

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL**

**COMPORTAMENTO DE CIMENTO PORTLAND FABRICADO COM MICRO E  
NANOESTRUTURAS DE CARBONO SINTETIZADAS DIRETAMENTE SOBRE  
ESCÓRIA DE ALTO-FORNO**

Autora: Ana Elisa da Silva Dias  
Orientador: Prof. José Márcio Fonseca Calixto  
Co-orientador: Prof. Luiz Orlando Ladeira

Belo Horizonte  
Junho/2017

Ana Elisa da Silva Dias

**COMPORTAMENTO DE CIMENTO PORTLAND FABRICADO COM MICRO E  
NANOESTRUTURAS DE CARBONO SINTETIZADAS DIRETAMENTE SOBRE  
ESCÓRIA DE ALTO-FORNO**

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Materiais de Construção Civil. Linha de pesquisa: Resíduos como Materiais de Construção Civil.

Orientador: Prof. José Marcio Fonseca Calixto

Co-orientador: Prof. Luiz Orlando Ladeira

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2017

D541c

Dias, Ana Elisa da Silva.

Comportamento de cimento portland fabricado com micro e nanoestruturas de carbono sintetizadas diretamente sobre escória de alto-forno [manuscrito] / Ana Elisa da Silva Dias. - 2017.  
xviii, 100 f., enc.: il.

Orientador: José Márcio Fonseca Calixto.

Coorientador: Luiz Orlando Ladeira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 88-100.

Bibliografia: f. 82-87.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses. 3. Cimento portland - Teses. 4. Altos-fornos - Teses. I. Calixto, José Márcio Fonseca, 1957-. II. Ladeira, Luiz Orlando. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691 (043)

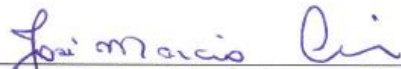
ANA ELISA DA SILVA DIAS

**"COMPORTAMENTO DE CIMENTO PORTLAND FABRICADO COM  
MICRO E NANOESTRUTURAS DE CARBONO SINTETIZADAS  
DIRETAMENTE SOBRE ESCÓRIA DE ALTO - FORNO"**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 06 de junho de 2017

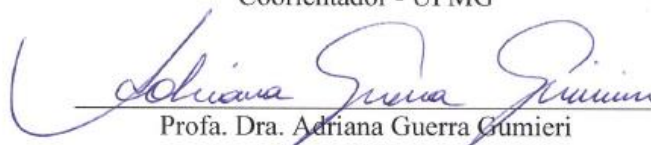
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José Marcio Fonseca Calixto  
Orientador - UFMG



Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira  
Coorientador - UFMG



Profa. Dra. Adriana Guerra Gumieri  
UFMG



Prof. Dr. Péter Ludvig  
CEFET/MG

Dedico este trabalho a Deus.

## AGRADECIMENTOS

A Deus que sempre esteve presente nesta caminhada.

Ao professor Calixto por aceitar me orientar.

Ao professor Luiz Orlando pelo auxílio e pela paciência.

À professora Adriana Gumieri pelos ensinamentos, bons conselhos dados ao longo da elaboração da dissertação e apoio na revisão bibliográfica.

Ao professor Luiz Cláudio e ao técnico Alberto, ambos do Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN) da UFMG pela ajuda na moagem da escória.

Ao CTNanotubos, em especial ao Tarcizo Cruz pela prestatividade e atenção que sempre dispensaram a mim.

Ao Sérgio Oliveira, Ícaro, Ramon e Thiago Cunha do Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG, pela amizade e conselhos.

Aos alunos de iniciação científica, Paulo Silva, Rodrigo Macedo, Mateus Armi, Mateus Moura, Raissa pelo empenho e pela amizade.

Aos mestrandos Lucas, Brillian, Alice, Tatiane, Carlos, Thiago Silva, Suéllen, Raquel e Paloma.

Ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFMG), em especial ao Douglas Rodrigues Miquita e ao Marcelo.

Ao Laboratório de Materiais do Departamento de Química da UFMG, em especial ao Felipe Medeiros e ao Felipe Ferreira.

Aos técnicos do laboratório, Afonso e Geraldo, do Departamento de Engenharia de Estruturas (DEES) da UFMG.

À Ivonete, Ariela, Wiliam e Edmilson do Departamento de Materiais e Construção (DEMC) da UFMG.

Às bibliotecárias Shirley e Gislene do Departamento de Física da UFMG.

À Intercement pela doação dos materiais utilizados nessa pesquisa, apoio financeiro e pelo auxílio na realização de diversos ensaios.

A minha família, pelo apoio, incentivo e sempre por acreditar junto comigo que seria possível.

À Margareth Ramos pela ajuda na revisão, leitura atenta e preciosas contribuições.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## RESUMO

O cimento é o produto mais utilizado em edificações no mundo; porém consome muita energia, além de lançar uma quantidade significativa de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) na atmosfera durante sua fabricação. Os compósitos de cimento (pasta, argamassa e concreto) possuem resistência à compressão satisfatória; porém sua resistência à tração é muito menor. Assim, pretende-se utilizar micro e nanomateriais de carbono, que possuem elevada resistência à tração, em compósitos de cimento para melhor atender às necessidades de sua aplicação. O presente trabalho busca produzir e caracterizar um cimento Portland fabricado com micro e nano-estruturas de carbono sintetizadas diretamente sobre escória de alto-forno em processo rotativo e estacionário. Os produtos da síntese foram caracterizados empregando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), termogravimetria (TG) e espectroscopia por Raman. Argamassas foram preparadas com cimento CP III-E-40 contendo micro e nanoestruturas de carbono num teor de 0,1 e 0,3 % em relação à massa de cimento. A resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e o módulo de deformação estático das argamassas foram avaliados nas idades de 7, 28 e 56 dias. Uma argamassa de referência sem micro e nanoestruturas de carbono também foi fabricada e avaliada para comparação. Os resultados mostram que a resistência mecânica da argamassa e o módulo de deformação secante estático, de maneira geral, não foram afetados de forma significativa pela adição de micro e nanoestruturas de carbono. Já a micrografia da argamassa, em diferentes idades, indica alterações na sua microestrutura.

Palavras-chave: escória de alto-forno, síntese, micro e nanoestruturas de carbono, argamassa, caracterizações, ensaios mecânicos



## ABSTRACT

Cement is the most widely used building material in the world; however, it consumes a lot of energy and releases a significant amount of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) in the atmosphere during its manufacture. Cement composites (paste, mortar and concrete) have satisfactory compressive strength but lower tensile strength and ductility. Thus, the use of micro and nano-structured carbon materials, which have high tensile strength, in cement composites has been investigated to increase even further their applications in the construction industry. In this scenario, this study analyzes the production and characterization of Portland cement manufactured with micro and nano-structured carbon materials synthesized directly over blast furnace slag on rotary and stationary process. The synthesis products were characterized by scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TG), and for Raman spectroscopy. Mortars were prepared with cement CP III-E-40 containing micro and nano-structured carbon materials in a content of 0.1 and 0.3% with respect to the cement mass. Uniaxial compressive strength, static secant modulus of deformation static and splitting tensile strength of the mortars were evaluated in the ages of 7, 28 and 56 days. A reference mortar without the micro and nanostructured carbon material was also produced and analyzed for comparison. The results show that mechanical strength and static secant modulus of deformation static of the mortars was unchanged with the addition of the micro and nano carbon structures. Already the micrograph of the mortar made at different times indicates changes in its microstructure.

*Keywords: blast furnace slag, synthesis, micro and nanostructured carbon, mortar, characterization, mechanical tests*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2-1 Estrutura a base de carbono.....	5
Figura 2-2 Análise por microscopia eletrônica de transmissão: (a) NFC tipo espinha de peixe, (b) NFC tipo bambu e (c) NTCPM tipo bambu. ....	6
Figura 2-3 Comparação esquemática entre os ângulos formados na NFC e no NTC.....	7
Figura 2-4 Estrutura tipo cebola: micrografia por MET.....	8
Figura 2-5 Formação dos NTC/NFC via processo CVD.....	10
Figura 2-6 Visão esquemática método CVD. ....	11
Figura 2-7 Crescimento de estruturas de carbono: (a) tip-growth e (b) base-growth. ....	12
Figura 2-8 Esquema da combinação do crescimento <i>tip-growth</i> e <i>base-growth</i> ...	13
Figura 2-9 NTC com enchimento parcial de catalisador: (a) esquema de crescimento e (b) imagem de MET do crescimento. ....	14
Figura 2-10 Nanocápsulas de carbono com partículas metálicas obtida no ensaio de microscopia eletrônica de varredura. ....	15
Figura 2-11 Crescimento de estruturas tipo cebola: (a) saturação catalisador e (b) evaporação catalisador. ....	15
Figura 2-12 Estruturas: (a) NTCPM preenchidos por catalisador e (b) tipo cebola. ....	16
Figura 2-13 Micrografia por MEV: em (a) NTCPM e (b) NFC.....	20
Figura 3-1 Forno estático utilizado na síntese.....	36
Figura 3-2 Aparato usado no ensaio de tração. ....	42
Figura 4-1 Curva granulométrica da escória original.....	46
Figura 4-2 Granulometria da escória beneficiada. ....	47
Figura 4-3 Granulometria da escória original e após beneficiamento. ....	48
Figura 4-4 MEV - Micrografia dos grãos da escória beneficiada: (a) detalhe geral da amostra e (b) detalhe dos grãos. ....	49
Figura 4-5 Análise termogravimétrica da escória beneficiada.....	49
Figura 4-6 Análise termogravimétrica para a composição C antes da síntese. ....	50
Figura 4-7 Análise termogravimétrica para a composição D antes da síntese. ....	51
Figura 4-8 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição A: (a) e (b): grãos de escória recobertos por poucos NTC.....	52

Figura 4-9 Análise termogravimétrica da escória nanoestruturada correspondente a composição A.....	53
Figura 4-10 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição B: (a) visão geral da amostra e (b) grãos de escória recobertos por NTC/NFC. ....	54
Figura 4-11 Análise termogravimétrica da escória nanoestruturada correspondente a composição B.....	54
Figura 4-12 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição C:(a) grãos de escória com NTC e NTC encapsulados e (b) grãos de escória interligados por NTC.....	55
Figura 4-13 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição C: (a) visão geral dos grãos de escória com NTC e (b) detalhe da ponta do NTC tipo “tip-growth”.....	56
Figura 4-14 Análise termogravimétrica da escória nanoestruturada correspondente a composição C.....	56
Figura 4-15 MET - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição C: (a) detalhe geral da amostra e (b) detalhe do NTC. ....	57
Figura 4-16 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição D: de (a) até (e) exemplos de estruturas de carbono.....	58
Figura 4-17 MET - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição D: (a) vista geral da amostra e (b) detalhe da estrutura tipo cebola..	59
Figura 4-18 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição D: (a) visão geral da amostra com NTC; (b), (c) e (d) diâmetros e número de paredes do NTC.....	60
Figura 4-19 MET - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição D: (a) detalhe do diâmetro da NFC na amostra e (b) diâmetro da NFC.....	61
Figura 4-20 Análise termogravimétrica da escória nanoestruturada correspondente a composição D.....	61
Figura 4-21 Espectroscopia Raman da escória nanoestruturada correspondente a composição D. ....	62
Figura 4-22 Comparação do tempo de pega da pasta em minutos. ....	64
Figura 4-23 Evolução da resistência à compressão das argamassas. ....	66
Figura 4-24 Evolução da resistência à tração das argamassas.....	68

Figura 4-25 Evolução do módulo de deformação estático secante das argamassas.....	70
Figura 4-26 Relação entre tensão versus deformação - 7 dias.....	71
Figura 4-27 Relação entre tensão versus deformação - 28 dias.....	71
Figura 4-28 Relação entre tensão versus deformação - 56 dias.....	72
Figura 4-29 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa REF aos 28 dias de idade. ....	73
Figura 4-30 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa EN01 aos 28 dias de idade.....	74
Figura 4-31 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa EN01 aos 28 dias de idade.....	75
Figura 4-32 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa EN03 aos 28 dias de idade.....	76
Figura 4-33 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa REF aos 56 dias de idade. ....	77
Figura 4-34 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa EN01 aos 56 dias de idade.....	78
Figura 4-35 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa EN03 aos 56 dias de idade.....	79

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 2-1 - Principais propriedades da NFC e do NTC.....	7
Tabela 3-1 Características do catalisador.....	33
Tabela 3-2 Proporções dos materiais utilizados na síntese da escória nanoestruturada.....	34
Tabela 3-3 Características dos gases.....	35
Tabela 3-4 Características do processo de síntese no reator estático.....	35
Tabela 3-5 Características físicas do cimento CP III-40-RS.....	37
Tabela 3-6 Características químicas do cimento CP III-40-RS.....	37
Tabela 3-7 Traço e nomenclatura.....	39
Tabela 3-8 Dados sobre os ensaios de resistência e de módulo de elasticidade.....	41
Tabela 4-1 Composição química da escória.....	45
Tabela 4-2 Comparação da granulometria e área específica da escória.....	47
Tabela 4-3 Valores de área superficial específica por BET.....	51
Tabela 4-4 Resumo da perda de massa na análise por termogravimetria.....	63
Tabela 4-5 Resultados do ensaio de resistência à compressão das argamassas.....	66
Tabela 4-6 Análise estatística dos resultados de resistência à compressão - <i>t-student</i> .....	67
Tabela 4-7 Resultados do ensaio de resistência a tração das argamassas.....	68
Tabela 4-8 Análise estatística dos resultados de resistência à tração - <i>t-student</i> .....	69
Tabela 4-9 Resultados do ensaio de módulo de deformação das argamassas....	70

**LISTA DE QUADRO**

Quadro 2-1 Comercialização da escória de alto-forno.....	24
--	----

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

a/c	Relação água / cimento
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CVD	<i>Chemical Vapour Deposition</i>
CP	Corpo de prova
CPII - E	Cimento Portland Composto com Escória de Alto-forno
CPIII	Cimento Portland de Alto-forno
CPV - ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
CTNanotubos	Centro de Tecnologia em Nanotubos de Carbono
DTG	Termogravimetria diferencial
EAF	Escória de Alto-forno
HiPCO	<i>High Pressure CO conversion</i>
IH	Índice de basicidade
IRC	<i>Institut de Recherche en Construction</i>
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira aprovada pela ABNT
NFC	Nanofibra de carbono
NTC	Nanotubos de carbono
NTCPM	Nanotubos de carbono de parede múltipla
NTCPS	Nanotubos de carbono de parede simples
TG	Termogravimetria

## LISTA DE SÍMBOLO

$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de alumínio
Ar	Argônio
C	Carbono
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
$\text{Ca(OH)}_2$	Hidróxido de cálcio
$\text{CH}_4$	Metano
$\text{C}_2\text{H}_2$	Acetileno
$\text{C}_2\text{H}_4$	Etileno
$\text{C}_4\text{AH}_{13}$	Aluminato tetrecálcico hidratado
$\text{C}_6\text{H}_6$	Benzeno
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
C-C	Ligação simples entre carbonos
C/S	Relação entre CaO e $\text{SiO}_2$
Fe	Ferro
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Óxido de ferro III
FeSi	Ferro Silício
$\text{H}_2\text{S}$	Sulfeto de hidrogênio
MgO	Óxido de magnésio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
Ni	Níquel
S	Enxofre
Si	Silício
SiC	Carbeto de silício
$\text{SiO}_2$	Óxido de silício
$\text{SO}_3$	Trióxido de enxofre
P	Fósforo



**LISTA DE UNIDADES**

$\mu\text{m}$	micrometro ( $10^{-3}$ metros)
cm	centímetro
$\text{cm}^2$	centímetro quadrado
$\text{cm}^3$	centímetro cúbico
h	hora
g	grama
kgf	quilograma-força
m	metro
$\text{m}^2$	metro quadrado
$\text{m}^3$	metro cúbico
min	minuto
mol	molar
ml	mililitro
mm	milímetro
MPa	mega Pascal
mw	mega Watt
N	Newton
nm	nanômetro ( $10^{-9}$ metros)
s	segundos
sccm	<i>standard cubic centimetres per minute</i>
TPa	tera Pascal
GPa	giga Pascal

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Justificativa .....	2
1.2	Objetivo .....	3
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1	Nanotecnologia e nanociência .....	4
2.2	Micro e nanoestruturas de carbono .....	5
2.2.1	Processo de síntese de estruturas à base de carbono por CVD .....	9
2.2.2	Uso de micro e nanoestruturas à base de carbono em matrizes de cimento Portland .....	16
2.3	Escória de alto-forno .....	20
2.3.1	Produção do ferro-gusa e geração da escória de alto-forno .....	21
2.3.2	Resfriamento da escória .....	22
2.3.3	Características da escória .....	24
2.3.4	Escória em matrizes cimentícias .....	26
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>29</b>
3.1	Técnicas de caracterização e análise dos materiais .....	29
3.1.1	Granulometria a laser .....	29
3.1.2	Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão .....	30
3.1.3	Análise térmica por termogravimetria .....	31
3.1.4	Área de superfície específica por BET .....	32
3.1.5	Espectroscopia por Raman .....	32
3.2	Materiais utilizados na síntese .....	33
3.2.1	Escória de alto-forno .....	33
3.2.2	Catalisador .....	33
3.2.3	Características dos gases .....	35
3.3	Sistema de produção da escória nanoestruturada .....	35
3.4	Materiais, fabricação e ensaios das argamassas produzidas .....	36
3.4.1	Materiais .....	36
3.4.2	Fabricação das argamassas e moldagem dos corpos-de-prova .....	38
3.4.3	Ensaio físico das argamassas no estado fresco .....	40
3.4.4	Ensaio físico das argamassas no estado endurecido .....	40

<b>4</b>	<b>APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS .....</b>	<b>45</b>
4.1	Caracterização dos materiais usados na síntese .....	45
4.1.1	Escória de alto-forno .....	45
4.1.2	Catalisador .....	50
4.2	Análise dos resultados da síntese da escória nanoestruturada .....	52
4.2.1	Síntese para a composição A.....	52
4.2.2	Síntese para a composição B.....	53
4.2.3	Síntese para a composição C .....	55
4.2.4	Síntese para a composição D .....	57
4.2.5	Comparação dos resultados das sínteses das diferentes composições ..	63
4.3	Caracterização do cimento.....	64
4.4	Caracterização das argamassas no estado fresco.....	65
4.5	Resistência à compressão das argamassas .....	65
4.6	Resistência à tração por compressão diametral das argamassas .....	67
4.7	Módulo de deformação estático secante das argamassas.....	69
4.8	Avaliação da microestrutura das argamassas .....	72
4.8.1	Idade de 28 dias.....	72
4.8.2	Idade de 56 dias.....	77
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>80</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>82</b>
	<b>APÊNDICE A - DADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO .</b>	<b>88</b>
	<b>APÊNDICE B - DADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO .....</b>	<b>91</b>
	<b>APÊNDICE C - DADOS DOS ENSAIOS MÓDULO DE DEFORMAÇÃO .....</b>	<b>94</b>
	<b>APÊNDICE D - DADOS ESTATÍSTICOS - ADAPTADO <i>ORIGINPRO</i>.....</b>	<b>95</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O concreto é o segundo material mais consumido no mundo, superado apenas pela água. Sua utilização causa impacto ambiental devido ao emprego do cimento Portland. Para cada m<sup>3</sup> de concreto produzido consome-se em aproximadamente 270 kg de cimento. Para cada tonelada de clínquer fabricado, aproximadamente 900 kg de CO<sub>2</sub> são lançados na atmosfera. Portanto, para diminuir esses efeitos ambientais, a indústria de cimento vem substituindo parte do clínquer, principal matéria-prima do cimento, por adições minerais, que geralmente são subprodutos ou rejeitos agroindustriais (ISAIA, 2011).

Silva (2007) afirma que o uso de adições minerais pode ser vantajoso em três aspectos: no desenvolvimento sustentável, uma vez que há diminuição do consumo de energia e de emissão de CO<sub>2</sub> na produção do cimento; do ponto de vista técnico a principal influência é no aumento da durabilidade do concreto e do aspecto econômico as adições têm preços e custos menores que o clínquer.

As adições minerais de escória granulada de alto-forno, materiais pozolânicos e fíler calcário tiveram sucesso ao serem incorporadas na composição do cimento Portland, pois se combinam e/ou são ativadas pelo hidróxido de cálcio liberado nas reações de hidratação do clínquer. Com isso, obtêm-se compostos com melhores propriedades ligantes e ainda com maior durabilidade. Essas adições, em geral, diminuem as emissões de gases poluentes, contribuindo para a redução do descarte destes subprodutos ou rejeitos industriais (BATTAGIN, 2011).

Com o intuito de desenvolver novos produtos para aprimorar o desempenho do cimento e reduzir os impactos ambientais provenientes da sua produção, tem-se estudado a estrutura interna da pasta em escala nanométrica. Para tal, são utilizadas técnicas como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, dentre outros. As pesquisas no ramo da nanoescala sobre as propriedades dos materiais são promissoras, pois indicam uma melhora no desempenho dos produtos e dos compósitos. No caso de compostos de cimento Portland, os estudos em nanoescala têm possibilitado a melhor compreensão da formação dos produtos de hidratação do cimento (ISAIA, 2011).

Gleise (2007) define nanotecnologia como o estudo dos materiais e das estruturas com tamanho variando entre 1 e 100 nanômetros ( $10^{-9}$  a  $10^{-7}$ m). A nanotecnologia / nanociência é multidisciplinar e aplicável a todas as áreas da ciência tendo fortes e múltiplas interações entre elas (química, física, materiais, engenharias). A partir do refino da estrutura dos materiais ou de adições de tamanho nanométrico é possível a obtenção de um compósito com maior área superficial de contato e com maior reatividade proporcionando vantagens em termos de resistência e de durabilidade.

Materiais a base de cimento, quando submetidos a tensões de tração, são muito quebradiços e susceptíveis a rachaduras, o que por sua vez têm implicações no seu desempenho mecânico e na sua durabilidade. A nanotecnologia é introduzida em materiais cimentícios para abordar estas questões. Os nanomateriais, especialmente os nanomateriais a base de carbono, ajudam a melhorar/modificar as propriedades mecânicas, durabilidade e propriedades funcionais de materiais cimentícios devido às suas excelentes propriedades intrínsecas como elevada resistência à tração e módulo de elasticidade (Han *et al.*, 2015).

Neste contexto, pretende-se com a presente pesquisa realizar a estruturação da escória de alto-forno, um subproduto da siderurgia, com micro e nanoestruturas de carbono e incorporá-la no cimento de alto-forno.

## **1.1 Justificativa**

A justificativa desse estudo tem como ponto de partida o fato de não terem sido encontradas, na literatura, pesquisas sobre a utilização da escória como material suporte no processo de síntese de micro e nanoestruturas de carbono crescidos diretamente sobre a mesma utilizando o método CVD. Existem estudos já publicados que utilizam como material de suporte o clínquer de cimento. Esses estudos serviram de base de comparação para desenvolvimento dessa pesquisa, visto que a composição do clínquer e da escória de alto-forno são semelhantes.

Esta nova abordagem propõe a produção de um cimento Portland de alto-forno com micro e nanoestruturas de carbono sintetizadas diretamente sobre a escória de alto-forno, de forma a não comprometer o desempenho do referido cimento. Além disso, é de extrema necessidade de que a produção desse cimento seja cada vez mais sustentável, de modo a preservar o meio ambiente e os recursos naturais para as futuras gerações.

## 1.2 Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo geral a síntese estática de um cimento Portland de alto-forno fabricado com micro e nanoestruturas de carbono sintetizados diretamente sobre a escória de alto-forno, bem como a sua caracterização. A escória nanoestruturada será utilizada como substituição de parte do clínquer nesse cimento Portland. Dentro deste objetivo, os seguintes aspectos serão analisados:

- a) determinação dos parâmetros do processo de síntese por CVD das micro e nanoestruturas de carbono diretamente sobre a escória de alto-forno;
- b) caracterização da escória nanoestruturada, através da microscopia eletrônica de varredura, da microscopia eletrônica de transmissão, da análise de rendimento por termogravimetria, da queima do material diretamente na mufla, e determinação da área de superfície específica (ASE) por BET e da Espectroscopia Raman.
- c) análise comparativa das propriedades mecânicas (resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e módulo de deformação estático) de argamassas fabricadas com cimentos Portland de alto-forno convencional (CPIII E-40) e também o fabricado com diferentes teores de micro e nanoestruturas de carbono;
- d) avaliação da microestrutura das argamassas produzidas com diferentes teores de micro e nanoestruturas de carbono por meio da microscopia eletrônica de varredura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Nanotecnologia e nanociência

A Nanotecnologia e a Nanociência foram descobertas recentemente e têm por meta dominar parte, mesmo que pequena, do virtuosismo da natureza na organização da matéria, átomo por átomo, molécula por molécula (CHAVES, 2002).

Segundo Chaves (2002), a nanotecnologia visa à compreensão da matéria, enquanto que a nanociência visa ao controle da matéria, ambas em escala nanométrica. O prefixo “nano-” é usado na ciência para designar um bilionésimo, ou seja, um nanômetro corresponde a um bilionésimo de metro (símbolo nm e equivalente  $10^{-9}$  m). Pode-se dizer que a escala típica de um vírus é de 100 nm, um átomo mede cerca de 0,2 nm e o diâmetro de um fio de cabelo humano aproxima-se de 30.000 nm.

Conforme Pimenta e Melo (2007), as propriedades de um material em escala nanométrica são consequência das manifestações dos efeitos de confinamento quântico dos elétrons e os chamados efeitos de superfície. O efeito quântico reduz o número de partículas e origina um novo arranjo onde os elétrons se distribuem. Por sua vez, os efeitos de superfície são mais evidentes em amostras menores.

Ainda de acordo com Pimenta e Melo (2007), o controle do tamanho e da forma do nano-objeto implica no surgimento de novas propriedades dos materiais nanométricos, possibilitando a formação de novos dispositivos tecnológicos com finalidades específicas.

Para Gleise (2007), o desenvolvimento de materiais nanomodificados pode, por exemplo, tornar as estruturas com eles fabricadas mais resistentes. O IRC (2002) relata que a incorporação de nanopartículas em matrizes de cimento permite o controle da microestrutura, criando materiais mais resistentes e mais duráveis.

## 2.2 Micro e nanoestruturas de carbono

No campo da nanotecnologia e nanociência, as estruturas à base de carbono ocasionaram interesse em diversas áreas científicas devido às suas propriedades únicas (DRESSELHAUS, 1996). Existem diferentes estruturas contendo carbono. Para Kim (2013) essas estruturas se diferem uma das outras, conforme sua morfologia (Figura 2-1).

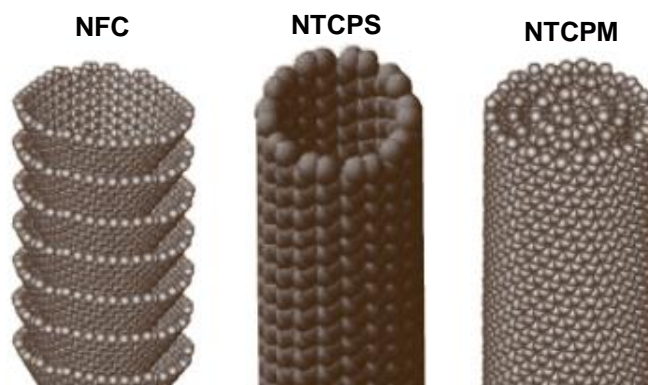


Figura 2-1 Estrutura a base de carbono.  
Fonte: Adaptado Kim (2013).

Para Melechko *et al.* (2005) as nanofibras de carbono (NFC) são estruturas cilíndricas ou cônicas que têm diâmetros variados. Em geral, consistem em camadas de grafeno empilhadas formando cones ou cilindros. As variações na estrutura interna da NFC são comumente identificadas em estrutura do tipo espinha de peixe (*herringbone*) e do tipo bambu (*bamboo-like*).

Já os nanotubos de carbono (NTC) também são estruturas que se baseiam na folha de grafeno. Os NTC, do ponto de vista estrutural, formam-se através de múltiplas camadas de folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica com cavidade oca (NTCPM), ou por uma única camada (NTCPS). Os NTCPM também podem ter textura interna tipo de espinha de peixe e tipo bambu (BHUSHAN, 2007).



Para Bhushan (2007), a formação dos NTCPM é mais complexa do que NTCPs, pois envolve as várias formas no qual as folhas de grafenos podem ser exibidas e dispostas dentro da morfologia filamentar. Às vezes, não se consegue classificar uma estrutura em NTCPM ou em NFC. A principal diferença entre NFC e NTCPM é a variação na disposição tubular.

A Figura 2-2 apresenta a micrografia obtida pela técnica MET, da nanofibra do tipo espinha de peixe (a) e tipo bambu (b), ambas com cavidades maciças. Já em (c) apresenta-se nanotubo de múltiplas paredes tipo bambu com cavidade oca (seta).

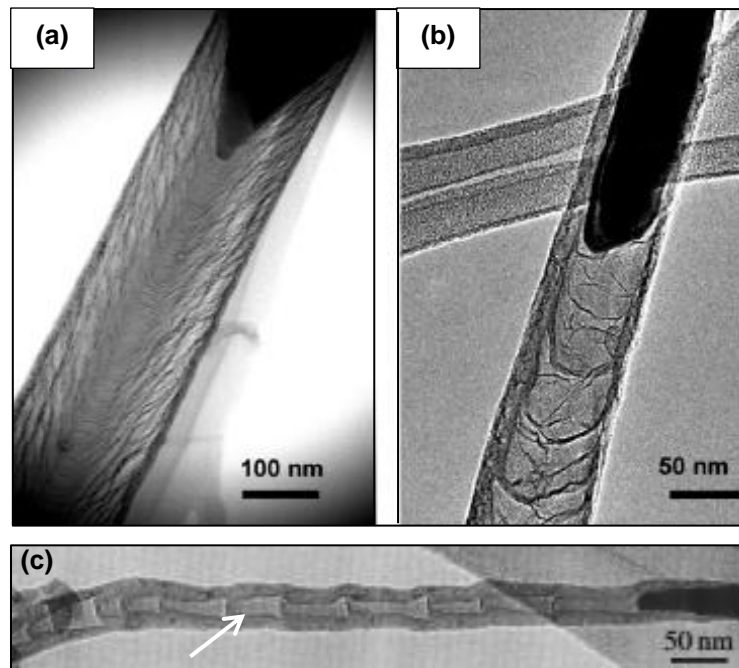


Figura 2-2 Análise por microscopia eletrônica de transmissão: (a) NFC tipo espinha de peixe, (b) NFC tipo bambu e (c) NTCPM tipo bambu. Fonte: Melechko *et al.* (2005); Bhushan (2007).

Outros autores reforçam que a diferença entre NFC e NTC é o tamanho do diâmetro e orientação das folhas. Os NTC apresentam diâmetro menor e são formados por folhas de grafeno ordenadas ao longo do eixo, enquanto que a orientação das folhas de grafeno das NFC forma um ângulo ( $\alpha$ ) com o eixo (MELECHKO *et al.*, 2005; LUDVIG, 2012; BHUSHAN, 2007). A Figura 2-3 apresenta uma comparação esquemática entre os ângulos formados na NFC e no NTC.

