poros e diminui a porosidade total.

O estudo de Fernandez (2004) mostrou que após 60 dias as pastas com adição de pozolana apresentam menor porosidade quanto maior for o teor de adição. Portanto a adição mineral de pozolana apresenta vantagens em relação a efeitos químicos, concreto pelas reações pozolânicas, e também em relação as efeitos físicos, pelo refinamento dos poros.

O efeito ocorre devido as forças de Van der Waals, as partículas se alojam nos interstícios da pasta ocupando o espaço disponível para a água, isso faz com que atuem com um ponto de nucleação dos produtos hidratados.

Esse refinamento contribui com a redução da permeabilidade, consequente aumento da durabilidade do concreto, visto dificultar a entrada de cloretos e sulfatos.

Permeabilidade diz respeito a capacidade de um fluido escoar por causa de um gradiente de pressão, o coeficiente de permeabilidade é obtido pela Lei de Darcy (para fluxo laminar, não turbulento e estacionário).

Metha e Monteiro (1994) diz que essa propriedade está relacionada a porosidade do material, logo é afetada pelas modificações de volume e conectividade dos poros capilares. Em argamassas, fatores como a relação a/c, o consumo de cimento, teor de agregados, uso de adições minerais, hidratação, adsorção e reações químicas são influenciadores para permeabilidade. Lin *et. al.* (2008) demonstrou que a argamassa com adição de nanosilica leva á redução da permeabilidade ao longo do corpo de prova.

Segundo Fonseca (2010) as adições minerais atuam de formar a impedir a passagem de água nos poros capilares, isto se deve a reação com o hidróxido de cálcio da hidratação do cimento, gerando compostos estáveis e resistentes, como os silicatos e os sílico-aluminatos de cálcio hidratado, os quais adensam aos canais capilares da pasta de cimento endurecida, causando redução na permeabilidade. Adições minerais, como cinzas volantes, resulta em produtos cristalinos de menor dimensão e poros mais finos na pasta de cimento hidratada, em especial na zona de transição agregado/pasta, levando a decréscimo na permeabilidade.

1.3 Condutividade elétrica

Denomina-se resistividade elétrica do concreto a capacidade desse material resistir a passagem de corrente elétrica, tal propriedade está relacionada com as vibrações térmicas, impurezas presentes e deformações plásticas. A condutividade elétrica é o inverso da resistividade, é um indicativo da facilidade com a qual um material é capaz de conduzir uma corrente elétrica.

Uma corrente elétrica resulta do movimento de partículas eletricamente carregadas, em resposta ao campo elétrico. Existem dois tipos de condução: a eletrônica, ocorre pelo escoamento de elétrons, e a iônica, consiste em um movimento líquido de íons carregados (CALLISTER, 2000).

A condução de corrente no concreto pode ocorrer por íons (Ca^{++} , Na^+ , OH^- , entre outros) que estão presentes na água evaporável da pasta, na água que preenche os poros interconectados e também através dos próprios compostos e produtos hidratados (C-S-H,

água adsorvida ao C-S-H e partículas não hidratadas). Portanto o tamanho e as ligações dos poros em uma matriz interferem significativamente na condução de corrente.

Andrade (2004) diz que a resistividade elétrica está relacionada com a microestrutura do concreto a ponto de em concreto saturado ser utilizada como medida indireta de conectividade dos poros. Assim, para um mesmo grau de saturação quanto maior é a fração volumétrica dos poros menor a resistividade, e o maior grau de saturação relaciona-se com a menor resistividade.

Santos (2006) considera que adições minerais, como a cinza volante, por provocar o refinamento dos poros da matriz e diminuir a concentração iônica da solução, gera artefatos de cimento com maior resistividade elétrica quando em comparação com convencional. Em outras palavras, com a densificação da matriz e o aumento da quantidade de poros de menores diâmetros, a condução da corrente é dificultada, portanto, aumentam a resistividade elétrica.

Este é um método comum e de fácil utilização, também conhecido por “método dos dois eletrodos”. Conhecendo-se as dimensões da amostra, pode-se fazer uma medida direta da resistividade elétrica. Para utilizar este método a amostra deve ter grande quantidade de portadores de carga, e pouca variação de temperatura. São utilizados dois eletrodos, os quais são colocados em contato com a superfície do artefato de cimento, aplica-se uma corrente alternada e mede-se a diferença de potencial.

Felipe (2015) utilizou este método para medir a condutividade elétrica em pastas de CP com adições de cinzas do lodo de esgoto (CLE) e nanotubos de carbono (NS). Aplicou-se uma tensão (V) por meio de uma fonte de tensão e corrente programável, que permite ler a corrente, como mostra a Figura 1. Calculou-se a condutividade pela Equação 4.

$$Cd = \frac{LxI}{AxV} \quad (\text{Eq. 4})$$

Sendo:

- Cd: condutividade elétrica ($\Omega.m$)⁻¹
- L: espessura da amostra (m)
- A: área da superfície metalizada nas duas faces (m²)
- V: tensão (Volts)
- I: corrente (ampere).

Figura 1. Método das duas pontas em pastas de cimento Portland.



Fonte: Felipe (2015).

Os resultados, apresentados na Tabela 1, mostraram que as pastas com adição de nanotubos funcionalizados e com adição da $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para neutralização da solução muito ácida, na tabela, em negrito é ressaltado o valor de maior condutividade. O resultado da funcionalização dos nanotubos de carbono, obtiveram o maior valor de condutividade elétrica, as ligações formadas pelo íon Ca^{++} podem ter acarretado a maior condutividade.

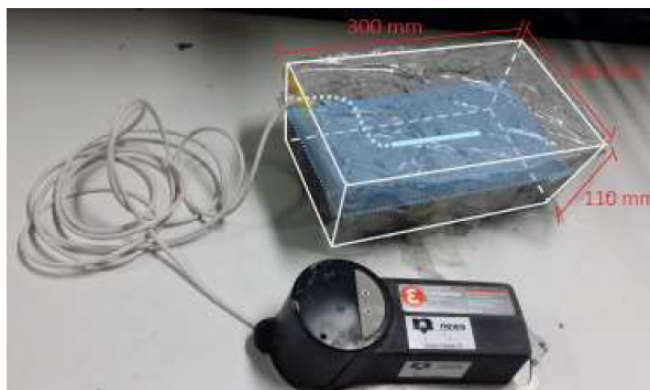
Tabela 1. Condutividade elétrica em pastas de CP com adição de CLE e NS.

Composição	A (m^2)	L (m)	V (V)	I (A)	$\text{Cd} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
0% CLE	3,85E-05	4,75E-03	100,00	2,27E-05	2,80E-05
10% CLE	3,85E-05	4,25E-03	100,00	7,00E-06	7,73E-06
0% CLE + NS (Ca)	3,85E-05	3,55E-03	100,00	1,38E-03	1,27E-03
10% CLE + NS (Ca)	3,85E-05	3,65E-03	100,00	1,26E-04	1,19E-04
0% CLE + NS (Na)	3,85E-05	2,70E-03	100,00	1,26E-05	8,84E-06
10% CLE + NS (Na)	3,85E-05	3,85E-03	100,00	2,05E-05	2,05E-05

Fonte: Felipe (2015).

Lizanco et al (2017) também utilizou o método das duas pontas para medir a condutividade elétrica em concretos com adição de cinza de biomassa. Utilizando um corpo de amostra de 300mm x 200mm x 110mm, envolveu em um molde não condutor de plástico, incorporando um sensor em seu centro geométrico como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2. Método das duas pontas em concreto.



Fonte: Lizanco et al (2017).

Lizanco *et al* (2016) analisaram uma pasta de referencia (VC0) e dois teores de adição de biomassa, sendo a sigla VCA15 correspondente a 15% de adição e VCA30 corresponde a 30% de adição, para cada teor de adição de cinza de biomassa foi atribuída uma sigla, conforme demonstrado na Tabela 2.

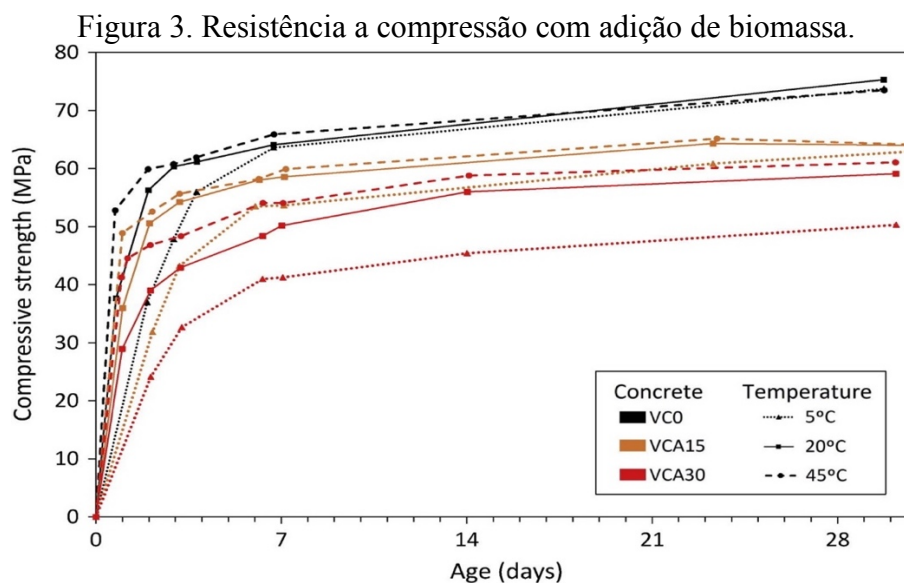
Tabela 2. Adição de Biomassa Estudo da Condutividade.

Material	VC0	VCA15	VCA30
Cimento I 52,2 R-SR 3 (kg)	400	340	280
Cinza de biomassa (kg)	0	60	120
Agregado fino 0/2 (kg)	308	308	308
Agregado fino 0/5 (kg)	608	608	608
Agregado grosso 4/12 k(g)	300	300	300
Agregado grosso 10/20 (kg)	600	600	600
Água / aglomerante eficaz	0,45	0,45	0,45
Volume (m ³)	0,973	0,973	0,98

Fonte: Lizanco et al (2016).

Os concretos com cinzas apresentaram uma resistência um pouco maior com uma temperatura de cura de 45°C do que com a temperatura de 20°C. Ou seja, para altas temperaturas, concretos com cinzas de biomassa se comportam-se melhor do que na temperatura padrão referente ao desenvolvimento da resistência à compressão. Pelo contrário, a temperaturas mais baixas, a influência da substituição do cimento por cinzas de biomassa tem uma importância maior, pois produzindo uma diminuição significativa na resistência à compressão, ligeiramente menor que 20% aos 28 dias por cauda da

diminuição da temperatura para 5°C, no caso de concreto com 30% de substituição de cimento por cinzas de biomassa como pode ser visto na Figura 3.

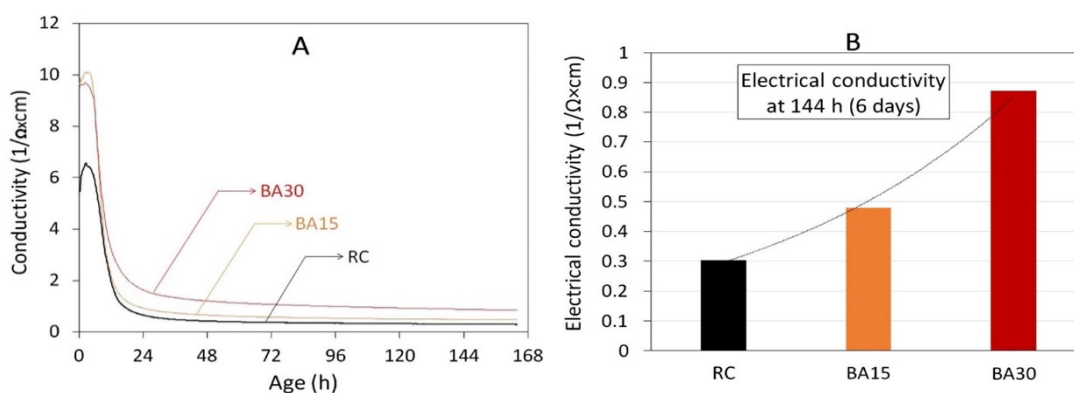


Fonte: Lizanco et al (2016).

O estudo demonstrou, como pode ser visto na Figura 4 – parte A, que a adição de cinzas de biomassa afeta fortemente a evolução da condutividade, principalmente nas primeiras 6 a 12 horas. Após as 24 horas a variação da condutividade é reduzida em relação ao tempo, e torna-se possível identificar a dependência da condutividade em relação à porcentagem de substituição.

Após 144 horas (6 dias) o incremento de quantidade de cinza de biomassa produz um incremento da condutividade. Ao longo do tempo de cura, o corpo de prova tende a reduzir a condutividade elétrica, pelo refinamento dos poros e criação de mais produtos hidratados, aumentando o caráter cerâmico do composto. Na Figura 4 – parte B o aumento de condutividade para amostras com adição de 30% de cinza de biomassa é superior, em relação a referência e a adição de 15%.

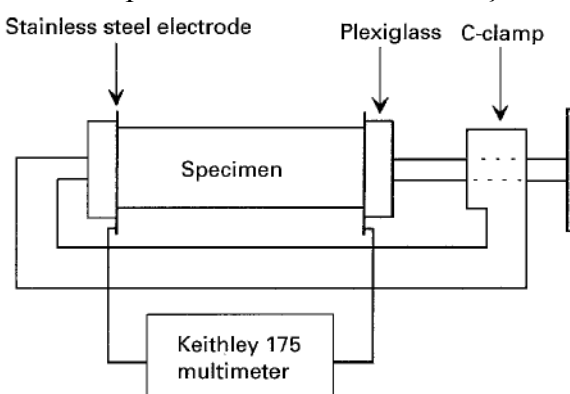
Figura 4. Condutividade elétrica em função do tempo - concretos com adições. Parte A: condutividade ao longo do tempo. Parte B: comparativo da condutividade aos 6 dias. RC: amostra de referencia; BA15: adição de 15% de biomassa e BA30: adição de 30% de biomassa.



Fonte: Lizanco et al (2017).

Xie e Gu (1996) também utilizaram o método das duas pontas em seu estudo, o trabalho visou medir a condutividade elétrica em corpos de prova de concreto com adição de fibras condutoras de carbono e aço. Para que não houvesse influência da condutividade iônica os corpos de prova foram previamente secos a 60°C por 24 horas. Foi utilizado corrente contínua. As faces do corpo de prova foram polidas e revestidas com uma camada de pó de grafite para eliminar possíveis erros, resultantes do mau contato entre a amostra e os eletrodos. A condutividade elétrica do corpo de prova foi calculada utilizando a Equação 4. O modelo esquemático do ensaio está demonstrado na Figura 5, foi utilizado uma placa acrílica não condutora junto aos eletrodos, e o conjunto foi unido com uma abraçadeira.

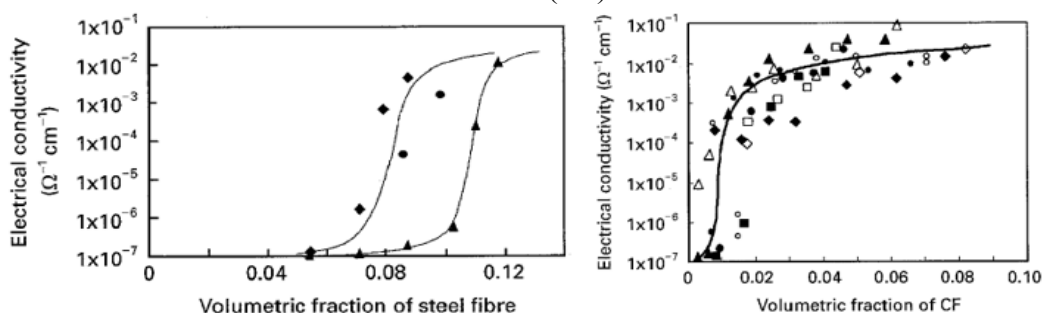
Figura 5. Método das duas pontas em concreto com adição de fibras condutoras.



Fonte: Xie e Gu (1996).

Conforme demonstrado na Figura 6 a condutividade muda por várias ordens de magnitude em relação volume de fibra de carbono adicionada, quando a concentração atinge um valor crítico, referido como limite. A condutividade aumenta com o aumento do conteúdo de fibras condutoras na região pós-limiar.

Figura 6. Condutividade elétrica em concretos com adição de fibras de aço e fibras de carbono (CF).



Fonte: Xie e Gu (1996).

Conforme trabalhos citados, Felipe (2015), Lizanco et al (2017) e Xie e Gu (1996) a condutividade muda significativamente com o conteúdo adicionado, sendo respectivamente: a cinza de lodo de esgoto e nanotubos de carbono; a cinza de biomassa e fibras condutoras de aço e carbono. Conclui-se que em ambos os trabalhos a condutividade elétrica aumentou em relação as amostras de referência devido as adições.

1.4 Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 13276: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - preparo da mistura e determinação do índice de consistência**. Rio de Janeiro, 2005.

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 NM 12142: **Concreto – determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismático**. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR NM 5738: **Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR NM 5739: **Concreto – ensaio de compressão dos corpos-de-prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR NM 8522: **Concreto – Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão. Rio de Janeiro, 2008.**

BJORNSTROM J, MARTINELLI A, MATIC A, BÖRJESSON L, PANAS I. **Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement.** Chem Phys Lett; v. 392, iss: (1–3), p. 242–248, 2004.

BROEKHUIZEN, P. V.; BROEKHUIZEN, F. V.; CORNELISSEN, R.; REIJNDERS, L.. **Use of nanomaterials in the european construction industry and some occupational health aspects thereof.** Journal of nanoparticle Research. Amsterdam, The Netherlands, vol.13, pg:447-462, January, 2011.

CALLISTER JR., W. D.; **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 4a ed., Wiley: New York, 2000.