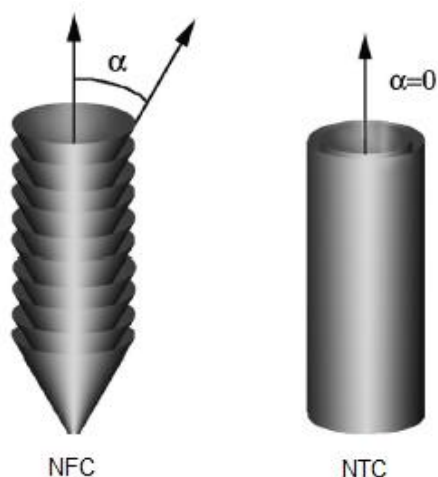


Figura 2-3 Comparação esquemática entre os ângulos formados na NFC e no NTC.

Fonte: Melechko *et al.* (2005).

De acordo com Hiremath *et al.* (2017), as NFC e os NTC são usados como nanomateriais de reforço para aumentar as propriedades mecânicas e físicas dos compósitos. No entanto, o procedimento de síntese para ambas são semelhantes (CVD), mas as propriedades são diferentes como apresentado na Tabela 2-1.

Tabela 2-1 - Principais propriedades da NFC e do NTC

Propriedades	NFC	NTCPM	NTCPS	Aço inoxidável
Diâmetro (nm)	50 - 200	2 - 30	0,75 - 3	-
Comprimento ( $\mu\text{m}$ )	50 - 100	0,1 - 50	1 - 50	-
Área superficial específica ( $\text{m}^2 / \text{g}$ )	200	200 - 400	400 - 900	-
Módulo de Young (TPa)	0,24	0,8 - 0,9	$\approx 1$ (de 1 a 5)	$\approx 0,2$
Resistência à tração (GPa)	2,92	150	13 - 53	$\approx 0,65 - 1$
Alongamento até ruptura (%)	-	23,1	16	15 - 50

Fonte: Hiremath *et al.* (2017); Han *et al.* (2015); Bhushan (2007); Siddique e Metha (2014); Bellucci (2005).

Analisando a Tabela 2-1, observa-se que o diâmetro e o comprimento da NFC são maiores que do NTC. Com relação às propriedades mecânicas, os NTCPS e os NTCPM possuem valores de módulo de *Young* e de resistência à tração superior ao do aço inoxidável, o que mostra o bom desempenho dos nanotubos de carbono à tração. As NFC, por sua vez, possuem módulo de *Young* e de resistência à tração inferior aos NTC.

Outra estrutura à base de carbono é mostrada na Figura 2-4. Trata-se da formação de estruturas tipo *onions*, na qual consistem em várias camadas de carbono concêntricas envolvendo um núcleo oco ou uma partícula de metal (KANG *et al.* 2008, ZEIGER *et al.*, 2016). Semelhante definição foi dada por McDonough e Gogotsi (2013), na qual a estrutura cebola possui formato de conchas esféricas de carbono. Esse nome é devido à estrutura em camadas concêntricas semelhante à de uma cebola. Essas estruturas também são chamadas de nano-cebolas de carbono (*carbon nano-onions*) ou cebola de carbono (*onion-like carbon*).

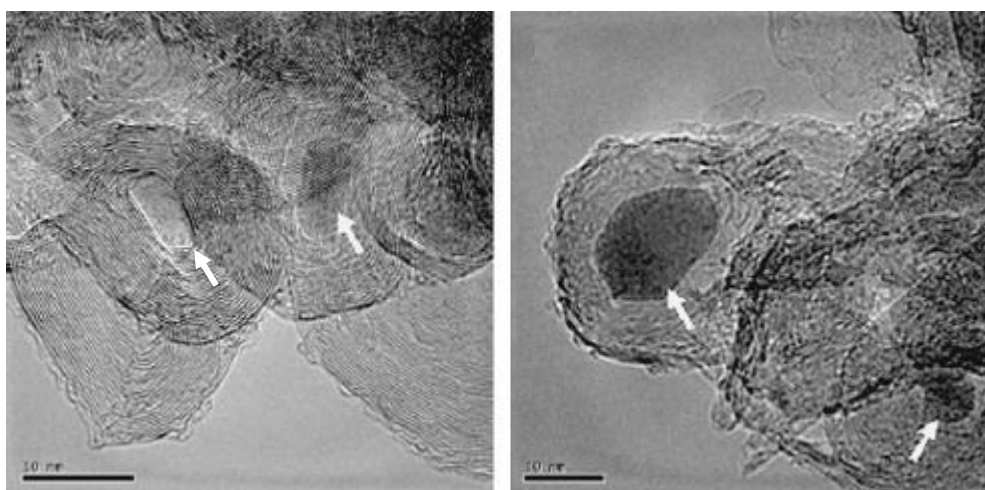


Figura 2-4 Estrutura tipo cebola: micrografia por MET.  
Fonte: Adaptado Kang *et al.* (2008).

Para Zeiger *et al.* (2016), algumas características estruturais de uma estrutura como cebola incluem: variação no grau de ordenação de carbono, sendo altamente defeituosos; apresenta forma variando de esférico a poliédrico; tamanhos típicos variando entre 5-10 nm (até 10 nm é possível encontrar). Em comparação com nanotubos de carbono, quase todas as estruturas cebolas qualificam-se como estruturas de paredes múltiplas. A característica estrutural que difere as estruturas cebolas de nanotubos de carbono é o caráter de múltiplas conchas claramente visível.

### 2.2.1 *Processo de síntese de estruturas à base de carbono por CVD*

A síntese de estruturas à base de carbono pode ser feita através de vários processos, sendo os mais empregados: o método do arco de corrente, ablação por laser, HiPCO (*High Pressure CO conversion*) e processo de decomposição química a vapor (CVD - *Chemical Vapour Deposition*).

No caso de síntese sobre clínquer de cimento, o processo CVD é a metodologia mais usada apesar de sintetizar nanoestruturas com imperfeições. Por outro lado, é a técnica mais promissora e econômica para a produção em grande escala de clínquer nanoestrurado (LUDVIG, 2012). Por estas razões, ela será a técnica a ser utilizada na síntese sobre a escória de alto-forno e a única a ser descrita a seguir.

Para a realização da síntese pelo método CVD utiliza-se como insumo gases precursores de carbono, catalisadores e gases nobres. É necessária uma atmosfera sem oxigênio, com uma determinada pressão e temperatura controladas (BHUSHAN, 2007).

Ludvig (2012) descreve alguns insumos frequentemente empregados no processo de síntese sendo: nitrogênio (N) ou outro gás nobre como o argônio (Ar) empregado como gás de arraste; fontes de carbono em geral hidrocarbonetos (metano, etileno, acetileno, etc.) e como catalisador utilizam-se metais como Ferro (Fe), Cobre (Cu) e Níquel (Ni).

Bhushan (2007) menciona que a síntese pelo método CVD envolve a decomposição catalítica de uma fonte contendo carbono em partículas metálicas, ocorrendo no início da sua decomposição uma quebra da molécula por pirolise. É um processo heterogêneo que envolve passar um fluxo gasoso contendo uma determinada percentagem de um hidrocarboneto sobre as partículas de metal de transição (Fe, Cu, Ni) em um forno.

A formação dos NTC/NFC via processo CVD está apresentada na Figura 2-5, onde é mostrada em (1) deposição das partículas metálicas sobre o substrato (suporte); em (2) decomposição catalítica de um gás carbônico; e em (3) crescimento dos NTC/NFC.

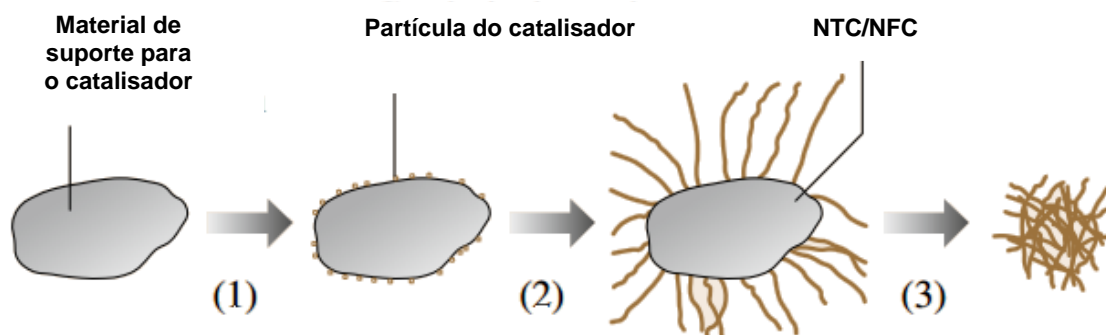


Figura 2-5 Formação dos NTC/NFC via processo CVD.  
Fonte: Adaptado Bhushan (2007).

Para Weissker (2010), o substrato atua como suporte para a nucleação e crescimento dos NTC/NFC. O substrato deve ser termicamente estável sob condições de processo e também deve ser inerte para reações com os diferentes catalisadores metálicos e com o carbono evitando, assim, o aparecimento de microprecipitados e aglomeração das nanopartículas metálicas durante a síntese (LADEIRA *et al.*, 2009, WEISSKER, 2010).

Para Kumar e Ando (2010) um crescimento de NTC eficiente depende da interação catalisador-substrato. A reação metal-substrato pode cessar o comportamento catalítico do metal. O material do substrato, a sua morfologia superficial e texturas, afetam muito o rendimento e a qualidade dos NTC resultantes. Alguns substratos comuns usados no método CVD são: grafite, quartzo, alumina, silicato de alumina e óxido de magnésio.

O tamanho das partículas de catalisador é um fator decisivo no processo CVD para controlar o diâmetro (WEISSKER, 2010) e a morfologia do NTC/NFC (BHUSHAN, 2007). O catalisador com uma determinada composição química pode levar a produtos diferentes, dependendo do método de preparação utilizado. A seleção do catalisador também pode influenciar no número de paredes dos NTC. Além disso, deve-se levar em conta a concentração e a interação entre suporte - metal (Allaedini *et. al.*, 2016). Kumar e Ando (2010), confirmaram que os NTCPS/NTCPM podem ser crescidos seletivamente pela adequada seleção de catalisador e concentração. Quanto maior a concentração mais diversificado é o tipo de NTC. Para aumentar o crescimento do NTC/NFC, o elemento alumínio é frequentemente utilizado como material intercalar na síntese quer como filme de metal puro ou quer como alumina (WEISSKER, 2010).

Uma visão esquemática de um forno utilizado na produção de nanoestruturas de carbono pelo método CVD foi apresentado na Figura 2-6.

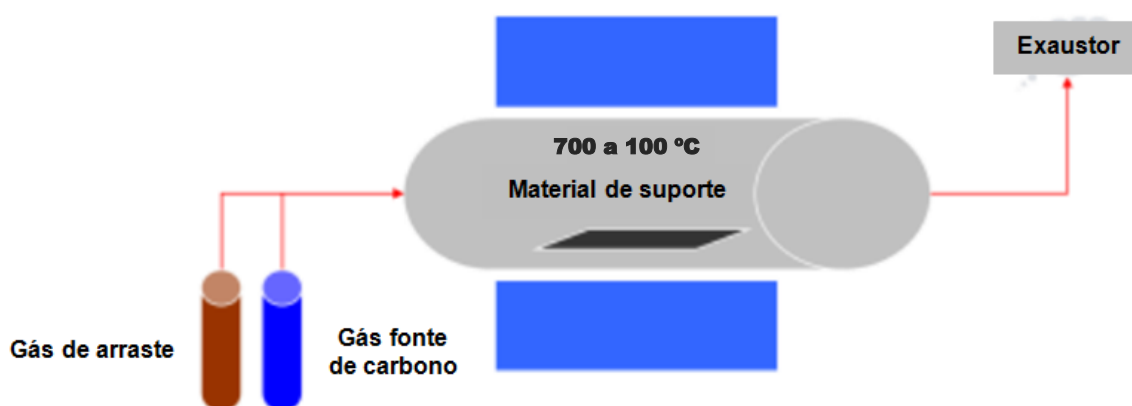


Figura 2-6 Visão esquemática método CVD.  
Fonte: Adaptado Ludvig (2012).

Segundo Souza (2015), durante a síntese pelo processo CVD é necessário levar em conta o tipo de reator utilizado, a temperatura, a pressão, o tempo de residência do material no forno e o tipo de catalisador. Esses parâmetros interferem diretamente na quantidade de vazão utilizada do gás precursor, morfologia, quantidade de material produzido no processo (rendimento) e qualidade final do produto.

De acordo com Kumar e Ando (2010), existem dois tipos de crescimento de estruturas de carbono sobre o catalisador (Figura 2-7). No tipo “tip-growth” (Figura 2-7-a), o hidrocarboneto decompõe-se no topo da superfície do metal (i) e empurra a partícula do metal de baixo para cima (ii). Ocorre a separação entre o substrato e o metal (iii), pois sua interação é fraca. Por sua vez, no tipo “base-growth” (Figura 2-7-b), onde existe uma forte ligação entre catalisador e substrato, o hidrocarboneto decompõe-se no topo da superfície do metal (i) e os NTC crescem acima deste (ii).

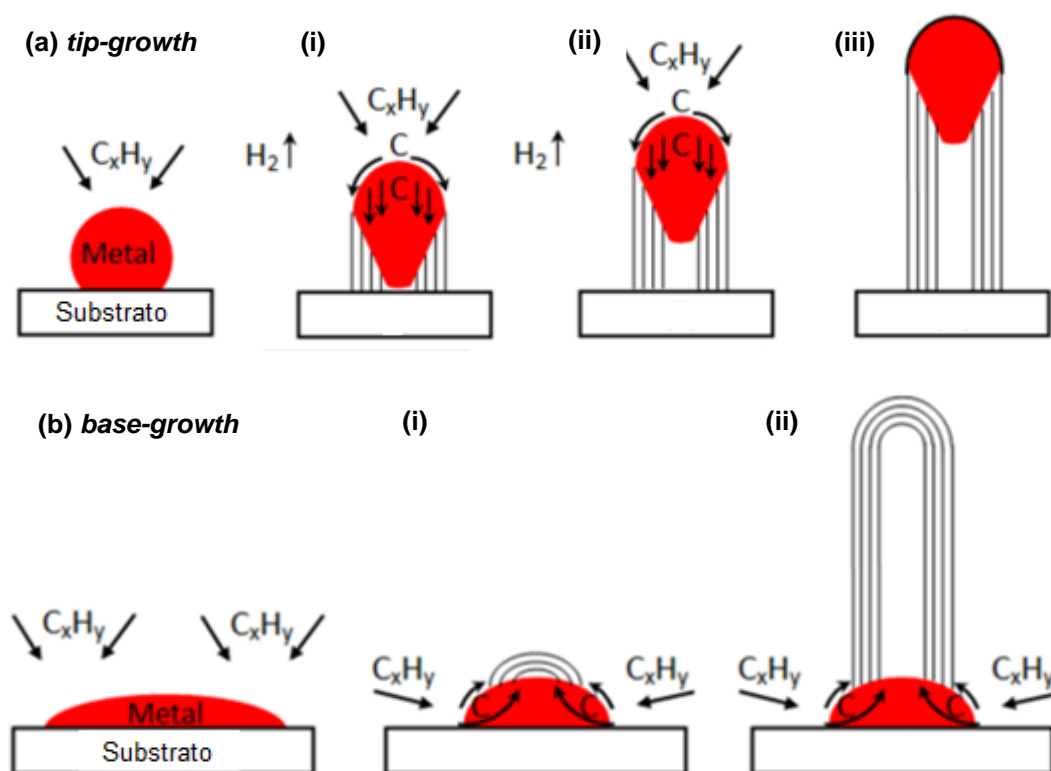


Figura 2-7 Crescimento de estruturas de carbono: (a) tip-growth e (b) base-growth.  
Fonte: Adaptado Kumar e Ando (2010).

Para Weissker (2010) a combinação do crescimento *tip-growth* e *base-growth* resultam no mecanismo apresentado na Figura 2-8. Neste supõe-se que o estado inicial segue o modo de crescimento *base-growth*. Algumas partículas de catalisador estão ancoradas no suporte (a). Os hidrocarbonetos se decompõem na superfície das partículas do catalisador juntamente com outras partículas de catalisador flutuante (B). A deposição de partículas de ferro no local de crescimento ocorre continuamente, assim o modo de crescimento muda de modo de *base-growth* para *tip-growth* (C → D). Quando o material deposita a partir da fase gasosa, o crescimento continua (E) até se formar uma cápsula estável. Se a cápsula estiver fechada, o chamado crescimento secundário pode ocorrer. Este ocorre devido à molhabilidade do catalisador metálico ser baixa e as partículas se separam facilmente (passos F e G).

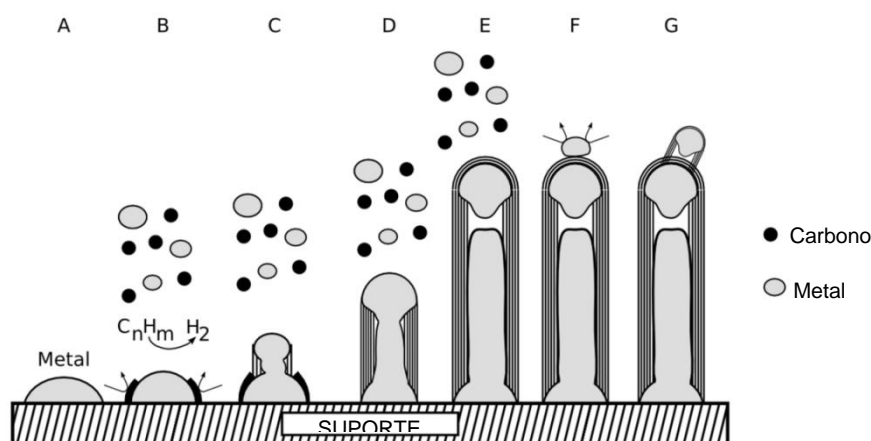


Figura 2-8 Esquema da combinação do crescimento *tip-growth* e *base-growth*.  
Fonte: Adaptado Weissker (2010).

Sengupta e Jacob (2010) afirmam que durante o crescimento *tip-growth* as pequenas nanopartículas de metal com diâmetros menores do que o diâmetro interior do tubo pode difundir para dentro das cavidades devido à nanocapilaridade. As forças das paredes do NTC podem confinar a partícula de catalisador a um diâmetro fixo. Esses mesmos autores sugerem um modelo de crescimento dos nanotubos com enchimento parcial de Fe, como mostrado esquematicamente na Figura 2-9 (a), na qual é possível notar que as partículas do catalisador correspondem ao diâmetro interno dos NTC. Já na Figura 2-9 (b) é apresentado uma imagem de MET com encapsulado do ferro dentro do NTC.



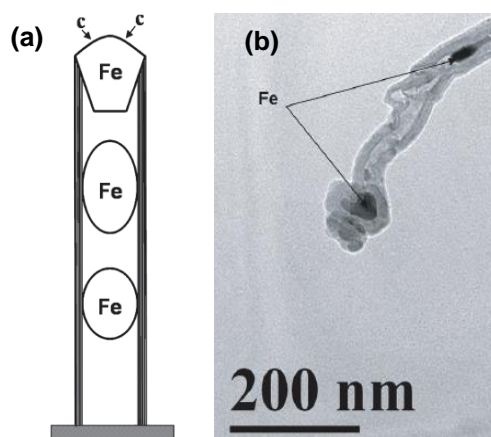


Figura 2-9 NTC com enchimento parcial de catalisador: (a) esquema de crescimento e (b) imagem de MET do crescimento.  
Fonte: Sengupta e Jacob (2010).

Ziebro (2009) explica que a síntese pelo método CVD pode propiciar à formação de nanocápsula de carbono com núcleo metálico. Essa formação ocorre quando a elevação da temperatura (cerca de 750 °C) aumenta a taxa de difusão do carbono no catalisador, fazendo com que a concentração de carbono fique mais regular no seu interior. Quando o carbono no catalisador fica supersaturado, ocorre a formação da camada de grafeno em toda a superfície do catalisador e essa estrutura é denominada nanocápsula de carbono. Quanto maior a temperatura de síntese mais regular ou circular é forma das nanocápsulas (KANG *et al.* 2008).

Abê (2014), em seus estudos, sintetizou NTC pela técnica CVD a 900 °C. Utilizou-se SiO<sub>2</sub> como substrato, filmes de níquel como catalisador, gás metano e nitrogênio. Em sua síntese observou-se a presença de NTC e a predominância de nanocápsulas de carbono conforme apresentado pela imagem de MEV da Figura 2-10.

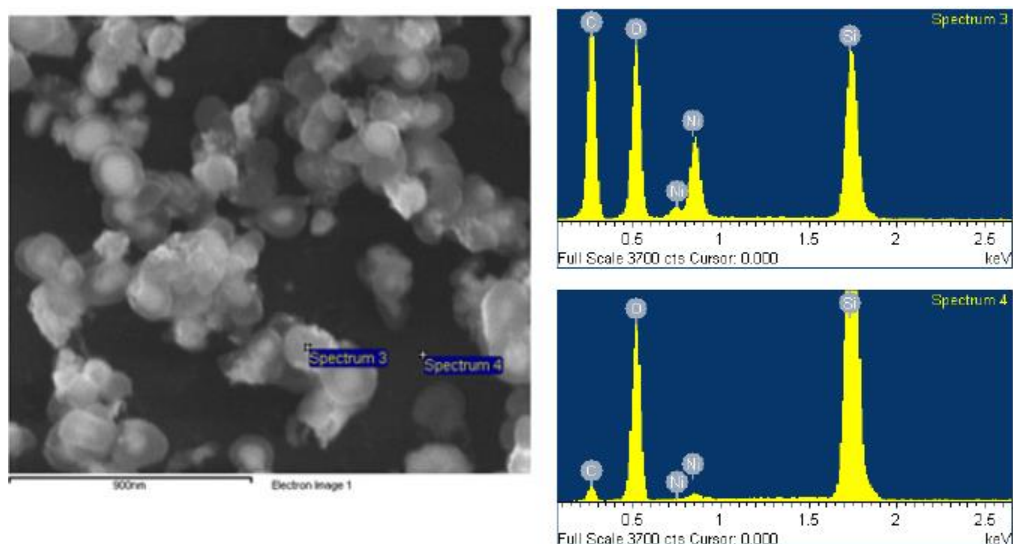


Figura 2-10 Nanocápsulas de carbono com partículas metálicas obtida no ensaio de microscopia eletrônica de varredura.  
Fonte: Abê (2014).

De forma semelhante ao crescimento de NTC, as estruturas tipo cebola podem ser produzidas pelo método CVD (BUTENKO *et al.*, 2010). Para Zeiger *et al.* (2016), dependendo do método de síntese e dos parâmetros de síntese, as cebolas de carbono resultantes diferem em tamanho, composição química, fase e morfologia.

Kang *et al.* (2008) citam que para o crescimento da estrutura tipo cebola, as camadas gráficas são formadas em torno da superfície do catalisador até sua saturação (Figura 2-11 a). Quando o líquido da partícula de catalisador muito pequena evapora-se, através dos defeitos e o vazio das camadas gráficas, são formadas as cebolas de carbono ocas (Figura 2-11 b).

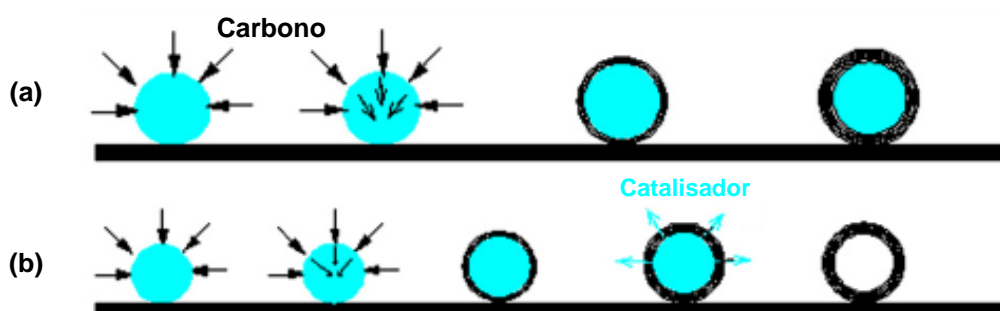


Figura 2-11 Crescimento de estruturas tipo cebola: (a) saturação catalisador e (b) evaporação catalisador.  
Fonte: Adaptado Kang *et al.* (2008).

Schnitzler *et al.* (2003) sintetizaram NTCPM pelo método CVD em atmosfera de argônio, utilizando como substrato vidro poroso Vycor (PVG) e como catalisador ferroceno puro ou mistura de ferroceno com  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Os resultados mostram NTCPM preenchidos por catalisador, estrutura tipo cebola, como observado pela técnica MET (Figura 2-12).

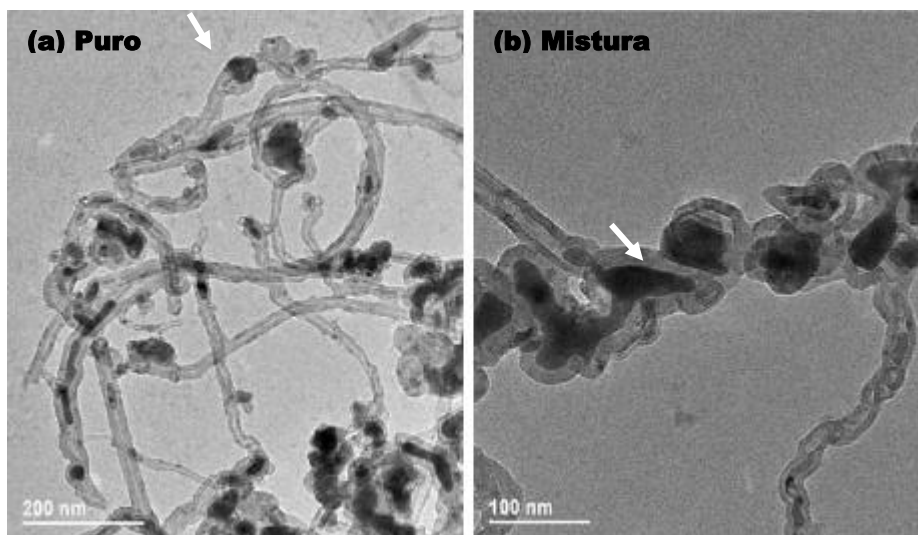


Figura 2-12 Estruturas: (a) NTCPM preenchidos por catalisador e (b) tipo cebola.  
Fonte: Adaptado Schnitzler *et al.* (2003).

### 2.2.2 *Uso de micro e nanoestruturas à base de carbono em matrizes de cimento Portland*

Muitos estudos têm sido feitos sobre a adição de micro e nanoestruturas a base de carbono em matrizes de cimento (pasta, argamassa e concreto). A seguir serão descritas algumas dessas pesquisas.

Li *et al.* (2005) analisaram argamassas fabricadas com a mistura física NTCPM, ambas com concentração 0,5 % de material nanoestruturado sobre a massa de cimento. Utilizou-se um traço 1:1,5 (cimento: areia) e relação água/cimento de 0,45. As argamassas com NTCPM apresentaram aumento na resistência à compressão e à flexão de 19% e 25 %, respectivamente.

Batiston (2007) verificou os efeitos da mistura física de NTC em argamassa com teores de 0,25 % e 0,5 % de NTC de alta pureza. O melhor resultado encontrado foi utilizando teor de 0,5 % de NTC, no qual um ganho de quase 25 % foi obtido na resistência à compressão. Já nos ensaios de resistência à tração o ganho foi de cerca de 5 %.

Melo (2009) analisou o comportamento de argamassa fabricada com cimento CPV-ARI com aditivo dispersante e mistura física de nanotubos de carbono com paredes múltiplas de alta qualidade, nos teores de 0,30 %, 0,50 % e 0,75 % da massa do cimento. Os nanotubos foram produzidos pelo método deposição da fase química a vapor (CVD). Os resultados obtidos, na idade de 28 dias, nos ensaios de resistência à compressão mostraram ganhos aproximados de 12 % usando teor de 0,30 %. Para o teor de 0,50 %, o aumento foi de quase 9 %, e para o teor de 0,75 % a resistência teve acréscimo de aproximadamente 1 %, o que representa um valor bem próximo da amostra de referência evidenciando o excesso de nanotubos na mistura. Já com relação à resistência à tração, com a incorporação de nanotubos nos teores de 0,30 % e 0,50 % foram encontrados ganhos de respectivamente 34 % e 8 %.

Shah *et al.* (2010) investigaram as alterações das propriedades mecânicas da pasta de cimento reforçada com a mistura física de NFC e NTCPM. Comparando os resultados, verificou-se que a NFC propiciou ao nanocompósito a capacidade de transportar cargas mais elevadas a tensões mais baixas. Estes autores ainda relatam que provavelmente a ligação entre NFC e matriz foi aumentada devido à sua textura da superfície exterior incomum, ou seja, as arestas ajudaram a ancorar a NFC na matriz, evitando o deslizamento interfacial e permitindo uma transferência de carga mais eficiente através de fissuras e poros. Semelhante aos resultados de resistência à flexão, as amostras reforçadas com nanofibras exibiram módulo de Young melhorado em relação à pasta de referência.

Batiston (2012) utilizou em seus estudos mistura física variando os teores de NTC em 0,05 % e 0,1 % em pasta de cimento. A adição de NTC não apresentou influência sobre a resistência à compressão e à tração. Esse autor justificou que esse fato pode ter ocorrido devido à utilização de baixos teores de nanotubos, nos quais não promoveu interação suficiente entre a matriz de cimento e NTC e prejudicou a transferência de esforço mecânico. A matriz também apresentou variação na microestrutura e aumento na formação de zonas fracas, pelo NTC adicionado ser heterogêneo.

Ludvig (2012) produziu NTC/NFC sobre o clínquer de cimento, pelo método CVD, em um forno estacionário para avaliar o comportamento mecânico da argamassa fabricada com esse material produzido. Dentro do forno, utilizou-se uma barca de carbetto de silício para acomodação do material para síntese. Para a realização da síntese, empregou-se o argônio como gás de arraste e o acetileno como fonte de carbono. Utilizou-se cimento CP III-40 com aditivo dispersante, mistura “in situ” NTC/NFC nos teores de 0,30 % em relação à massa de cimento, relação a/c igual a 0,4, e traço 1:3. O rendimento de NTC/NFC em massa foi de aproximadamente 10 %. Os resultados obtidos, aos 28 dias, no ensaio de resistência à compressão mostram ganho de 54 %; já no ensaio de resistência à flexão obteve ganho de quase 7 % e 11 %, nas idades de 7 e 28 dias, respectivamente.

Marcondes (2012) verificou a adição, por mistura física, de NTC de paredes múltiplas, sintetizados pelo método CVD, em concretos. O teor de NTC utilizado foi de 0,3% em relação à massa de cimento. Nos ensaios mecânicos, aos 28 dias, foi encontrado um ganho de 36 % na resistência à compressão e de 19 % na resistência à tração.

Souza (2015) analisou o desempenho de pastas fabricadas com cimento CPV-ARI, nas quais adicionou aditivo dispersante e NTC nos teores de 0,10 %, 0,30 % da massa de cimento. Na referida pesquisa, empregou-se o método CVD sintetizando NTC continua e diretamente sobre o clínquer do cimento em um forno rotativo. Empregou-se na síntese o gás argônio (gás de arraste), o gás etileno (fonte de carbono) e como catalisador o Fe. O material sintetizado e que foi utilizado para fabricação das pastas tinha rendimento próximo de 12 % de NTC em massa. Os resultados obtidos, aos 28 dias, utilizando teor de 0,1 % apresentaram nos ensaios de resistência à compressão e de resistência à tração, ganho de quase 14 % e 26 %, respectivamente. Com relação, ao de teor de 0,3 % as pastas apresentaram ganho na resistência à compressão de aproximadamente 13 % e na resistência à tração quase 11 %.

De acordo com Souza (2015) a influência dos NTC e NFC na microestrutura dos compósitos cimentícios é decorrente de processos físicos e químicos durante o processo de hidratação do cimento e dos produtos resultados desse.

Li *et al.* (2005) mencionam que adição de nanopartículas em argamassa melhora a microestrutura do material, pois as interações interfaciais entre as nanopartículas e os produtos de hidratação de cimento produzem uma força de ligação elevada e aumentam a eficiência de transferência de carga da matriz de cimento para o reforço. Além disso, essa adição diminui a porosidade do compósito de cimento tornando-o muito mais compactados e produz o efeito de “ponte” entre os nanomateriais, que garante a transferência de carga através de vazios e fissuras no caso de tensões de tração. Com relação às propriedades mecânicas da argamassa, conforme apresentado em sua pesquisa, obtiveram aumento significativo com a incorporação de nanopartículas.

Alguns autores afirmam que NTC e NFC propiciam um efeito de preenchimento de vazios em compósitos cimentícios, reduzindo a quantidade de poros, preenchendo a área entre o gel C-S-H e atuando como ponto de nucleação (Metaxa, *et al.* 2013; Santra *et al.*, 2012; Shah *et al.*, 2010).

Shah *et al.* (2010), para compreender o efeito das NFC e dos NTCPM na pasta de cimento, utilizaram a técnica MEV, conforme mostra a Figura 2-13. Os autores observaram que os nanomateriais de carbono aparentemente foram embutidos nos produtos de hidratação, propiciando também uma boa ligação entre as nanofibras e a matriz.

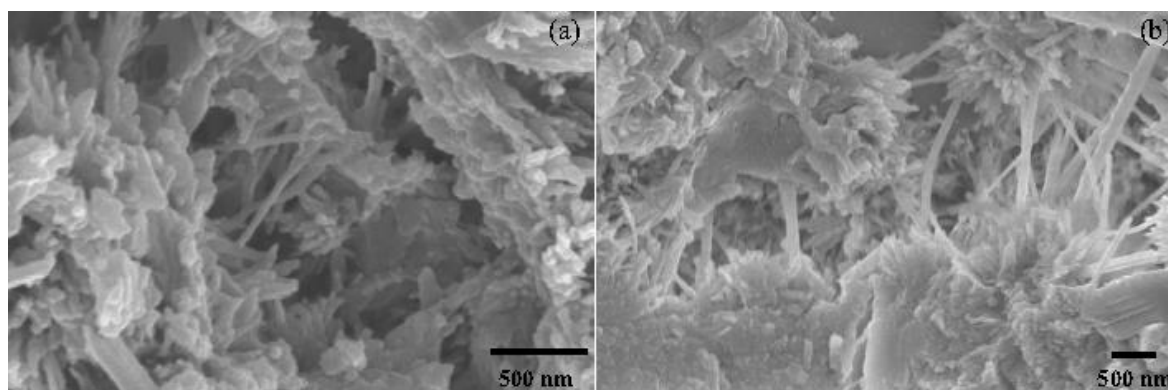


Figura 2-13 Micrografia por MEV: em (a) NTCPM e (b) NFC.  
Fonte: Shah *et al.* (2010).

### 2.3 Escória de alto-forno

A escória de alto-forno teve seu valor hidráulico descoberto por Lorient em 1774. Emil Langen, em 1862, respectivamente, granulou, resfriou e misturou a escória com a cal e água verificando-se seu endurecimento. Em 1865, na Alemanha, foi lançado no mercado um ligante hidráulico composto por uma mistura de cal e escória; porém, apenas em 1882 iniciou-se a produção de cimento Portland com escória moída junto ao clínquer neste mesmo país. Somente na década de 1880-1890, houve reconhecimento das propriedades do novo produto (JACOMINO, 2002).

Neville (1997) relata que a adição de escória à moagem do clínquer com gesso apenas é possível por esta conter em sua composição os mesmos óxidos do cimento Portland, mas em quantidades diferentes.

Com relação à fabricação do cimento no Brasil, Battagin (2011) cita que os cimentos com adições de escória começaram a ser produzidos a partir de 1952. Atualmente, são fabricados no Brasil dois tipos de cimento Portland contendo escória de alto-forno. O primeiro é o cimento Portland composto com escória (CPII E), que possui teores entre 6 % a 34 % de escória granulada, conforme prescrito pela NBR 11578/1997. O outro tipo é o cimento Portland de alto-forno (CP III) com teor de substituição de clínquer por escória granulada entre 35 % e 70 % de acordo com a NBR 5735/1991.

### 2.3.1 *Produção do ferro-gusa e geração da escória de alto-forno*

Uma das etapas de produção do ferro-gusa é a redução do minério, com a extração do ferro puro dos seus óxidos. Esse processo de redução do ferro ocorre dentro do alto-forno nas indústrias siderúrgicas, gerando ferro-gusa e escória (RIZZO, 2005a).

Para a produção do ferro-gusa, os materiais são carregados no alto-forno pela extremidade superior. Os gases resultantes da combustão do coque pré-aquecem os materiais até realizarem as reações de redução do minério. Esses gases seguem em fluxo ascendente e entram em contato com os materiais que têm fluxo descendente reduzindo e fundindo o minério. Assim, origina-se o ferro-gusa e a escória na parte inferior do forno. A escória é mais leve e fica sobre o ferro-gusa. Com isso, são facilmente separados devido à diferença de densidade. (MOURÃO, 2007; RIZZO, 2005a).

Mourão (2007) explica que os principais materiais utilizados para reduzir o minério de ferro no alto-forno são: matéria-prima ferrosa preparada (sinter e pelotas), combustível e fonte de gás redutor (carvão mineral, conhecido também como coque), além de fundentes e injeções auxiliares (alcatrão, gás natural e outros).

Para separar as impurezas advindas dos minérios, é necessária a adição de matérias-primas conhecidas como fundentes. O calcário, a cal e a dolomita são os principais fundentes utilizados na produção do ferro-gusa (Rizzo, 2005a).



Ainda segundo Mourão (2007), o ferro-gusa produzido é uma liga em estado líquido, composta de ferro (Fe), carbono (C) e outros elementos como silício (Si), manganês (Mn), enxofre (S) e fósforo (P). Cada um desses elementos interfere na geração da escória, como o silício e o cálcio.

Segundo Rizzo (2005b) o silício altera o volume de escória e forma a sílica. Quanto maior o teor de silício ( $> 0,7\%$ ), maior o volume de escória. Com isso é necessário utilizar cal para neutralizar a sílica. Por sua vez, se o teor de silício for baixo ( $< 0,2\%$ ) é necessário adicionar materiais, como o ferro silício (FeSi) e carbeto de silício (SiC), aumentando assim, o custo de produção do ferro-gusa.

Para Araújo (2005), o calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) contribui com óxido de cálcio (CaO) para transformar sílica e alumina em uma escória fluída, separando-se do gusa. Já a cal contribui para que a escória tenha baixo ponto de fusão. Uma propriedade importante da escória é a sua fluidez, pois quando viscosa interfere nas operações do forno, como aderindo-se ao revestimento do mesmo.

### 2.3.2 *Resfriamento da escória*

A escória, após ser separada do ferro-gusa e ser vazada do alto-forno, sai na forma de um líquido viscoso com temperatura de aproximadamente  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo imediatamente resfriada (John *et al.*, 2003).

Para Jacomino (2002), o processo de resfriamento da escória determina suas propriedades hidráulicas. A escória, quando resfriada lentamente, encontra-se no estado cristalino. Já resfriada rapidamente apresenta-se no estado vítreo (conhecido como amorfo).

De acordo com Araújo (2005), existem quatro tipos de resfriamento da escória: lento ao ar; rápido com bastante água; rápido com pouca água; ao ar ou vapor.

No tipo de resfriamento ao ar, a escória é vazada diretamente num poço. Seu resfriamento ocorre lentamente e sua energia térmica é perdida para a atmosfera formando cristais. Na condição cristalina, a escória não possui capacidade aglomerante (JOHN *et al.*, 2003). Há perda parcial de sua ação como material cimentante. Ela pode ser britada em granulometrias diversas e utilizada como material inerte em várias aplicações (DAL MOLIN, 2011).

No resfriamento rápido com pouca água, a escória cai em um cilindro dentado em rotação. Sua refrigeração ocorre por jatos de água fria. A escória é lançada pelo cilindro para o ar. Com isso, geram-se grãos de maior diâmetro com estrutura porosa e parcialmente cristalina, e de menor diâmetro de composição vítrea. Esse processo de resfriamento transforma a escória em pelotas (JOHN *et al.*, 2003). A proporção de vidro diminui com o aumento de tamanho dos grãos. (TAYLOR, 1997).

Conforme John *et al.* (2003), o resfriamento rápido com muita água ocorre no momento em que a escória, em queda livre, recebe um resfriamento com o uso de um jato de água fria em alta pressão. A escória é depositada em tanque de água. O material torna-se granular com partículas nas mesmas dimensões de uma areia de quartzo. Segundo RAO (2011) quando triturada ou moída em partículas de tamanho de cimento, esta escória tem propriedades cimentícias.

Além disso, quando a escória é resfriada ao ar ou vapor, a mesma é soprada com jatos de ar ou ar misturado com vapor (ARAÚJO, 2005). Gera um produto com alta porosidade e baixa densidade. Também é conhecida como escória expandida (RAO, 2011).

John *et al.* (2003) esclarecem que nos processos de resfriamentos bruscos não há tempo hábil para que se forme o arranjo cristalino, produzindo um material vítreo. A escória vítrea é termodinamicamente menos estável que as cristalinas.

O processo de resfriamento rápido com muita água gera uma escória com teor vítreo de aproximadamente 95 % (TAYLOR, 1997). Devido a esse grau de vitrificação, apresenta melhores propriedades cimentícias e é possível garantir sua reatividade (ARAÚJO, 2005). Para Massucato (2005), é necessário que a escória seja moída a uma finura adequada para garantir sua reatividade. Assim, tem-se a escória granular ideal para ser usada na fabricação do cimento.

Cada método de resfriamento tem vantagens e desvantagens. O Quadro 2-1 apresenta o tipo de resfriamento da escória, material obtido, sua comercialização, suas vantagens e desvantagens.

Quadro 2-1 Comercialização da escória de alto-forno.

Resfriamento	Material	Comercialização	Vantagens	Desvantagens
Lento ao ar	Blocos ou pedaços	- Lastro para ferrovia e rodovia; - Agregado para concreto.	- Baixo custo de capital	- Baixo valor de comercial; - Significativo tempo de resfriamento; - Alto custo de manutenção; - Emissão de H <sub>2</sub> S.
Rápido com pouca água	Pelotas	- Blocos isolantes térmicos e acústicos; - Aglomerante; - Agregado leve.	- Alto valor de mercado; - Demanda elevada; - Produz substância polida e amorfa.	- Moderado custo de capital; - Requer espaços moderados para armazenamento; - Menor geração de águas residuais.
Rápido com muita água	Granular	- Fabricação de cimento; - Agregado; - Blocos de construção; - Corretivo do solo.	- Demanda elevada; - Produz substância vitrificada e amorfa.	- Alto custo de capital; - Requer grandes espaços para armazenamento; - Grande geração de águas residuais.
Ar ou vapor	Fibras	- Lã de escória (isolantes térmicos).	- Boa resistência a ataque de soluções aquosas	

Fonte: Adaptado JACOMINO (2002) e JOHN *et al.* (2003).

### 2.3.3 Características da escória

De acordo com John *et al.* (2003), a composição da escória é modificada principalmente pelo tipo de matéria-prima utilizada no processo siderúrgico.

A escória gerada no alto-forno a coque sob resfriamento rápido com muita água, possui composição típica de aproximadamente de 45% de óxido de cálcio (CaO), 35 % de dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), 12 % de óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 5 % de óxido de Magnésio (MgO) e 3 % de outros compostos (JACOMINO, 2002).

Para determinar o indicador de hidraulicidade da escória, o método mais simples, é a relação C/S, denominada índice de basicidade (JOHN *et al.*, 2003). Mills (1995) sugere calcular a basicidade pela relação entre porcentagem de óxido de cálcio e óxido de silício (Equação 2-1):

$$\frac{CaO}{SiO_2} \text{ ou } \frac{C}{S} \quad \text{Equação 2-1}$$

Quando uma escória possui essa relação C/S < 1 tem-se uma escória ácida e quando a relação for C/S > 1 tem-se uma escória básica (JOHN *et al.*, 2003).

Em contrapartida, a NBR 5735/1991 determina a composição química adequada para se obter escória com boa hidraulicidade, conforme apresentada na Equação 2-2.

$$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} > 1 \quad \text{Equação 2-2}$$

Para John (1995), a composição química é responsável pela velocidade de dissolução do vidro em um determinado meio. O módulo de hidraulicidade tende a expressar a solubilidade potencial da escória por meio da composição química do produto hidratado, indicando, assim, a existência de interação entre as composições químicas e a fração vítrea.

Já Magalhães (2007) cita que a composição química e a estrutura das escórias utilizáveis com cimento têm teor de cal suficiente para permitir a formação, sem qualquer adição, de silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. Entretanto, as escórias reagem com extrema lentidão quando aplicados isoladamente. Para iniciar a reação de hidratação da escória é necessário um meio de pH elevado (da ordem de 12).

De acordo com Jacomino (2002), no início da hidratação da escória, ocorre uma dissolução seletiva de certos elementos até a saturação e precipitação sob a forma de aluminatos e silicatos de cálcio hidratados. Este processo é semelhante ao processo de hidratação que ocorre no cimento.

Os produtos de hidratação do cimento Portland de alto-forno são encontrados como silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e aluminato tetracálcico hidratado ( $C_4AH_{13}$ ). Ambos são resultantes comuns da hidratação do clínquer e da escória. Pode-se encontrar, também, o  $Ca(OH)_2$  eventualmente não combinado. Ainda encontra-se o monossulfoaluminato de cálcio, proveniente da transformação da etringita, que pode vir a formar soluções sólidas com o  $C_4AH_{13}$  (Esper e Helene, 1993).

Ainda segundo Esper e Helene (1993), o principal produto de hidratação do cimento CPIII é o C-S-H que se encontra geralmente na forma de gel. Desta maneira é responsável pela resistência mecânica e pelo aumento da compacidade, pois é um material de enchimento.

#### 2.3.4 *Escória em matrizes cimentícias*

Vários estudos têm sido realizados para verificar os efeitos da adição de escória de alto-forno (EAF) em matrizes cimentícias no estado fresco e endurecido.

Para Jacomino (2002), o uso de cimento contendo escória possibilita ganhos de ordem técnica e ambientais. Ambientalmente, ao reduzir o aquecimento global devido à menor emissão de  $CO_2$  na atmosfera gerado durante a calcinação de calcário na fabricação do cimento. E do ponto de vista técnico, ocorre a melhora das propriedades mecânicas e da durabilidade do concreto ao longo do tempo.

Para Dal Molin (2011), a incorporação de adições minerais, como a escória de alto-forno, ao cimento é importante. O resultado desta incorporação resulta em um material com características tecnicamente melhores em função das modificações na estrutura interna da pasta de cimento hidratada e na zona de transição agregado/matriz bem como na redução dos poros do concreto.

Dal Molin (2011) ainda ressalta que essa incorporação da escória depende da finura e forma das partículas, da área superficial específica, da relação água/aglomerante, composição química, mineralógica e quantidade dessa adição.

Malhotra e Mehta (1996) citam que a incorporação da EAF como substituição ao cimento Portland em concretos, normalmente resulta em acréscimos na duração do tempo de pega: o fim do tempo de pega pode ser atrasado por várias horas de acordo com temperatura ambiente, temperatura do concreto e proporção da dosagem de escória.

Ainda segundo Malhotra e Mehta (1996), a resistência à compressão em concretos com escória depende do tipo e finura do cimento e da proporção da escória utilizada. Outros fatores que afetam o desempenho do concreto com a escória é a relação água/cimento. Os autores descrevem ainda que o valor da resistência à compressão nas idades iniciais é menor quando comparada ao concreto de referência; porém, em idades avançadas esta relação se inverte. Já com relação ao ensaio de módulo de elasticidade do concreto com adições de escória, nenhuma diferença significativa foi observada na idade de 28 dias.

Esper e Helene (1993) analisaram a influência da adição de escória na resistência à compressão das argamassas de cimento com diferentes teores de escória. Na idade de 3 dias a resistência mecânica diminuiu com o aumento do teor de escória. A partir de 14 dias, apresentou resistência superior com o uso de 55 % de escória. De acordo com esses autores, as resistências iniciais são menores por que a hidratação da escória é mais lenta que a do clínquer.

Marques e Tango (1994) investigaram a adição de escória de alto-forno ao cimento CP II-F em argamassas. Os teores de escória testados foram de 35 %, 50 %, 65% e 80 % e finura "Blaine" de 600 m<sup>2</sup> / kg. Em relação ao cimento sem adição, o melhor resultado obtido no ensaio de resistência à compressão foi utilizando o teor de 50 %, no qual aos 7, 28, 56 e 180 dias foram encontrados ganhos de 29%, 34 %, 33 %, 35 %, respectivamente.

Massucato (2005) estudou a influência da produção de concreto com e sem adição de escória de alto-forno a coque. Neste estudo, aos 28 dias, obteve ganho de resistência à compressão de 3 % e ganho de resistência à tração na flexão de 2 %. Ambos em comparação com o concreto sem adição de escória.

Ramadan (2010) analisou o comportamento do concreto fabricado com cimento CP III-32-RS e cimento CP III-32-RS com substituição de 50 % de escória granulada de alto-forno moída com basicidade igual a 1,3. Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão, entre as idades de 7 e 28 dias, demonstrou um crescimento de resistência de 39 %. Segundo esta autora, tal resultado corrobora com a boa atuação da escória na resistência em idades avançadas. Já a determinação do módulo de deformação, aos 28 dias, os resultados não foram afetados pela adição.

Kelles (2011) comparou a fabricação dos concretos utilizando cimento CP V-ARI bem como cimento CP V-ARI com substituição de 25 % escória granulada de alto-forno moída de basicidade igual a 1,36 e a 1,7. O concreto contendo escória com basicidade de 1,36 apresentou menor resistência à compressão em relação ao concreto de referência com perdas de 13 % e 9 %, aos 28 e 63 dias, respectivamente. Já com a escória com basicidade de 1,7, as perdas em relação ao concreto de referência foram de 3 % e 1 % nas idades de 28 e 63 dias, respectivamente. No ensaio de resistência à tração a adição de escória levou a valores menores e os valores dos módulos de elasticidade estáticos não expressaram variação significativa. Assim, a autora concluiu que a resistência variou de acordo com o índice de basicidade, sendo que o maior índice propiciou menores reduções na resistência à compressão, módulo de elasticidade e resistência à tração por compressão diametral.

### **3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Neste capítulo apresentaram-se as técnicas de caracterização e análise dos materiais, o sistema de produção da escória nanoestruturada, bem como a fabricação das argamassas e os ensaios físicos realizados para sua caracterização.

#### **3.1 Técnicas de caracterização e análise dos materiais**

Existem várias técnicas de caracterização e análise dos materiais. Apenas algumas foram utilizadas neste trabalho. A escolha das técnicas foi devido ao fácil acesso e/ou por serem técnicas consagradas.

##### **3.1.1 *Granulometria a laser***

A distribuição granulométrica da escória beneficiada foi realizada através do ensaio de granulometria a laser. Utilizou-se o equipamento da Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000 - Hydro 2000MU (com unidade de dispersão a úmido), localizado no Laboratório da Intercement. O resultado desse ensaio é evidenciado por tabelas contendo o volume retido (%) e o volume acumulado (%) e seus respectivos diâmetros, bem como pela curva de porcentagem acumulada de partículas (%) versus diâmetro dessas partículas ( $\mu\text{m}$ ). Além disso, o ensaio apresenta os diâmetros  $D_{10}$  (10%),  $D_{50}$  (50%) e  $D_{90}$  (90%) do total da massa do material analisado. A faixa de leitura do equipamento varia de (0,020 a 2000)  $\mu\text{m}$ . Empregou-se esse mesmo equipamento na determinação da área superficial específica da escória original e beneficiada. O preparo da amostra foi realizado pelo laboratório da mesma empresa.



### 3.1.2 *Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão*

Utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura como canhão de emissão por efeito de campo, modelo *Quanta 200 - FEG - FEI 2006* e o microscópio dual de feixe de íons e elétrons com canhão por emissão de efeito de campo Dual-FIB *Quanta 3D*. Ambos equipamentos encontram-se no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFMG). As amostras analisadas pela técnica MEV foram: escória beneficiada, escória nanoestruturada, e argamassa no estado endurecido.

A escória beneficiada e a escória nanoestruturada foram depositadas sobre uma fita adesiva de carbono e fixadas no *stub* para serem levadas para análise. Não foi necessário fazer o preparo da superfície escória beneficiada, pois havia o interesse de se observar, com essa técnica, sua morfologia. Também não houve necessidade de preparar a escória nanoestruturada a ser analisada, pois a amostra já continha carbono devido à presença dos NTC.

Para realizar a técnica MEV em argamassas, em diferentes idades, Scrivener *et al.* (2016) recomenda interromper o processo de hidratação da amostra por remoção da água presente nos poros por meio da imersão em solvente e posteriormente exposição a um sistema de vácuo.

Ainda baseada em Scrivener *et al.* (2016), fragmentos da argamassa endurecida foram extraídos do interior dos corpos de prova, após ruptura à compressão direta e por compressão diametral nas idades de 28 e 56 dias. Para paralisar o processo de hidratação do cimento nas amostras, adotou-se a imersão dos fragmentos em álcool isopropílico por 7 dias. Após este período, levaram-se as amostras para secagem à baixo vácuo em um dessecador, durante 48 horas. As amostras foram acondicionadas em um recipiente completamente vedado até a realização do ensaio. Para realização deste ensaio, as amostras das argamassas foram depositadas sobre uma fita adesiva de carbono e fixadas no *stub* para serem metalizadas com carbono antes de sua análise. Este preparo foi necessário para facilitar a construção da imagem a ser observada no microscópio eletrônico de varredura.

A fim de determinar o diâmetro e o número de paredes do material produzido, utilizou-se a técnica por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM-UFMG), através do microscópio eletrônico de transmissão *Tecnai G2 - 20 - FEI 2006*. As amostras analisadas foram preparadas a partir da imersão da amostra em líquido inerte (álcool isopropílico) no sonicador, por um período de tempo igual a 5 minutos. Em seguida, o material sobrenadante na solução foi gotejado sobre uma grade de transmissão. Para a determinação do número de paredes do NTC utilizou-se o *software ImageJ*.

### 3.1.3 *Análise térmica por termogravimetria*

Realizou-se esse ensaio no Laboratório de Materiais do Departamento de Química da UFMG. Empregou-se o equipamento Thermal Analysis Q5000 - TA Instruments com rampa de aquecimento de 10 °C / min até 800 °C sob vazão de ar de 25 mL / min.

Souza (2015) explica que a técnica de termogravimetria (TG) baseia-se na perda de massa que uma amostra sofreu, sendo que a diferença percentual da perda resulta no rendimento (ou produtividade) de NTC e/ou NFC no material. Esta técnica foi utilizada para verificar a estabilidade química da escória beneficiada e para estimar o rendimento da escória nanoestruturada produzida.

Outra metodologia utilizada para verificar a perda de massa da escória nanoestrutura após queima do material foi através do forno mufla, modelo *Eletro Therm® CC405*, localizado no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG. Para realização dessa metodologia foi necessário colocar o material sintetizado num cadinho cerâmico, pesar sua massa inicial e levar a mufla à temperatura de 750 °C por 5 horas. Após esse tempo, deve-se pesar a massa final do material. Para obtenção do resultado de rendimento, subtraiu-se a massa inicial da massa final, dividiu-se esse valor pela massa inicial e multiplicou-se por 100. Esta metodologia foi aplicada apenas na síntese da composição D, por ser utilizada para realização dos ensaios mecânicos.

### 3.1.4 *Área de superfície específica por BET*

A área de superfície específica (ASE) dos materiais utilizados nas sínteses foi determinada através do ensaio BET (adsorção de nitrogênio a 77 K). Utilizou-se o equipamento da marca *Quantachrome*, modelo *Nova*, localizado no Laboratório de Caracterização de Sólidos Particulados do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG. O preparo da amostra foi realizado pelo mesmo laboratório da instituição e adotou-se o método multiponto com desgaseificação sob vácuo (300 + 10 horas a 100 °C).

### 3.1.5 *Espectroscopia por Raman*

O espectro Raman foi medido no Laboratório de Caracterização e Metrologia do CTNanotubos. Utilizou-se o equipamento espectrofotômetro Raman *WITec alpha 300 R*. com um laser de excitação com comprimento de onda de 457 nm a uma potência de 2,00 mW. É uma técnica não destrutiva e requer uma pequena quantidade de material. Esta técnica na qual foi aplicada apenas na síntese da composição D, que foi utilizada na realização dos ensaios mecânicos.

Espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para caracterização qualitativa do grau de grafitação de nanoestruturas de carbono. O espectro Raman de estruturas gráficas exibem em geral três modos vibracionais característicos. O primeiro com modo de vibração ao redor de  $1350\text{ cm}^{-1}$  atribuído a estruturas gráficas desordenadas, o qual é nomeado por banda D ou banda de desordem. O segundo modo de vibração, perto de  $1580\text{ cm}^{-1}$ , é identificado como banda G ou Grafite 2D que correspondente ao modo de vibração tangencial. O terceiro modo de vibração em torno de  $2700\text{ cm}^{-1}$  é identificado como banda G' ou Grafite 3D (DRESSELHAUS *et al.*, 2010). O grau de grafitação é determinado em função da razão das intensidades das bandas D e G: quanto menor a razão, menor o número de perturbações ou impurezas (CUESTA *et al.*, 1994; LOBO *et al.*, 2005). Para a espectroscopia Raman possibilita a diferenciação entre estruturas de carbono.

## 3.2 Materiais utilizados na síntese

### 3.2.1 Escória de alto-forno

Utilizou-se como material de suporte a escória granulada de alto-forno moída fornecida pela empresa Intercement.

### 3.2.2 Catalisador

Utilizou-se como catalisador ferro, encontrado na forma de óxido de ferro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) devido a este material ser facilmente encontrado comercialmente. Suas características foram fornecidas pelo fabricante e apresentadas na Tabela 3-1.

Tabela 3-1 Características do catalisador.

Características	Especificação
Pureza	95% (mín.)
Resíduo na malha 325 mesh (0,044 $\mu\text{m}$ )	0,3 % (máx.)
Matéria volátil a 105 °C	1 % (máx.)
Solubilidade em água	0,5 % (máx.)
pH	4 - 7

Fonte: Ficha técnica do fornecedor.

Com o objetivo de avaliar a concentração de ferro a ser usado e com base nos estudos de Ludvig (2012) e Melo (2009), fez-se um enriquecimento da escória variando o teor de ferro entre 2,5 %, 5,0 % e 10,0 %.

Conforme Allaedini *et al.* (2016), o material poroso facilita o crescimento do NTC. Algumas partes da escória de alto-forno granulada são vítreas, sendo difícil sua interação com o catalisador. Para tentar modificar a interação da superfície do material de suporte (escória) já misturado com óxido de ferro, acrescentou-se um composto químico na sua superfície. O objetivo deste acréscimo foi combinar as características desejáveis desse novo composto químico com a escória e o óxido de ferro.

Para tal, buscou-se um material com a estrutura porosa, de fácil utilização, comercialmente disponível, quimicamente estável em alta temperatura, que fizesse parte da composição da escória, mas sem alterar sua basicidade e não reagisse com os componentes do sistema de alta temperatura usado na síntese. O material escolhido foi o alumínio, encontrado na forma de óxido de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Além disso, procurou um material que já tivesse sido empregado na síntese como catalisador e como suporte ao mesmo tempo (TRIPATHI, 2014).

A proporção dos materiais utilizados foi definida de modo a produzir uma mistura com uma concentração de catalisador adequada para a síntese "in situ". As composições utilizadas encontram-se na Tabela 3-2.

Tabela 3-2 Proporções dos materiais utilizados na síntese da escória nanoestruturada.

Experimento	Composição A	Composição B	Composição C	Composição D
Material de suporte	97,5 %	95,0 %	90,0 %	90,0 %
Teor de Fe <sup>(a)</sup>	2,5 %	5,0 %	10,0 %	10,0 %
Teor de Al <sup>(a)</sup>	-	-	-	0,2 %

(a) adicionados à massa do material de suporte.

O preparo do material para síntese foi realizado de modo simples, através da mistura mecânica ou manual. O primeiro preparo consistiu em misturar a escória com o óxido de ferro numa betoneira por um período de tempo igual a 30 minutos. Assim obteve-se as composições A, B e C. O segundo preparo utilizou-se o material já misturado na betoneira (composição C) e adicionou-se a alumina. A mistura desses três materiais deu-se mediante o uso de um almofariz de ágata com pistilo, por um período de tempo igual a 5 minutos. Esta mistura deu origem à composição D.

Para retirar possível umidade dos materiais preparados para as sínteses, estes foram calcinados em um forno mufla à temperatura máxima de 500 °C por 5 horas. Utilizou-se o forno mufla modelo Lindberg/Blue M - ThermoScientific, localizado no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física de UFMG.

### 3.2.3 Características dos gases

Utilizou-se o gás de arraste argônio fornecido pela empresa Air Products e o precursor de carbono empregou-se o gás etileno fornecido pela empresa White Martins. Suas características estão descritas na Tabela 3-3.

Tabela 3-3 Características dos gases.

<b>Características</b>	<b>Argônio (Ar)</b>	<b>Etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)</b>
Peso molecular (g/mol)	39,95	28,05
Densidade do vapor (kg/cm <sup>3</sup> )	1,379	0,9685
Massa específica do vapor (kg/cm <sup>3</sup> )	1,654 (a 21 °C)	-
Ponto de fusão (°C)	- 189,3	-
Ponto de ebulição (°C)	-185,8	-
Concentração (%)	100	99,5 (min.)

Fonte: Ficha técnica dos fornecedores.

### 3.3 Sistema de produção da escória nanoestruturada

A produção das micro e nanoestruturas de carbono no reator estático (síntese estática) baseou-se no estudo de Ludvig (2012) empregando os parâmetros mostrados na Tabela 3-4.

Tabela 3-4 Características do processo de síntese no reator estático.

<b>Vazão Etileno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) (sccm)</b>	<b>Vazão Argônio (Ar) (sccm)</b>	<b>Temperatura de Síntese (°C)</b>	<b>Tempo de Residência (min)</b>
300	1500	750	30

Fonte: Ludvig (2012).