CARMO, JBM do; PORTELLA, K. F. Estudo comparativo do desempenho mecânico da sílica ativa e do metacaulim como adições químicas minerais em estruturas de concreto. **Cerâmica**, v. 54, n. 331, p. 309-318, 2008. 19

CHAVES, A. **Nanociência e nanotecnologia.** 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>>. Acesso em: 05 jan., 2018.

COLLEPARDI S, BORSOI A, OGOUMAH, J.J.O., TROLI R, COLLEPARDI M, CURSIO A.Q. **Influence of nano-sized mineral additions on performance of SCC.** In: Proceedings of the 6th international congress, global construction, ultimate concrete opportunities, Dundee, UK; 5–7 July 2005.

DIAMOND, S. **On the glass presente in low-calcium and in high-calcium flyashes.** Cement and Concrete Research, Vol. 13, Issue 4, p. 459-464, July 1983.

DINAKAR, P.; BABU, K.G; M. Santhanam. **Propriedades de durabilidade de concretos autocompatíveis com cinzas volantes de alto volume.** Cemente and Concrete Research, vol. 30, 2008, p. 880-886.

DITTRICH, S .; NEUBAUER, J .; GOETZ-NEUNHOEFFER, F. A influência da cinza volante na hidratação da OPC nas primeiras 44 horas - Estudo quantitativo de DRX in situ e calorimetria de fluxo de calor. **Cement and Concrete Research** , v. 56, p. 129-138, 2014.

FELIPE, A.S., **Utilização de nanotubos de carbono e nano-SiO₂ em argamassas produzidas com cinzas do lodo de esgoto em substituição parcial do cimento Portland.** Tese de D.Sc., IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015.

FIP-CEB. Design guide: **Durable concrete structures.** Buletinho de Informação. Comité Europeu Internacional de Béton, n.182, 1989.

GALAO, Oscar et al. Carbon Nanofiber Cement Sensors to Detect Strain and Damage of Concrete Specimens Under Compression. **Nanomaterials**, v. 7, n. 12, p. 413, 2017.

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

HOLPE, Juarez Filho. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismos de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto**. USP, São Paulo, 2008.

KALINSKI, Michael E.; YERRA, Praveen K. **Hydraulic conductivity of compacted cement-stabilized fly ash**. Fuel, v. 85, n. 16, p. 2330-2336, 2006.

LANGAN, B. W.; WENG, K.; WARD, M. A. Effect of silica fume and fly ash on heat of hydration of Portland cement. **Cement and Concrete research**, v. 32, n. 7, p. 1045-1051, 2002.

LI, G. **Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂**. Cement Concret Research, v. 34, 1ss. 6, p.1043-1049., 2004.

LI, G.Y.; WANG, P.M.; ZHAO, X. **Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites**. Cement & Concrete Composites, n. 29, p. 377-382, 2007.

LI, Gengying. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. **Cement and Concrete research**, v. 34, n. 6, p. 1043-1049, 2004.

LIN, K.L.; CHANG, W.C.; LIN, D.F.; LUO, H.L.; TSAI. **Effects of nano-SiO₂ and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar**, 7 pg. Journal of Environmental Management v. 88, n. 4, p. 708-714., 2008.

MA, Weiping et al. Calorimetric study of cement blends containing fly ash, silica fume, and slag at elevated temperatures. **Cement, Concrete and Aggregates**, v. 16, n. 2, p. 93-99, 1994.

METHA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Microstructure**, Properties and Materials. 2001. 239 p.

MILLARD, S.G. e GOWERS, K.R. **The inflence of surface layers upon the measurement of concrete resistivity**. In: Durability of Concrete. Second Internacional Conference. Montreal, Canada, 1991. V.2, p.1197-1219.

MORRIS, W. et al. **Practical evaluation of resistivity of concrete in test cylinders using a wenner array probe**. Cement and Concrete Research, V.26, No 12, p. 1779-1797, 1996.

NEVILLE, A.M. **Properties of concrete**. 4th ed. England: ELBS with Addison Wesley Longman; 1996.

SANTOS, L. **Avaliação da resistividade elétrica do concreto como parâmetro para a previsão**. (Mestrado em estruturas e Engenharia Civil) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

SATO, Neide Matiko Nakata. Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos. **Universidade de São Paulo**, 1998.

SENF, L., HOTZA D., REPETTE W. L., FERREIRA V. M., LABRINCHA J. A., **Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design.** *Construction and Building Materials*, v. 24, 1432-1437, 2010.

SILVA, Leandro Melo Andrade e. **Resistividade elétrica superficial no concreto: influência da cura.** UFG, Goiânia, 2016.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry.** 2 ed. London: Thomas Telford, 1998. 459p.

VELAY-LIZANCOS, Mirian et al. Addition of biomass ash in concrete: Effects on E-Modulus, electrical conductivity at early ages and their correlation. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 1126-1132, 2017.

VOM, Berg W.; FEUERBORN, H. J. **Proceedings of clean carbono day.** CCPS, Associação Euroéia de Produtos de Combustão de Carvão da ECOBA, 2001.

WANG, Wei et al. An investigation on thermal conductivity of fly ash concrete after elevated temperature exposure. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 148-154, 2017.

XIAO, J. Z.; SONG, Z. W.; ZHANG, Feng. An experimental study on thermal conductivity of concrete. **J. Build. Mater**, v. 13, n. 1, p. 17-21, 2010.

XIE, Ping; GU, Ping; BEAUDOIN, James J. Electrical percolation phenomena in cement composites containing conductive fibres. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 15, p. 4093-4097, 1996.

ZAMPIERI, Valdir Aparecido. **Cimento Portland aditivado com pozolanas de argilas calcinadas: fabricação, hidratação e desempenho mecânico.** 1993. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Realizar o estudo sobre a funcionalização dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas com ácido oxálico e dopados com cálcio verificando o comportamento da condutividade elétrica em argamassas de cimento Portland (CP) assim como, das propriedades mecânicas de compressão e tração.

2.2 Específicos

- I. Funcionalizar os nanotubos de carbono afim de dispersa-los na argamassa de cimento Portland;
- II. Analisar métodos de medição de condutividade elétrica em artefatos de cimento, definido um modelo adequado para o trabalho.
- III. Medir a condutividade elétrica em pasta de cimento com adição de nanotubos de carbono.

3 CAPÍTULO I

(Normas de acordo com a revista Ambiente Construído)

Funcionalização de nanotubos de carbono e Incorporação em argamassa de cimento Portland: análise da condutividade elétrica e resistência mecânica

Functionalization of carbono nanotubes and incorporation in Portland cement mortar: analysis of electrical conductivity and mechanical resistance.

RESUMO

Os nanotubos de carbono têm ganhado destaque na engenharia de materiais, gerando estudos com intuito de criar nanocompósitos inteligentes que podem, por exemplo, auxiliar no entendimento da microestrutura. Nesse sentido, a condutividade elétrica é útil para entender como ocorre o refinamento dos poros em argamassas, sendo uma propriedade importante no estudo da ciência dos materiais. Assim, o presente trabalho objetivou estudar a condutividade elétrica em argamassas de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono de parede múltipla, correlacionando com as propriedades mecânicas em argamassas. Como metodologia os nanotubos de carbono foram funcionalizados em dois grupos: com ácido nítrico e outro com ácido oxálico, ambos dopados com cálcio. Após foram adicionados em substituição de 0,3% em relação a massa de cimento para confecção dos corpos de prova. Para o ensaio de resistência mecânica foram executados corpos de prova prismáticos, para a medida da condutividade elétrica corpos de prova cilindros. Foi executada amostras de referencia para análise dos resultados. O ensaio de resistência a compressão e de resistência a tração na flexão foram realizados com 7 e 28 dias. A condutividade elétrica foi medida pelo método das “Duas Pontas” em pastas por 28 dias consecutivos e pelo método das quatro pontas em nanotubos de carbono. Foram realizados ensaios de MEV, DRX e DSX. Os resultados demonstram que a adição de nanotubos de carbono funcionalizados gera aumento devido ao teor de umidade enquanto decresce em relação a idade. Amostras com ácido oxálico demonstram resistência a tração na flexão melhores significativamente do que em relação aos demais grupos, também demonstram aumento de condutividade elétrica. A adição de

nanotubos de carbono aumenta a resistência mecânica a compressão, porém não há diferença significativa entre os diferentes grupos de funcionalização.

Palavras-chave: Resistividade. Nanocompósitos. Funcionalização.

ABSTRACT

Carbon nanotubes have gained prominence in materials engineering, generating studies in order to create intelligent nanocomposites that can, for example, assist in understanding the microstructure. In this sense, electrical conductivity is useful to understand how the refinement of pores in mortars occurs, being an important property in the study of materials science. Thus, the present work aimed to study the electrical conductivity in Portland cement mortars with the addition of multi-walled carbon nanotubes, correlating with the mechanical properties in mortars. As a methodology, the carbon nanotubes were functionalized in two groups: with nitric acid and another with oxalic acid, both doped with calcium. Afterwards, 0.3% of the cement mass was added to replace the specimens. For the mechanical resistance test, prismatic specimens were performed to measure the electrical conductivity of specimens cylinders. Reference samples were run to analyze the results. The compressive strength and flexural tensile strength tests were performed at 7 and 28 days. The electrical conductivity was measured by the “Duas Pontas” method in pastes for 28 consecutive days and by the four-point method in carbon nanotubes. SEM, DRX and DSX tests were performed. The results demonstrate that the addition of functionalized carbon nanotubes generates an increase due to the moisture content while decreasing in relation to age. Samples with oxalic acid demonstrate significantly better tensile strength in flexion than in relation to the other groups, also showing increased electrical conductivity. The addition of carbon nanotubes increases the mechanical resistance to compression, however there is no significant difference between the different functionalization groups.

Keywords: Resistivity. Nanocomposites. Functionalization.

3.1 Introdução

A resistividade elétrica é definida como a resistência (ohm) entre faces opostas de uma unidade cúbica de material, sendo o inverso da condutividade elétrica. Em argamassas, devido a sua heterogeneidade, os fatores que intervêm na condutividade elétrica são muitos, possuindo uma relação entre os diversos materiais que a constituem (BARROW, 1964).

Uma corrente elétrica resulta do movimento de partículas eletricamente carregadas, em resposta a um campo elétrico. Existem dois tipos de condução: a eletrônica, ocorre pelo escoamento de elétrons, e a iônica, consiste em um movimento líquido de íons carregados.

A condução de corrente em artefatos de cimento pode ocorrer por íons (Ca^{++} , Na^+ , OH^- , entre outros) que estão presentes na água evaporável da pasta, na água que preenche os poros interconectados e também através dos próprios compostos e produtos hidratados (C-S-H, água adsorvida ao C-S-H e partículas não hidratadas). Portanto o tamanho e as ligações dos poros em uma matriz interferem significativamente na condução de corrente (KIM *et al*, 2018).

As medidas de condutividade elétrica em artefatos de cimento Portland podem ser úteis na localização de regiões de maior porosidade, nas quais, por exemplo, os íons Cl^- podem penetrar mais rapidamente, e corromper o material, ou ainda, para detectar pontos onde existem falhas na aderência do material.

A condução elétrica está relacionada com a microestrutura a ponto de em um material saturado ser utilizado como uma medida indireta de conectividade dos poros. Assim, para um mesmo grau de saturação quanto maior é a fração volumétrica dos poros menor a resistividade, e o maior grau de saturação relaciona-se com a menor resistividade.

Sabe-se que a formação de elementos enrijecedores (produtos hidratados) na matriz cimentícia proporcionado pelo uso de adições, bem como a catalisação de reações de hidratação do cimento, modificam a condutividade elétrica em argamassas. Com a densificação da matriz e o aumento da quantidade de poros de menores diâmetros, a condução da corrente é dificultada, portanto, aumentam a resistividade elétrica.

Os nanotubos de carbono (CNTs) podem ser utilizados como adições em artefatos de Cimento Portland, melhorando suas características. Os CNTs são materiais duros e resistentes, com o módulo de Yong na casa do tera-Pascal. São muito flexíveis, e mesmo sobre pressão não sofrem dados estruturais. Eles possuem alta condutividade térmica enquanto seu coeficiente de expansão térmico é negativo. São mais estáveis a oxidação quando comparados ao carbono ativado, e possuem uma grande reatividade (WANG e Liew, 2009; KUAN *et al*, 2008; KIM *et al*, 2016).

Pastas e argamassas de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono tem atraído interesse de pesquisadores devido a melhoria das propriedades mecânicas gerais (KUAN *et al*, 2008; JANG *et al*, 2017).

Alguns mecanismos de interação que influenciam a condutividade elétrica em argamassa, como a umidade relativa, relação água/cimento e tipo de cimento já são conhecidos do meio científico. Porém o inter-relacionamento destes em argamassas com adições de nanotubos de carbono podem variar, devendo ser estudado de forma particular.

Perante a importância de tal propriedade para o estudo da engenharia dos materiais o trabalho objetiva estudar a condutividade elétrica em pastas de cimento Portland com adição de 0,3% de nanotubos de carbono correlacionando com a resistência mecânica à compressão em argamassas com mesmo teor de adição.

3.2 Referencial Teórico

A resistividade elétrica (ρ) está relacionada com a resistência a passagem de corrente elétrica por um determinado material, por sua vez a condutividade elétrica (σ) é o inverso da resistividade. Uma lei física importante para seu estudo, é a lei de Ohm, que determina a diferença de potencial (V) sobre um resistor é proporcional a corrente (I) que passa por ele. Portanto é possível encontrar a resistência elétrica (R) de um material aplicando-se uma diferença de potencial (V) e medindo a corrente elétrica (I).

A resistividade elétrica é independente da geometria da amostra, porém, está relacionada com a resistência elétrica pela Equação 1.

$$\rho = \frac{R.A}{l} \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo que l representa a distância entre os pontos nos quais se medem a voltagem, e A é a área da seção reta perpendicular em direção da corrente. A condutividade elétrica pode, portanto ser expressa pela Equação 2:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (\text{Eq. 2})$$

Concretos e argamassas quando saturados em água, possuem um comportamento semicondutor, com valores de resistividade elétrica da ordem de $10^2 \Omega.m$, se estiverem secos podem ser considerados isolantes elétricos, com resistividade da ordem de $10^6 \Omega.m$ (HELENE, 1993). A semicondutividade apresenta característica elétrica interessante, isto porque o material torna-se extremamente sensível a impurezas adicionais, mesmo em pequenas concentrações.

A condutividade elétrica em artefatos de cimento Portland é uma propriedade que depende essencialmente da composição química da solução aquosa presente nos poros, logo a estrutura porosa, a umidade e a temperatura influenciam para que o material se comporte como semicondutor ou um isolante elétrico.

A relação água/ cimento (a/c) influencia a estrutura porosa da pasta de cimento, sendo que quanto menor é a relação a/c , menor volume de poros e menor possibilidade de poros com grandes diâmetros e conectados entre si, acarretando menor condutividade elétrica (SANTOS, 2006).

Portanto aumentando o volume de água adicionado, e de concentração de íons na solução aquosa dos poros, aumenta-se a condutividade elétrica da pasta de cimento. Reduzindo o consumo de cimento também resultará em uma diminuição na condutividade elétrica, para relação a/c constante, porém menor consumo de cimento, haverá menos eletrólitos disponíveis para a passagem de corrente.

A cura é também um fator importante quando se estuda a condutividade elétrica, pois ela tende a garantir maior resistência e uma menor permeabilidade. A resistividade elétrica aumenta conforme o grau de hidratação do cimento aumenta.

A cura interfere no comportamento do material a longo prazo, neste contexto a medida da condutividade elétrica pode auxiliar na quantificação dessa interferência, uma vez que detecta a secagem superficial e, logo, o grau de saturação dos poros. A condutividade elétrica aumenta com a idade do produto de cimento, pelo avanço na hidratação da pasta (HELENE, 1993).

Em relação aos agregados, eles praticamente não conduzem eletricidade, e também geram obstrução da passagem de corrente, portanto, a corrente demandará uma trajetória maior a percorrer na presença de agregados, o que aumenta a resistividade do material. Agregados de origem calcária e arenítica apresentam uma resistividade elétrica muito menor quando comparados ao uso do granito (JANG *et al*, 2017).

A condutividade elétrica é sensível ao teor de umidade e temperatura do material, sendo que aumentando essas variáveis haverá aumento da condutividade elétrica (CALLISTER, 2007; HELENE, 1993).

A temperatura influencia a solução eletrolítica presente nos poros, logo com acréscimo da temperatura haverá uma redução da viscosidade da solução, e aumento da mobilidade iônica, levando ao aumento da condutividade.

Em relação a adições minerais, como cinza volante, sílica e fillers, o refinamento dos poros da matriz, seja por ação química ou física, diminuem a concentração iônica da solução. Sendo assim, as adições minerais tendem a gerar uma menor condutividade elétrica quando em comparação com o artefato de cimento sem adições (SANTOS, 2006).

A variação do teor de umidade interno do concreto é uma das características que fortemente impactam a condução elétrica, pois como a condução iônica de corrente

elétrica é pela solução aquosa, e o volume dessa solução reduz com o teor de umidade, consequentemente a passagem de corrente é reduzida, reduzindo a condutividade.

Existem basicamente quatro métodos para medir a condutividade elétrica em artefatos de cimento. Um método comum e de fácil utilização, é o “método dos dois eletrodos”, também conhecido por “método das duas pontas”. Neste método conhecendo-se as dimensões da amostra, pode-se fazer uma medida direta da resistividade elétrica e associá-la a condutividade elétrica. Para utilizar este método a amostra deve ter grande quantidade de portadores de carga, e pouca variação de temperatura. São utilizados dois eletrodos, os quais são colocados em contato com a superfície do artefato de cimento, aplica-se uma corrente alternada e mede-se a diferença de potencial.

O método dos quatro eletrodos é uma técnica que inicialmente foi desenvolvido para determinar a resistividade elétrica do solo, sendo adaptado por Wenner para o uso em concretos, e portanto, também conhecido por “Método de Wenner”. Consiste em colocar quatro eletrodos em contato com o concreto, equidistantes e alinhados entre si, uma corrente alternada pequena passa pelos dois eletrodos mais afastados e a diferença de potencial é medida entre os dois eletrodos internos.

Para medir a resistividade elétrica do concreto por este método é necessário garantir bom contato entre os eletrodos e o concreto, em campo pode ser utilizado um gel de alta condutividade, porém em laboratório o recomendado é que uma parte dos eletrodos fique imersa no concreto, com isso surge a variável da profundidade de penetração, que deve ser considerada, o que pode dificultar o processo, exigindo alguns cuidados especiais com as dimensões e geometria corpo de prova.

O método da resistividade elétrica volumétrica é utilizado em laboratório, em corpos de prova moldados ou extraídos, é o único método normalizado no Brasil, pela norma NBR 9204 (2012) Concreto endurecido - Determinação da resistividade elétrico-volumétrica - Método de ensaio. A resistividade é dita volumétrica, por ser das camadas mais internas da amostra analisada.

Os corpos de prova devem ser cilíndricos com diâmetro e altura ambos de 15 cm. São colocados dois eletrodos de mercúrio nas faces do corpo de prova, e com o auxílio de uma fonte de corrente contínua, aplica-se uma tensão de $50 \pm 0,5$ V. Após 10 minutos da aplicação mede-se a corrente, e calcula-se a condutividade. Utiliza-se ainda um outro eletrodo de mercúrio para evitar erros devido aos efeitos de superfície. Como este método utiliza corrente contínua, pode haver erros nas medidas devido à polarização

dos eletrodos, que ocorre devido a interação entre o eletrodo e o material de contato. Outro fator é a dificuldade na montagem da célula de ensaio com a utilização de mercúrio.

O método do eletrodo externo só pode ser aplicado em concreto armado, pois posiciona um eletrodo na superfície da estrutura de concreto e o outro sobre a região da armadura, a qual funciona como o segundo eletrodo. Então aplica-se uma corrente e calcula-se a condutividade elétrica.

3.2.1 Argamassas com adição de nanotubos de carbono

Em 1985 pesquisadores dos Estados Unidos, Universidade de Rice (Houston), e da Inglaterra, Universidade de Sussex, descobriram uma nova estrutura do carbono através do emprego de técnicas de vaporização. O denominado fulereno, consistia em um aglomerado de sessenta átomos de carbono (C₆₀) em forma de bola de futebol, particularmente fortes e estáveis.

Em 1991, Sumiu Iijima percebeu que as propriedades geométricas únicas do fulereno, além do formato de bola de futebol, podem formar longos tubos cilíndricos por múltiplas folhas de grafeno, conhecidos atualmente por Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (MWCNT). Sumiu Iijima e D. S. Bethune sintetizaram em 1993 pela mesma via dos MWCNT os Nanotubos de Carbono de Parede Simples (SWCNT), adicionando algumas partículas metálicas para os eletrodos de carbono.

Os SWNTs são mais flexíveis do que os MWCNTs, eles podem ser torcidos, achatados e dobrados sem quebrar. Os SWNTs podem ser condutores ou semicondutores, variando conforme o campo elétrico a qual estão expostos. Os MWCNTs são constituídos de tubos de grafite cilíndricos concêntricos originados dos de paredes simples. Nas pesquisas em artefatos de Cimento Portland os nanotubos de carbono de parede múltiplas são mais utilizados, devido ao valor e facilidade de produção em comparação aos de paredes simples.

Em relação as propriedades elétricas dos CNT, elas são associadas a estrutura eletrônica do grafite e derivam do seu caráter 1-D. Possuem resistência elétrica extremamente baixa, que ocorre pelas colisões com defeitos da estrutura cristalina, sejam os defeitos átomo de impureza, átomo de vibração ou da própria estrutura. Contudo por ser 1-D (enorme relação comprimento/diâmetro) os elétrons não dispersam facilmente pois irão deslocar apenas na direção do comprimento (para frente e trás).

kim *et al* (2018) investigou as características elétricas de pastas e argamassas de cimento Portland com adição de MWCNT e fibras condutoras (FC) em diferentes teores.

Os MWCNT que foram utilizados apresentavam 95% de pureza, com diâmetro entre 12 a 40 nm; as fibras condutoras apresentavam diâmetro de 7,2 μm . Sílica ativa e superplastificante a base de policarboxilato foram aplicados como agentes de dispersão. Areia padrão conforme a ASTM C778 foi usada para confecção de argamassa. Os principais pontos do trabalho são discutidos a seguir.

O ensaio de resistência elétrica foi feito com o auxílio de um multímetro digital (Agilent Technologies 34410A). Os corpos de prova utilizados foram cúbicos 50x50x50 mm. A medida foi realizada aos 28 dias de cura. O tempo de medição foi de 1 segundo afim de minimizar o efeito depolarização, o qual aumenta a resistência elétrica das amostras durante a medição (pode ocorrer quando as vias elétricas nos corpos de prova não são homogêneas).

Foram utilizadas amostras apenas com adição de MWCNT e também em conjunto com adição de fibras condutoras, sendo que as fibras substituíam parcialmente os nanotubos de carbono. O agregado fino foi adicionado com as proporções de 50, 70, 100 e 150 % do peso do cimento, no intuito de estudar a influência do agregado na condutividade elétrica.

A adição de MWCNT melhora a condutividade elétrica das amostras, contudo a adição do agregado fino (areia) cria isolamento das vias elétricas que os MWCNTs haviam gerado, reduzindo o ganho em condutividade elétrica.

Ao adicionar fibras condutoras em substituição parcial a quantidade de MWCNT, as fibras conseguem desfazer parcialmente o efeito provocado pelo agregado fino, porém apenas até certo teor de adição, haja visto as fibras substituírem parcialmente a quantidade de nanotubos de carbono. Uma redução no número de pontos de contato resultante da diminuição no conteúdo de MWCNT é provavelmente responsável pelo aumento da resistividade elétrica nesses casos.

Para a amostra com 3% de adição de nanotubo de carbono e 3% de adição de fibra condutoras, a resistividade elétrica da argamassa com 50% de agregado fino foi de 951,5 $\Omega\cdot\text{cm}$ enquanto com 70% de adição de agregado fino a resistividade subiu para 2760 $\Omega\cdot\text{cm}$. Essa discrepância deve-se a redução dos pontos de contato provocados pela areia fina, que cria tampões entre os MWCNTs.

Jang *et al* (2017) analisa os seguintes modelos micromecânicos para medir a condutividade elétrica em pastas de cimento: o modelo diluído (DM), o modelo Maxwell-Garnett (MGM), o modelo auto-consistente (SCM), o modelo generalizado auto-consistente (GSCM) e o esquema diferencial (DS). Após análise o autor apresenta um

procedimento experimental para medir a condutividade elétrica em compostos de cimento com adição de MWCNT que contenham umidade.

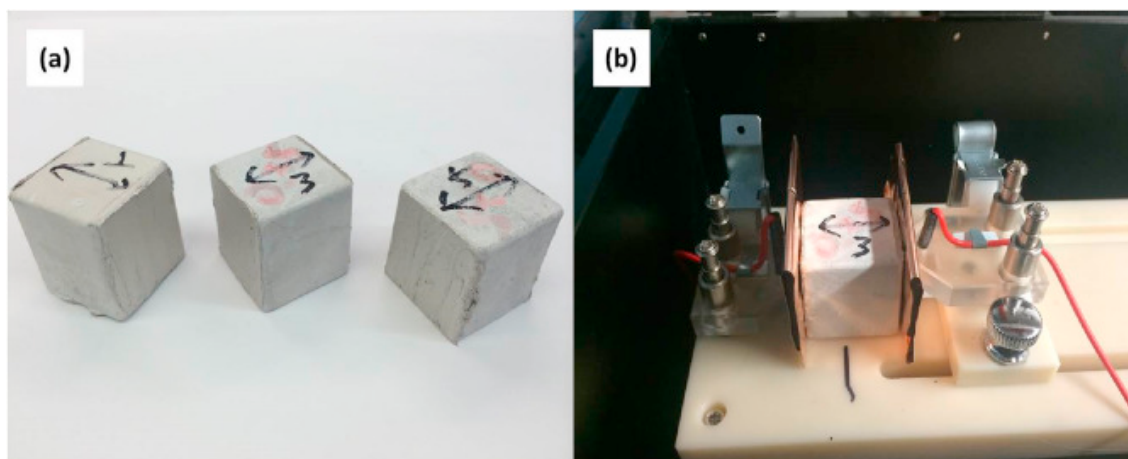
Para tanto, utiliza cimento Portland comum tipo I; MWCNTs (uma pureza de carbono > 85%) e diâmetro médio de 20,0 nm. Os MWCNTs foram dispersos em água destilada usando dispersante tipo corneta (Fisher Scientific, EUA). O cimento foi misturado com a suspensão de MWCNT (0, 0,05, 0,10, 0,50 e 1,00% em peso de cimento) e recebeu cura de 28 dias. As principais contribuições para o estudo da condutividade elétrica são a seguir discutidas.

O modelo MGM forneceu excelente precisão para avaliar o efeito da fase de partículas discretas, como vazios de ar e umidade. No entanto, todos os modelos micromecânicos não conseguiram capturar o efeito do caminho do elétron através da rede MWCNT sobre a condutividade elétrica da pasta MWCNT / cimento devido a aglomerações de MWCNT.

Um modelo micromecânico de três etapas foi proposto para prever a condutividade elétrica efetiva das pastas MWCNT / cimento. O modelo proposto forneceu concordância muito boa com os resultados experimentais com erro de 5% da condutividade elétrica média de todas as amostras.

A medida da resistividade elétrica foi realizada por meio de corpos de prova cúbicos. O método de duas pontas de prova foi empregado para medir a resistência do volume devido à dificuldade de instalação de eletrodos no interior da pasta de cimento, bem como a oxidação de eletrodos no método de quatro pontas. Tinta prata foi aplicada em ambos os eletrodos da amostra para reduzir a resistência de contato entre a sonda de teste e a superfície da amostra, como apresentado na Figura 1.

Figura 1. Medição da condutividade elétrica. (a) Corpos de prova cúbicos pintados de prata. (b) Configuração para aplicação do método das duas pontas.



Fonte: Jang *et al* (2017).

García-Macías *et al* (2017) propôs um modelo micromecânico melhorado da condutividade elétrica efetiva de nanocompósitos à base de cimento com adição de nanotubos de carbono, baseados em abordagens avançadas para a reprodução de ondulações e distribuições espaciais não uniformes das nanoinclusões.

Para tanto utilizou amostras de pasta, argamassa e concreto. Foram adicionados MWCNTs nas proporções de 0, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0 e 1,5% em relação ao peso do cimento. Os MWCNTs usados possuíam diâmetro médio externo de 10 a 15 nm, teor de carbono maior que 90% em peso. Foi utilizado cimento com adição pozolânica. Um plastificante foi adicionado para obter trabalhabilidade similar para todas as misturas, com a mesma relação água / cimento de 0,45.

As principais contribuições do trabalho para o estudo da condutividade elétrica em compósitos de cimento contendo MWCNTs são a seguir apresentadas.

A condutividade elétrica geral dos compósitos baseados em cimento com adição de MWCNT é governada pela contribuição simultânea dos mecanismos de salto de elétrons e redes condutoras. A análise dos efeitos da condutividade ocasionada pelos MWCNTs mostra que o mecanismo de rede condutiva prevalece ao processo de percolação.

Os parâmetros de diâmetros e comprimento dos nanotubos de carbono utilizados são importantes para o resultado da condutividade, pois o aumento da relação comprimento/diâmetro geram diminuição da percolação, logo maior probabilidade de formar caminhos condutores.

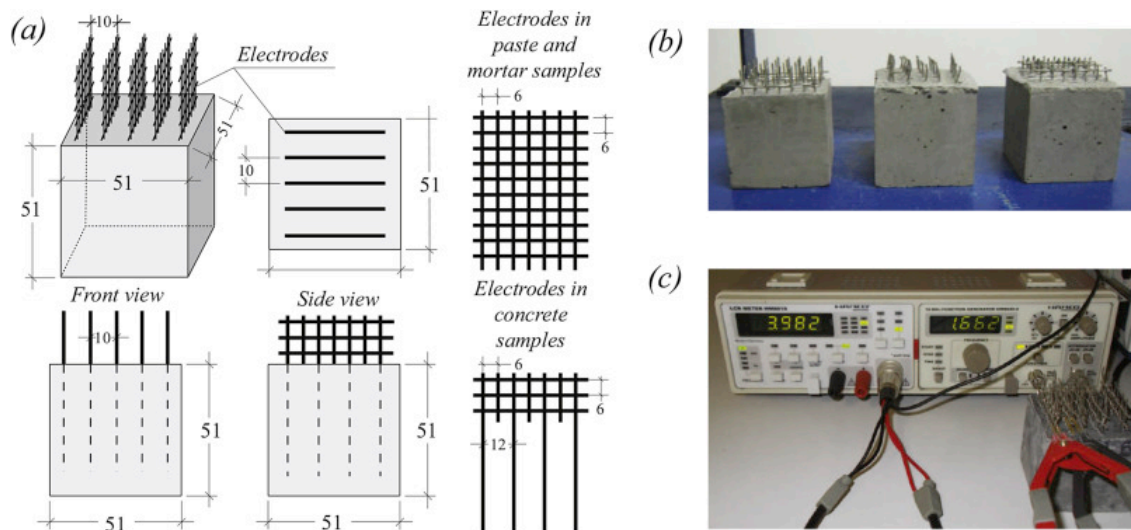
O estudo aponta que quanto maior a concentração de MWCNTs dentro dos aglomerados, menor é a uniformidade das nanoinclusões e, portanto, menor é a condutividade geral do compósito.

O trabalho conclui que o estado ondulado das fibras, bem como a sua aglomeração em feixes, desempenham papel-chave na condutividade de nanocompósitos à base de cimento.

A condutividade da matriz é a variável mais influente na condutividade elétrica geral do compósito. Outras variáveis importantes que impactam a condutividade geral são a proporção de fibras e a ondulação helicoidal. A influência da aglomeração é limitante e a condutividade dos nanotubos não gera grande interferência na condutividade final do compósito. Pelo contrário, no caso do conteúdo de MWCNTs acima do limiar de percolação, a relação de aspecto dos MWCNTs torna-se predominante. Além disso, uma

vez que alguns caminhos condutores são formados, a condutividade da matriz perde relevância e, inversamente, a ondulação ganha importância conforme a Figura 2.

Figura 2. Geometria e dimensões das amostras de cimento com adição de MWCNTs e dos eletrodos. (a) Amostras com eletrodos embutidos (b) Montagem do ensaio de condutividade elétrica.



Fonte: García-Macías *et al* (2017).

Ma *et al* (2018) estudou as propriedades reológicas em argamassas de cimento com adição de nanotubo de carbono e argilas de paligorsquite. Foram utilizados cimento Portland tipo I, cinza volante tipo F e escória de alto forno. Os MWCNT utilizados possuíam uma pureza des 90%, diâmetro médio de 9,5nm e comprimento médio de 1,5 μm . A dosagem foi de 0,01% de MWCNT por massa de cimento. Um superplastificante á base de policarboxilato foi utilizado como dispersante, com auxílio de um processador ultrassônico de alta intensidade. As principais contribuições do trabalho para a condutividade elétrica em argamassas com adição e MWCNT são abordadas.

Para medir a resistividade elétrica dois eletrodos de placa foram colocados nas extremidades da amostra. As medidas uniaxiais foram realizadas em uma única frequência de 1 kHz. O gel condutor foi aplicado para garantir um bom contato elétrico entre os eletrodos e a amostra. As amostras foram secas ao ar em uma umidade de 50% por 24h antes do teste.

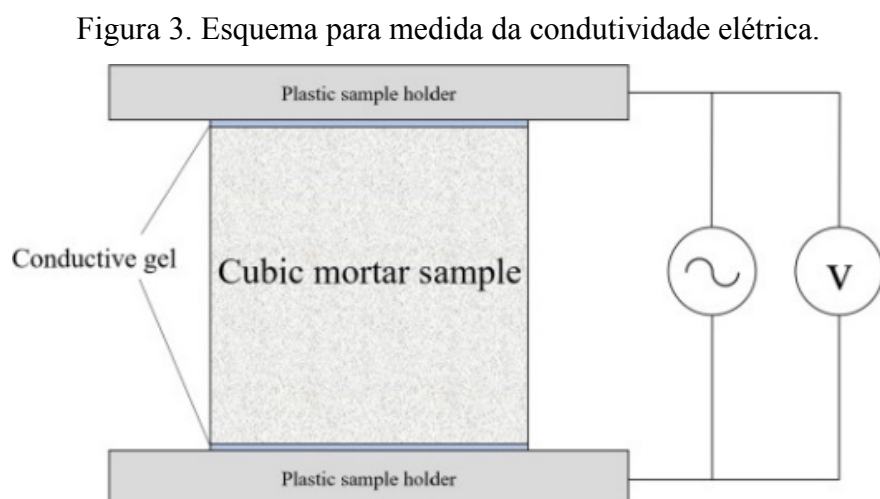
Os resultados demonstram que as adições aumentam a condutividade elétrica do composto, muitos fatores levam a isso, incluindo a composição das fases do ligante, a composição da fase líquida e a conectividade (ou tortuosidade) da rede de poros.

Ma *et al* (2018) propõe que por causa da dependência da resistividade ao composto ligante, não é possível comparar diretamente as amostras de cimento com as

amostras com adições. Contudo, pode-se determinar a influência dos nanomateriais na resistividade nos dois grupos de amostras separadamente para obter algumas informações sobre como eles refinam a estrutura dos poros, bem como para correlacionar os resultados de resistência à compressão.