A síntese deu-se pelo método CVD em um forno estacionário resistivo com três zonas controláveis (Figura 3-1). O comprimento total do forno é de 1000 mm que equivalem a sua zona quente. Este forno é composto por um tubo de carvão de silício (SiC) com diâmetro interno igual 120 mm.



Figura 3-1 Forno estático utilizado na síntese.

O material para síntese foi disposto na barca de carbeto de silício (SiC) e inserido no forno. Ligou-se o fluxo de argônio em 1000 sccm até que a temperatura atingisse 750 °C. Quando se atingia essa temperatura, o fluxo do etileno era ligado em 300 sccm e o fluxo de argônio aumentado para 1500 sccm, por um período de tempo igual a 30 minutos. Após esse tempo, desligava-se o forno e o fluxo de etileno. Até o resfriamento do forno, mantinha-se o argônio com fluxo de 1000 sccm. No final desse processo, obteve-se um pó preto fino que certamente indica estruturas à base de carbono.

### **3.4 Materiais, fabricação e ensaios das argamassas produzidas**

#### **3.4.1 *Materiais***

##### *Cimento*

Empregou-se o cimento Portland CPIII 40-RS fornecido e caracterizado pela Intercement oriundo da fábrica de Pedro Leopoldo. As caracterizações físicas e químicas do cimento utilizado neste trabalho foram comparadas com a norma NBR 5735/1991, conforme apresentado na Tabela 3-5 e na Tabela 3-6. Da análise dessa comparação pode-se afirmar que o cimento utilizado atende às prescrições normativas.

Tabela 3-5 Características físicas do cimento CP III-40-RS.

Características / Propriedade		Valor medido	Limites NBR 5735
Físicas	Resíduo na peneira 75 µm	0,467 %	8,0 %
	Finura Blaine	4642 cm <sup>2</sup> / g	-
	Área superficial – B.E.T.	1,497 m <sup>2</sup> /g	-
	Tempo inicial de pega	175 min (2 h : 55 min)	120 min (> 1 h)
	Tempo final de pega	250 min (4 h : 10 min)	720 min (< 12 h)
	Água de Consistência	29,4 %	-

Fonte: Intercement.

Tabela 3-6 Características químicas do cimento CP III-40-RS.

Características / Propriedade		Valor medido	Limites NBR 5735	
Químicas	Perda ao Fogo (PF)	3,47 %	≤ 4,5 %	
	Resíduo Insolúvel (RI)	1,40 %	≤ 1,5 %	
	Fluorescência de raios-X	Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )	2,38 %	≤ 4,0 %
		Óxido de magnésio (MgO)	3,43 %	-
		SiO <sub>2</sub>	24,09 %	-
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,36 %	-
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,30 %	-
		CaO	54,81 %	-
		Na <sub>2</sub> O	0,14 %	-
K <sub>2</sub> O	0,67 %	-		

Fonte: Intercement.

Utilizou-se o mesmo percentual da água de consistência da pasta de referência (29,4 %) para fabricação das pastas com adição das micro e nanoestruturas de carbono no ensaio do tempo de pega. A influência da água de consistência na pasta com micro e nanoestruturas de carbono não foi avaliada, visto que nos estudos realizados por Ludvig (2012) mostraram valores semelhantes do teor de água de consistência normal para a pasta de referência (29,7 %) e para a pasta (30,2 %) contendo 0,3 % de NTC em relação a massa de cimento.



### *Areia normal padrão*

As areias empregadas no estudo obedeceram ao estabelecido na NBR 7214/2015. Utilizou-se quatro tipos de granulometria de areia que são: fração grossa (1,2 mm); fração média grossa (0,60 mm); fração média fina (0,30 mm); e fração fina (0,15 mm). Essas areias foram originárias do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

### *Água*

A água potável utilizada foi fornecida pela COPASA – Companhia de Saneamento de Minas Gerais.

#### *3.4.2 Fabricação das argamassas e moldagem dos corpos-de-prova*

A fabricação das argamassas e a moldagem dos corpos-de-prova (CP's) foram realizadas no Laboratório de Estruturas da Escola de Engenharia da UFMG.

A composição e a mistura (tempo, velocidade de mistura e ordem de colocação dos materiais) das argamassas obedeceram ao estabelecido na NBR 7215/1996: traço 1:3, relação água/cimento (a/c) igual a 0,48 e consumo de cimento de aproximadamente 530,6 Kg/m<sup>3</sup>. O cimento e a escória nanoestruturada foram misturados manualmente, antes da moldagem, até obter visualmente uniformidade entre os materiais.

Realizou-se a moldagem dos CP's em fôrmas cilíndricas com dimensão de 5 cm de diâmetro e 10 cm de altura. Após moldagem, as fôrmas com os corpos-de-prova foram conservadas em atmosfera úmida por 24 horas. Após este período foram removidos da fôrma e mantidos submersos em um tanque contendo água saturada com cal até a data de ruptura, numa temperatura de aproximadamente 25°C. Na data prevista para rompimento, os CP's destinados aos ensaios de resistência à compressão e módulo de elasticidade foram retirados do tanque para serem retificados no topo antes da realização do ensaio. Na retificação dos CP's utilizou-se o retificador pneumático, marca PAVITEST, fabricado pela CONTENCO, localizado no Laboratório de Cimento do CTNanotubos.

Para avaliar o comportamento dos materiais produzidos na síntese, fabricaram-se argamassas contendo diferentes teores de micro e nano-estruturas de carbono. Os teores adotados, em relação à massa de cimento foram de 0,1 % e 0,3 %. Essa escolha foi baseada no estudo de Melo (2009), Ludvig (2012), Paula (2014) e Souza (2015) que obtiveram resultados expressivos nos ensaios de resistências em compostos cimentícios.

A nomenclatura para identificação das argamassas está apresentada na Tabela 3-7.

Tabela 3-7 Traço e nomenclatura.

Traço	Nomenclatura
Cimento, areia, água.	REF: Argamassa de referência.
Cimento, areia, água e 0,1 % de micro e nanoestruturas de carbono <sup>(a)</sup> .	EN01: Argamassa com teor de 0,1 % de micro e nanoestruturas de carbono.
Cimento, areia, água e 0,3 % de micro e nanoestruturas de carbono <sup>(a)</sup> .	EN03: Argamassa com teor de 0,3 % de micro e nanoestruturas de carbono.

(a) Em relação à massa de cimento anidro.

### 3.4.3 *Ensaio físico das argamassas no estado fresco*

Visando determinar a influência da adição das micro e nano-estruturas de carbono na consistência e plasticidade da argamassa, avaliou-se o índice de consistência normal da mesma. Para tal, utilizou-se a mesa de consistência (*flow table*), conforme anexo B da NBR 7215/1996. Este ensaio foi realizado no Laboratório da Intercement em Pedro Leopoldo.

O ensaio consiste em preparar uma argamassa, conforme prescrito na NBR 7215/1996, colocá-la dentro de uma forma troncônica sobre uma mesa, em três camadas, aplicando-se em cada camada 15, 10 e 5 golpes, respectivamente. Deve-se nivelar o topo da forma e limpar a mesa em volta do molde. Após enchimento, retira-se a forma e move-se a manivela do aparelho fazendo 30 golpes em 30 segundos para provocar o espalhamento do tronco de cone da argamassa. O resultado é a média aritmética das medidas de dois diâmetros ortogonais. Quando as duas medidas tiverem diferença entre elas maior que 5 mm o ensaio deve ser repetido.

### 3.4.4 *Ensaio físicos das argamassas no estado endurecido*

Neste estudo foram avaliadas as resistências mecânicas das argamassas por meio dos ensaios de resistência à compressão direta, de resistência à tração por compressão diametral e do módulo de deformação estático secante. Em todos os casos empregou-se corpos de prova cilíndricos com dimensões de 5 x 10 cm.

Para realização desses ensaios empregou-se a máquina universal da marca EMIC, modelo DL 10.000 com sistema computadorizado de aplicação de carga através do *software Tesc*. O equipamento encontra-se localizado no Laboratório de Cimento do CTNanotubos. Os dados sobre os ensaios encontram-se na Tabela 3-8.

Tabela 3-8 Dados sobre os ensaios de resistência e de módulo de elasticidade.

Ensaio	Nº de corpos de prova ensaiados	Velocidade	Célula de carga	Idade de ensaio
Resistência à compressão	6	0,30 MPa/s	100 kN	7, 28, 56 dias
Módulo de deformação estático secante	3	0,30 MPa/s		
Resistência à tração por compressão diametral	5	0,05 MPa/s	20 kN	

Antes da realização dos ensaios, determinou-se o diâmetro médio superior e inferior, bem como a altura de cada corpo de prova. Após os ensaios, calculou-se a resistência média dos mesmos, bem como o desvio padrão e o coeficiente de variação.

#### *Resistência à compressão*

De acordo com a NBR 7215/1996, para determinação da resistência individual à compressão dos corpos-de-prova de argamassa utiliza-se a Equação 3-1. A força de ensaio foi aplicada continuamente e sem choques.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad \text{Equação 3-1}$$

Onde:

$\sigma$  = resistência à compressão direta (MPa);

F = carga máxima obtida no ensaio (N);

A = área do corpo de prova (mm<sup>2</sup>);

#### *Resistência à tração por compressão diametral*

Segundo a NBR 7222/1994, para cálculo da resistência à tração por compressão diametral utilizou-se a Equação 3-2:

$$f_{t,D} = \frac{2 \cdot F}{\pi \cdot d \cdot L} \quad \text{Equação 3-2}$$

Onde:

$f_{t,D}$  = resistência à tração por compressão diametral (MPa)

F = carga máxima obtida no ensaio (N);

d = diâmetro do corpo de prova (mm);

L = comprimento do corpo de prova (mm).

Para assegurar a distribuição das tensões uniforme ao longo de todo o CP, utilizou-se um aparato (Figura 3-2) fabricado especialmente para o ensaio que obedeceu às proporções e matérias conforme prescrito pela NBR 7222/1994.



Figura 3-2 Aparato usado no ensaio de tração.

### *Módulo de deformação estático secante*

Para realização do ensaio de módulo de deformação estático secante em argamassa optou-se por utilizar a NBR 8522/2008 - Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão, pois não existe norma brasileira específica para ensaio de módulo de deformação em argamassa. Desta forma, realizou-se o ensaio a partir do módulo de deformação estático secante ( $E_{cs}$ ).

Conhecida a resistência média à compressão da argamassa em cada idade, determinou-se o nível de carregamento a ser aplicado ( $\sigma_c$ ) no ensaio. Aplicou-se nesse ensaio o carregamento da tensão básica ( $\sigma_a = 0,5$  MPa) até a tensão maior ( $\sigma_c$ ) correspondente a 80 % da resistência a compressão da argamassa. Adotou-se velocidade de carregamento de 0,30 MPa/s.

Para medida dos deslocamentos, foram utilizados dois *clip-gages* devidamente acoplados em geratrizes opostas dos corpos-de-prova de 5x10 cm. A base de medida para o cálculo das deformações foi de 5 cm medido na porção central da altura de cada corpo de prova.

Esse ensaio apresenta como resultado a força aplicada, e a deformação medida durante o carregamento de cada corpo de prova. Com os valores da tensão e da deformação, foram traçadas curvas tensão *versus* deformação. O módulo de deformação estático secante foi determinado de acordo com a Equação 3-3:

$$E_{cs} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \times 10^{-3} = \frac{\sigma_n - \sigma_a}{\varepsilon_n - \varepsilon_a} \times 10^{-3} \quad \text{Equação 3-3}$$

Onde:

$\sigma_n$  = tensão maior correspondente a 30 % da resistência à compressão da argamassa (MPa).

$\sigma_a$  = tensão básica (MPa). Adota-se  $\sigma_a = 0,5$  MPa;

$\varepsilon_n$  = deformação média correspondente à tensão maior;

$\varepsilon_a$  = deformação média correspondente à tensão básica.

#### *Análise estatística dos resultados de resistência mecânica*

Para análise estatística comparativa dos valores de resistência média dos resultados de resistência à compressão e à tração por compressão diametral utilizou-se o método *t-student*, empregando o *software OriginPro 8.1*. Considerou amostras (N) independentes com distribuição normal e nível de significância 0,05.

Optou-se primeiramente em distinguir se existe alguma diferença entre as médias do ensaio de resistência com o teste bicaudal. Realizou-se a verificação para a hipótese nula ( $H_0$ )  $\mu_1 = \mu_2$  (igualdade das médias); e para hipótese alternativa ( $H_1$ )  $\mu_1 \neq \mu_2$  (média 1  $\neq$  média 2).

Em caso de aceitação da hipótese alternativa ( $\mu_1 \neq \mu_2$ ), realizou-se um novo teste, para buscar maior precisão na estatística, alterando a condição da hipótese. Para tal, utilizou-se a verificação para  $H_0 = \mu_1 \leq \mu_2$ ; e para  $H_1 = \mu_1 > \mu_2$  com teste unicaudal à direita. Considerou-se no teste bicaudal e unicaudal à direita que na hipótese nula a diferença é significativa e na hipótese alternativa que a diferença não é significativa.

Para análise dos resultados comparou-se o valor probabilidade ( $p$ ) calculado pelo *software* com o nível de confiança adotado ( $\alpha$ ). Dessa forma, se  $p < \alpha$  rejeita-se a hipótese nula, pois como o valor de  $p$  é menor que o nível de confiança adotado, não há evidência de diferença entre os valores médios. Caso contrário o  $H_0$  pode ser aceito.

## 4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

O propósito desse capítulo é apresentar e analisar os resultados das sínteses e das propriedades mecânicas das argamassas produzidas, bem como avaliar a sua microestrutura.

### 4.1 Caracterização dos materiais usados na síntese

#### 4.1.1 Escória de alto-forno

A composição química da escória foi caracterizada pelo fabricante e está apresentada na Tabela 4-1.

Tabela 4-1 Composição química da escória.

Composição química (%)	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Outros
Média	43,1	35,7	12,6	6,4	2,2

Fonte: Intercement.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4-1, nota-se que os elementos mais representativos (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO) totalizam aproximadamente 98 % do total da composição da escória; os demais elementos são impurezas obtidas do processo de fabricação do ferro gusa. Verifica-se, também, que os valores da composição química são típicos da escória de alto-forno a carvão mineral (coque). Ainda observando a Tabela 4-1, a relação C/S é igual a 1,2, o que a classifica como básica. Apesar deste índice ser próximo do limite, essa escória está sendo utilizada na fabricação do cimento CPIII pela Intercement. Para o índice de hidráulidade, o valor encontrado foi de 1,7; sendo assim, esse valor obedece à relação estabelecida pela NBR 5735/1991.

A distribuição granulométrica da escória obtida no ensaio de granulometria por difração a laser está apresentada na Figura 4-1.



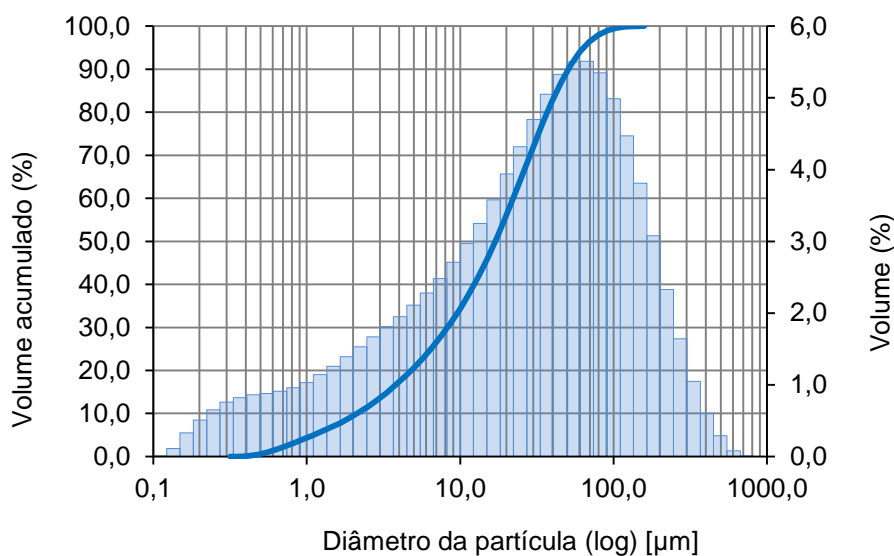


Figura 4-1 Curva granulométrica da escória original.

O resultado obtido mostra diâmetro  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ , igual a 2,13  $\mu\text{m}$ , 16,93  $\mu\text{m}$  e 50,63  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Com isso, 50% do material passante tem dimensão superior a 16,93  $\mu\text{m}$  e que apenas uma parcela menor que 10% do material tem dimensão menor que 2,13  $\mu\text{m}$ . Também pelo ensaio de granulometria a laser, se obteve área superficial específica de 1,11  $\text{m}^2/\text{g}$ .

O aumento da área superficial através da redução do tamanho dos grãos possibilita a melhor interação entre partículas. Assim sendo, optou-se por beneficiar novamente a escória por meio de moagem durante 30 minutos. Tal processo deu-se em um moinho de bolas, marca Pavitest, localizado no laboratório da Engenharia de Minas. Utilizaram-se bolas forjadas com diâmetro entre 20 e 40 milímetros como carga moedora.

A distribuição granulométrica da escória após beneficiamento está apresentada na Figura 4-2. O resultado desse ensaio apresentou diâmetros  $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$  igual a 1,94  $\mu\text{m}$ , 13,67  $\mu\text{m}$  e 38,65  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Assim, os resultados mostram que 50% do material passante tem dimensão superior a 13,67  $\mu\text{m}$  e apenas uma parcela menor que 10% do material têm dimensão menor que 1,94  $\mu\text{m}$ . O valor obtido para a área superficial específica foi de 1,22  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ambos os resultados foram determinados através do ensaio de granulometria a laser.

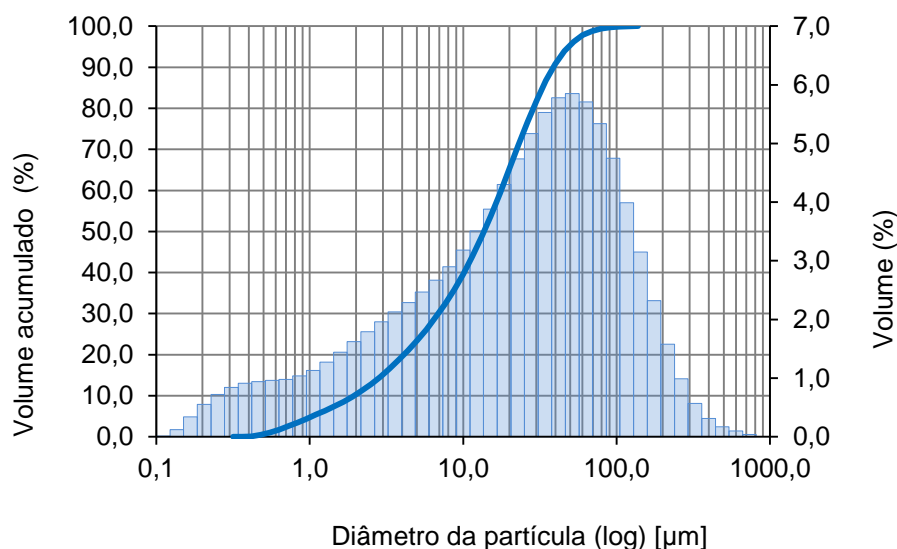


Figura 4-2 Granulometria da escória beneficiada.

Comparando a granulometria da escória original (recebida do fornecedor) com aquela que sofreu um novo beneficiamento é possível observar que houve redução dos tamanhos das partículas maiores, conforme evidenciado na Figura 4-3.

A comparação dos valores dos diâmetros antes e após beneficiamento da escória está exposta na Tabela 4-2. Nessa é possível comprovar a redução de quase 24 % das partículas maiores e um aumento de 9 % da área superficial específica.

Tabela 4-2 Comparação da granulometria e área específica da escória.

<b>Amostra</b>	<b>D<sub>10</sub></b>	<b>D<sub>50</sub></b>	<b>D<sub>90</sub></b>	<b>ASE</b>
Escória _ Intercement	2,13 µm	16,93 µm	50,63 µm	1,11 m <sup>2</sup> /g
Escória _ Beneficiada	1,94 µm	13,67 µm	38,65 µm	1,22 m <sup>2</sup> /g
Diferença	8,9 %	19,3 %	23,7 %	9,0 %

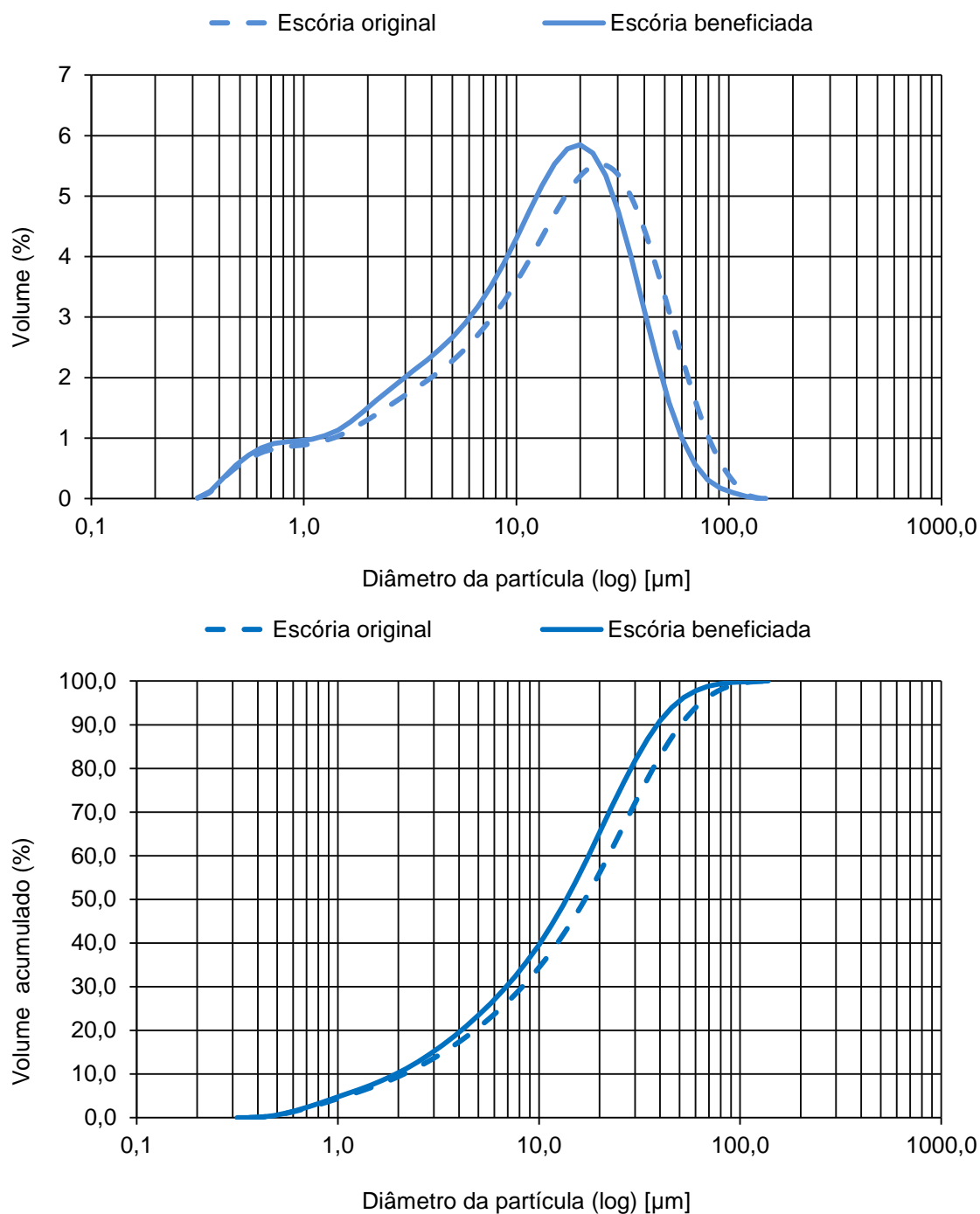


Figura 4-3 Granulometria da escória original e após beneficiamento.

Buscando verificar a morfologia da escória beneficiada, realizou-se a análise de microscopia eletrônica de varredura, conforme mostra a Figura 4-4. Por meio dessa figura, é possível observar que os grãos da escória (parte clara) têm diferentes granulometrias com forma irregular, textura indefinida e um aglomerado de partículas.

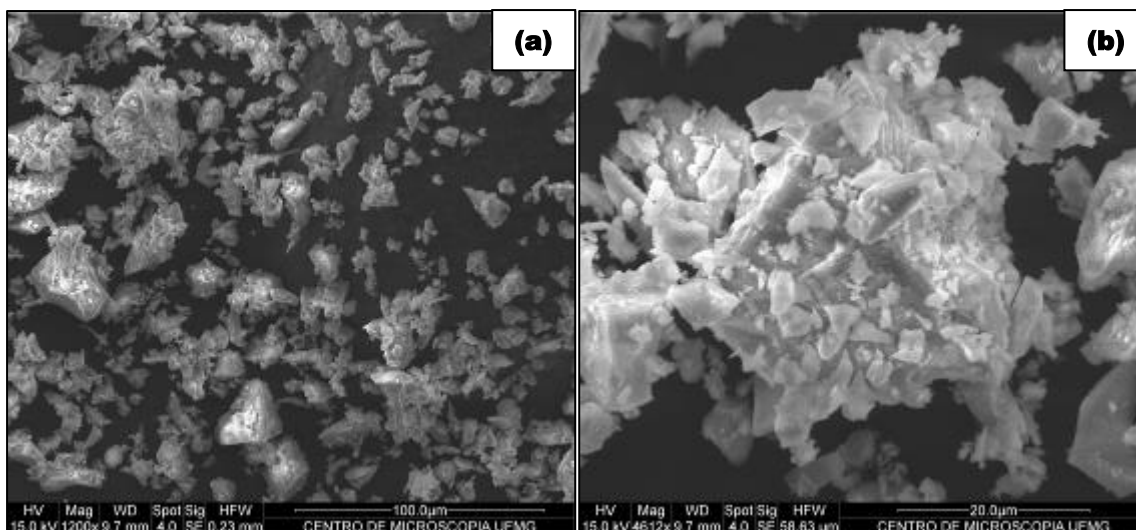


Figura 4-4 MEV - Micrografia dos grãos da escória beneficiada: (a) detalhe geral da amostra e (b) detalhe dos grãos.

A estabilidade química da escória beneficiada foi determinada através da análise termogravimetria, conforme apresentado na Figura 4-5. Adotou-se a mesma faixa de temperatura usada na síntese. A perda de massa total da escória beneficiada foi de quase 1 %. O ensaio de perda ao fogo (NBR 5735/1991) apresenta um valor referência para esse percentual. Esta norma pede um percentual máximo de 4,5 %. Fazendo um paralelo entre esses dois ensaios, apesar de não serem os mesmos apenas para ter um valor de referência, há uma aproximação do percentual de perda de massa total da escória na curva da TG ficando dentro do limite sugerido pela norma NBR 5735/1991.

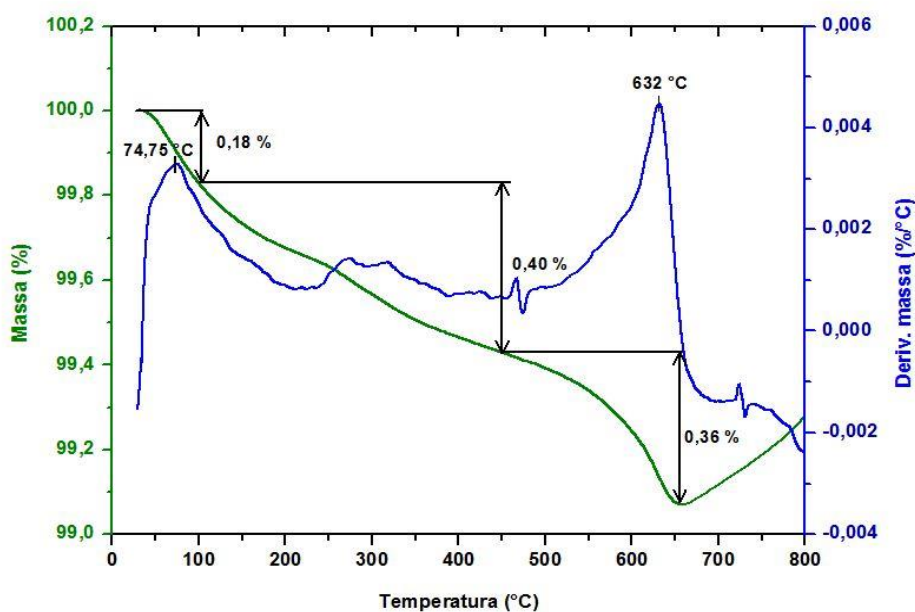


Figura 4-5 Análise termogravimétrica da escória beneficiada.

A Figura 4-5 apresenta três perdas de massa entre 100°C e 650°C e um ganho de massa no intervalo entre 650°C e 800°C. A perda de massa pode ser associada à decomposição de constituintes da escória de alto-forno e o ganho de massa associado a alguma reação de oxidação (REIS, 2007).

#### 4.1.2 Catalisador

As

Figura 4-6 e 4-7 apresentam os resultados da análise termogravimétrica, antes da síntese, para as composições C e D, respectivamente. Ambas as amostras apresentaram valores de perda de massa de aproximadamente 0,1 %, 0,4 % e 0,3 % nas temperaturas avaliadas em cada faixa. A perda total de massa da composição C e D foram de 0,91 % e 0,96, respectivamente, sendo este comportamento semelhante àquele já mencionado na análise termogravimétrica da escória pura (0,96 %) (Figura 4-5).

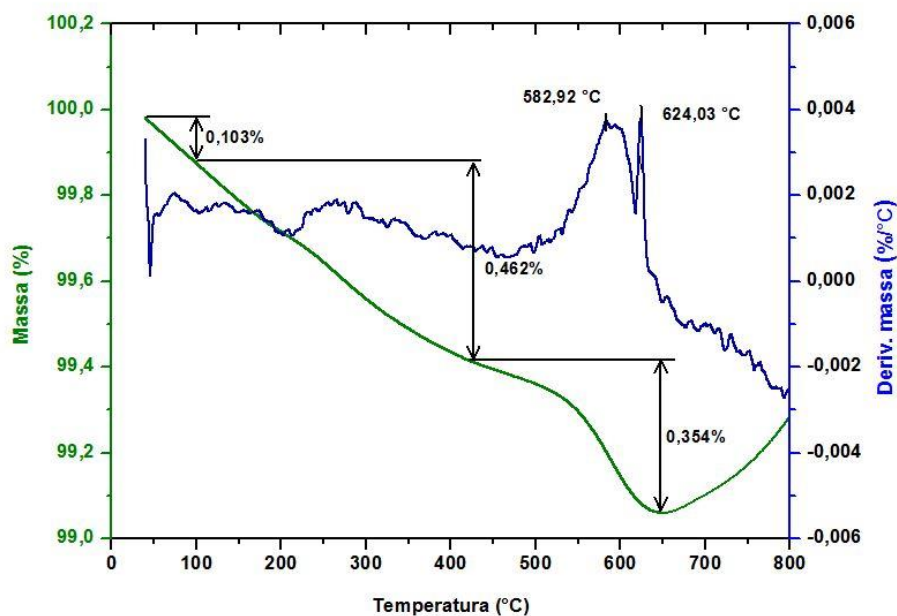


Figura 4-6 Análise termogravimétrica para a composição C antes da síntese.