Uma microestrutura aberta e não polimerizada sofreria alta perda de umidade, enquanto uma microestrutura fechada e altamente percolada sofreria perda limitada de umidade. A água é caracterizada por uma alta condutividade, especialmente em relação aos cimentos, que são inerentemente isolantes. Portanto, após a secagem, uma microestrutura altamente percolada, ou seja, com baixa permeabilidade, levaria a baixa resistividade, e vice-versa.

Conforme estudo de Ma *et al* (2018), a adição de MWCNTs aumentam ligeiramente a condutividade elétrica, e pode indicar que os nanomateriais estão refinando a estrutura dos poros. De fato, há boa concordância entre os resultados de resistência à compressão e condutividade elétrica. Comparando os dois conjuntos de resultados, tendências semelhantes de correlação inversa podem ser observadas - maior resistência mecânica está associada com menor resistividade elétrica, e vice-versa como visto na Figura 3.



Fonte: Ma *et al* (2018).

3.3 Método

O cimento Portland foi substituído parcialmente em 0,3% de nanotubos de carbono de parede múltipla em relação ao peso da massa de cimento (MWCNTs). Foram realizados dois tipos de funcionalização dos MWCNTs, uma com ácido nítrico e outra com ácido oxálico. Para fins de comparação dos resultados dos ensaios, foram produzidas

amostras em que a argamassa/ pasta não continha qualquer tipo de adição (referência) e outro somente com adições dos MWCNTs.

Tabela 1. Composição em pesos das amostras analisadas

Código	Composição	Adição nas pastas e argamassas
REF	0 % MWCNT	0% de MWCNTs
NTAN	0,3 % MWCNT	0,3% de MWCNTs funcionalizado com ácido nítrico
NTAO	0,3 % MWCNT	0,3% de MWCNTs funcionalizado com ácido oxálico

Fonte: Próprio autor (2019).

A relação aglomerante: agregado miúdo (areia média) será de 1:2,5, serão utilizadas as prescrições normativas NBR 13276: 2005. Nos ensaios mecânicos serão utilizadas as prescrições normativas das NBR 13279 (2005); NBR NM 5738 (2016); NBR NM 8522 (2008); NBR NM 5739 (2007) e NBR NM 12142 (2010).

3.3.1 Caracterização da areia

Entende-se por composição granulométrica de agregados a proporção relativa dos diferentes tamanhos de grãos que constituem uma amostra, o valor é dado em porcentagem. O ensaio de granulometria para caracterização da areia, será realizado conforme procedimentos da NBR NM 248. Seguindo as seguintes etapas:

- Coleta de uma amostra de areia (NBR NM 26);
- Divisão dos materiais em duas amostras (NBR NM 27);
- As duas amostras são secas em estufa e determinadas suas massas m_1 e m_2 ;
- Coloca-se as peneiras normatizadas e limpas em ordem crescente de abertura da malha, da base para o topo;
- Coloca-se o material de massa m_1 no conjunto e procede com agitação mecânica;
- Verifica a quantidade de massa retida e acumulada em cada peneira;
- Repete o peneiramento para a amostra de massa m_2 ;
- Calcula-se os percentuais médios, retidos e acumulados, em cada peneira;

Assim, é determinado a curva de composição granulométrica, a dimensão máxima das partículas e o módulo de finura.

3.3.2 Caracterização do cimento

A NBR NM 76 (1998) “Cimento Portland - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine)”, expõe que:

“a superfície específica é medida pela comparação com uma amostra de cimento de referência através do método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). A determinação da superfície específica serve principalmente para checar a uniformidade do processo de moagem de uma fábrica. Este método somente permite uma determinação limitada das propriedades do cimento em uso. O método de permeabilidade ao ar pode não fornecer resultados significativos para cimentos contendo materiais ultrafinos.”

Neste estudo, utilizou-se o CP V (ARI), foram caracterizados a finura e a massa específica.

3.3.3 Caracterização dos nanotubos de carbono

Os MWCNTs foram analisados no microscópio eletrônico de varredura (MEV), e pelo método dos 4 pontos analisada sua condutividade elétrica. Demais características foram fornecidos pelo fabricante Nanocyl™:

- Diâmetro médio: 9,5nm
- Comprimento médio: 1,5 μ m
- Pureza: 90%
- Óxido metálico: 10%
- Área superficial: 250-300 m²/g
- ρ média: 0,06 g/cm³
- Relação comprimento/diâmetro: 158

3.3.4 Funcionalização dos nanotubos de carbono com ácido nítrico

A funcionalização consiste em incorporar moléculas específicas à superfície dos nanotubos, como por exemplo as carboxilas (-COOH) e as hidroxilas (- OH), as quais favorecem ligações moleculares e melhoram a dispersão durante a confecção da argamassa.

Li *et. al.* (2005) e Batiston (2007) sugerem a utilização do ácido nítrico, Melo (2009) utilizou esse ácido para funcionalizar MWCNTs e adicioná-los em argamassas com proporção de 0,3% em relação ao peso.

Neste trabalho a funcionalização foi realizada em um processo semelhante aos procedimentos adotados por Felipe (2015):

- Em um béquer de 500 ml adicionou-se 100 ml de ácido nítrico (HNO_3 - teor de 65%/ litro) a cada 3 gramas de nanotubos de carbono, em seguida, deixou-se a mistura em uma lavadora ultrassônica (marca Cristófoli), frequência de 42 kHz e potência do ultrassom de 170 W, por um período de sonicação de uma hora para homogeneizar a mistura e obter ataque do ácido.

- Após o processo ultrassônico, o fluido foi distribuído em seis tubos de falcon e colocado na centrífuga. O tempo de centrifugação foi de 30 minutos com rotação de 6000 rpm.

- Retirou-se o ácido sobrejacente de cada tubo e adicionou-se água ultrapura na mesma proporção volumétrica. O processo de centrifugação foi repetido por mais duas vezes.

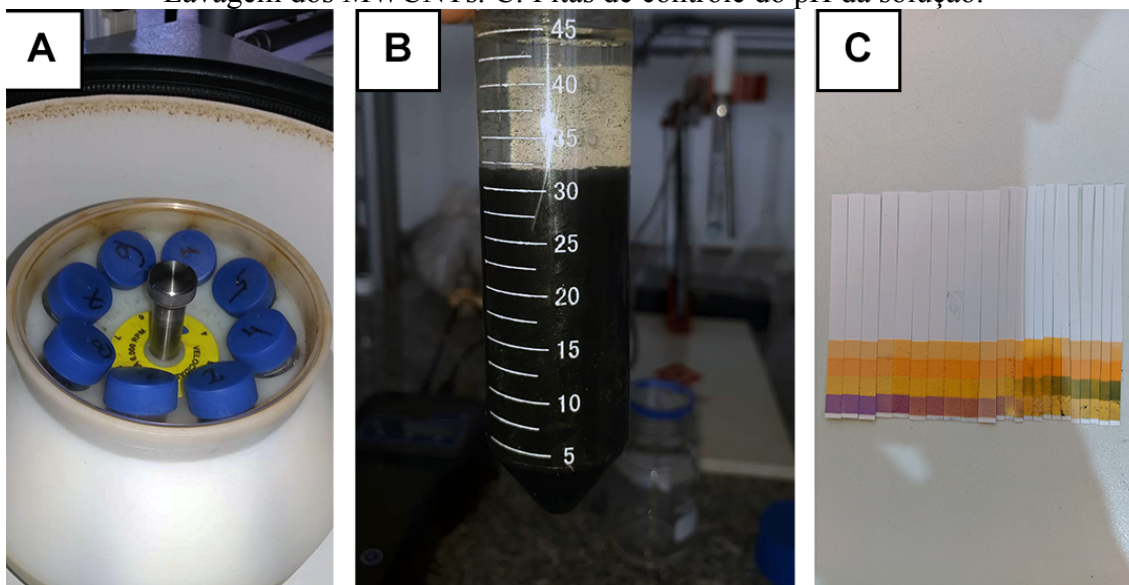
- Para controlar o pH que se encontrava ácido após término do processo e para reduzir a quantidade de centrifugação, utilizou-se a base alcalina hidróxido de cálcio na concentração em massa na água ultrapura de 10%.

- Para neutralizar, os nanotubos foram colocados em um béquer de 1000 ml. Com um pipetador foi adicionada a solução alcalina aos poucos no béquer e com o auxílio da fita medidora de pH verificado o pH da solução. Obteve-se um pH entre 6 e 7 com uso de aproximadamente 125 ml de solução alcalina com $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

- Após a neutralização, a solução foi sonicada por 1 hora, por meio do aparelho da marca Cristófoli, frequência de 42 kHz e potência do ultrassom de 170 W.

A Figura 4 apresenta algumas etapas do processo de funcionalização exposto. Na Figura 4 – A os tubos de falcon preenchidos com a solução de MWCNTs em ácido nítrico colocados na estufa para lavagem. Na Figura 4 – B a solução após centrifugar, a água superficial é retirada e inserido novamente água ultra pura para lavagem. Na Figura 4 – C as fitas de controle pH, sendo que no início o roxo indicava pH ácido, ele é transformado em verde, conforme adição da solução básica hidróxido de cálcio, indicando pH neutro.

Figura 4. Funcionalização com ácido nítrico. A: tubos de falcon na centrífuga. B: Lavagem dos MWCNTs. C: Fitas de controle do pH da solução.



Fonte: Autoria própria (2019).

3.3.5 Funcionalização dos nanotubos de carbono com ácido oxálico

Para esse tipo de funcionalização, foi adotado o seguinte procedimento:

- Em um béquer de 500 ml adicionou-se 200 ml de água deionizada e 0,42 gramas de ácido oxálico ($C_2H_2O_4$ - concentração de 26%) a cada 2 gramas de nanotubos de carbono, em seguida, deixou-se a mistura em uma lavadora ultrassônica (marca Altsonic, modelo 3IA), frequência de 40 kHz e potência do ultrassom de 100 W, por um período de sonicação de uma hora para homogeneizar a mistura e obter ataque do ácido.

- Após o processo ultrassônico, o fluido foi agitado mecanicamente por um período de 2 horas.

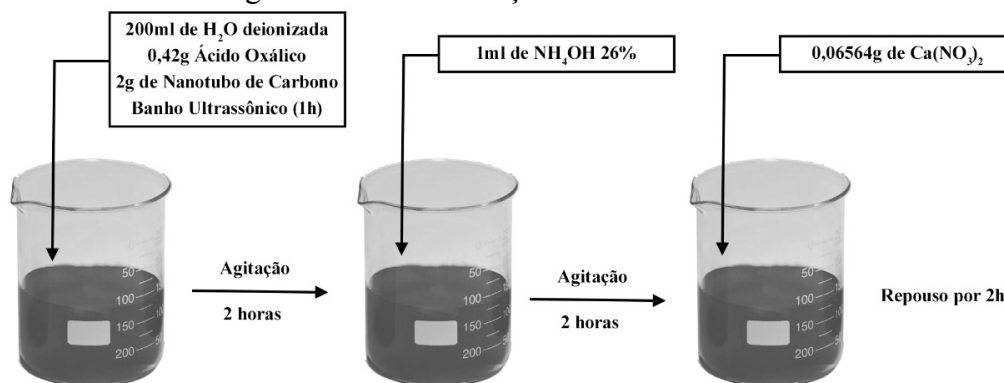
- Para controlar o pH que se encontrava ácido após término do processo e para reduzir a quantidade de centrifugação, utilizou-se a base alcalina hidróxido de amônio (NH_4OH) na concentração em massa na água deionizada de 26%. A solução foi agitada mecanicamente por um período de 2 horas.

- Foi inserido na solução 0,006564 g do nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2$) para cada 2g de nanotubos de carbono.

- A solução ficou em repouso por um período de 2 horas.

Na Figura 5 é demonstrado o procedimento passo a passo para a execução.

Figura 5. Funcionalização com ácido oxálico.



Fonte: Autoria própria (2019).

Na Figura 6 – A está a lavadora ultrassônica com a solução de MWCNTs e na Figura 6 – B o agitador magnético utilizado em todos os processos de agitação exibidos no fluxograma da Figura 5.

Figura 6. Processo de funcionalização com ácido oxálico. A: Solução em banho na lavadora ultrassônica. B: Agitador magnético.



Fonte: Autoria própria (2019).

3.3.6 Confeção das argamassas e pastas de cimento

Melo (2009) estudou diversos teores de adição de MWCNTs em argamassas de cimento Portland e concluiu que 0,3% de adição em relação ao peso do cimento é uma faixa considerada “ótima” para inserção do nanomaterial. Ele percebeu ainda que acima de 0,5% não havia ganho significativo na resistência mecânica.

Neste trabalho utilizou-se o teor de 0,3% de MWCNTs em relação a massa de cimento. As argamassas foram preparadas com relação água/aglomerante igual a 0,45, relação agregado/aglomerante de 2,5 e aditivo plastificante 0,8%. Elas foram moldadas em argamassadeira na seguinte sequência:

1. Com a argamassadeira limpa, adicionou-se o cimento e a água.

2. Ligou-se a argamassadeira, batendo por 1 minuto na velocidade lenta.
3. A argamassadeira foi desligada, e usando uma colher de cozinha ou pedreiro, removeu-se rapidamente as encrostas das paredes e pá (não foi jogado fora), o procedimento durou 30 segundos.
4. Ligou-se novamente a argamassadeira na velocidade lenta, adicionou-se aos poucos a areia, sendo que a adição da areia e a mistura durou ao todo 1 min.
5. Repetir o passo 3.
6. Ligou-se a argamassadeira e bateu na velocidade rápida por 1 minuto
7. Levou-se a argamassa rapidamente para moldar.
8. Utilizando um corpo de prova prismático de 4cm x4cm x16cm preencheu-se até a metade com argamassa.
9. O corpo de prova foi colocado em cima e no centro de uma mesa vibratória, com a mão próximo a base segurando o corpo de prova, ligou-se a mesa vibratória, deixando por 10 segundos para compactação.
10. Adicionou-se a outra camada de argamassa (50%do total), e repetiu o passo 9.
11. Com o auxílio de uma espátula regularizou-se a face do corpo de prova.
12. Envolveu-se o corpo de prova com plástico filme, deixando estável por 24horas, afim de reduzir a perda de água para o ambiente.
13. Após 24horas deformou-se o corpo de prova e o encaminhou para cura úmida com 7 e 28 dias.

As pastas de cimento na forma de cilindro (4,0 cm de diâmetro e 3,0 mm de espessura) foram confeccionadas por meio de mistura manual e por um período de três minutos. A Figura 7-A demonstra a mistura em argamassadeira, e nas partes B e C da figura estão os corpos de provas após desformados em vistas diferentes.

Figura 7. Confeção de corpo de provas (CPs). A: argamassadeira. B: CPs vista frontal. C: CPs vista superior.



Fonte: Autoria própria (2019).

3.3.7 Difração de raio-X e Espectroscopia de raios X das pastas

Foi executado ensaios de difração de raio-X (DRX) para amostras com adição de Nanotubos de Carbono funcionalizado com Ácido Nítrico (NTAN), e não funcionalizados. Os parâmetros do DRX são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros para DRX.

Velocidade angular (°/min)	Escaneamento angular	Faixa angular	Voltagem (kV)	Corrente (mA)
1	2 θ desacoplado	5 a 80°	40	30

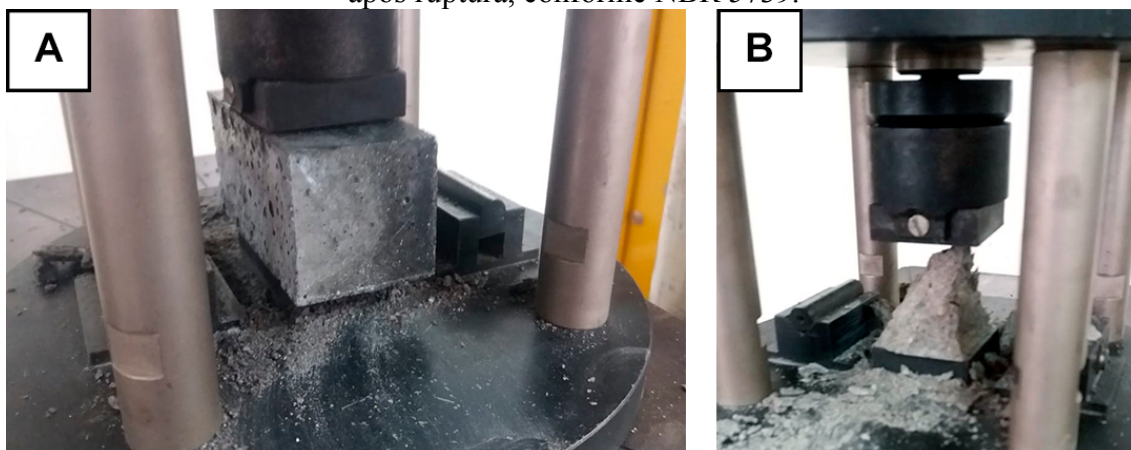
Fonte: Autoria própria (2019).

Foi realizada uma análise de Espectroscopia de raios X (EDX) acoplada no microscópio eletrônico de varredura, também conhecida pela sigla EDS para amostras de pastas funcionalizadas com ácido oxálico em 28 dias de cura, no intuito de realizar a caracterização química da amostra numa região específica do artefato.

3.3.8 Ensaio de resistência à tração na flexão e compressão

O ensaio mecânico de resistência a compressão foi realizado conforme as prescrições estabelecidas pela norma NBR 13279. Para cada composição foram elaborados 3 corpos de provas para ensaios de resistência a compressão, sendo cura em água úmida a temperatura natural. A velocidade de carregamento foi de (500 ± 50) N/s na compressão. Os corpos de prova foram moldados em formas prismáticas de dimensões 4x4x16 cm. O ensaio de tração parte o corpo-de-prova em dois, após realiza-se o ensaio à compressão, portanto para cada composição ocorreram três rupturas de tração na flexão e seis de compressão, Figura 8- A o corpo de prova está prestes a ser rompido, a parte B da figura demonstra o corpo de prova após rompido.

Figura 8. Ensaio de resistência. A: posição e preparo para romper. B: Corpo de prova após ruptura, conforme NBR 5739.



Fonte: Autoria própria (2019).

A resistência a tração na flexão foi calculada pela Equação 3:

$$\sigma_t = \frac{1,5 \times f_t \times L}{40^3} \quad (\text{Eq 3})$$

Sendo:

σ_t : resistência à tração na flexão, em megapascals;

f_t : é a carga aplicada verticalmente no centro do prisma, em newtons;

L: é a distância entre os suportes em milímetros.

A resistência a compressão foi calculada pela fórmula mostrada na Equação 4:

$$\sigma_t = \frac{f_c}{1600} \quad (\text{Eq 4})$$

Sendo:

f_c : carga aplicada verticalmente de forma axial no corpo-de-prova, em newtons;

1600 é a área da seção do dispositivo de carga 40 mm x 40 mm.

3.3.9 Medidas de condutividade elétrica

O ensaio da condutividade elétrica foi realizado pelo método das duas pontas em pastas e método das quatro pontas para os MWCNTs puros (sem funcionalizar, funcionalizados com ácido nítrico e funcionalizados com ácido oxálico).

Para aprimorar o contato dos eletrodos com a amostra foi utilizado tinta prata condutora nas duas faces da amostra. A tinta é da marca Electron™, modelo 503, com 62% de sólidos, viscosidade de 1,7 m.Pas e densidade de 1,77g/cm³. Foi executada a leitura das pastas por 28 dias consecutivos. Foram ensaiadas amostras secas em estufa por um período de 1 hora a 60°C, e úmidas que foram retiradas da água 1 hora antes do ensaio.

Para o método das duas pontas, a condutividade será medida aplicando-se uma tensão (V) por meio de uma fonte de tensão e corrente programável (Keithley™ - modelo 236), sendo feito a leitura da corrente (I). A condutividade elétrica (Cd) será calculada por meio da Equação 5.

$$Cd = \frac{LxI}{AxV} \quad (\text{Eq. 5})$$

Sendo:

- L: espessura da amostra em metros;
- I: corrente em ampère;
- A: área da superfície metalizada (tinta prata) nas duas faces ($3,85 \times 10^{-5} \text{ m}^2$);
- V: tensão aplicada em volts;
- Cd: condutividade elétrica em $(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

A execução do ensaio de duas pontas é demonstrada na Figura 9.

Figura 9. Leitura de condutividade elétrica das pastas pelo método 2 pontos



Fonte: Autoria própria (2019).

Para o método das quatro pontas a condutividade foi medida pela Equação 6:

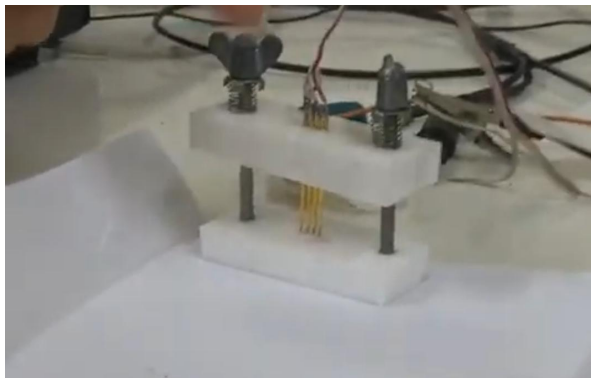
$$Cd = 0,22 \frac{I}{VxL} \quad (\text{Eq. 6})$$

Sendo:

- I: corrente em ampère;
- L: comprimento da amostra
- V: tensão aplicada em volts;
- Cd: condutividade elétrica em (s/cm).

A execução do ensaio de 4 pontos é demonstrada na Figura 10.

Figura 10 Método 4 pontos para ensaio de condutividade em MWCNTs

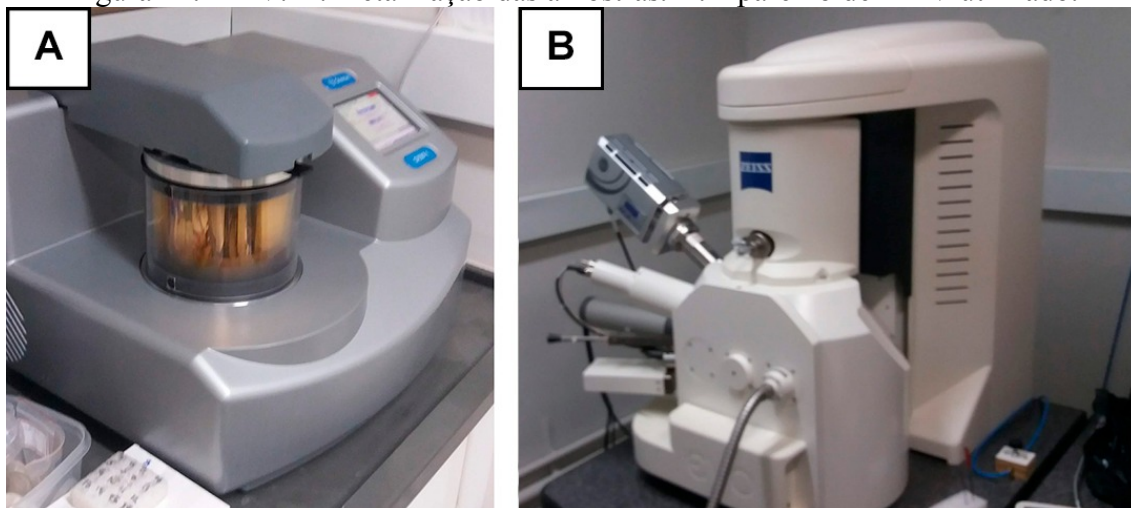


Fonte: Autoria própria (2019).

3.3.10 Caracterização microestrutural por meio do MEV

Foi realizada a análise das pastas no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca ZEISS, modelo EVO LS15, afim de identificar características geométricas dos nanotubos de carbono como o diâmetro. Foi analisado também a interação com os produtos do cimento. A Figura 11 apresenta os aparelhos para ensaio de MEV, a parte A indica a metalização da amostra e a parte B o microscópio utilizado.

Figura 11. MEV. A: metalização das amostras. B: Aparelho de MEV utilizado.



Fonte: Autoria própria (2019).

3.4 Resultados e Discussões

3.4.1 Caracterização da areia

A granulometria da areia utilizada foi definida de acordo com as recomendações da NBR NM 248 (ABNT, 2003). A areia foi previamente seca. Foram utilizadas duas amostras de 500g, foi respeitado o limite para conservação entre a massa inicial e final (Tabela 2).

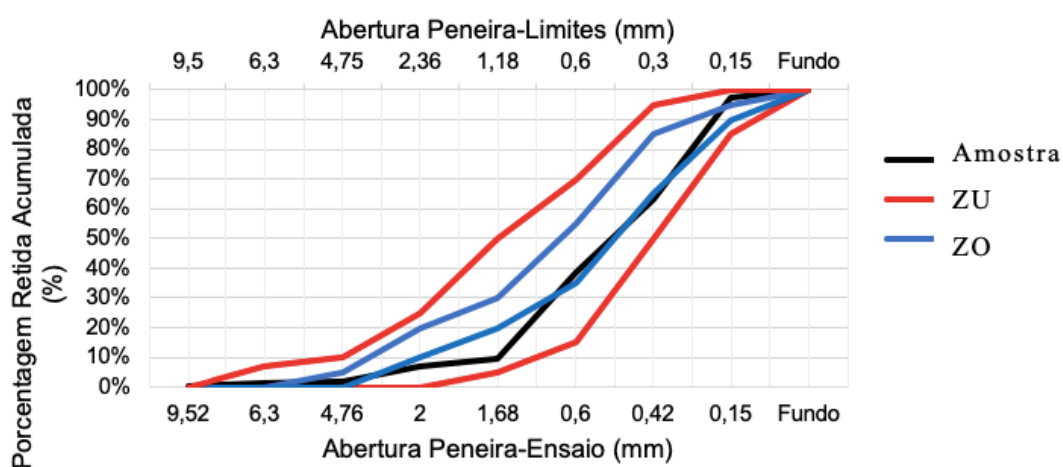
Tabela 2. Distribuição Granulometria do Agregado.

Peneiras Abertura (mm)	Amostra (m1) % Retida	Amostra (m2) % Retida	% Acumulada
9,52	0,7%	0,2%	0%
6,3	0,9%	0,8%	1%
4,76	0,7%	0,4%	2%
2	4,7%	5,0%	7%
1,68	2,9%	2,7%	10%
0,6	29,2%	28,9%	39%
0,42	24,2%	24,5%	63%
0,15	34,2%	35,1%	98%
Fundo	2,4%	2,3%	100%
Massa seca total:	100,0%	100,0%	

Fonte: Autoria Própria (2018).

O módulo de finura foi de 3,2 e a dimensão máxima característica de 4,76mm. Com esses resultados pode se afirmar que a areia utilizada é uma areia média, pois, seu módulo de finura está entre 2,40 e 3,30 como mostra a Figura 12.

Figura 12. Curva Granulométrica Agregado Miúdo. Zu: Zona utilizável. Zo: Zona ótima.



Fonte: Autoria Própria (2018).

3.4.2 Caracterização do cimento

O cimento utilizado foi o CPV (ARI). Foi determinado o módulo de finura a partir do método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine), seguindo as recomendações da NBR NM 76 (ABNT, 1998). A massa específica do cimento foi determinado seguindo as recomendações da NBR NM 23 (ABNT, 2000). Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Caracterização do Cimento.

Cimento Portland CP V (ARI)		
Norma	Característica	Resultado
NBR NM 76	Finura	4021,18 cm ² /g
NBR NM 23	Massa específica	3,03 g/cm ³

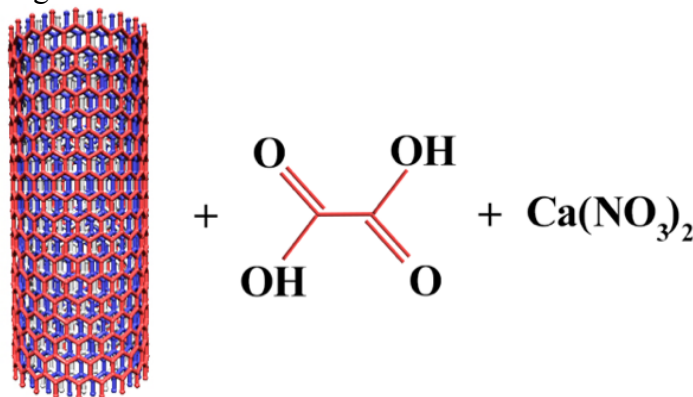
Fonte: Autoria Própria (2019).

3.4.3 Funcionalização dos MWCNTs

Ao utilizar o ácido, seja o nítrico ou oxálico, para funcionalizar os MWCNTs, adiciona-se a estrutura grupos carboxilas (COOH) por ligação covalente, as quais irão reagir com o compósito de cimento.

Como nos procedimentos de funcionalização adotados neste trabalho utilizou-se uma base para neutralizar a substância, o hidrogênio da base interage com o hidrogênio da carboxila, restando uma carga negativa na carboxila (COO⁻), dessa forma ocorre interação com o cálcio, conforme demonstra a Figura 13.

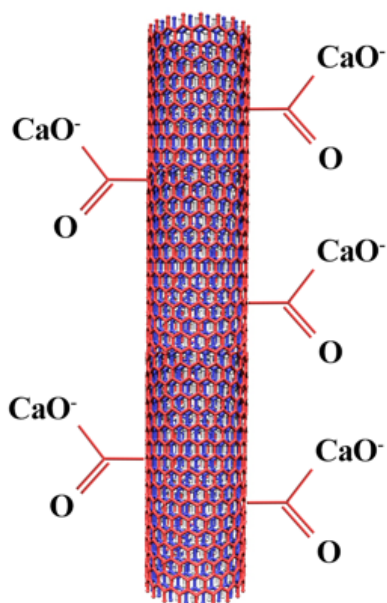
Figura 13. MWCNTs funcionalizados e neutralizados.



Fonte: Autoria Própria (2020).

Assim o carbono se liga ao oxigênio e o oxigênio se liga ao cálcio, essas interações ocorrem em toda a extensão dos MWCNTs, conforme demonstrado na Figura 14.

Figura 14. Grupos de ligações nos MWCNTs.

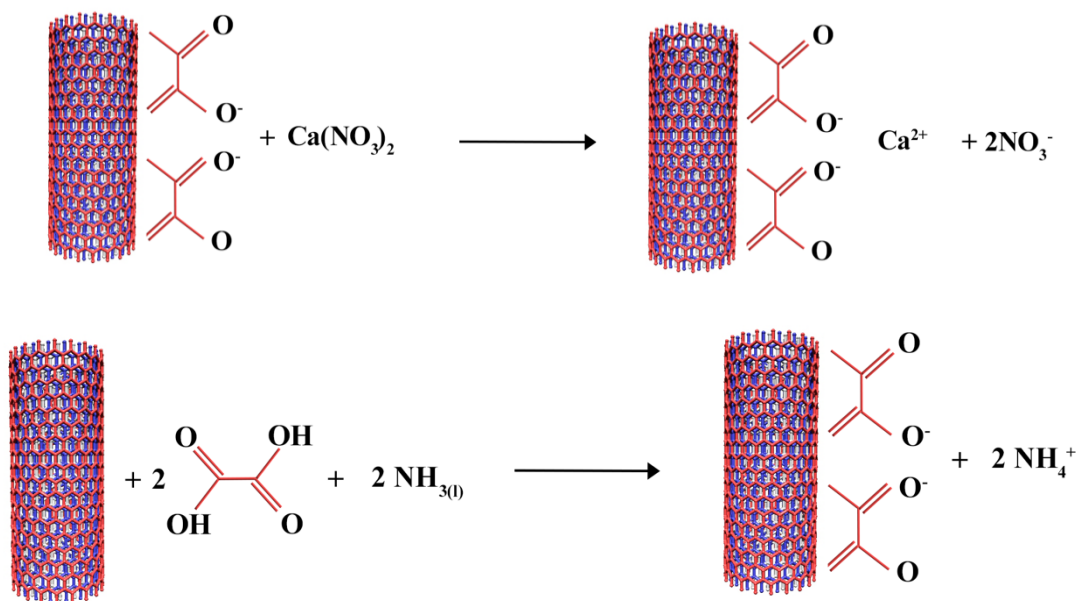


Fonte: Autoria Própria (2020).

A partir dos grupos fixados ao MWCNT, pode ocorrer duas situações, ou o cálcio se liga ao grupo carboxila de carga negativa (COO^-). Na segunda situação, libera-se o OH^- , e o hidróxido de cálcio termina o ciclo de nanotubos ligados pelo cálcio.

Por sua vez, a interação do MWCNTs com o ácido oxálico ocorre lentamente em presença de NH_4OH (meio básico), cuja função é neutralizar lentamente o ácido oxálico adsorvido na superfície do MWCNTs produzindo grupos oxalato que posteriormente reagirão com íons de cálcio. Este material quando disperso ou em suspensão reagirá com o compósito cimento. A sugestão para as reações que ocorre nesse processo está ilustrada pela Figura 15.

Figura 15 Reações funcionalização com ácido oxálico

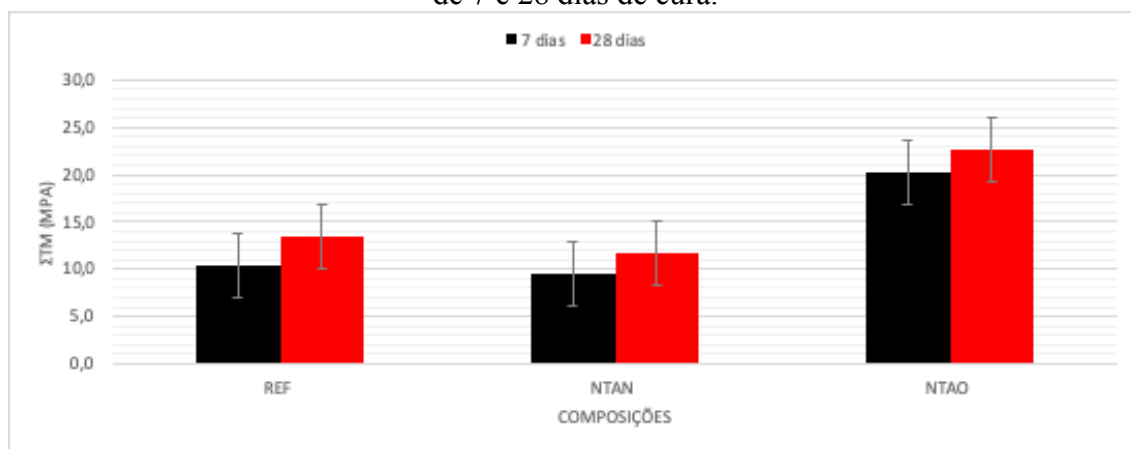


Fonte: Autoria Própria (2020)

3.2.4 Resistência mecânica a tração na flexão e compressão

Neste trabalho foram verificadas as resistências à compressão e à tração por meio da flexão para corpos de provas com 7 e 28 dias de cura demonstrado na Figura 16. Para os ensaios de tração na flexão as pastas moldadas com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizados com ácido oxálico obtiveram desempenho mecânico superior em ambas as idades, 7 e 28 dias.

Figura 16. Resistência à tração na flexão de todas as composições estudadas, nas idades de 7 e 28 dias de cura.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Aos 7 dias se comparado com a amostra de referencia, o NTAN obteve uma queda de 27% na resistência a tração, enquanto o NTAO ganhou de 54%. Para os 28 dias, as amostras de NTAN tiveram resistência a tração menor em relação a amostra, enquanto o NTAO obteve ganho de resistência. As diferenças entre os grupos com adição e o de referência são mostrados na Tabela 4.