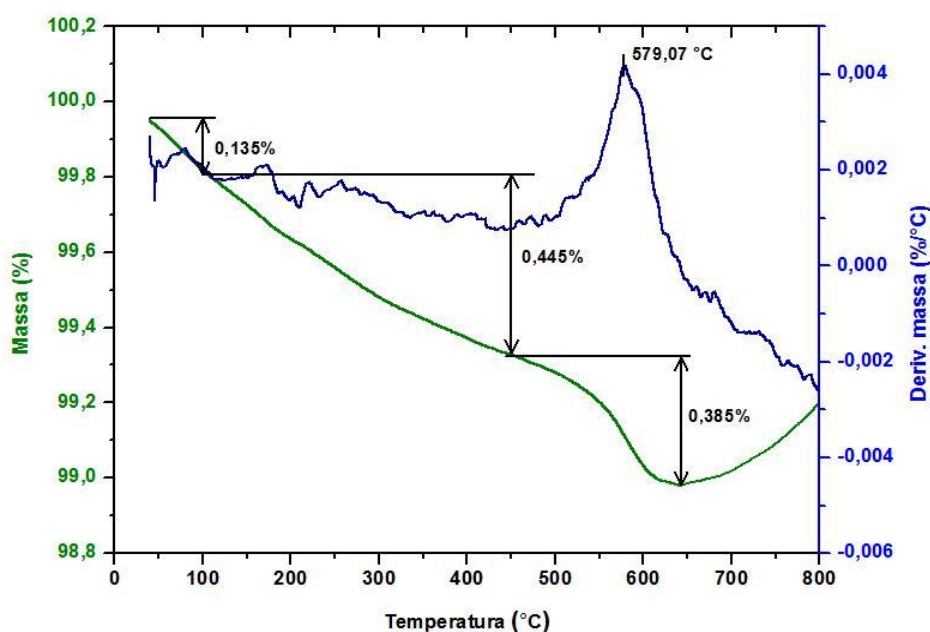


Figura 4-7 Análise termogravimétrica para a composição D antes da síntese.

O catalisador utilizado é basicamente a mistura do óxido de ferro e da alumina cujas áreas específicas são muito diferentes. Área superficial elevada é uma característica importante para um bom catalisador. Dessa forma, mediu-se a área superficial da alumina e da composição D. O resultado desta medida está apresentado na Tabela 4-3. O ensaio foi realizado no Laboratório do Departamento de Metalurgia.

Tabela 4-3 Valores de área superficial específica por BET.

Material	ASE
Alumina	91,80 m <sup>2</sup> /g
Composição D	3,64 m <sup>2</sup> /g

Comparativamente, a área específica da escória beneficiada (1,22 m<sup>2</sup>/g -Tabela 4-2) é menor que os demais materiais da Tabela 4-3. Assim, observa-se que houve um aumento da área superficial específica em relação à escória beneficiada, ou seja, a área da alumina é quase 75 vezes maior e a composição D é 3 vezes maior que a escória.

## 4.2 Análise dos resultados da síntese da escória nanoestruturada

Com o objetivo de escolher a composição (Tabela 3-4) mais eficiente realizaram-se várias sínteses para as diferentes proporções de material suporte e catalizador. Os resultados encontrados após a síntese são descritos a seguir.

### 4.2.1 Síntese para a composição A

A micrografia da escória nanoestruturada obtida com a composição A está apresentada na Figura 4-8 . Pelas setas, é possível ver algumas estruturas de carbono que provavelmente são nanotubos de carbono nas quinas dos grãos da escória. Ainda analisando a Figura 4-8 é possível observar que a superfície do grão da escória encontra-se exposta e praticamente ausente de nanotubos e nanofibras de carbono. Devido a isto, não se realizou a análise por microscopia de transmissão.

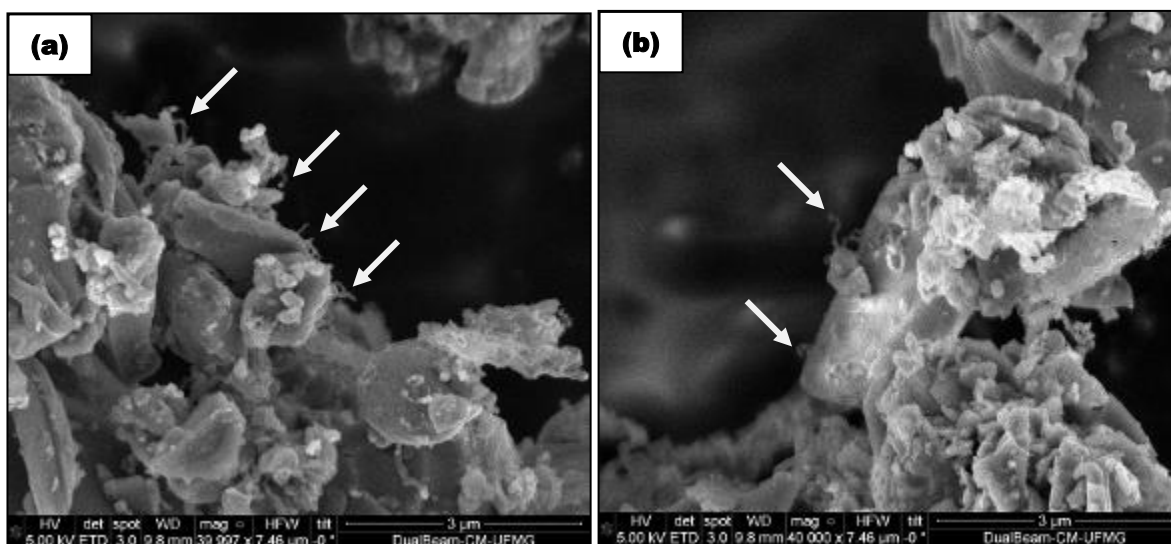


Figura 4-8 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição A: (a) e (b): grãos de escória recobertos por poucos NTC.

Por meio da análise térmica, apresentada na Figura 4-9, é possível observar a ocorrência de um pico único de perda de massa de aproximadamente 4 % correspondente à temperatura de 606 °C. Perdas de massa nessa faixa de temperatura são devido à queima de materiais à base de carbono e, conseqüentemente, essa análise mostra um rendimento na produção de nanoestruturas de carbono da ordem de 4 %. O ganho de massa próximo à temperatura de 450 °C é em torno de 0,2 %, sendo considerado desprezível.

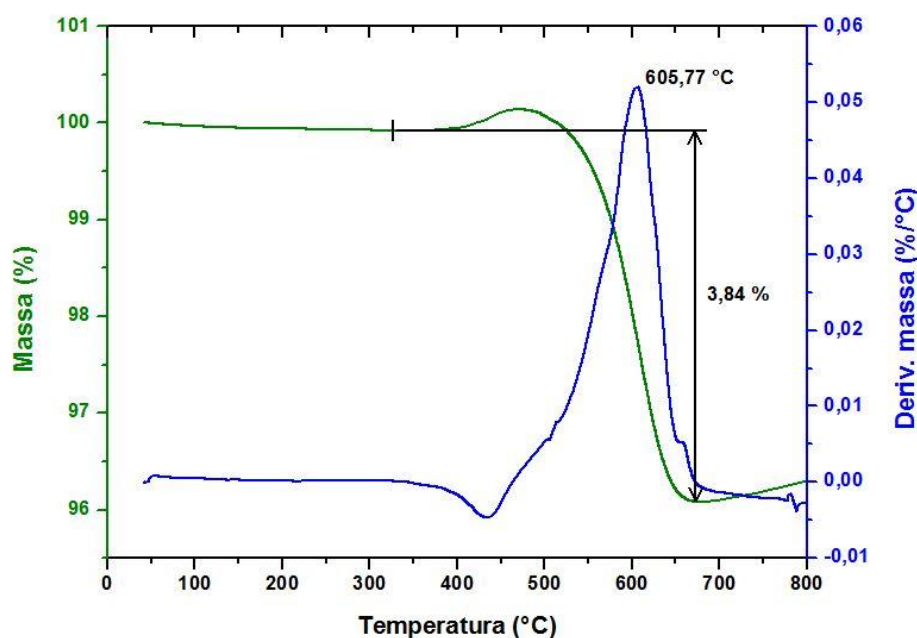


Figura 4-9 Análise termogravimétrica da escória nanoestruturada correspondente a composição A.

Analisando o resultado da micrografia (Figura 4-8) e da análise por termogravimetria (Figura 4-9) é possível verificar presença de poucos NTC/NFC.

#### 4.2.2 Síntese para a composição B

Como a composição A não se mostrou eficiente para a produção de NTC/NFC, adotou-se então a composição B. A Figura 4-10 mostra uma micrografia da escória nanoestruturada obtida. A Figura 4-10 (b) apresenta uma parte ampliada da micrografia (a) dessa mesma figura. Nestas imagens observa-se um melhor cobrimento da superfície do grão da escória com estruturas de carbono, quando comparado à composição A. Além disso, as setas indicam a provável presença de NTC/NFC com diferentes tamanhos e espessuras.



O resultado da análise de termogravimetria está mostrado na Figura 4-11 . Da figura pode-se ver um pico de perda de massa de 12 % correspondente à temperatura de 592 °C. Perdas de massa nessa faixa de temperatura são devido a queima de materiais à base de carbono e, conseqüentemente, essa análise mostra um rendimento na produção de nanoestruturas de carbono da ordem de 12 %.

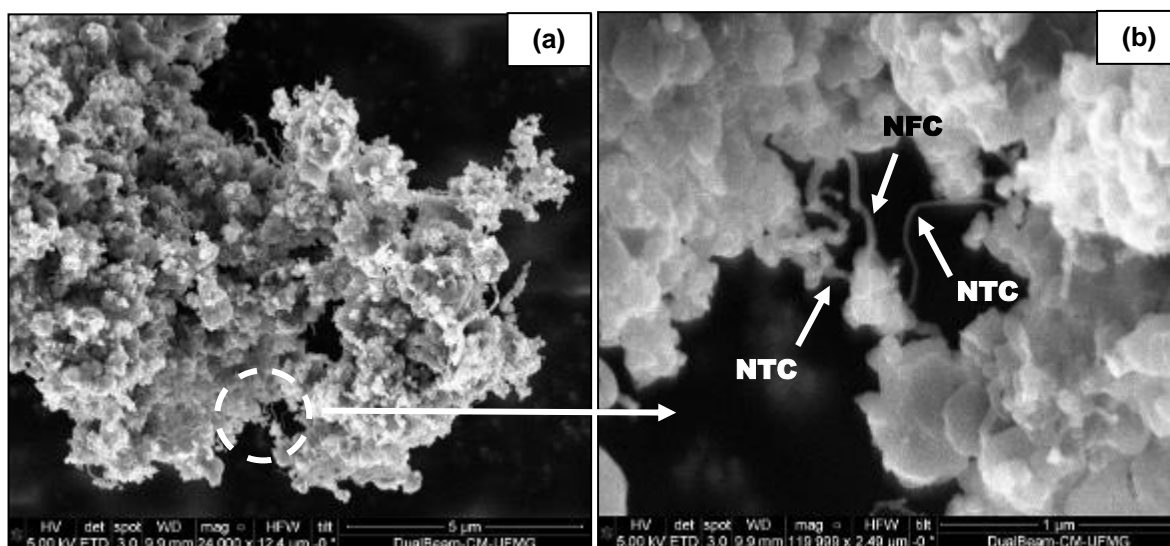


Figura 4-10 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição B: (a) visão geral da amostra e (b) grãos de escória recobertos por NTC/NFC.

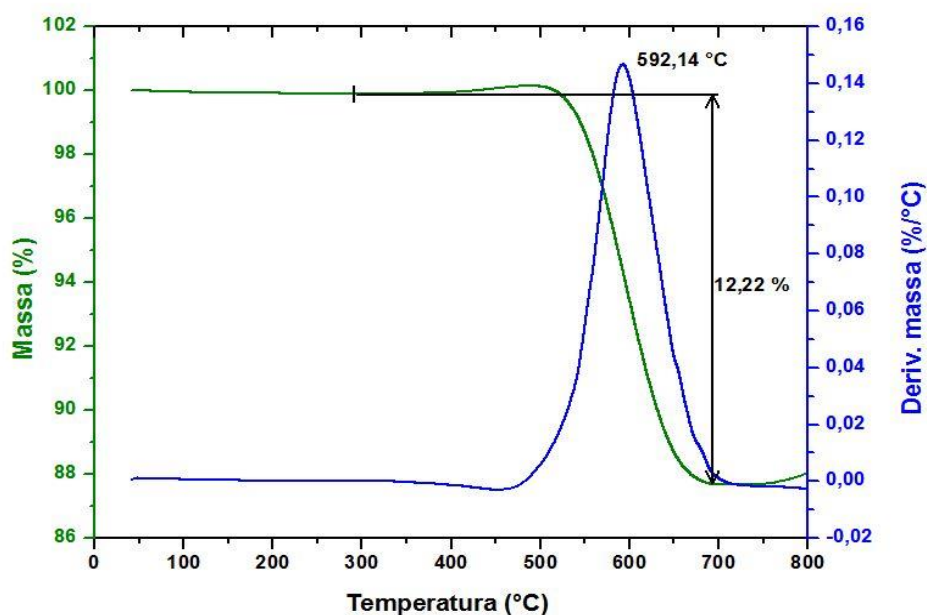


Figura 4-11 Análise termogravimétrica da escória nanoestruturada correspondente a composição B.

As análises por termogravimetria (Figura 4-10) e das micrografias (Figura 4-11 ), indicam um resultado melhor da composição B em relação à composição A.

#### 4.2.3 Síntese para a composição C

Na busca por uma concentração de ferro que produza uma quantidade razoável de NTC/NFC, utilizou-se a composição C nesta síntese. Analisando a micrografia da Figura 4-12, observa-se pelas setas, um aumento de micro e nano-estruturas estruturas de carbono em relação às composições anteriores. Aparentemente também ocorreu a formação de nanocápsulas de carbono com núcleo metálico, sendo sinalizadas por círculos.

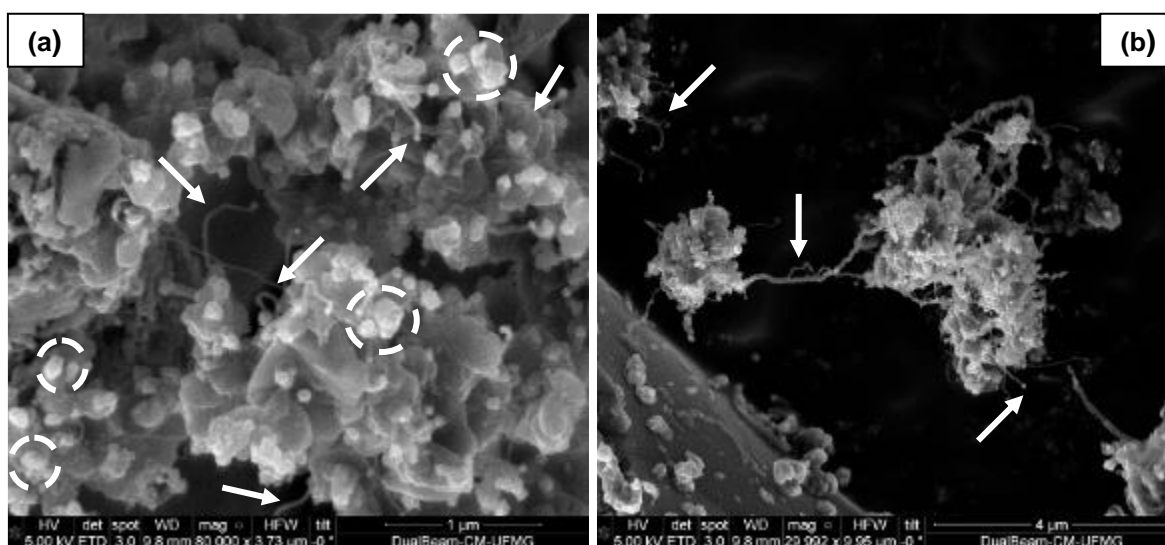


Figura 4-12 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição C:(a) grãos de escória com NTC e NTC encapsulados e (b) grãos de escória interligados por NTC.

Na Figura 4-13 (b) é apresentada a parte ampliada da micrografia (a) dessa mesma figura. Observa-se pelas setas, na Figura 4-13 (b), algumas partículas mais claras na imagem, que provavelmente são partículas de catalisador aderidas ao topo dos NTC (“tip-growth”), indicando interação fraca entre o material de suporte e o catalisador. As partículas claras, delimitadas por círculos, provavelmente são nanocápsulas de carbono. Outro ponto interessante é a forma do NTC, no qual aparentemente as paredes do NTC encontram-se alinhadas.

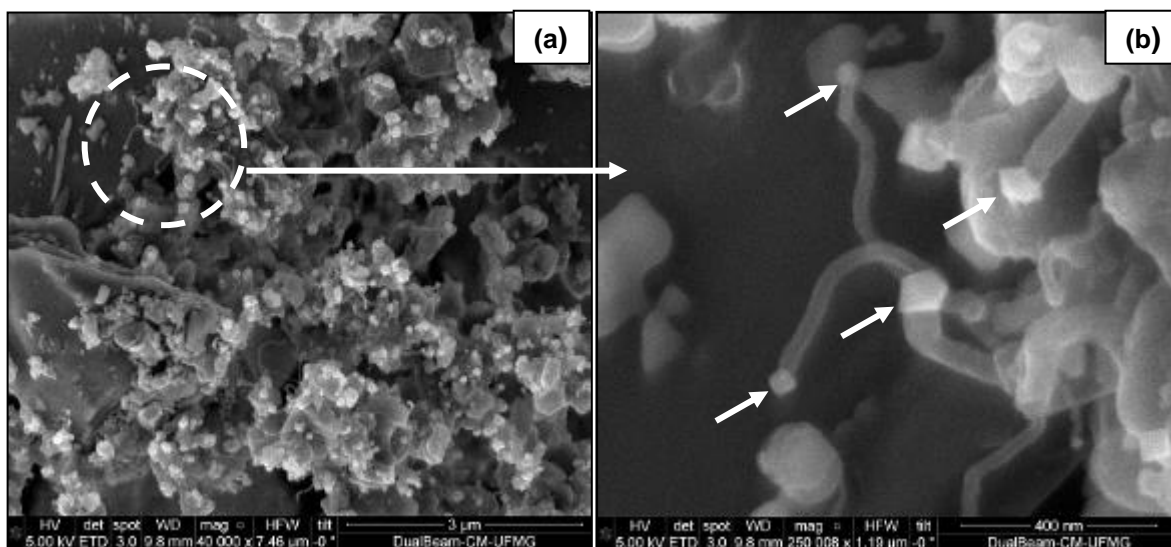


Figura 4-13 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição C: (a) visão geral dos grãos de escória com NTC e (b) detalhe da ponta do NTC tipo “tip-growth”.

A análise termogravimétrica está mostrada na Figura 4-14. Nela observa-se uma perda de massa relativa de quase 18 %, correspondente à temperatura de 567 °C. Perdas de massa nessa faixa de temperatura podem ser atribuídas à decomposição de estruturas de carbono e, conseqüentemente, essa análise mostra um rendimento na produção da ordem de 18 %.

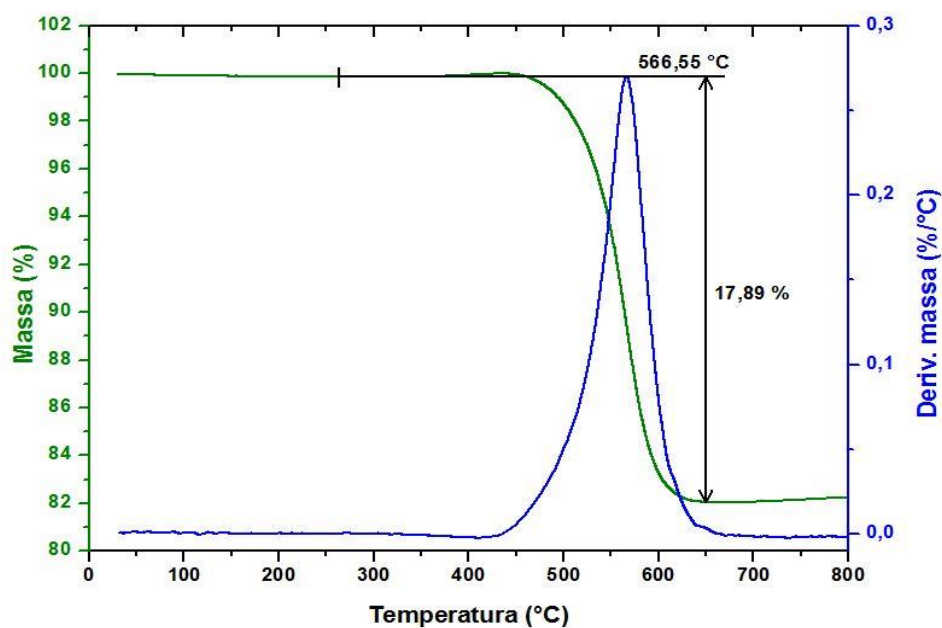


Figura 4-14 Análise termogravimétrica da escória nanoestruturada correspondente a composição C.

Buscando estimar o diâmetro e o número de paredes dos NTC sintetizados sobre essa composição C, realizou-se neste caso análise de microscopia eletrônica de transmissão. Na Figura 4-15 é possível identificar a existência de NTC de paredes múltiplas (NTPCM) com alguns defeitos.

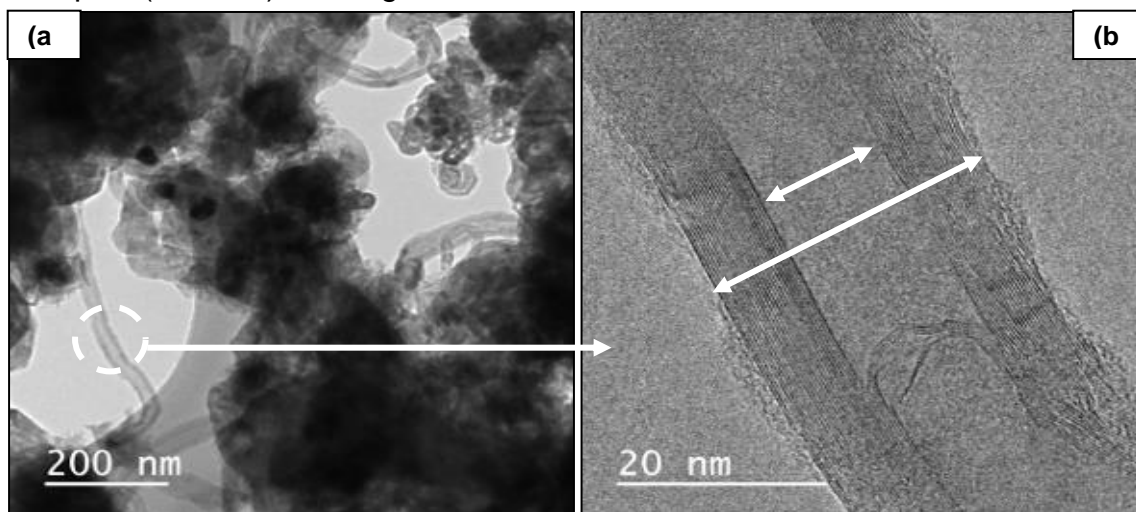


Figura 4-15 MET - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição C: (a) detalhe geral da amostra e (b) detalhe do NTC.

A análise para cálculo do número de paredes foi realizada com o auxílio do *software ImageJ*, considerando-se a distância teórica entre as paredes de 0,34 nm, conforme citado na revisão bibliográfica. O diâmetro externo médio é da ordem de 29 nm e o número de parede de aproximadamente 23. Estes valores encontram-se próximos ao obtido por Souza (2015).

#### 4.2.4 Síntese para a composição D

O material resultante da síntese da composição D, ilustrado na Figura 4-16, apresenta NTC do tipo “base-growth” e NTC/NFC com morfologias diferentes. Além disso, provavelmente há presença de NTC encapsulados e tipo cebola. Na Figura 4-16 (a) tem-se uma imagem geral dos grãos da escória com algumas estruturas de carbono sinalizadas por setas. A Figura 4-16 (b) aparentemente apresenta NTC e NFC, pois visualmente há uma diferença no tamanho dos diâmetros. Na Figura 4-16 (c) foi demonstrada a parte da micrografia a ser ampliada na Figura 4-16 (d), que possivelmente há presença de NTC e NFC. Na Figura 4-16 (d) foi demonstrado a parte da micrografia a ser ampliada na Figura 4-16 (e), nesta última acredita-se ter NTCPM e encapsulados, e estrutura tipo cebola.

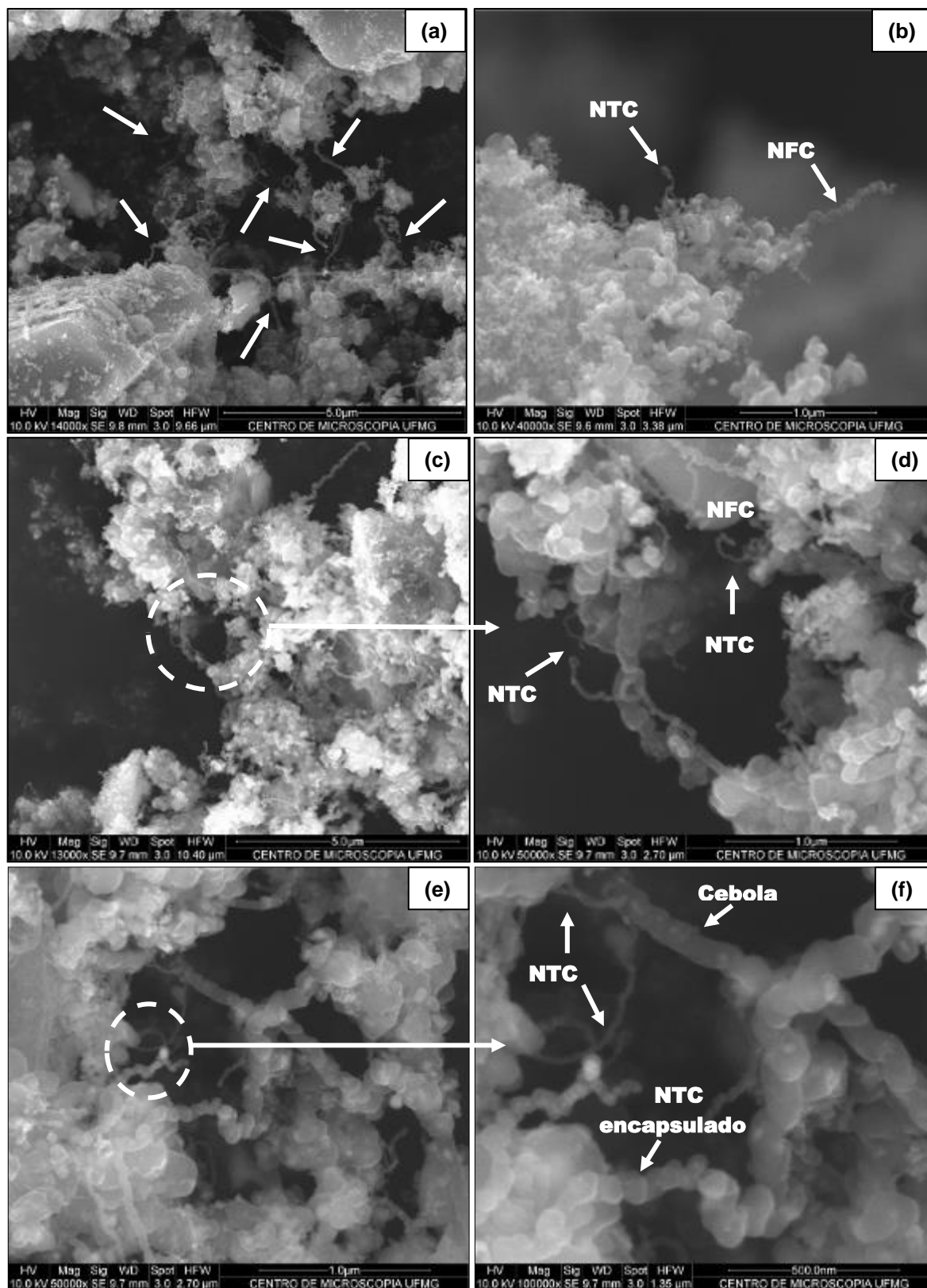


Figura 4-16 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição D: de (a) até (e) exemplos de estruturas de carbono.

As micrografias obtidas na análise por microscopia eletrônica de transmissão revelam a formação de diferentes tipos de micro e nano-estruturas de carbono como mostra a Figura 4-17. A observação dessa figura mostra a presença de nanotubos e nanofibras com crescimento do tipo *tip-growth* e *base-growth* (I), bem como sugere que o catalisador (partícula escura e maciça em formato quase esférico) se encontra envolto por camadas de grafeno, formando estruturas tipo cebola (II). Além disso, existe a presença de NTCPS (III) e NFC (IV).

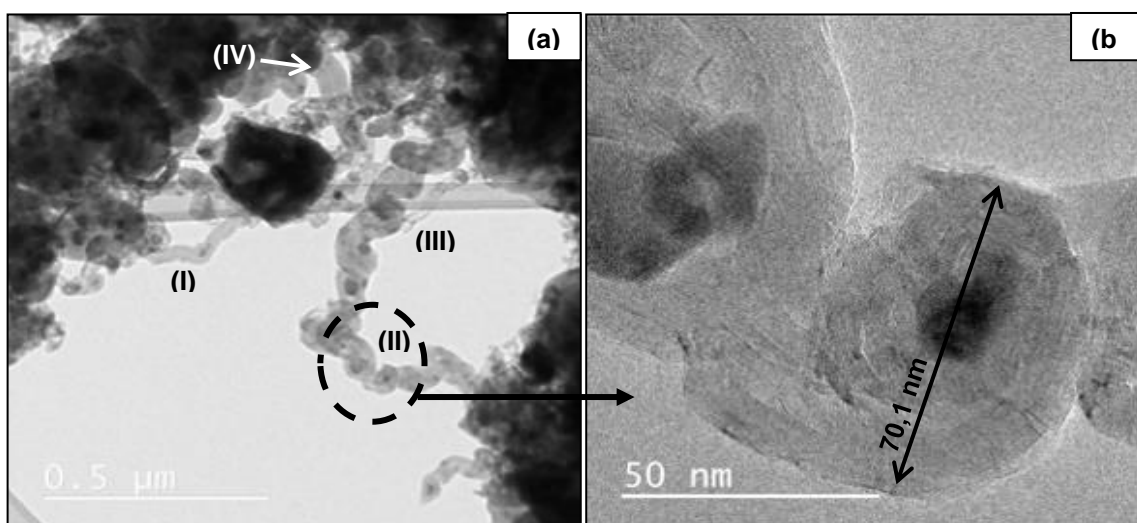


Figura 4-17 MET - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição D: (a) vista geral da amostra e (b) detalhe da estrutura tipo cebola.