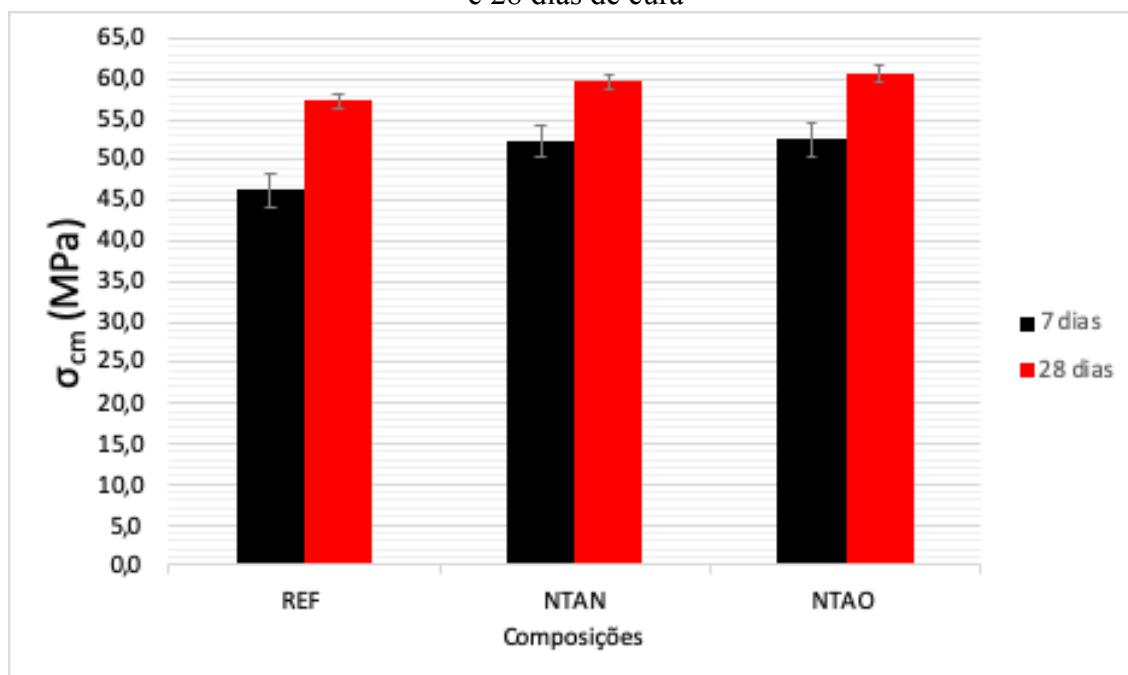
Tabela 4. Comparativo das resistências a partir das amostras REF.

Composição Cura (dias)	Resistência a tração		Resistência a compressão	
	7	28	7	28
NTAO	54%	70%	13%	6%
NTAN	-27%	-13%	13%	4%

Fonte: Autoria Própria (2019).

Assim como na tração, verifica-se na Figura 17, que para resistência a compressão as amostras com ácido oxálico obtiveram as maiores resistências, tanto com 7 dias como com 28 dias.

Figura 17 Resistência à compressão de todas as composições estudadas, nas idades de 7 e 28 dias de cura



Fonte: Autoria Própria (2019).

A Tabela 5 apresenta as resistências médias à tração (σ_{tm}) e a compressão (σ_{cm}) bem como o desvio padrão e o coeficiente de variação respectivos. Observa-se que as tensões de ruptura na compressão tiveram significativas alterações com o tempo de cura.

Tabela 5. Resistência à compressão e a tração média das argamassas.

Composição	Idade	σ_{cm} (MPa)	(sd_c ; cv_c)	σ_{cm} (MPa)	(sd_c ; cv_c)
REF	7 dias	46,37	(0,67 ; 1,45%)	13,12	(7,69 ; 0,73%)
	28 dias	57,30	(0,98 ; 1,71%)	13,38	(7,85 ; 0,54%)
NTAN	7 dias	52,34	(1,79 ; 3,42%)	9,62	(0,16 ; 0,02%)
	28 dias	59,69	(0,85 ; 1,43%)	11,74	(0,43 ; 0,04%)
NTAO	7 dias	52,61	(0,63 ; 1,21%)	20,19	(0,17 ; 0,01%)
	28 dias	60,76	(1,32 ; 2,17%)	22,72	(0,04 ; 0%)

Fonte: Autoria Própria (2019).

3.2.5 Tratamento estatístico das resistências à tração em argamassas

Foram analisados os tratamentos estatísticos nas resistências à compressão e tração na flexão nas idades de 7 e 28 dias. Para tanto, utilizou-se como auxílio a ferramenta estatística ANOVA, foi aplicado o teste TUKEY, pelo software Sisvar. Os resultados foram analisados entre os grupos (REF, NTAO e NTAN).

Recebeu código “a1” o grupo de melhor desempenho na resistência e idade analisada. Código “a2” para grupo de resistência intermediária e “a3” é o grupo de resistência inferior aos demais. Assim, para resistência a tração na flexão o grupo com nanotubos de carbono funcionalizados com ácido oxálico (NTAO) apresentaram os melhores desempenhos (código a1), seguido dos funcionalizados com ácido nítrico (NTAN - a2) e depois das amostras de referência (REF - a3), conforme a Tabela 6.

Tabela 6. Análise da resistência à tração pelo teste TUKEY e Anova para argamassas com ou sem adição de MWCNTs na idade de 7 dias.

ANOVA					
Fonte da variação	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>QM</i>	<i>F</i>	<i>Pr>F_c</i>
Entre grupos	241,32	2,00	120,65	12,56	0,00
Dentro dos grupos	0,21	2,00	0,10	4,11	0,11
Total	241,62				
CV (%) =	1,23				
Média geral:	12,88	Número de observações:		9	
Teste Tukey para 7 dias a tração					
Tratamento	Média	Resultado do Teste			
REF	8,83	a3			
NTAN	9,62	a2			
NTAO	20,19	a1			

Fonte: Autoria Própria (2019).

A funcionalização com ácido oxálico demonstrou-se significativamente mais relevante do que a do ácido nítrico para resistência a tração tanto em 7 como 28 dias de

cura úmida. Aos 28 dias a resistência a tração no NTAO alcançou um valor maior do que as demais amostras. A Tabela 7 demonstra os resultados para 28 dias.

Tabela 7. Análise da resistência à tração pelo teste TUKEY e Anova para argamassas com ou sem adição de MWCNTs na idade de 28 dias.

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>		<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr>Fc</i>
Entre grupos		210,40	2,00	105,20	750,4	0,000
Dentro dos grupos		0,39	5,00	0,19	1,40	0,345
Total		211,3				
CV (%) =	1,93	2,35				
Média geral:	50,44	Número de				
observações:	18	15,94				
Teste Tukey para 7 dias a tração						
Tratamento	Média	Resultado do Teste				
REF	13,38	a2				
NTAN	11,74	a3				
NTAO	22,72	a1				

Fonte: Autoria Própria (2019).

Conforme demonstrado houve diferença significativa para os três grupos analisados, portanto o trabalho demonstra que a adição de nanotubos de carbono funcionalizados melhora a resistência à tração em argamassas de cimento Portland.

3.2.6 Tratamento estatístico das resistências à compressão em argamassas

Para a resistência à compressão as amostras com adição de MWCNTs obtiveram melhores resultados do que a de referência, portanto como esperado da adição de MWCNTs houve melhora da resistência mecânica à compressão, conforme Tabela 8.

Tabela 8. Análise da resistência à compressão pelo teste TUKEY e Anova para argamassas com ou sem adição de MWCNTs na idade de 7 dias.

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr>Fc</i>
Entre grupos	149,27	2,00	74,63	78,88	0,000
Dentro dos grupos	10,85	5,00	2,17	2,29	0,120
Total	241,62				
CV (%) =	1,93				
Média geral:	50,44	Número de observações:	18		
Teste Tukey para 7 dias a tração					
Tratamento	Média	Resultado do Teste			
REF	46,37	a2			
NTAN	52,4	a1			
NTAO	52,61	a1			

Fonte: Autoria Própria (2019).

Em relação ao grupo que foi funcionalizado com ácido nítrico para com o ácido oxálico não houve diferença significativa, pertencendo ambos ao código a2 no teste de Tukey. Ou seja, não se pode afirmar que a funcionalização com ácido oxálico é melhor do que a funcionalização com ácido nítrico para a característica de resistência a compressão em argamassas. Pode, contudo, afirmar que adicionar MWCNTs confere melhor resistência a compressão quando comparado as amostras que não receberam a adição, amostras de referência, conforme Tabela 9.

Tabela 9. Análise da resistência à compressão pelo teste TUKEY e Anova para argamassas com ou sem adição de MWCNTs na idade de 28 dias.

ANOVA					
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>QM</i>	<i>Fc</i>	<i>Pr>Fc</i>
Entre grupos	30,30	2,00	15,15	10,99	0,003
Dentro dos grupos	3,75	5,00	0,75	0,54	0,740
Total	241,62				
CV (%) =	1,98				
Média geral:	59,36	Número de observações:	18		
Teste Tukey para 7 dias a tração					
Tratamento	Média	Resultado do Teste			
REF	57,63	a1			
NTAN	59,69	a2			
NTAO	60,75	a2			

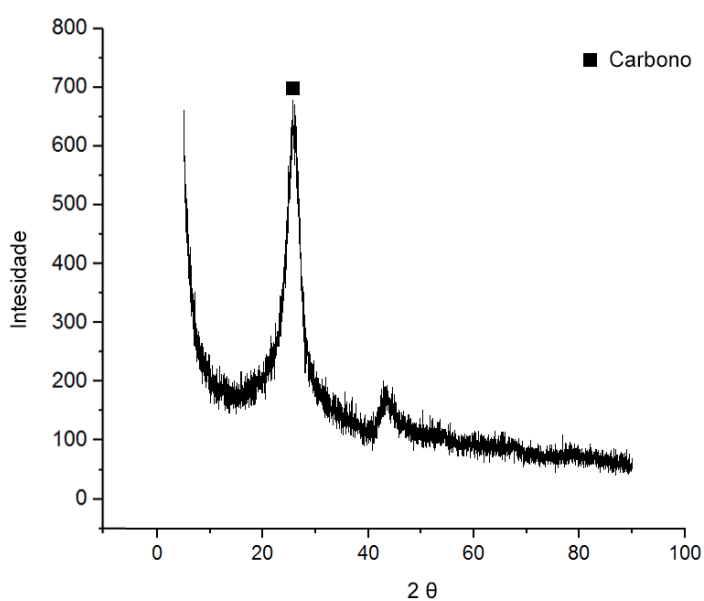
Fonte: Autoria Própria (2019).

Melo (2009) adicionou 0,3% de MWCNTs funcionalizados com ácido nítrico em argamassas de cimento Portland, o autor encontrou um incremento de 12% na resistência média a compressão de 28 dias. Neste trabalho o incremento foi de 5,4% na mesma idade.

3.2.7 Difração de raio-X (DRX) das pastas

O DRX dos nanotubos de carbono sem funcionalização foi realizado e é demonstrado na Figura 18.

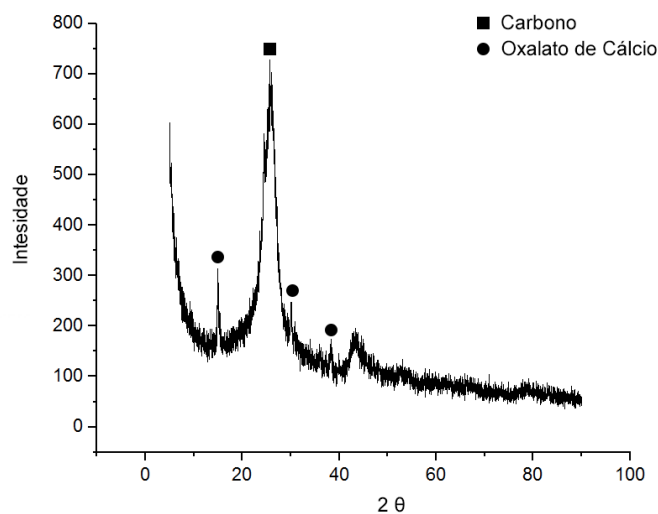
Figura 18. Difração de raio-X amostra de pasta com MWCNT sem funcionalização.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Com o mesmo teor de adição, porém funcionalizado, a Figura 19 mostra o surgimento de um pico na banda G, próximo a 1580 cm^{-1} confirmando que o procedimento de funcionalização foi estabelecido (ORLANDO *et. al.*, 2008).

Figura 19. Difração de raio-X amostra com adição de MWCNT funcionalizados.

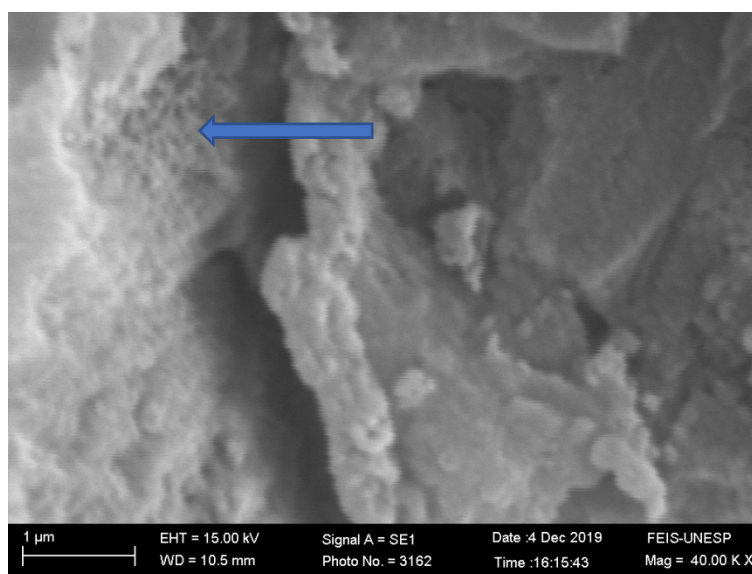


Fonte: Autoria Própria (2019).

3.2.8 Avaliação microestrutural por MEV

Foram verificadas por meio do MEV os produtos de hidratação do cimento e a presença dos nanotubos de carbono funcionalizados com ácido nítrico. Verifica-se no primeiro dia de idade da amostra a presença da portlandita [$\text{Ca}(\text{OH})_2$] e da etringita [$\{\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot 24\text{H}_2\text{O}\} \cdot (3\text{SO}_4) \cdot (2\text{H}_2\text{O})$]. O processo de hidratação evolui através do crescimento das fases de CSH como apresentado na Figura 20.

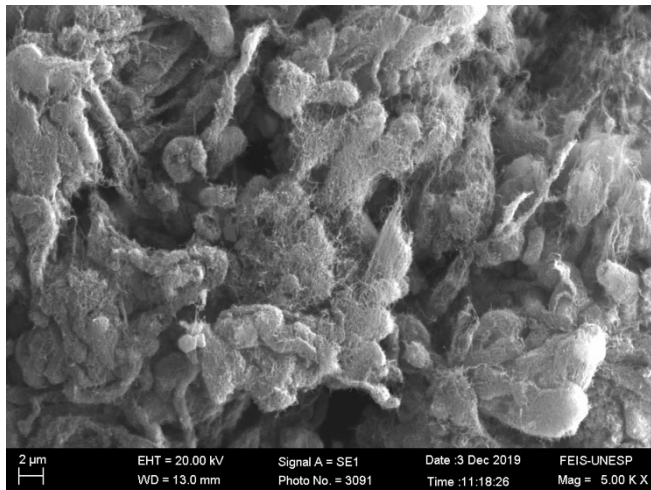
Figura 20. Pasta de referência (0% MWCNT) com 28 dias de idade.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Foram realizadas imagens de MEV com o MWCNT puro e do MWCNT funcionalizado com o ácido nítrico. A Figura 21 mostra os MWCNT.

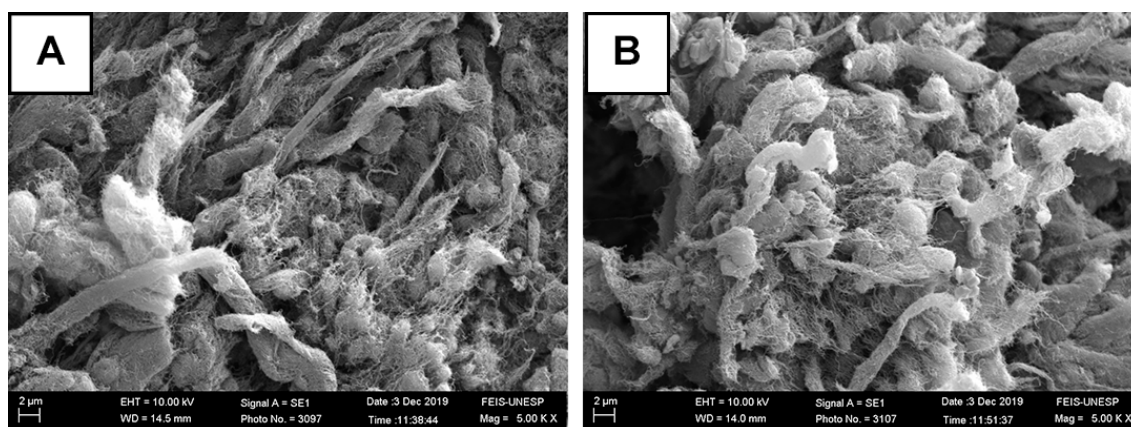
Figura 21. MEV do MWCNT.



Fonte: Autoria Própria (2019).