Na Figura 4-18 observa-se uma região mais clara que sugere a presença de espaços ociosos, que pode indicar uma estrutura em forma de tubo (NTCPM) com alguns defeitos. Assim, foi possível estimar seu o diâmetro externo ( $D_e$ ) e interno ( $D_i$ ) e também o número de parede ( $n$ ). Na Figura 4-18 (a) foi demonstrada uma visão geral da micrografia a ser ampliada na Figura 4-18 (b), (c), e (d), na qual se observa a presença de defeito na estrutura do tubo causado por um estreitamento. Além disso, paredes alinhadas foram vistas.

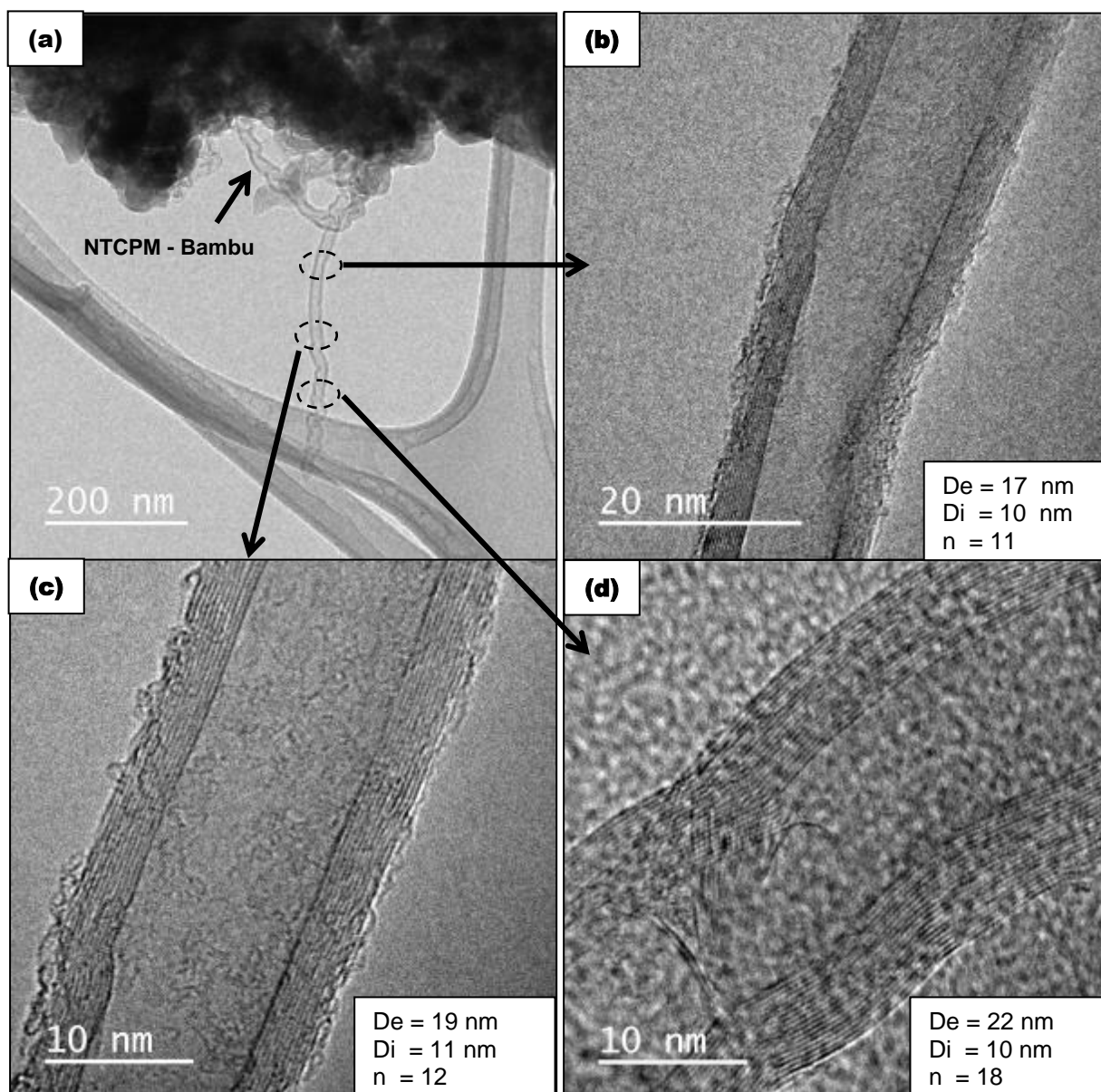


Figura 4-18 MEV - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição D: (a) visão geral da amostra com NTC; (b), (c) e (d) diâmetros e número de paredes do NTC.

Neste caso, nanofibras de carbono com diâmetros na faixa entre 60 e 70 nm também foram formadas como mostra a Figura 4-19.

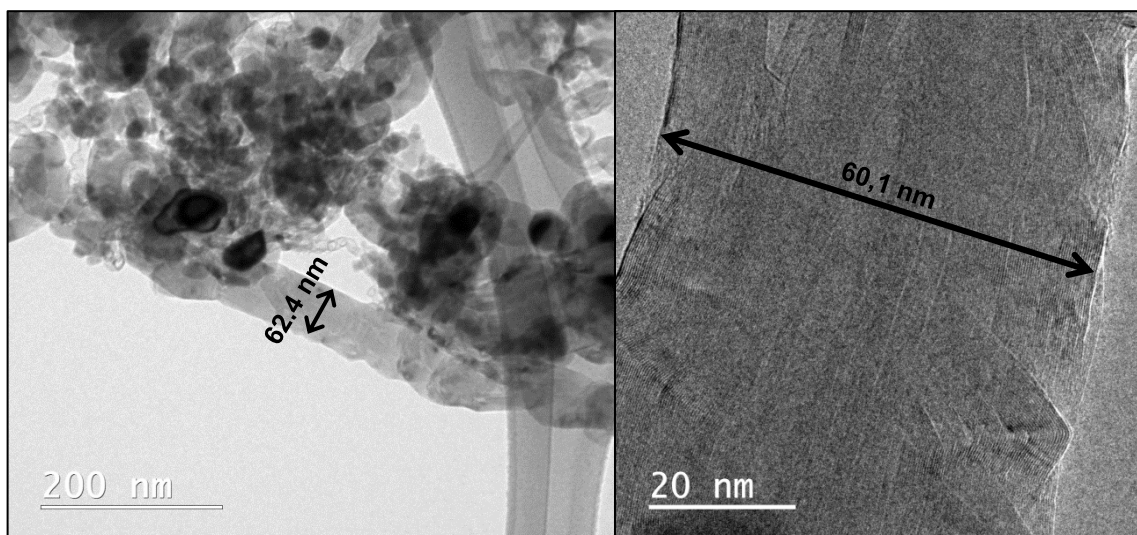


Figura 4-19 MET - Micrografia da escória nanoestruturada correspondente a composição D: (a) detalhe do diâmetro da NFC na amostra e (b) diâmetro da NFC.

A análise termogravimetria, mostrada na Figura 4-20, apresenta um único pico na temperatura de aproximadamente 579 °C correspondente à perda de massa de aproximadamente 20 %. Perdas de massa nessa faixa de temperatura são devidas à queima de materiais à base de carbono e consequentemente essa análise mostra um rendimento na produção de nanoestruturas de carbono da ordem de 20 %.

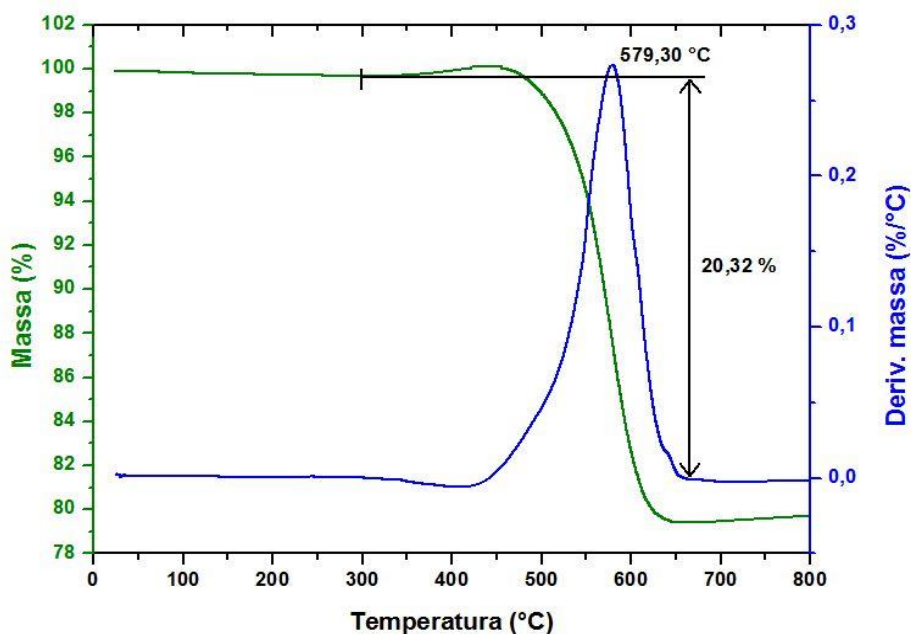


Figura 4-20 Análise termogravimétrica da escória nanoestruturada correspondente a composição D.



Para essa composição D, a metodologia de queima em mufla também foi usada para determinar a perda de massa do material produzido. O valor médio obtido foi de 20,4 %. Este valor está coerente com a análise térmica da composição D (Figura 4-20).

A área superficial específica da escória nanoestruturada, obtida pelo método BET, foi de 12,2 m<sup>2</sup>/g. Como era de se esperar, esse valor é quase 4 vezes maior que a composição D (Tabela 4-3). É presumível que este aumento deve-se ao alto valor de área superficial específica dos NTC/NFC presente na amostra.

Os espectros da técnica de Raman para a escória nanoestruturada oriunda da composição estão mostrados na Figura 4-21, na qual apresentam três modos de vibração principais que equivalem às bandas D, G e G' respectivamente. O resultado dos espectros medidos revela o valor da ordem de 0,99 para a relação das intensidades das bandas D e G ( $I_D/I_G$ ). Esse valor indica um número alto de defeitos nas estruturas dos materiais desta síntese. Para Saraiva (2008) estes defeitos podem ser como: hetero-átomos, vacâncias e bordas da amostra. Assim, o material produzido apresenta estruturas desordenadas e essa informação está coerente com as imagens da análise de microscopia de transmissão.

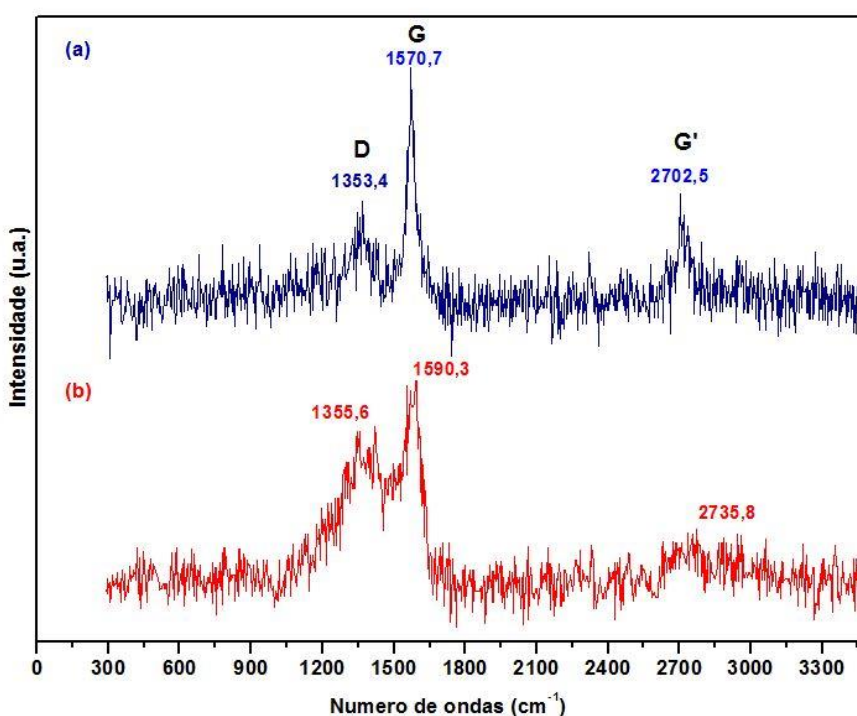


Figura 4-21 Espectroscopia Raman da escória nanoestruturada correspondente a composição D.

#### 4.2.5 Comparação dos resultados das sínteses das diferentes composições

O resumo da análise termogravimétrica das sínteses das composições A a D encontram-se na Tabela 4-4.

Tabela 4-4 Resumo da perda de massa na análise por termogravimetria.

Síntese	Composição	Temperatura máxima de pico	Rendimento
1	A	606 °C	4 %
2	B	592 °C	12 %
3	C	567 °C	18 %
4	D	576 °C	20 %

Avaliando a Tabela 4-4 verifica-se que a temperatura de decomposição em todas as composições ocorreu em torno de 600 °C. Essa faixa de temperatura é devido a decomposição de materiais à base de carbono. O melhor rendimento foi obtido para a composição D; porém, a composição C apresentou um valor de rendimento muito próximo.

Todas as composições após a síntese apresentaram nas imagens de MEV as superfícies dos grãos de escória expostas; porém houve uma melhor distribuição de nanotubos e nanofibras sobre o material suporte da composição D. Nesta também, os nanotubos e nanofibras produzidos foram do tipo “base-growth”. Desta forma, a partícula de escória fica aderida ao catalisador e este aos nanotubos/nanofibras produzidos. Outro ponto marcante nos resultados da síntese da composição D foi a predominância de estrutura de carbono tipo cebola e nanocápsulas de carbono após a adição de alumina. As imagens de microscopia eletrônica de transmissão confirmam a presença dessas várias micro e nano-estruturas de carbono; porém espera-se que isto não interfira com o comportamento mecânico das argamassas produzidas com esse material.

Desses resultados observa-se que a escória, após sofrer enriquecimento com alumina, demonstra ter maior potencial para a produção de micro e nano-estruturas de carbono. Assim sendo, somente esse material foi utilizado na fabricação das argamassas nanoestruturadas. O rendimento adotado foi de 20,0 %.

### 4.3 Caracterização do cimento

A análise de área superficial específica do cimento, pela técnica de adsorção de nitrogênio (BET), indicou o valor de 1,49 m<sup>2</sup>/g. Comparativamente, este valor é muito menor do que a área específica da escória nanoestruturada oriunda da síntese da composição D (12,2 m<sup>2</sup>/g). A elevada área superficial específica da escória nanoestruturada permite uma maior reatividade, devido à maior superfície de contato desta com a água. Por outro lado, o NTC é hidrofóbico.

A Figura 4-22 compara o tempo de pega da pasta com e sem adição das micro e nanoestruturas de carbono.

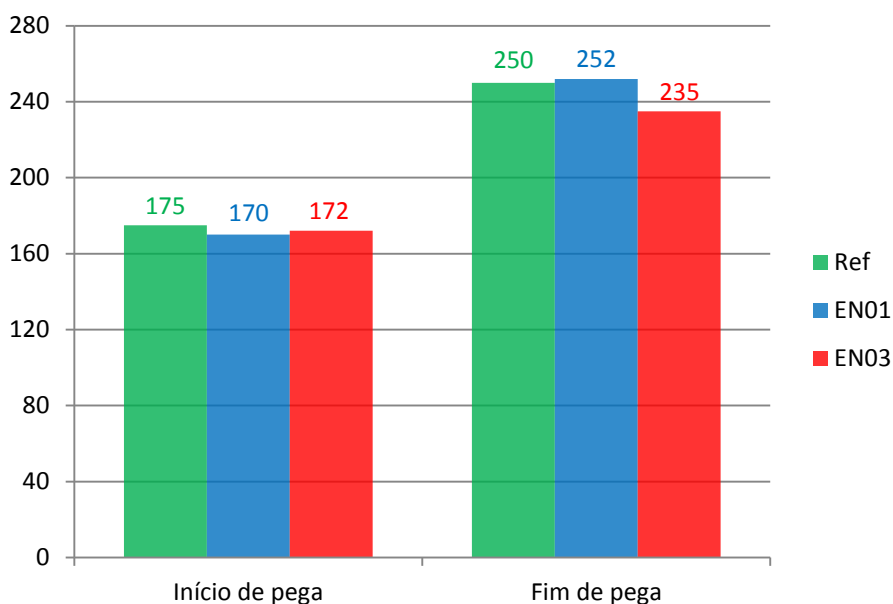


Figura 4-22 Comparação do tempo de pega da pasta em minutos.

Analisando os valores encontrados na Figura 4-22, observou-se que o tempo de pega inicial e final não sofreu alterações bruscas. Assim, acredita-se que a adição das micro e nanoestruturas de carbono na pasta de cimento com escória nanoestruturada não altera significativamente o tempo de pega e, conseqüentemente, os limites estabelecidos pela norma NBR 5735/1991.

#### **4.4 Caracterização das argamassas no estado fresco**

O resultado do espalhamento médio encontrado para a argamassa de referência foi igual a 205 mm. Já para as argamassas contendo 0,1 % e 0,3 % de micro e nano-estruturas de carbono o resultado de espalhamento médio foi de 180 mm e 175 mm, respectivamente. Esses valores representam variação máxima de 15 % em relação aos resultados dos diâmetros médios de espalhamentos da argamassa de referência. Esses resultados encontram-se conforme esperado, pois quanto maior o teor de materiais à base de carbono, menor o índice de consistência e trabalhabilidade, devido à elevada área superficial específica e influência na hidratação do cimento, retendo a água disponível. Apesar dessa variação, optou-se por não aumentar o consumo de água ou utilizar aditivo, já que a diferença na consistência nas argamassas com as micro e nanoestruturas de carbono, aparentemente, não alterou a moldagem dos corpos de prova.

#### **4.5 Resistência à compressão das argamassas**

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão encontram-se na Tabela 4-5 e na Figura 4-23.

Os resultados apresentados mostram que todas as argamassas moldadas tiveram resistência à compressão maior aquela a especificada na NBR 5735/1991 para o cimento CPIII-40. Esta estabelece resistência mínima à compressão aos 7 e 28 dias de 23 MPa e 40 MPa, respectivamente. Além disso, apresentaram coeficiente de variação de no máximo 6 %. Esse fato indica que não houve dispersão significativa dos resultados mesmo com a adição das micro e nano-estruturas de carbono.

Os resultados revelam ainda que houve um crescimento da resistência entre a idade de 7 para 28 dias. Porém, a taxa de crescimento dessa resistência foi menor após 28 dias. A amostra NTC01 apresentou redução na resistência, aos 28 dias, que talvez possa ser atribuída a algum erro durante a moldagem.

Tabela 4-5 Resultados do ensaio de resistência à compressão das argamassas.

Idade	Parâmetros	REF	EN01	EN03
7 dias	Resistência média (MPa)	33,8	35,3	35,3
	Desvio padrão	1,1	1,7	0,6
	Coeficiente de variação (%)	3%	5%	2%
	% ganho/redução	-	4%	4%
28 dias	Resistência média (MPa)	45,0	42,4	47,0
	Desvio padrão	2,9	2,4	1,7
	Coeficiente de variação (%)	6%	6%	4%
	% ganho/redução	-	-9%	5%
56 dias	Resistência média (MPa)	46,3	50,4	46,3
	Desvio padrão	2,1	0,5	2,5
	Coeficiente de variação (%)	5%	1%	5%
	% ganho/redução	-	9%	0%

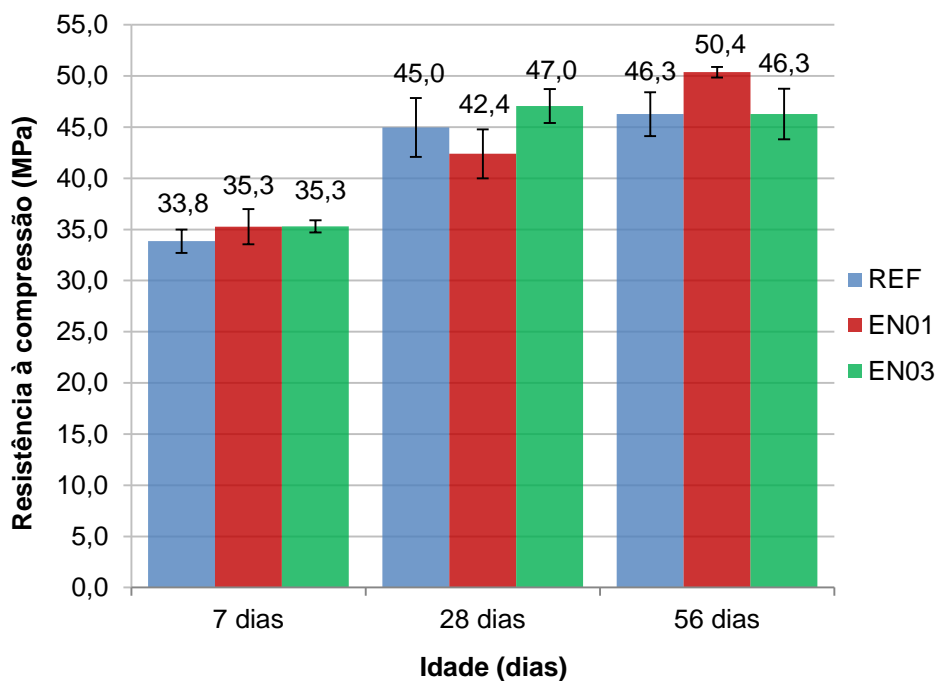


Figura 4-23 Evolução da resistência à compressão das argamassas.

Com o objetivo de comparar a média entre as resistências das argamassas, a Tabela 4-6 apresenta a análise estatística pelo método *t-student*. A análise desses resultados revela que aos 7 dias a argamassa EN03 apresentou resistência mecânica maior que REF e igual a EN01. Aos 28 dias, não houve alterações significativas de EN01 e EN03 em relação à argamassa de REF. Já aos 56 dias, a argamassa EN01 foi a que apresentou melhor desempenho.

Tabela 4-6 Análise estatística dos resultados de resistência à compressão - *t-student*.

Amostra	Idade	$p^{(a)}$	$H_0: \mu_1 = \mu_2^{(a)}$	$p^{(b)}$	$H_0: \mu_1 < \mu_2^{(b)}$
REF x EN01 ( $\mu_1 \times \mu_2$ )	7 dias	0,121	REF = EN01		
	28 dias	0,123	REF = EN01		
	56 dias	0,001	REF $\neq$ EN01	0,998	REF < EN01
REF x EN03 ( $\mu_1 \times \mu_2$ )	7 dias	0,026	REF $\neq$ EN03	0,987	REF < EN03
	28 dias	0,162	REF = EN03		
	56 dias	0,990	REF = EN03		
EN01 x EN03 ( $\mu_1 \times \mu_2$ )	7 dias	0,984	EN01 = EN03		
	28 dias	0,003	EN01 $\neq$ EN03	0,998	EN01 < EN03
	56 dias	0,009	EN01 $\neq$ EN03	0,004	EN01 > EN03

$p$  = probabilidade: se  $p < 0,05$  (nível de confiança), rejeita-se a hipótese nula.

(a) Teste bicaudal:  $H_0: \mu_1 = \mu_2$  (Hipótese nula: diferença não significativa)  $_H_a: \mu_1 \neq \mu_2$  (Hipótese alternativa: diferença significativa).

(b) Teste unicaudal:  $H_0: \mu_1 \leq \mu_2$  (Hipótese nula: diferença não significativa)  $_H_a: \mu_1 > \mu_2$  (Hipótese alternativa: diferença significativa).

#### 4.6 Resistência à tração por compressão diametral das argamassas

Os resultados dos ensaios de resistência à tração encontram-se na Tabela 4-7 e na Figura 4-24.

Os valores encontrados para as resistências tiveram coeficiente de variação máximo de 9 % nas argamassas REF e NTC01. Já no resultado da argamassa EN03 houve uma variação chegando a 12 % em relação à argamassa REF. Este fato pode indicar que o aumento do teor de micro e nanoestruturas de carbono escória proporciona uma redução da resistência à tração da argamassa e que possivelmente exista um teor ideal de nanomateriais de carbono a serem adicionados na argamassa.

Os resultados revelam ainda crescimento da resistência à tração ao longo do tempo. Porém, a taxa de crescimento dessa resistência foi menor após 28 dias.

Tabela 4-7 Resultados do ensaio de resistência a tração das argamassas.

Idade	Parâmetros	REF	EN01	EN03
7 dias	Resistência média (MPa)	2,66	3,03	2,57
	Desvio padrão	0,17	0,21	0,31
	Coefficiente de variação (%)	6%	7%	12%
	% ganho/redução	-	14%	-3%
28 dias	Resistência média (MPa)	3,60	3,66	3,45
	Desvio padrão	0,20	0,21	0,37
	Coefficiente de variação (%)	6%	6%	11%
	% ganho/redução	-	2%	-4%
56 dias	Resistência média (MPa)	4,12	4,42	4,01
	Desvio padrão	0,39	0,37	0,38
	Coefficiente de variação (%)	9%	8%	10%
	% ganho/redução	-	7%	-3%

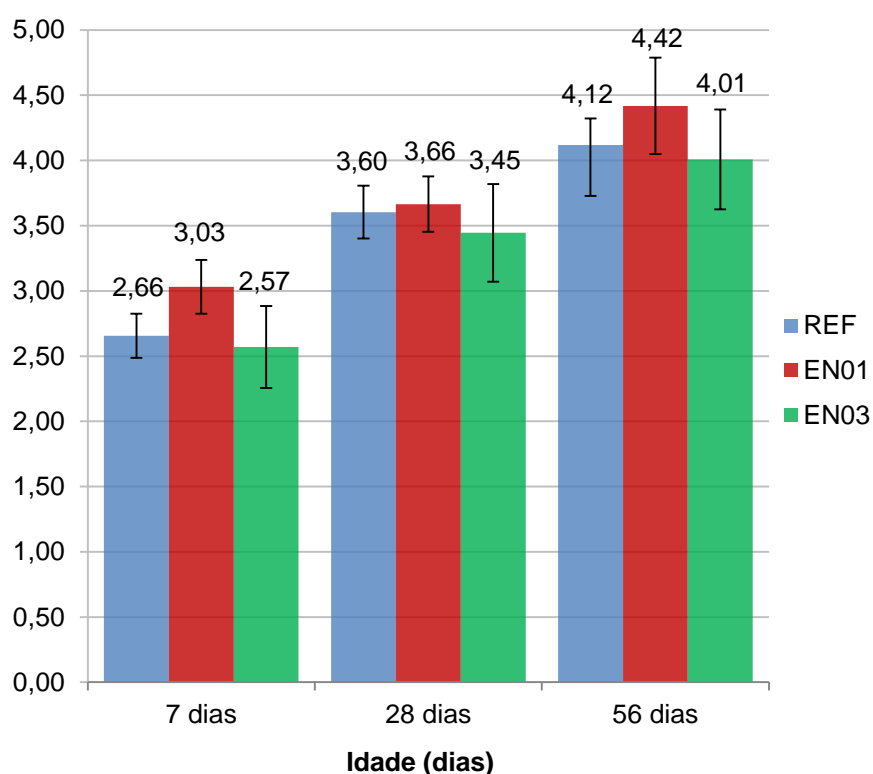


Figura 4-24 Evolução da resistência à tração das argamassas.

Com o objetivo de comparar a média entre as resistências das argamassas, a Tabela 4-8 apresenta a análise estatística pelo método *t-student*. Na análise desses resultados observa-se que aos 7 dias a argamassa EN01 apresentou resistência mecânica maior que REF e EN03. Já aos 28 e 56 dias, não houve diferença significativa entre as médias de resistência à tração das argamassas.

Tabela 4-8 Análise estatística dos resultados de resistência à tração - *t-student*.

Amostra	Idade	$p^{(a)}$	$H_0: \mu_1 = \mu_2^{(a)}$	$p^{(b)}$	$H_0: \mu_1 < \mu_2^{(b)}$
REF x EN01 ( $\mu_1 \times \mu_2$ )	7 dias	0,015	REF $\neq$ EN01	0,993	REF < EN01
	28 dias	0,650	REF = EN01		
	56 dias	0,246	REF = EN01		
REF x EN03 ( $\mu_1 \times \mu_2$ )	7 dias	0,610	REF = EN03		
	28 dias	0,430	REF = EN03		
	56 dias	0,661	REF = EN03		
EN01 x EN03 ( $\mu_1 \times \mu_2$ )	7 dias	0,030	EN01 $\neq$ EN03	0,015	EN01 > EN03
	28 dias	0,290	EN01 = EN03		
	56 dias	0,121	EN01 = EN03		

$p$  = probabilidade: se  $p < 0,05$  (nível de confiança), rejeita-se a hipótese nula.

(a) Teste bicaudal:  $H_0: \mu_1 = \mu_2$  (Hipótese nula: diferença significativa)  $_H_a: \mu_1 \neq \mu_2$  (Hipótese alternativa: diferença não significativa).

(b) Teste unicaudal:  $H_0: \mu_1 \leq \mu_2$  (Hipótese nula: diferença significativa)  $_H_a: \mu_1 > \mu_2$  (Hipótese alternativa: diferença não significativa).

#### 4.7 Módulo de deformação estático secante das argamassas

Os resultados do ensaio de módulo de deformação foram apresentados na Tabela 4-9 e Figura 4-25. Observando essas informações, verifica-se que a amostra NTC01 apresentou sempre menores valores para o módulo de deformação estático secante; porém para as demais argamassas esses valores foram bem similares.



Tabela 4-9 Resultados do ensaio de módulo de deformação das argamassas.

Idade	Parâmetros	REF	EN01	EN03
7 dias	Módulo médio (GPa)	34,3	30,6 *	32,7
	Desvio padrão	3,8	-	1,2
	Coefficiente de variação (%)	10,9	-	3,7
	% ganho/redução	-	-	- 5 %
28 dias	Módulo médio (GPa)	37,8	31,8	38,4
	Desvio padrão	3,1	2,9	3,1
	Coefficiente de variação (%)	8,2	9,1	8,1
	% ganho/redução	-	- 16 %	2 %
56 dias	Módulo médio (GPa)	40,2	36,6	38,0
	Desvio padrão	1,2	4,9	2,61
	Coefficiente de variação (%)	3,1	13,3	6,9
	% ganho/redução	-	- 9 %	- 5 %

\* Resultado de um apenas um corpo de prova.

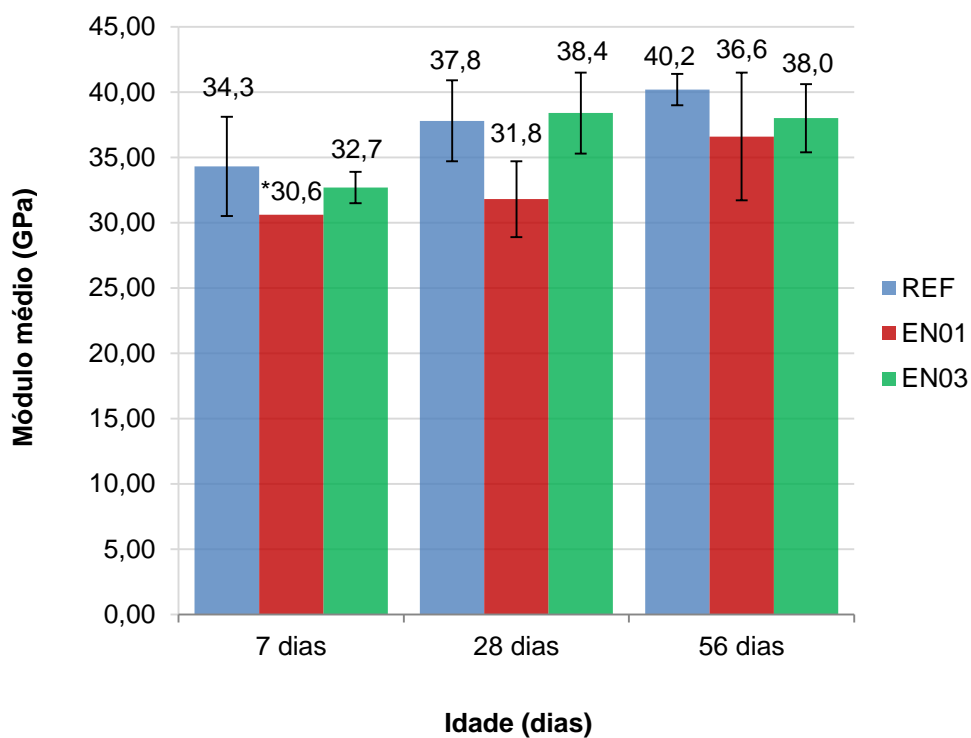


Figura 4-25 Evolução do módulo de deformação estático secante das argamassas.

A relação entre a tensão *versus* deformação aos 7, 28 e 56 dias para as diferentes argamassas estão apresentadas nas Figura 4-26 a 4-28, respectivamente.

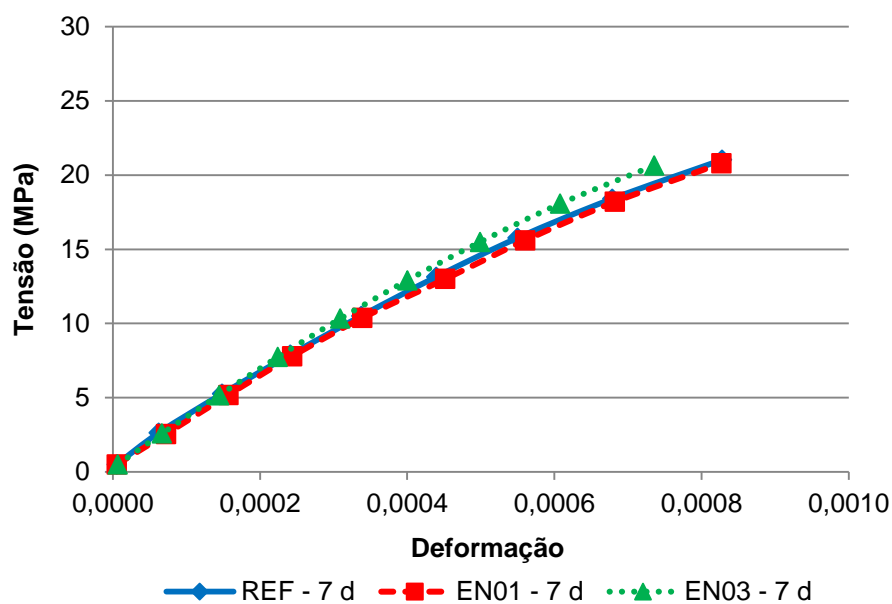


Figura 4-26 Relação entre tensão versus deformação - 7 dias.

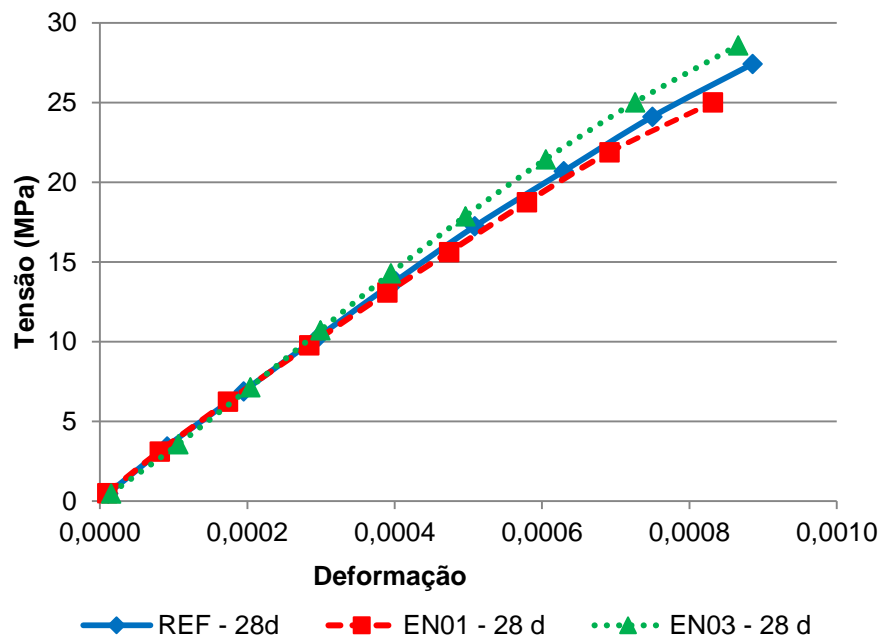


Figura 4-27 Relação entre tensão versus deformação - 28 dias.

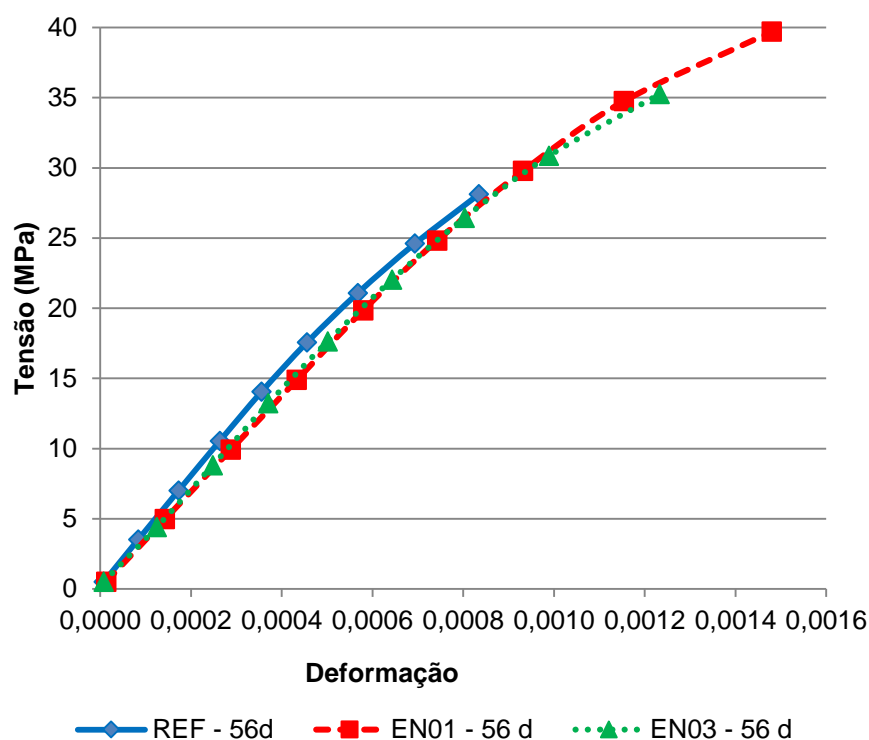


Figura 4-28 Relação entre tensão versus deformação - 56 dias.

A análise da relação tensão versus deformação mostra que a adição das micro e nanoestruturas de carbono, independentemente do teor, não alterou o comportamento das argamassas nas três idades analisadas.

## 4.8 Avaliação da microestrutura das argamassas

### 4.8.1 Idade de 28 dias

A Figura 4-29 mostra os produtos típicos do processo de hidratação do cimento encontrados na idade de 28 dias para a argamassa de referência. Nesta figura provavelmente há presença de etringita (ponto A) com suas pequenas agulhas prismáticas; o ponto B mostra uma camada de C-S-H sobre placas de hidróxido de cálcio.

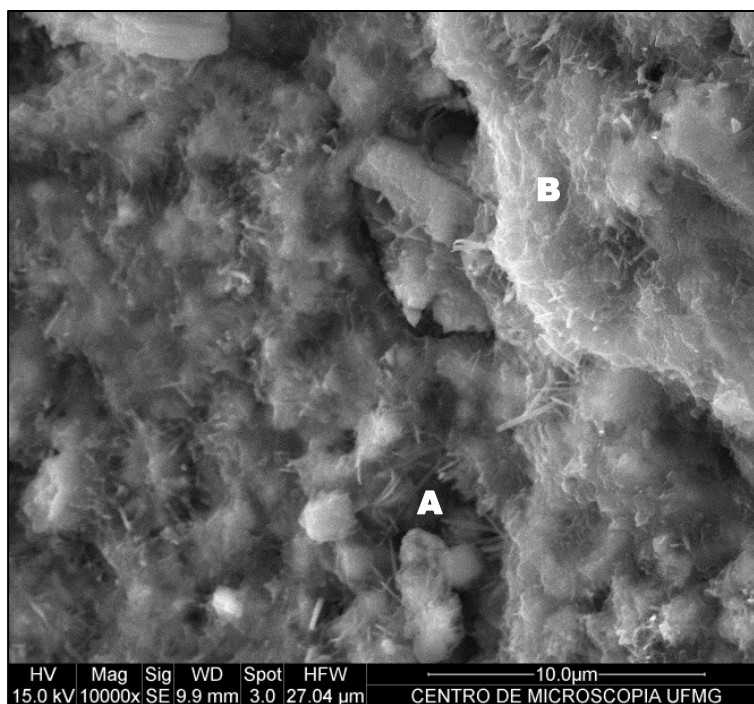


Figura 4-29 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa REF aos 28 dias de idade.

As micrografias que melhor representam a argamassa EN01 estão apresentadas na Figura 4-30 e Figura 4-31. Analisando a Figura 4-30 (a) é possível observar estruturas desprendidas em alguns pontos, o que pode indicar pouca interação entre as micro e nano-estruturas de carbono e a matriz cimentícia. Na Figura 4-30 (b) aparentemente há estruturas de carbono atuando como reforço dentro da argamassa, o que justificaria o ganho de resistência nos ensaios mecânicos. Em ambas as figuras, conforme indicado pelas setas, foram apresentadas estruturas com morfologia circular, que aparentemente é típico das estruturas de nanotubos.

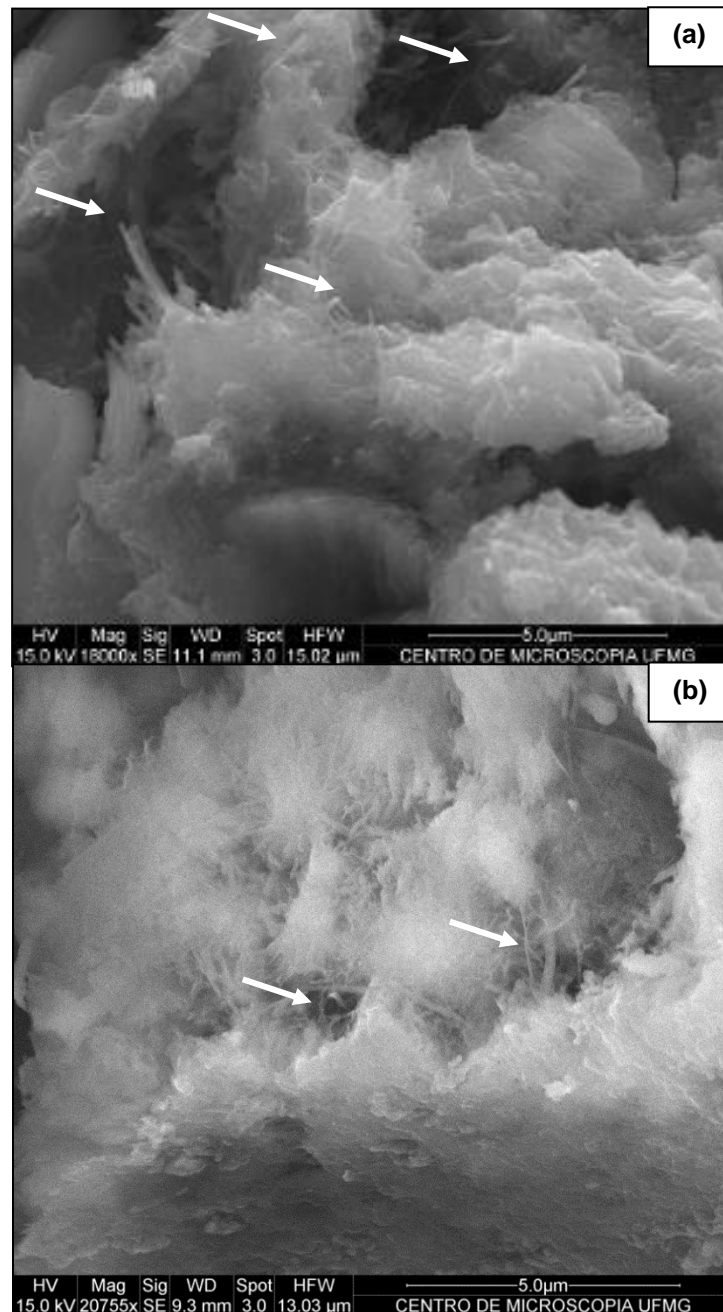


Figura 4-30 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa EN01 aos 28 dias de idade.

A técnica de MEV permite avaliar uma área da amostra superficialmente, sendo uma amostragem pequena. Assim, nem sempre a estrutura de carbono aparece na região de rompimento. Na Figura 4-31 (a) e (b) observa-se uma região de fissura que pode ser decorrente da retração da argamassa ao agregado ou deslocamento pós-ruptura do corpo de prova. Aparentemente, nestas figuras, não apareceram estruturas de carbono atuando como elemento de reforço (ancoragem entre as partículas hidratadas) na argamassa.

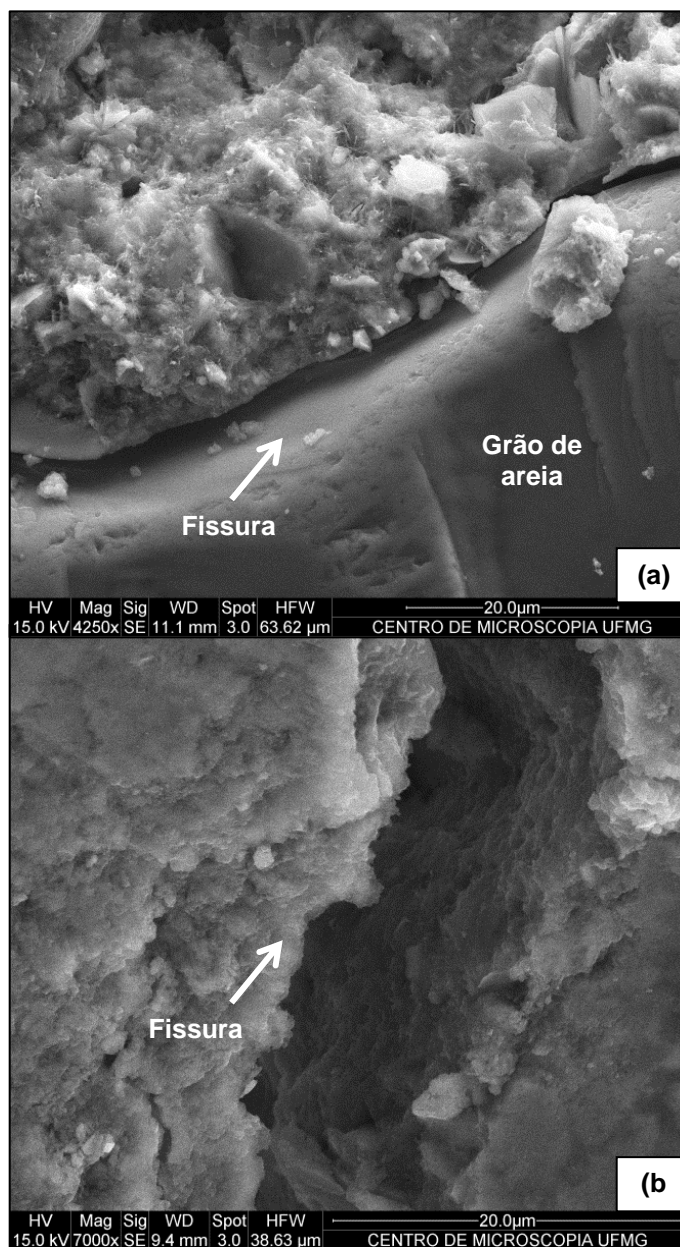


Figura 4-31 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa EN01 aos 28 dias de idade.

A micrografia que melhor caracteriza a argamassa EN03 está mostrada na Figura 4-32. Na Figura 4-32 (a) é mostrada uma fissura que foi ampliada em (b), nestas aparentemente não houve estruturas de nanofibras e/ou nanotubos atuando como elemento de reforço dentro da argamassa. Outro fato interessante é o aparecimento de NTC/NFC (Figura 4-32 c-d-e) que aparentemente estão sendo revestidos pelos produtos de hidratação do cimento podendo indicar que estão atuando como ponto de nucleação. Este fato está coerente com a literatura (Metaxa et al., 2013; Sanchez e Sobolev, 2010).

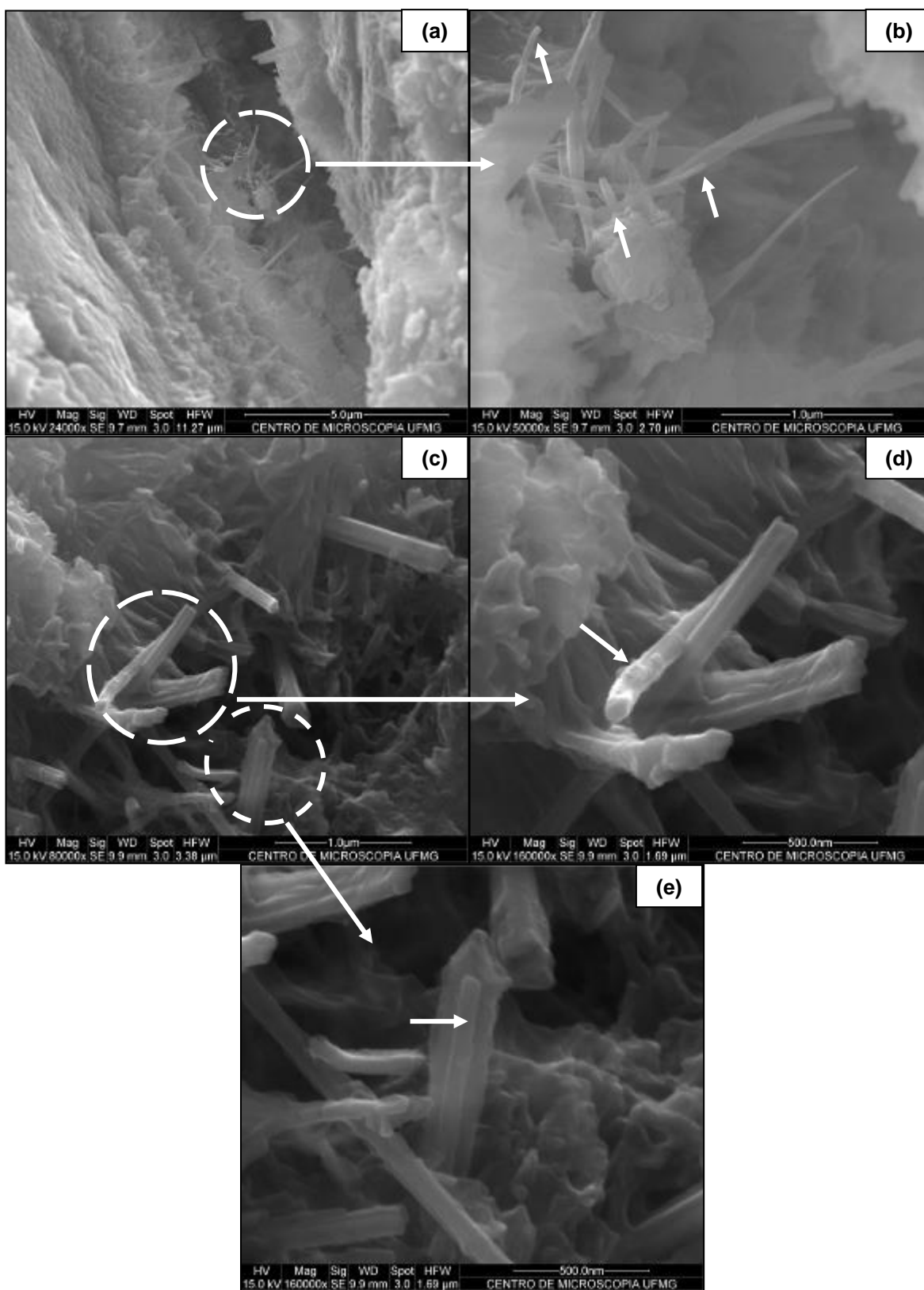


Figura 4-32 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa EN03 aos 28 dias de idade.

#### 4.8.2 Idade de 56 dias

Realizou-se a análise da microestrutura da argamassa nas idades de 56 dias. A Figura 4-33 mostra a micrografia da argamassa de referência com os produtos típicos do processo de hidratação do cimento nessa idade. Analisando-se essa figura, observa-se a formação de algumas placas que provavelmente indicam a presença de hidróxido de cálcio (portlantida) no ponto A. Já o ponto “B” está indicado o produto hidratado do CSH e no ponto “C” a formação da etringita.

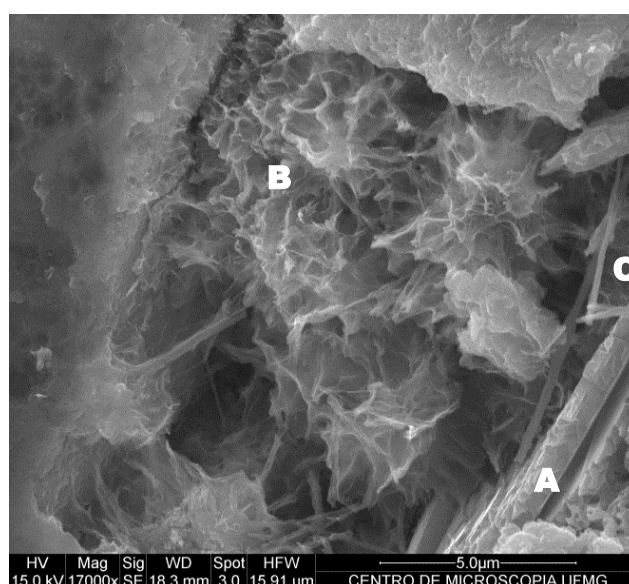


Figura 4-33 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa REF aos 56 dias de idade.

A micrografia que melhor representa a argamassa EN01 na idade de 56 dias está apresentada na Figura 4-34. Nesta, aparentemente, houve uma interação melhor entre as micro e nanoestruturas de carbono e a matriz cimentícia (Figura 4-34 b) onde essas estruturas estão recobertas pelos produtos de hidratação do cimento. Esses fatos sugerem que as micro e nanoestruturas de carbono funcionam como pontos de nucleação dos produtos de hidratação do cimento.



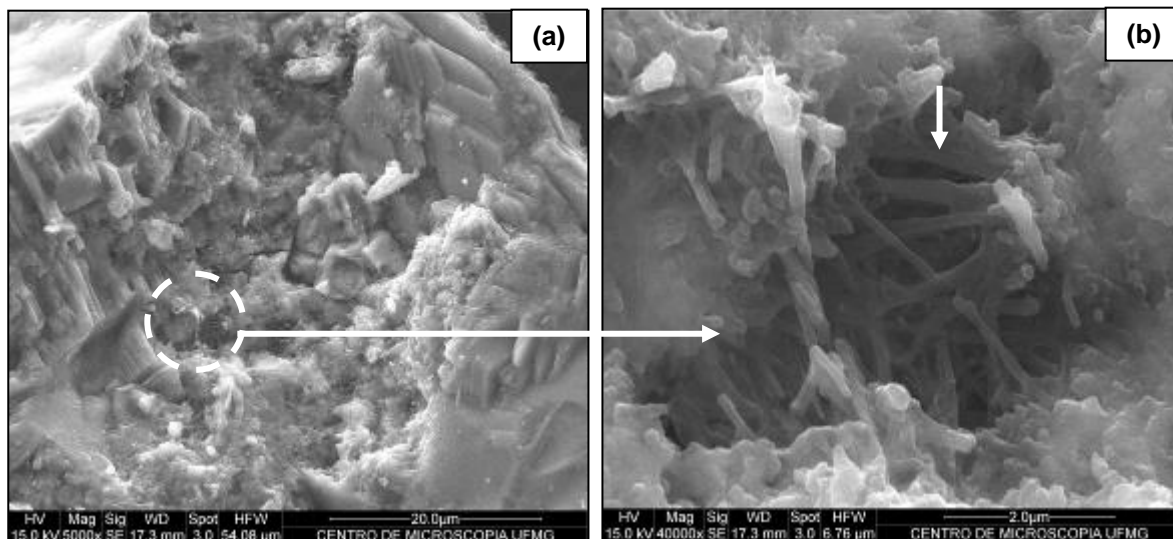


Figura 4-34 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa EN01 aos 56 dias de idade.

A micrografia que melhor caracteriza a argamassa EN03 está apresentada na Figura 4-35. Nestas, aparentemente, não houve a interação entre a matriz cimentícia com as micro e nanoestruturas de carbono, visto que estes últimos se encontram aglomerados indicando excesso de material e não envolvidos em material hidratado, bem como não atuando como elemento de reforço dentro da argamassa, conforme sugere a bibliografia.

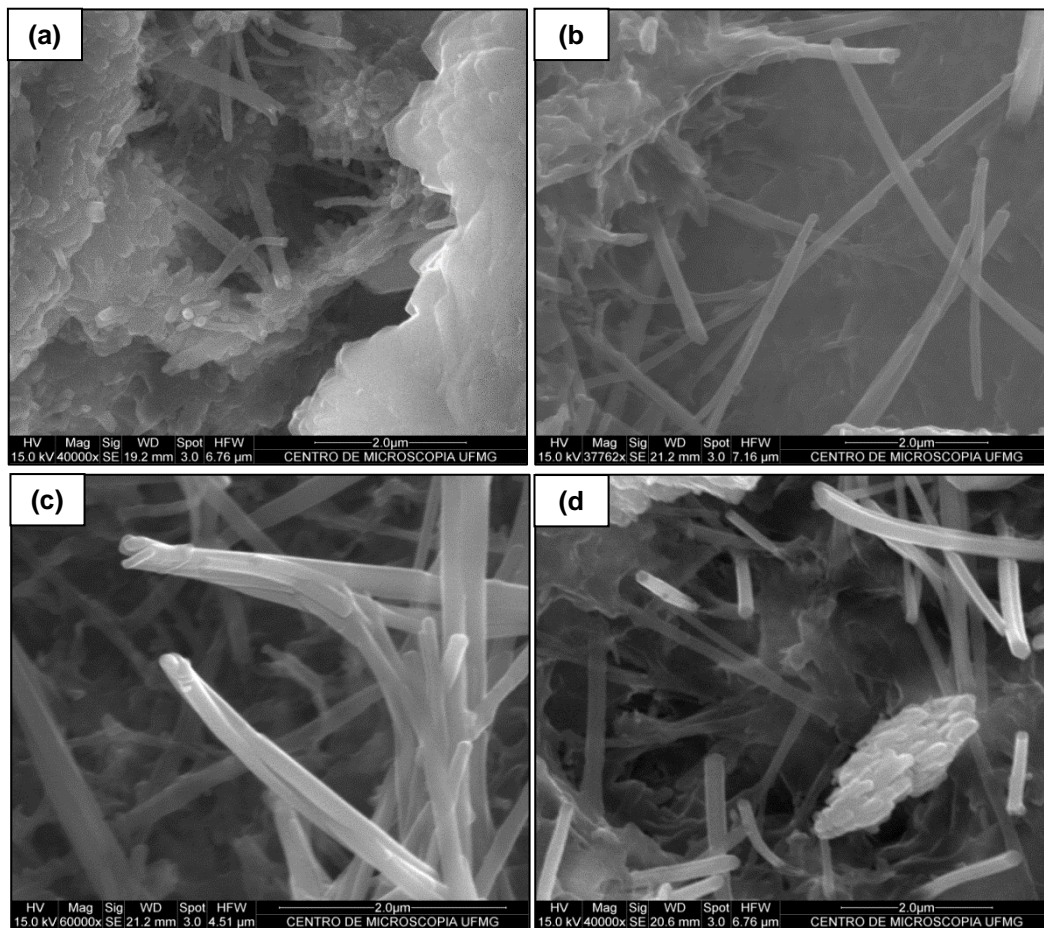


Figura 4-35 MEV - Micrografia da seção fraturada da argamassa EN03 aos 56 dias de idade.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho avaliou-se o comportamento do cimento Portland de alto-forno fabricado com micro e nanoestruturas de carbono sintetizadas diretamente sobre a escória de alto-forno, usando o método CVD. As técnicas de caracterização utilizadas comprovaram a existência de estruturas de carbono, tais como nanofibras de carbono (NFC), nanotubos de carbono (NTC), estrutura tipo *onion-like carbon* e *bamboo-like*.

A produção de micro e nanoestruturas de carbono sobre a escória de alto-forno restringiu-se a condições específicas, como temperatura, vazão, tipo e concentração de catalisador. Nas sínteses realizadas, variou-se a concentração de ferro (em forma de óxido de ferro) em 2,5 %, 5,0 % e obteve-se rendimento de 4% e 12 %, respectivamente, o que resultou aparentemente em estruturas de carbono do tipo NTC/NFC. Quando se utilizou a concentração 10 % de ferro, o rendimento obtido foi de aproximadamente 18 % e formou-se NTC tipo *tip-growth* e nanocápsulas de carbono. Já utilizando 10 % de ferro com a alumina (0,2 %), obteve-se rendimento de 20 % e ocorreu a formação de várias estruturas de carbono, resultando em um material bastante heterogêneo. Conclui-se que a produção de micro e nanoestruturas de carbono está diretamente relacionada à preparação, quantidade e o tipo de catalisador utilizado na síntese. Há a indicação de quanto maior a concentração de catalisador maior será a heterogeneidade do material produzido o que corrobora com a bibliografia.

Outro ponto importante a ressaltar, é que a escória de alto-forno moída utilizada é compacta e como suporte sofreu granulação; isso pode ter contribuído para a menor interação e fixação do catalisador sobre a sua superfície.