Verifica-se na Figura 22 A os nanotubos sem funcionalização, eles se encontram mais aglomerados e na Figura 22 B os MWCNTs funcionalizados com ácido nítrico, percebe-se que estão menos compactos, isso devido as ramificações oriundas da funcionalização, uma vez que o ácido nítrico ataca o nanotubos de carbono gerando ramais de COOH, e o átomo de carbono desse grupo liga-se covalentemente com o carbono do nanotubos.

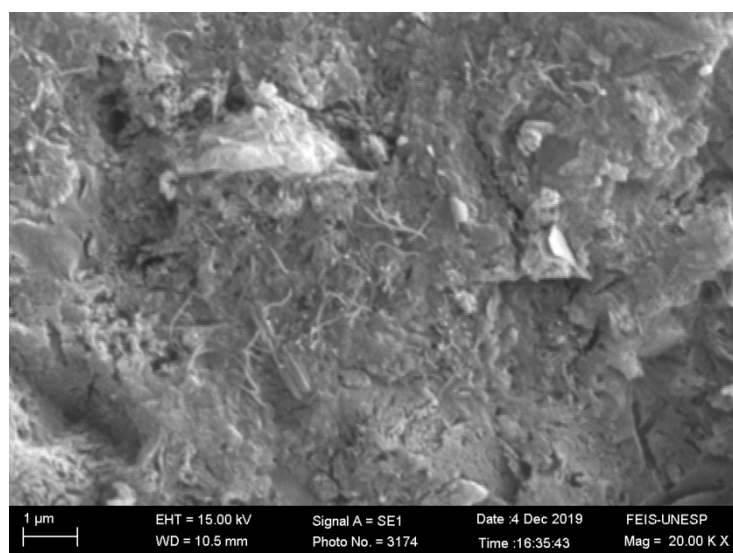
Figura 22 MEV do MWCNT. A: sem funcionalização. B: funcionalizado com ácido nítrico.



Fonte: Autoria Própria (2019)

A Figura 23 apresenta as pastas com adição de MWCNTs funcionalizados com ácido nítrico, verifica-se a presença dos MWCNT dispersos na pasta.

Figura 23. Pasta com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizado com ácido nítrico e 7 dias de idade.

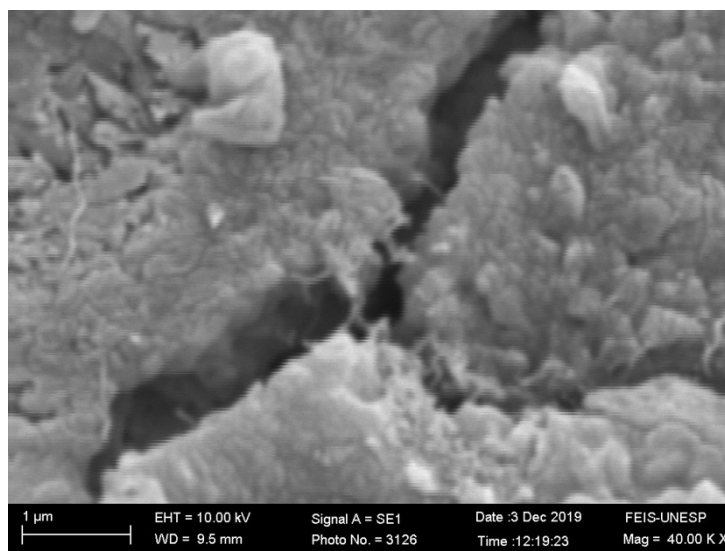


Fonte: Autoria Própria (2019).

Na Figura 24 é possível perceber na microestrutura da pasta que os MWCNTs fazem pontes de aderência, esses controlam as fissuras existentes na matriz cimentícia,

assim, a presença dos nanotubos de carbono melhora a resistência mecânica, quanto mais essas redes são criadas, maior será a condução de corrente elétrica.

Figura 24. Microfissuras preenchidas por nanotubos de carbono em pasta com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizado com ácido nítrico e 28 dias de idade.

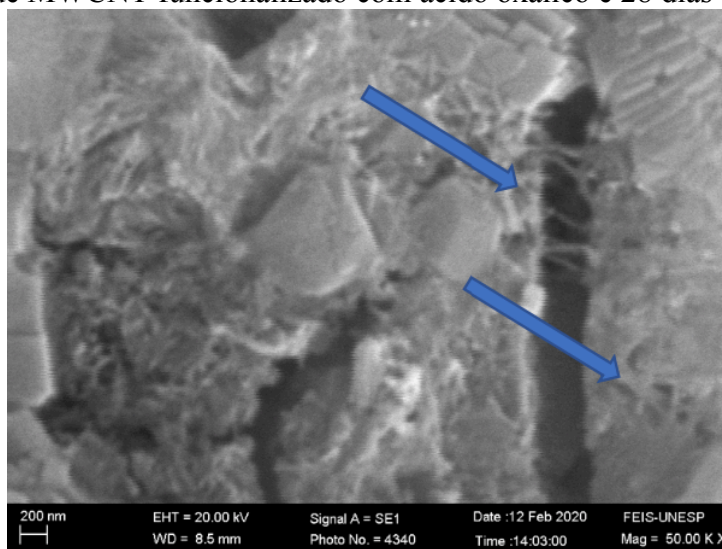


Fonte: Autoria Própria (2019).

Para a adição de NTAO, foi possível verificar aos 28 dias o nanotubos de carbono preenchendo os vazios, fazendo em forma de “costura” as pontes de aderência, o que explica o aumento de tração na flexão encontrado. Nota-se que as pontes de aderência criadas na Figura 25 geram melhores pontes do que as da Figura 24. Li et al (2005) também verifica pontes de aderência em nanocompósitos de cimento, tais pontes geram o aumento de durabilidade em artefatos com adição de MWCNTs , uma vez que controlam fissuras da matriz cimentícia.

Nanotubos de carbono engastados reduzindo a abertura de fissura - pasta com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizado com ácido oxálico e 28 dias de idade, nota-se uma maior aderência na matriz cimentícia, provocado pela menor degradação da superfície do nanotubo. O ácido oxálico é menos agressivo que o ácido nítrico, desta forma, pode-se afirmar que estes nanotubos não reduzem consideravelmente a sua propriedade de tração sob ação deste ácido mais fraco.

Figura 25 Microfissuras preenchidas por nanotubos de carbono em pasta com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizado com ácido oxálico e 28 dias de idade



Fonte: Aatoria Própria (2019).

3.2.9 Condutividade elétrica

Nanotubos de carbono são conceitualmente construídos a partir de folha de grafeno em forma cilíndrica, portanto um método mais simples para determinar as propriedades elétricas deles é considerá-los a partir das propriedades do grafeno.

O grafeno possui um gap de energia nulo nos pontos K da zona de Brillouin, ou seja, as bandas de valência e condução se tocam nestes pontos. Devido a simetria do grafeno que gera os MWCNTs, esses podem ser classificados como semicondutor de "gap" quase nulo, semicondutor ou metálico.

Em nanotubos de carbono acontecem picos na banda de valência e na banda de condução, conhecidos pelo termo singularidades de Van Hove. Quando os nanotubos apresentam comportamento semicondutores, os estados valência estão localizados abaixo do nível de Fermi, havendo uma lacuna de energia entre o primeiro estado preenchido da banda de valência e o primeiro estado vazio da banda de condução. Quando os nanotubos de carbono apresentam comportamentos metálicos, o nível de Fermi é ocupado e não existe lacuna de estados entre as bandas.

Ao serem funcionalizados os MWCNTs podem apresentar comportamento diferente se comparados há quando não o são, isso porque alguns átomos ou moléculas podem interagir ou serem eliminados, alterando de alguma forma as propriedades originais do material. Quanto a isso, um fator de impacto é o tipo de ligação que ocorre na funcionalização (covalente ou não covalentes). Os MWCNTs possuem alta

estabilidade química, poucos átomos podem interagir diretamente com suas paredes, neste trabalho, as funcionalizações com ácido nítrico e ácido oxálico interagem com os nanotubos por covalência.

Segundo Li et al (2005) os nanotubos de carbono tem uma condutividade elétrica entre a ordem de 10^2 a 10^{-4} siemens/cm. Neste trabalho, aplicou-se o método das 4 pontas em MWCNTs puros, com e sem funcionalização, os resultados são expressos na Tabela 10.

Tabela 10. Condutividade dos MWCNTs pelo método das quatro pontas.

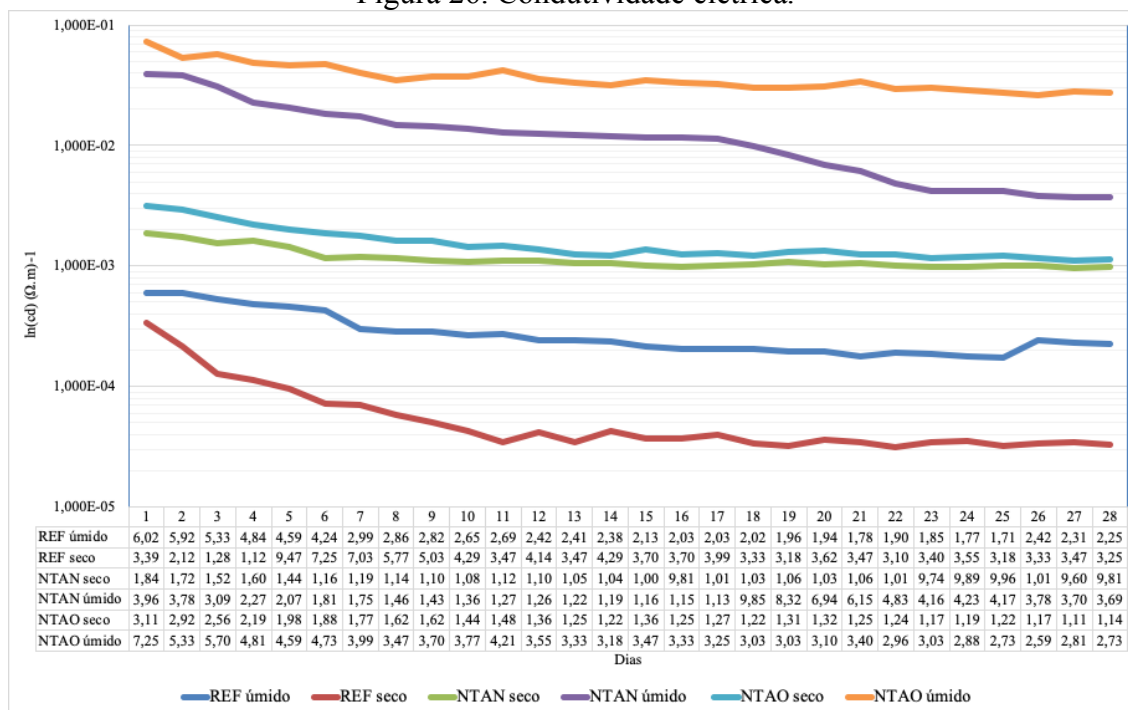
Material	Cd (s/cm)	Cd (ohm/m)
MWCNTs puros	10,8 s/cm	$1,080 \cdot 10^3 \Omega/m$
MWCNTs funcionalizados com ácido nítrico	1,56 s/cm	$1,56 \cdot 10^2 \Omega/m$
MWCNTs funcionalizados com ácido oxálico	7,7 s/cm	$7,70 \cdot 10^2 \Omega/m$

Fonte: Aatoria Própria (2019).

Percebe-se que o processo de funcionalização reduz a condutividade elétrica dos MWCNTs, sendo que o ácido nítrico leva a queda de 85% da condutividade, enquanto o ácido oxálico apenas 28%.

O método das duas pontas foi aplicado para encontrar a condutividade em pastas, os resultados são demonstrados na Figura 26.

Figura 26. Condutividade elétrica.



Fonte: Autoria Própria (2019).

As pastas úmidas apresentam condutividade elétrica maior em relação as secas, posto que na presença de água ocorre condução iônica, isto é, migração dos íons positivos e negativos sob a ação de um campo elétrico, diferentemente das amostras secas, nas quais os resultados se originam principalmente do deslocamento de elétrons das camadas de valência, ao longo da amostra (condução eletrônica).

Aos 28 dias, em amostras de referência o aumento da condutividade elétrica devido a umidade foi na ordem de 10^3 , nas amostras de NTAN provocou ganho na ordem de 10^2 e em amostras de NTAO na ordem de 10^3 .

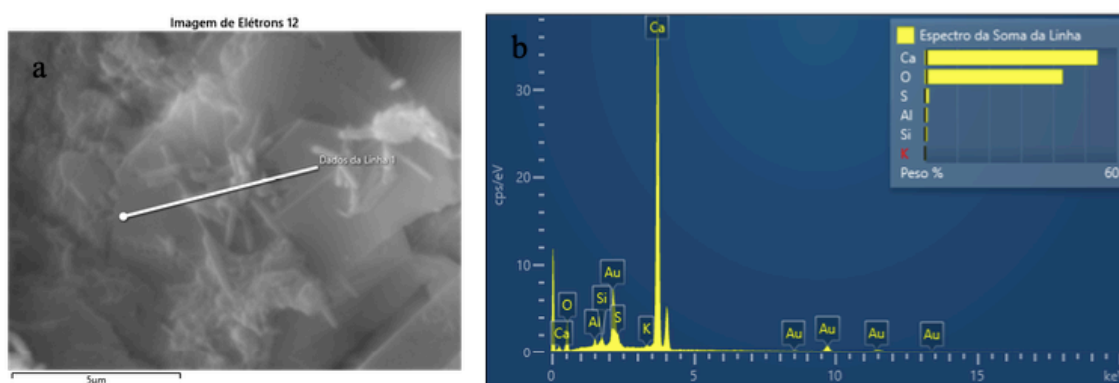
A condutividade elétrica reduz ao longo do tempo devido o refinamento de poros e criação de mais produtos hidratados, o que dificulta a propagação da corrente. Para amostras úmidas, comparando a idade de 7 com 28 dias, conforme Figura 26 demonstra-se nas amostras REF uma queda de 54% , para NTAN queda de 21% e para NTAO queda de 69%.

A amostra de maior condutividade elétrica foi a de NTAO úmido, além do teor de umidade outro fator que leva a esse resultado são as pontes de aderência formadas nas fissuras da pasta, elas conectam os poros criando uma rede pelo qual ocorre propagação de corrente elétrica, como os nanotubos de carbono comportam-se como material condutor os índices se elevam.

3.2.10 Espectroscopia de Raio-X por dispersão em energia (EDS)

A espectroscopia foi realizada em amostras de pastas com 0,3% de adição de MWCNTs, funcionalizados com ácido oxálico e 28 dias de cura, o ensaio foi realizado com a mesma amostra da **Erro! Fonte de referência não encontrada.** Na Figura 27 é apresentado o EDS, nota-se a grande presença do cálcio e oxigênio, confirmando as reações exposta na Figura 14. O material ouro (Au) aparece devido ao recobrimento da amostra (metalização). O silício (Si) é proveniente da fase amorfa precipitada com água e cálcio, o enxofre (S) está na molécula de monossulfoaluminato de cálcio presente na matriz cimentícia; o potássio (K) é devido a contaminação da água.

Figura 27. EDS pastas NTAO.



Fonte: Autoria Própria (2020).

3.5 Considerações Finais

O método das duas pontas é frequentemente utilizado para medir a condutividade elétrica em argamassas de cimento Portland. Consiste em aplicar a duas faces paralelas do corpo de prova uma corrente, com tensão pré-determinada, e assim, calcula-se a condutividade elétrica. É interessante a aplicação de material metálico nas faces do corpo de prova para formar uma espécie de capacitor.

As adições minerais, de forma geral, refinam os poros da matriz cimentícia, com isso, a tendência é que haja menor permeabilidade, ou seja, menor concentração e iônica por isso, tendem a gerar uma condutividade elétrica menor, porém no caso da adição de nanotubos de carbono, por possuir propriedades de alta condutividade, estes artefatos de cimento Portland apresentam uma condutividade elétrica maior. Ocorre que os nanotubos de carbono se interconectam, e quanto mais essas redes são criadas, maior a condução de corrente elétrica. A dificuldade está na dispersão dos nanotubos de carbono, pois eles

tendem a formar aglomeração, e nesse caso o incremento de corrente não é significativo, também neste caso, existe a redução da condutividade no decorrer do tempo.

A umidade do ambiente exibe impacto relevante na condução elétrica em argamassas com adição de nanotubos de carbono, podendo afetar significativamente a precisão da tecnologia utilizada, isso porque a condução eletrônica da água é muito maior do que a do cimento, portanto, é um fator que deve ser considerado com atenção no processo de medição.

Considerar que os nanotubos de carbono são uniformemente distribuídos gera uma superestimação da condutividade total. Para evitar esse efeito é importante considerar a ondulação helicoidal das fibras e sua aglomeração em feixes. A condutividade da matriz cimentícia é a variável mais influente na condutividade elétrica geral do compósito, uma vez que, alguns caminhos condutores são formados, porém a condutividade da matriz perde relevância e, inversamente, a ondulação ganha importância, ao se tratar a adição dos nanotubos de carbono com ondulações.

Em relação a funcionalização, os experimentos demonstraram que a utilização do ácido oxálico gera um ganho de condutividade elétrica nos nanocompósitos de cimento. Para amostras saturadas o ganho é maior, visto a condução iônica. Em decorrer da idade há uma queda de condutividade, devido refinamento de poros.

Foi comprovado estatisticamente que a resistência mecânica a compressão da argamassa é superior quando adiciona-se os MWCNTs, não há contudo, diferença entre os tipos de funcionalizações propostos.

Diferente dos resultados de compressão, o resultado de resistência mecânica na tração na argamassa com adição de MWCNTs registrou maior destaque, contudo, a funcionalização com ácido oxálico promoveu maiores ganhos do que as composições REF e NTAN.

Conforme descrito na literatura, o uso de HNO_3 , embora promova uma dispersão uniforme do MWCNTs em solução, seu uso pode danificar e encurtar as cadeias do MWCNTs e portanto influenciar em diversas propriedades físicas e químicas. Desta forma, a acidez é um fator limitante no processo de funcionalização. O ácido oxálico aqui utilizado é um ácido relativamente fraco e vai promover uma modificação superficial quando adsorvido no MWCNTs além de deixar sítios ativos para a complexação de outros cátions, como por exemplo, o íon Ca^{2+} . Também deve-se considerar que este ácido decresce a hidrofobicidade sem danificar e encurtar as cadeias do MWCNTs

3.6 Referências

BARROW, G. M. Química Física. Barcelona: Reverté, 1964.

BATISTON, Eduardo Roberto. Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CALLISTER, W. D. Materials science and engineering: an introduction. New York: John Wiley & Sons, v. 7, 2007.

CONFORTO, Edivandro Carlos; AMARAL, Daniel Capaldo; SILVA, SL da. Roteiro para revisão bibliográfica sistemática: aplicação no desenvolvimento de produtos e gerenciamento de projetos. Trabalho apresentado, n. 8, 2011.

DE ALMEIDA BIOLCHINI, Jorge Calmon et al. Ontologia de pesquisa científica para apoiar a revisão sistemática em engenharia de software. Informática avançada em engenharia , v. 21, n. 2, p. 133-151, 2007.

GARCÍA-MACÍAS, Enrique et al. Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube cement-matrix composites. Composites Part B: Engineering, v. 108, p. 451-469, 2017.

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

KALINKE, Adir H.; ZARBIN, Aldo JG. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. Quim. Nova, v. 37, n. 8, p. S1-S4, 2014.

JANG, Sung-Hwan et al. Experiments and micromechanical modeling of electrical conductivity of carbon nanotube/cement composites with moisture. Cement and Concrete Composites, v. 77, p. 49-59, 2017.

LI, Geng Ying; WANG, Pei Ming; ZHAO, Xiaohua. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubos. Carbon, n. 43, p. 1239-1245, 2005.

KIM, G. M.; YOON, H. N.; LEE, Haeng-Ki. Autogenous shrinkage and electrical characteristics of cement pastes and mortars with carbon nanotube and carbon fiber. Construction and Building Materials, v. 177, p. 428-435, 2018.

KIM, G. M. et al. Heating and heat-dependent mechanical characteristics of CNT-embedded cementitious composites. Composite Structures, v. 136, p. 162-170, 2016.

KUAN, Chen-Feng et al. Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly (lactic acid) composites. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 69, n. 5-6, p. 1395-1398, 2008.

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

MELO, Valquiria Silva et al. Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland. 2009.

ORLANDO, M. T. D. et al. Study of calcium oxalate monohydrate of kidney stones by X-ray diffraction. *Powder diffraction*, v. 23, n. S1, p. S59-S64, 2008.

SANTOS, Lourdimine. Avaliação da resistividade elétrica do concreto como parâmetro para a previsão da iniciação da corrosão induzida por cloretos em estruturas de concreto. 2006.

WANG, Q.; LIEW, KM. Propriedades mecânicas de nanotubos de carbono em nanotubos de carbono: nova pesquisa (pp. 157-174). Nova Science Publishers, Inc.

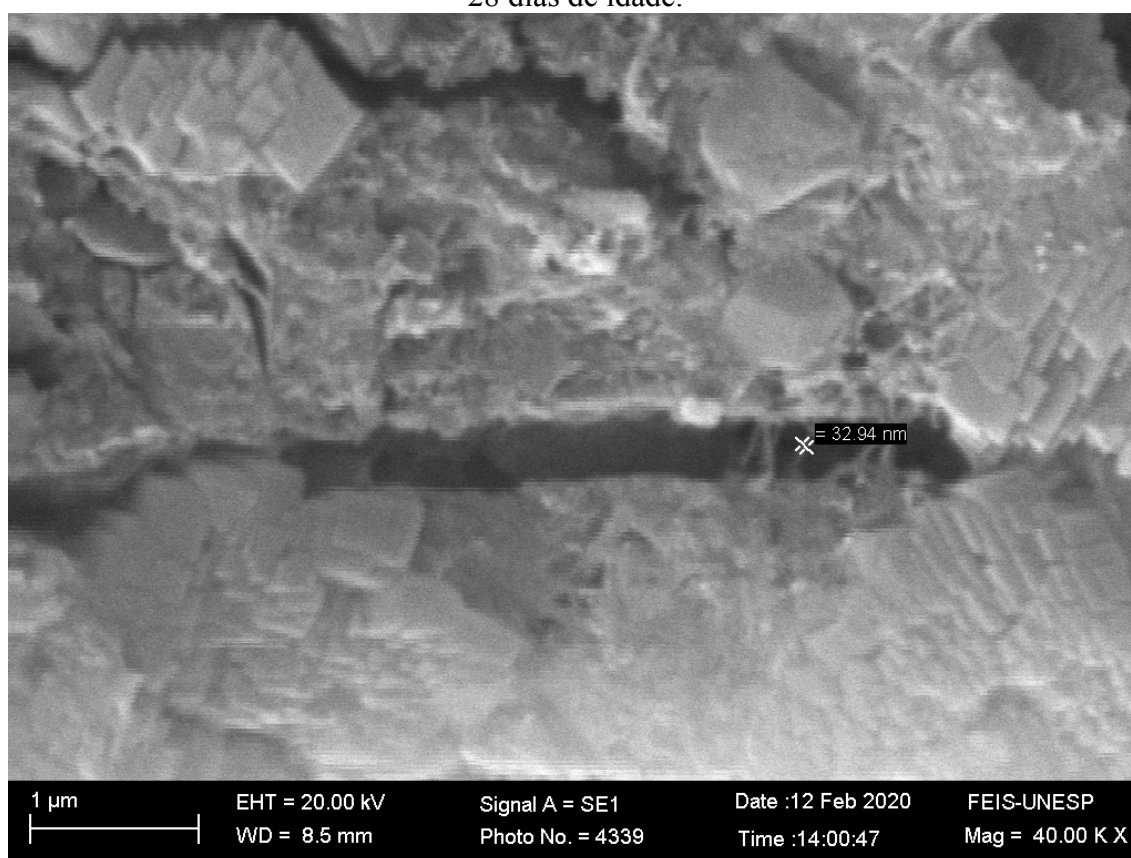
4. CONCLUSÃO GERAL

Face ao exposto, conclui-se que:

1. A condutividade elétrica aumentou para as pastas com adição de MWCNTs , sendo que para os MWCNTs funcionalizados com ácido oxálico há maiores desempenhos elétricos do que os demais grupos estudados.
2. Foi comprovado que a condutividade elétrica reduziu ao longo do tempo devido ao refinamento de poros e produção de mais produtos hidratados.
3. O maior teor de umidade da amostra gera maiores resultados de condutividade elétrica, isto ocorre devido a parcela de condutividade elétrica gerada pela condução iônica. Aos 28 dias, em amostras de referencia houve um aumento na ordem de 10^3 das amostras úmidas sobre as secas, em amostras com MWCNTs funcionalizados com ácido nítrico de 10^2 e em amostras com adição de MWCNTs funcionalizados com ácido oxálico de 10^3 .
4. A adição de 0,3% MWCNTs em argamassas melhora o desempenho mecânico a compressão e tração, sendo que o grupo funcionalizado com ácido oxálico possui estatisticamente desempenhos mecânicos de resistência a tração na flexão melhores do que os demais. Já para resistência a compressão, estatisticamente os grupos funcionalizados com ácido nítrico e oxálico não possuem diferença significativa entre si, apenas com as amostras de referência.
5. Com o uso de um ácido fraco (oxálico) foi possível obter os mesmos resultados de dispersão quando usado um ácido forte (nítrico), o oxálico também preservou a estrutura do MWCNTs, não deixando o nanomaterial em forma reduzida como demonstra o ensaio de 4 pontos, o que não ocorre com o ácido nítrico.
6. Os artefatos de cimento que receberam adição de 0,3% de MWCNTs funcionalizados com ácido oxálico demonstraram melhores desempenhos do ponto de vista de resistência mecânica e condutividade elétrica.

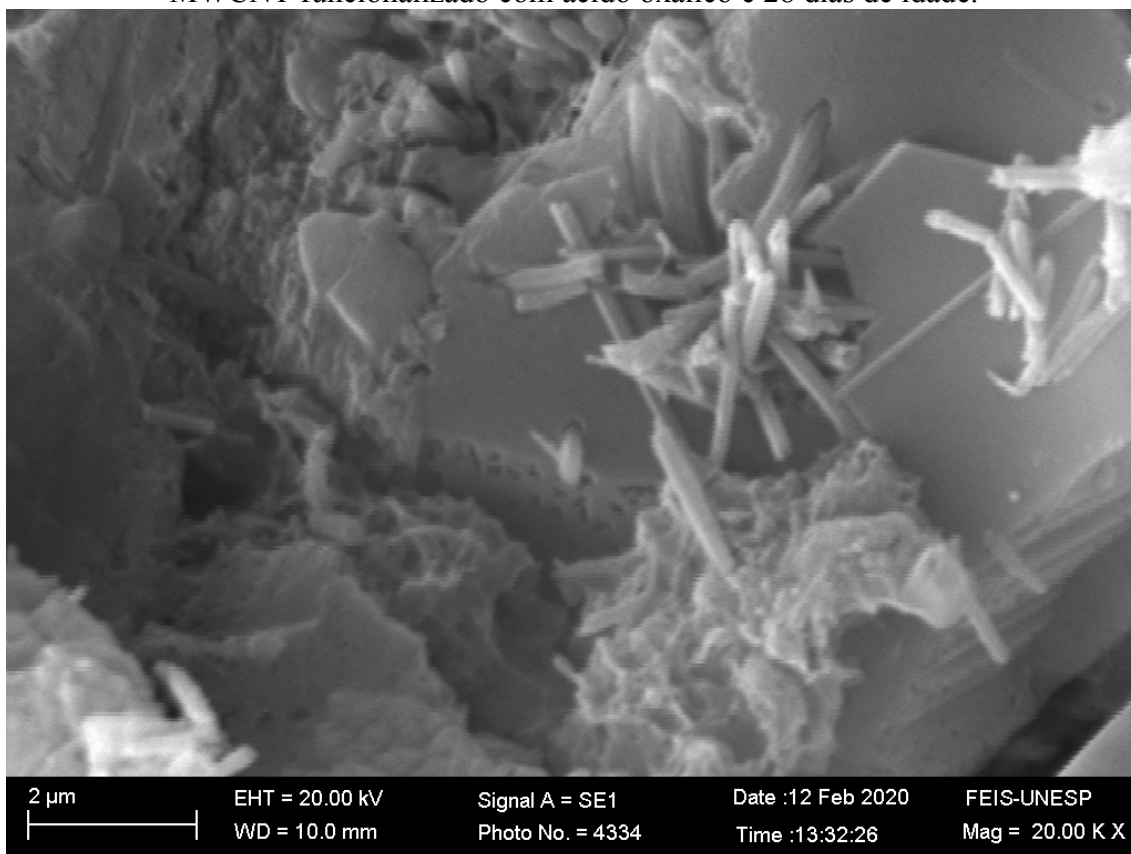
APÊNDICES

Apêndice 1. Pasta com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizado com ácido oxálico e 28 dias de idade.



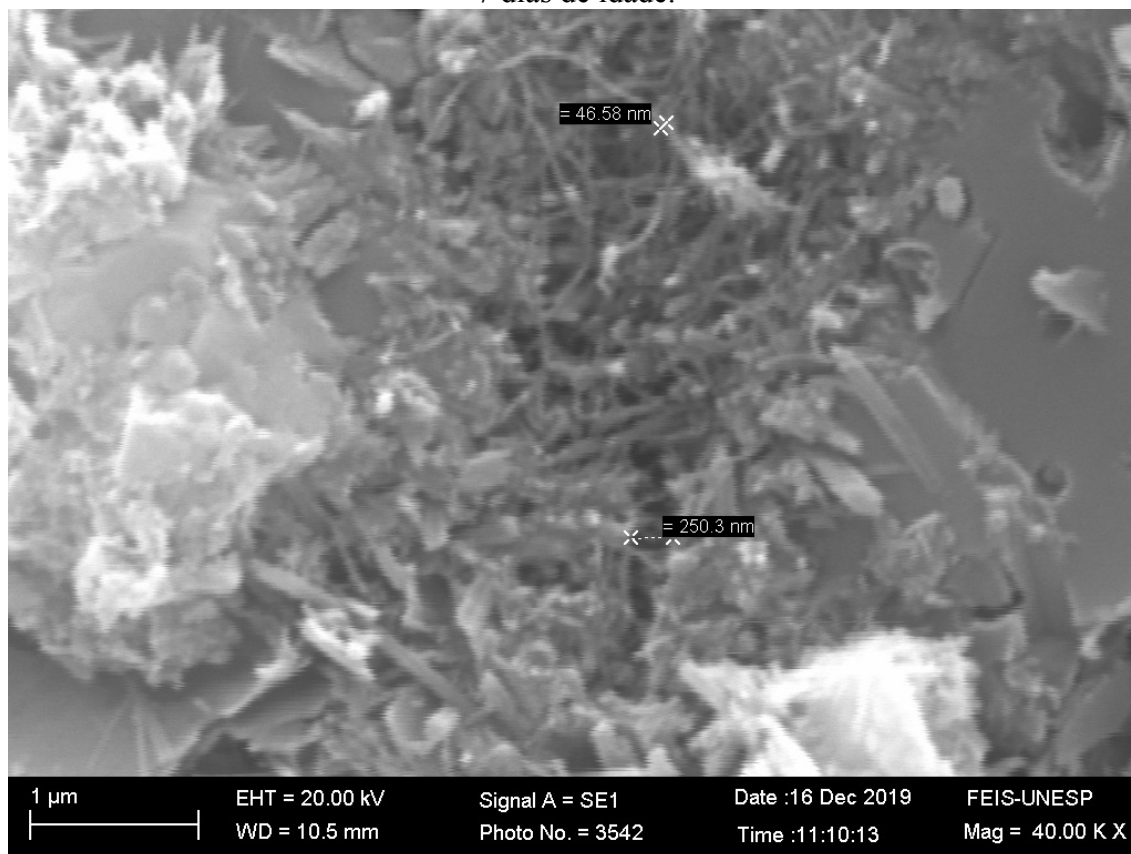
Fonte: Autoria Própria (2020).

Apêndice 2. Portlandita e nanotubo de carbono em pasta com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizado com ácido oxálico e 28 dias de idade.



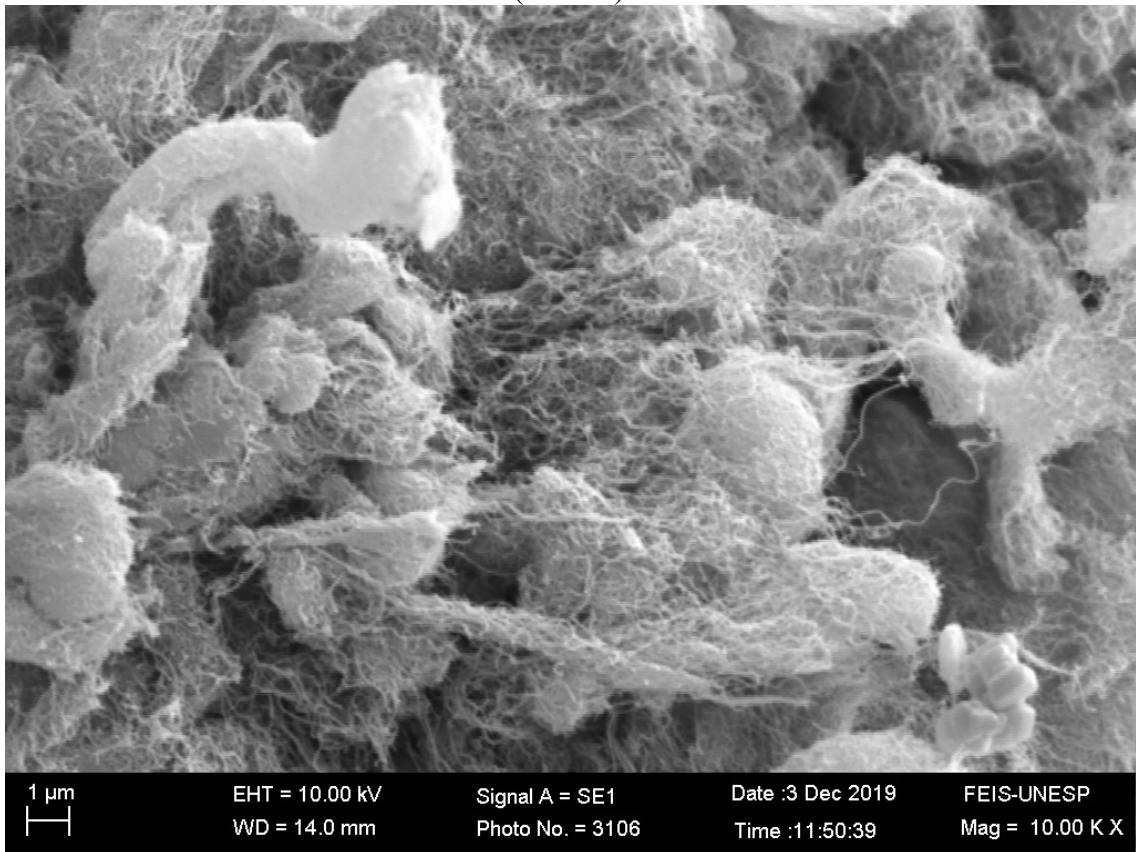
Fonte: Autoria Própria (2020).

Apêndice 3. Pasta com adição de 0,3% de MWCNT funcionalizado com ácido nítrico e 7 dias de idade.



Fonte: Autoria Própria (2020).

Apêndice 4. MWCNT funcionalizado com ácido nítrico e seus ramais de carboxila (COOH).



Fonte: Autoria Própria (2020).