As argamassas foram fabricadas utilizando-se o material com rendimento de 20 % e com teores de micro e nanoestruturas de carbono: 0,1 % e 0,3 %, ambos em relação à massa de cimento anidro. Com isso, avaliou-se a resistência mecânica da argamassa (resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e módulo de elasticidade estático secante) nas idades de 7, 28 e 56 dias. A substituição de parte do cimento CP - III, por escória nanoestrutura sintetizada, não promoveu alterações significativas no comportamento mecânico das argamassas fabricadas.

Com o auxílio das técnicas de caracterização como granulometria a laser, microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e MET), análise termogravimétrica (TGA), área superficial específica (BET), espectroscopia por Raman, pôde-se comprovar a eficiência das análises dos materiais utilizados para o estudo. Em especial, observaram-se as estruturas de carbono na superfície da escória garantindo o sucesso da síntese para produzir as argamassas. Este material produzido também foi caracterizado e apresentou modificações na sua estrutura devido à presença de micro e nanoestruturas de carbono.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABÊ, Igor Yamamoto. **Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de deposição química a vapor**. 2014. Dissertação (Mestrado em Microeletrônica) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Acesso em: 03 Ago. 16.

ALLAEDINI, Ghazaleh; TASIRIN, Siti Masrinda; AMINAYI, Payam; Yaakob, Zahira; MeorTalib, Meor Zainal. Carbon nanotubes via different catalysts and the important factors that affect their production: A review on catalyst preferences. **International Journal of Nano Dimension**, v. 7, n. 3, p. 186, 2016.

ARAÚJO, Luiz Antônio de. **Manual de siderurgia**: vol. 1: produção. 2. ed. São Paulo: Arte & Ciência, 2005. 470 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5735: Cimento Portland de alto-forno**. Rio de Janeiro, 1991.

\_\_\_\_\_. **NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento - Especificação**. Rio de Janeiro, 2015.

\_\_\_\_\_. **NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1996.

\_\_\_\_\_. **NBR 7222: Argamassa e concreto – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 1994.

\_\_\_\_\_. **NBR 8522: Concreto – Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação**. Rio de Janeiro, 2008.

\_\_\_\_\_. **NBR 11578: Cimento Portland composto**. Rio de Janeiro: ABNT, 1991 (versão corrigida 1997).

BATISTON, Eduardo Roberto. **Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland**. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: 2007. 78 p.

\_\_\_\_\_. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland**. Tese (doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis: 2012. 150 p.

BATTAGIN, Arnaldo Forti. Cimento Portland. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Ed). **Concreto: ciência e tecnologia**. 1v. São Paulo: IBRACON, 2011. Cap. 6, p. 185-232.

BELLUCCI, Stefano. Carbon nanotubes: physics and applications. **Physica status solidi (c)**, v. 2, n. 1, p. 34-47, 2005.

BHUSHAN, Bharat (Ed.) **Handbook of Nanotechnology**. 2. ed. USA: Springer, v. 1, 2007. 635p.

BUTENKO, Yuriy; ŠILLER, Lidija; LIDIJA, HUN T, Michael R. C. Carbon Onions. In: GOGOTSI, Yury; PRESSER, Volker (Ed.). **Carbon nanomaterials**. CRC Press, 2013. Cap. 10, p. 279-203.

CHAVES, Alaor. Nanociência e nanotecnologia. Revista ComCiência. v.9, Nov. 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>>. Acesso em: 03 Abr. 2015.

CUESTA A.; DHAMELINCOURT P.; LAUREYNS, MARTINEZ-ALONSO J. A.; TASCÓN, J. M. D.; Raman microprobe studies on carbon materials. **Carbon**. v.32, n.8, p.1523-1532, 1994.

DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. Adições minerais. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Ed). **Concreto: ciência e tecnologia**. 1v. São Paulo: IBRACON, 2011. Cap. 8, p. 261-309.

DRESSELHAUS, Mildred S.; DRESSELHAUS, Gene; EKLUND, Peter C.. Carbon Materials. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. San Diego: Academic Press, 1996. Cap. 2, p. 15-59.

DRESSELHAUS, Mildred S.; JORIO, A.; SAITO, R. Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy. **Annu. Rev. Condens. Matter Phys.**, v. 1, n. 1, p. 89-108, 2010.

ESPER. Mário Willian; HELENE, Paulo. **Características do cimento Portland de Alto-forno**. São Paulo: EPUSO, Boletim técnico da escola de politécnica de USP. Departamento de engenharia de construção civil, 1993. 16 p. (Boletim 115).

GLEISE, Philippe J. P. Nanotecnologia e materiais de construção. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org.) **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 2v. São Paulo: IBRACON, 2007, Cap. 50, p. 1659-1683.

HAN, Baoguo; SUN, Shengwei; DING, Siqi; ZHANG, Liqing; YU, Xun; Ou, Jinping. Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites. *Composites: Part A* (2014). v. 70. p. 69-81, 2015.

HIREMATH, Nitilaksha; BHAT, Gajanan. **High-performance carbon nanofibers and nanotubes. Structure and Properties of High-Performance Fibers**. Duxford: Woodhead Publishing. 1º. ed. 2017. 2017, Cap. 4, p. 79-99,

**INSTITUT DE RECHERCHE EN CONSTRUCTION (IRC)**. Innovations in Construction. Conseil National de Recherche du Canadá. v.7, n.4, p.8, dec. 2002. Disponível em: <[http://publications.gc.ca/collections/collection\\_2008/nrc-cnrc/NR25-1-7-4E.pdf](http://publications.gc.ca/collections/collection_2008/nrc-cnrc/NR25-1-7-4E.pdf)>. Acesso em: 03 Abr. 2015.

ISAIA, Cechella. A evolução do concreto estrutural. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Ed). **Concreto: ciência e tecnologia**. 1v. São Paulo: IBRACON, 2011. Cap. 1, p. 1-55.

JACOMINO, Vanusa Maria Feliciano; LEÃO, Mônica Maria Diniz; RIBEIRO, Eduardo Delano Leite; CASTRO, Luiz Fernando Andrade de; GOMES, Abdias Magalhães; ALMEIDA, Marys Lene Braga; SOUZA, Caetano Mar. **Controle ambiental das indústrias de produção de ferro-gusa em altos-fornos a carvão vegetal**. Belo Horizonte: SEGRAC, 2002. 301p.

JOHN, Vanderley Moacir; CINCOTTO, Maria Alba; SILVA, Maristela Gomes. Cinzas e aglomerantes alternativos. In: FREIRE, Wesley Jorge; Beraldo, Antônio Ludovico (Org.). **Tecnologias e Materiais Alternativos de Construção**. São Paulo: Editora da UNICAMP, 2003. Cap. 6, p.145-190p.

JOHN, Vanderley Moacir. **Cimentos de escória ativada com silicato de sódio**. 1995. 112p. Tese (Doutorado em engenharia) - Escola Politécnica de São Paulo, Departamento de Engenharia de Construção civil, Universidade de São Paulo, São Paulo.

KANG, Jianli; LI Jiajun; DU, Xiwen, SHI, Chunsheng; ZHAO, Naiqin; NASH Philip. Synthesis of carbon nanotubes and carbon onions by CVD using a Ni/Y catalyst supported on copper. **Materials Science and Engineering: A**. v. 475, p. 136-140, 2008.

KELLES, Karen Costa. **Influência da basicidade da escória de alto-forno como adição ao concreto**. 2011. 106f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto. Disponível em:< <http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/3107>>. Acesso em: 03 Abr. 2015.

KIM, Yoong Ahm; HAYASHI, Takuya; ENDO, Morinobu; DRESSELHAUS, Mildred S. **Carbon Nanofiber**. Vajtai, Robert (Ed.) In: Springer Handbook of nanomaterials. USA: Springer, 2013. c. 7, p. 233-260.

KUMAR, Mukul.; ANDO, Yoshinori. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 6, p. 3739-3758, 2010.

LADEIRA, Luiz Orlando; SILVA, Edelma Eleto da; OLIVEIRA, Sérgio de; LACERDA, Rodrigo Grible; FERLAUTO, André Santarosa; LORENÇON, Eudes; ÁVILA, Eric de Souza. **Process for the continuous, large-scale synthesis of carbon nanotubes on cement clinker, and nanostructured products**. WO2009132407 A2, 01 jul 2016. PCT/BR2009/ 000119.

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

LOBO, Anderson O.; MARTIN, A. A.; ANTUNES, E. F.; TRAVA-AIROLDI, V. J.; CORAT E. J. Caracterização de materiais carbonosos por Espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LUDVIG, Péter. **Synthesis and characterization of Portland cement manufactured with carbon nanotubes**. 2012. 215f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MAGALHÃES, Aldo Giuntini. **Caracterização e análise macro e microestrutural de concretos fabricados com cimento contendo escórias de alto-forno**. 2007. 268f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials**. Amsterdam: Advances in Concrete Technology, v. 1, 1996. Cap. 4, p. 35-109.

MARCONDES, Carlos Gustavo Nastari **Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento Portland - absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas**. 2012. 143f. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

MARQUES, João Carlos; Tango, Carlos Eduardo de Siqueira. **Escória de alto-forno: estudo visando seu emprego no preparo de argamassas e concretos**. São Paulo: EPUSP. Departamento de Engenharia de Construção Civil, 1994. 23p. (Boletim 129).

MASSUCATO, Carlos José. **Utilização de escória de alto-forno à carvão vegetal como adição no concreto**. 2005. 120f. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

MCDONOUGH, John K.; GOGOTSI, Yury. Carbon onions: synthesis and electrochemical applications. **The Electrochemical Society Interface**, v. 22, n. 3, p. 61-66, 2013.

MELECHKO, A. V.; MERKULOV, V. I.; MCKNIGHT, T. E.; GUILLORN, M. A.; KLEIN, K.L.; LOWNDES, D. H.; SIMPSON, M. L.; Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly. **Journal of Applied Physics**, v. 97, mar. 2005. p. 1-39.

MELO, V. S. **Nanotecnologia aplicada ao concreto: Efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland**. 2009. 146f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

METAXA, Z. S.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; SHAH, S. P. Carbon nanofiber cementitious composites: Effect of debulking procedure on dispersion and reinforcing efficiency. **Cement & Concrete Composites**, n. 36, p. 25-32, 2013.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, Paulo J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 2008.



MILLS, K. C. Structure of liquid slags. In: **Slag Atlas**. 2 ed. Düsseldorf: Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), 1995, c. 1, p. 1-8.

MOURÃO, Marcelo Breda (Coord.). ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METALURGIA E MATERIAIS. **Introdução à siderurgia**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2007. 428 p.

NEVILLE, Adam M. **Propriedades do concreto**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997. 828p.

PIMENTA, Marcos A. A.; MELO, Celso P. **Nanociências e Nanotecnologia**. Ciência e Natura, Especial (III Esc. Inv. Fis.), 2007. 12p. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/cienciaenatura/issue/view/554>>. Acesso em: 21 Jan. 2016.

RAMADAN, Jussara Tanesi. **Contribuição ao desenvolvimento de especificações por desempenho para concretos com escoria de alto-forno**. 2010. 173f. Tese (doutorado). Universidade Estadual de Campinas, São Paulo. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.unicamp.br/document/?code=000479542&fd=y>>. Acesso em: 21 Dez. 2014.

RAO, S. Ramachandra. **Resource Recovery and Recycling from Metallurgical Wastes**. 7v. Amsterdam: Elsevier, 2011. Cap. 8, p. 269-324.

REIS, Jaisson Potrich dos. **Incorporação de resíduos industriais em massa cerâmica usada na fabricação de tijolos**. Dissertação (Mestrado). 86f. 2007. Centro de Ciências Tecnológicas da UDESC, Joinville.

RIZZO, Ernandes Marcos da Silveira. **Introdução aos processos siderúrgicos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 2005. a. 150p.

\_\_\_\_\_. **Introdução aos processos de matérias-primas para o refino do aço**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM), 2005. b. 69p.

SANCHEZ, Florence; SOBOLEV, Konstantin. Nanotechnology in concrete - A review. **Construction and Building Materials**, 15 Mai. 2010, p. 2060-2071.

SANTRA, A.; BOUL, P. J.; PANG, X. Influence of Nanomaterials in Oilwell Cement Hydration and Mechanical Properties. **SPE International**, 2012. 1-13.

SARAIVA, Gilberto Dantas. **Espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono funcionalizados**. 2008. 146f. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

SCHNITZLER, Mariane C. et al. One-step route to iron oxide-filled carbon nanotubes and bucky-onions based on the pyrolysis of organometallic precursors. **Chemical Physics Letters**, v. 381, n. 5, p. 541-548, 2003.

SCRIVENER, Karen; BAZZONI, Amélie; MOTA, Berta; ROSSEN, E. John. **Electron microscopy**. A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials. CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton. 2016. Cap. 8, p.351-418.

SHAH, S. P.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; Exploration of fracture characteristics, nanoscale properties and nanostructure of cementitious matrices with carbon nanotubes and carbon nanofibers. **In: Proceedings of the 7th international conference on fracture mechanics of concrete and concrete structures**; 2010.

SENGUPTA, Joydip; JACOB, Chacko. Pre-heating effect on the catalytic growth of partially filled carbon nanotubes by chemical vapor deposition. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 10, n. 5, p. 3064-3071, 2010.

SIDDIQUE, Rafat; METHA, Ankur. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. **Construction and Building Materials**, n. 50, 2014. 116-129.

SILVA, Maristela Gomes. Cimentos Portland com adições minerais. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Org.) **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. 1v. São Paulo: IBRACON, 2007. Cap. 23, p. 761-793.

SOUZA, Tarcizo da Cruz Costa de. **Síntese contínua e caracterização de cimento Portland fabricado com nanotubos de carbono**. 2015. 193f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Ed. Thomas Telford, 1997. 459p.

WEISSKER, Uhlend et al. Carbon nanotubes filled with ferromagnetic materials. **Materials**, v. 3, n. 8, p. 4387-4427, 2010.

ZEIGER, Marco; JÄCKEL, Nicolas; MOCHALIN, Vadym. N.; PRESSER, Volker. Review: carbon onions for electrochemical energy storage. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 9, p. 3172-3196, 2016.

ZIEBRO, Janusz; ŁUKASIEWICZ, Iwona; GRZMIL, Barbara; BOROWIAK-PALEN, Ewa; MICHALKIEWICZ, Beata. Synthesis of nickel nanocapsules and carbon nanotubes via methane CVD. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, n. 1, p. 695-700, 2009.

## APÊNDICE A - DADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

### REF - 7 dias - Ensaio de resistência à compressão

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	50,06	49,79	49,77	49,71	97,58	97,62	49,83	97,60	67,15	34,43	1,7
2	49,84	49,94	46,63	49,81	97,66	97,65	49,06	97,66	63,32	33,50	1,1
3	50,24	49,84	49,82	50,05	92,24	92,09	49,99	92,17	65,52	33,39	1,4
4	50,13	49,84	50,33	50,11	96,90	96,75	50,10	96,83	63,00	31,95	5,6
5	49,79	49,73	50,04	49,32	94,22	94,53	49,72	94,38	68,00	35,02	3,5
6	49,79	49,97	49,93	49,90	96,91	96,69	49,90	96,80	68,00	34,77	2,7
Resistência média (MPa)				33,85							
Desvio padrão				1,14							
Coeficiente de variação (%)				3,4							

### EN01 - 7 dias - Ensaio de resistência à compressão

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	50,12	49,97	49,85	49,89	96,06	95,84	49,96	95,95	64,5	32,91	6,7
2	50,83	49,49	50,01	50,37	97,00	97,91	50,18	97,46	71,79	36,31	2,9
3	50,20	49,94	50,16	49,76	95,41	95,70	50,02	95,56	69,41	35,33	0,1
4	49,78	50,17	50,23	50,36	97,47	97,27	50,14	97,37	71,00	35,97	1,9
5	50,30	50,00	50,09	50,10	98,43	98,50	50,12	98,47	74,00	37,50	6,3
6	50,18	49,97	49,93	49,90	97,18	96,89	50,00	97,04	66,00	33,62	4,7
Resistência média (MPa)				35,27							
Desvio padrão				1,72							
Coeficiente de variação (%)				4,9							

### EN03 - 7 dias - Ensaio de resistência à compressão

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	50,13	49,92	50,23	50,24	95,71	95,70	50,13	95,71	68,97	34,94	1,0
2	49,99	49,57	49,78	49,87	96,56	96,59	49,80	96,58	67,34	34,57	2,0
3	49,62	49,76	49,67	49,72	92,80	92,68	49,69	92,74	67,77	34,94	1,0
4	50,04	50,08	49,84	49,96	92,22	92,28	49,98	92,25	71,00	36,19	2,5
5	50,26	50,32	50,09	50,05	92,18	92,22	50,18	92,20	70,00	35,40	0,3
6	49,90	49,91	49,85	50,02	96,92	96,72	49,92	96,82	69,86	35,69	1,1
Resistência média (MPa)				35,29							
Desvio padrão				0,59							
Coeficiente de variação (%)				1,7							

### REF - 28 dias - Ensaio de resistência à compressão

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	50,16	50,17	49,99	49,97	97,78	97,99	50,07	97,89	83,73	42,52	5,4
2	49,71	49,70	49,97	49,74	98,35	98,30	49,78	98,33	92,81	47,69	6,0
3	49,96	49,97	49,98	49,86	95,90	95,96	49,94	95,93	91,95	46,94	4,4
4	50,86	50,26	50,22	50,12	97,58	97,52	50,37	97,55	95,61	47,99	6,7
5	49,80	49,89	50,32	49,81	97,87	98,01	49,96	97,94	81,68	41,67	7,3
6	50,18	50,30	50,03	50,09	96,79	96,75	50,15	96,77	84,84	42,95	4,5
Resistência média (MPa)				44,96							
Desvio padrão				2,87							
Coeficiente de variação (%)				6,4							

**EN01 - 28 dias - Ensaio de resistência à compressão**

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	49,74	49,75	49,83	49,84	97,96	98,01	49,79	97,99	87,45	44,91	6,0
2	50,08	50,09	50,09	50,12	97,00	96,99	50,10	97,00	79,95	40,56	4,3
3	50,12	50,07	50,17	50,17	94,82	94,67	50,13	94,75	89,23	45,20	6,6
4	49,91	49,93	49,56	49,68	97,64	97,51	49,77	97,58	76,12	39,13	7,7
5	50,40	50,57	49,97	49,82	96,75	96,11	50,19	96,43	84,32	42,62	0,5
6	49,91	49,87	49,59	49,80	97,68	97,73	49,79	97,71	81,56	41,89	1,2
Resistência média (MPa)				42,39							
Desvio padrão				2,39							
Coeficiente de variação (%)				5,6							

**EN03 - 28 dias - Ensaio de resistência à compressão**

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	49,68	49,84	49,81	49,91	95,70	95,89	49,8	95,80	90,3	46,34	1,5
2	49,54	50,19	49,73	49,69	96,59	96,48	49,8	96,54	91,58	47,04	0,02
3	49,89	50,30	49,82	50,00	95,49	95,22	50,0	95,36	87,73	44,68	5,0
4	49,79	49,60	49,75	49,67	97,05	97,02	49,7	97,04	90,47	46,63	0,9
5	49,71	49,72	49,76	49,77	96,12	96,20	49,7	96,16	93,24	47,98	2,0
6	50,29	50,31	49,95	50,11	94,75	94,87	50,2	94,81	98,07	49,62	5,5
Resistência média (MPa)				47,05							
Desvio padrão				1,66							
Coeficiente de variação (%)				3,5							

**REF - 56 dias - Ensaio de resistência à compressão**

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	49,99	49,70	49,90	49,80	97,58	97,60	49,85	97,59	90,24	46,24	0,05
2	49,80	49,88	49,85	49,98	98,70	98,75	49,88	98,73	89,1	45,60	1,4
3	49,90	50,02	49,97	49,99	97,63	97,61	49,97	97,62	96,75	49,33	6,6
4	49,86	49,90	49,95	49,99	97,54	97,57	49,93	97,56	93,47	47,75	3,2
5	49,85	49,86	49,99	49,76	97,36	97,34	49,87	97,35	89,12	45,63	1,4
6	49,86	49,78	49,92	49,99	97,71	97,80	49,89	97,76	84,12	43,04	7,0
Resistência média (MPa)				46,27							
Desvio padrão				2,14							
Coeficiente de variação (%)				4,6							

**EN01 - 56 dias - Ensaio de resistência à compressão**

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	49,98	49,95	49,90	49,87	97,07	96,76	49,93	96,92	99,85	51,01	1,3
2	50,08	49,98	50,02	50,11	95,61	95,15	50,05	95,38	100,27	50,97	1,2
3	50,16	50,03	50,23	50,23	97,95	98,23	50,16	98,09	98,27	49,72	1,3
4	49,86	50,08	50,14	50,02	96,21	96,34	50,03	96,28	98,30	50,01	0,7
5	49,93	49,97	50,20	50,00	96,70	96,32	50,03	96,51	98,64	50,19	0,3
6	49,70	49,75	49,86	49,36	97,41	97,98	49,67	97,70	97,37	50,26	0,2
Resistência média (MPa)				50,36							
Desvio padrão				0,52							
Coeficiente de variação (%)				1,0							

**EN03 - 56 dias - Ensaio de resistência à compressão**

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	50,00	50,03	49,99	49,97	97,00	96,95	50,00	96,98	91,08	46,39	0,2
2	49,89	50,01	49,98	49,87	95,71	95,65	49,94	95,68	89,49	45,69	1,3
3	49,90	49,80	49,86	49,80	97,00	96,99	49,84	97,00	86,62	44,40	4,0
4	48,99	49,95	49,79	49,86	98,44	98,45	49,65	98,45	96,20	49,69	7,4
5	49,99	49,96	49,93	49,98	97,02	97,04	49,97	97,03	94,98	48,44	4,7
6	49,95	49,93	49,96	49,98	97,97	97,99	49,96	97,98	84,43	43,08	6,9
Resistência média (MPa)				46,28							
Desvio padrão				2,47							
Coeficiente de variação (%)				0,05							

## APÊNDICE B - DADOS DOS ENSAIOS DE RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

### REF - 7 dias - Ensaio de resistência à tração

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	50,13	50,22	50,02	50,07	100,39	100,59	50,11	100,49	22,98	2,91	6,0
2	50,10	50,29	50,08	50,17	100,05	99,92	50,16	99,99	19,61	2,49	9,1
3	50,19	50,03	49,97	50,05	101,56	101,18	50,06	101,37	19,97	2,51	8,6
4	50,08	50,22	50,34	50,37	100,15	100,83	50,25	100,49	21,14	2,67	2,7
5	50,13	50,02	50,08	49,95	100,41	100,36	50,05	100,39	21,42	2,71	0,9
6 *	49,86	49,89	49,89	49,90	100,46	99,94	49,89	100,20	24,82	3,16	15,4
Resistência média (MPa) **				34,22		(*) CP desconsiderado - valor discrepante					
Desvio padrão				0,74		(**) Média de 5 CP					
Coeficiente de variação (%)				2,2							

### EN01 - 7 dias - Ensaio de resistência à tração

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	50,00	49,93	49,91	49,93	101,09	100,75	49,94	100,92	25,41	3,21	9,0
2	50,06	50,29	50,25	49,93	100,00	100,41	50,13	100,21	21,23	2,69	8,5
3 *	49,71	50,01	49,84	49,71	100,30	101,10	49,82	100,70	19,7	2,50	15,0
4	49,84	50,01	50,03	49,98	99,52	99,67	49,97	99,60	24,66	3,15	7,2
5	49,95	49,61	49,56	50,15	100,05	100,70	49,82	100,38	24,36	3,10	5,4
6	49,82	50,49	50,16	50,00	99,99	100,20	50,12	100,10	23,63	3,00	1,9
Resistência média (MPa) **				3,03		(*) CP desconsiderado - valor discrepante					
Desvio padrão				0,21		(**) Média de 5 CP					
Coeficiente de variação (%)				6,8							

### EN03 - 7 dias - Ensaio de resistência à tração

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1 *	50,09	50,16	50,07	50,30	100,07	100,21	50,16	100,14	25,31	3,21	19,8
2	50,18	50,07	50,07	50,19	99,54	99,65	50,13	99,60	18,03	2,30	14,1
3	49,97	49,84	49,97	50,02	99,30	99,12	49,95	99,21	19,50	2,51	6,4
4	50,77	49,73	50,00	50,12	99,00	99,17	50,16	99,09	17,81	2,28	14,7
5	50,24	50,06	49,88	50,21	99,82	99,63	50,10	99,73	21,57	2,75	2,7
6	50,07	50,01	49,88	49,68	99,50	99,04	49,91	99,27	23,49	3,02	12,8
Resistência média (MPa) **				2,57		(*) CP desconsiderado - valor discrepante					
Desvio padrão				0,31		(**) Média de 5 CP					
Coeficiente de variação (%)				12,2							

### REF - 28 dias - Ensaio de resistência à tração

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1 *	50,06	49,96	49,84	49,99	101,90	101,92	49,96	101,91	17,78	2,22	34,10
2	49,90	50,01	49,77	49,84	101,30	101,10	49,88	101,20	28,93	3,65	8,15
3	50,12	49,95	49,97	50,22	100,39	100,41	50,07	100,40	30,57	3,87	14,77
4	49,95	50,20	50,49	50,41	100,33	100,57	50,26	100,45	29,15	3,68	8,95
5	49,96	49,90	49,89	49,84	101,10	101,53	49,90	101,32	26,48	3,33	1,16
6	49,69	49,93	50,00	49,80	100,78	100,72	49,86	100,75	27,52	3,49	3,39
Resistência média (MPa) **				3,6		(*) CP desconsiderado - valor discrepante					
Desvio padrão				0,2		(**) Média de 5 CP					
Coeficiente de variação (%)				5,6							

**EN01 - 28 dias - Ensaio de resistência à tração**

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	50,01	49,91	49,93	49,95	99,93	99,68	49,95	99,81	26,67	3,41	8,9
2	49,70	49,96	49,77	49,85	98,66	99,43	49,82	99,05	29,73	3,84	2,6
3 *	49,98	49,91	49,93	49,91	99,50	99,57	49,93	99,54	32,02	4,10	9,7
4	49,93	49,87	49,81	49,90	98,45	98,97	49,88	98,71	29,38	3,80	1,6
5	50,15	50,07	50,19	50,11	100,05	100,10	50,13	100,08	30,11	3,82	2,2
6	50,08	50,10	50,07	50,04	99,94	99,64	50,07	99,79	27,18	3,46	7,3
Resistência média (MPa) **				3,66	(*) CP desconsiderado - valor discrepante						
Desvio padrão				0,21	(**) Média de 5 CP						
Coeficiente de variação (%)				5,8							

**EN03 - 28 dias - Ensaio de resistência à tração**

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	49,49	50,07	50,20	49,85	99,12	99,33	49,9	99,23	26,63	3,42	4,0
2	49,89	49,78	49,44	49,68	98,61	98,89	49,7	98,75	29,71	3,85	17,0
3	50,21	50,15	49,95	50,13	99,21	99,15	50,1	99,18	24,21	3,10	5,8
4 *	50,07	50,39	50,27	50,53	99,88	98,97	50,3	99,43	19,81	2,52	23,4
5	49,74	49,71	49,89	49,74	100,00	100,30	49,8	100,15	23,92	3,06	7,2
6	50,08	50,11	50,36	50,07	100,34	100,19	50,2	100,27	29,97	3,79	15,2
Resistência média (MPa) **				3,45	(*) CP desconsiderado - valor discrepante						
Desvio padrão				0,37	(**) Média de 5 CP						
Coeficiente de variação (%)				10,9							

**REF - 56 dias - Ensaio de resistência à tração**

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	50,00	50,02	49,90	49,97	100,38	100,65	49,97	100,52	31,77	4,03	0,6
2	50,09	50,02	50,02	50,03	100,43	100,40	50,04	100,42	33,5	4,24	6,0
3 *	50,47	50,27	50,17	50,10	99,10	99,18	50,25	99,14	26,83	3,43	14,4
4	50,09	50,13	50,00	50,05	99,96	99,98	50,07	99,97	35,98	4,58	14,3
5	49,98	49,96	49,87	49,83	100,38	100,41	49,91	100,40	33,31	4,23	5,7
6	50,03	50,05	50,04	50,08	100,65	100,45	50,05	100,55	27,78	3,51	12,2
Resistência média (MPa) **				4,12	(*) CP desconsiderado - valor discrepante						
Desvio padrão				0,39	(**) Média de 5 CP						
Coeficiente de variação (%)				9,5							

**EN01 - 56 dias - Ensaio de resistência à tração**

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	49,71	49,82	49,74	49,63	99,84	99,52	49,73	99,68	34,07	4,38	3,9
2 *	49,70	49,69	49,83	49,63	99,59	99,60	49,71	99,60	24,67	3,17	24,7
3	49,69	49,71	49,75	49,80	99,26	98,98	49,74	99,12	34,11	4,40	4,6
4	50,01	50,11	50,07	50,01	98,90	99,39	50,05	99,15	30,07	3,86	8,4
5	49,82	49,88	49,88	49,80	99,94	99,64	49,85	99,79	38,02	4,87	15,6
6	49,88	49,82	49,75	49,91	99,53	99,61	49,84	99,57	35,76	4,59	9,0
Resistência média (MPa) **				4,42	(*) CP desconsiderado - valor discrepante						
Desvio padrão				0,37	(**) Média de 5 CP						
Coeficiente de variação (%)				8,4							

**EN03 - 56 dias - Ensaio de resistência à tração**

CP	Diâmetro superior e inferior (mm)				Comprimento (mm)		Média (mm)		Força kN	Tensão MPa	Desvio MPa
	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	D	L			
1	49,84	49,98	49,92	49,95	99,41	99,52	49,92	99,47	34,96	4,48	7,8
2	49,87	49,84	49,98	49,94	99,20	99,23	49,91	99,22	33,91	4,36	4,9
3	49,81	49,79	49,80	49,86	99,55	99,43	49,82	99,49	28,45	3,65	12,1
4 *	49,95	49,98	49,88	49,95	99,93	99,96	49,94	99,95	38,45	4,90	18,0
5	49,98	49,99	49,97	49,98	99,84	99,97	49,98	99,91	29,45	3,75	9,7
6	49,94	49,95	49,98	49,99	99,48	99,52	49,97	99,50	29,58	3,79	8,9
Resistência média (MPa) **				4,01	(*) CP desconsiderado - valor discrepante						
Desvio padrão				0,38	(**) Média de 5 CP						
Coeficiente de variação (%)				9,6							



### APÊNDICE C - DADOS DOS ENSAIOS MÓDULO DE DEFORMAÇÃO

Resistência efetiva	REF - 7 dias		EN01 - 7 dias		EN03 - 7 dias	
	Tensão	Deformação	Tensão	Deformação	Tensão	Deformação
<b>0,5</b>	0,51	0,00001	0,50	0,00001	0,50	0,00001
<b>0,1 f<sub>c</sub></b>	2,63	0,00006	2,55	0,00007	2,58	0,00007
<b>0,2 f<sub>c</sub></b>	5,26	0,00015	5,19	0,00016	5,16	0,00014
<b>0,3 f<sub>c</sub></b>	7,89	0,00024	7,79	0,00024	7,74	0,00022
<b>0,4 f<sub>c</sub></b>	10,52	0,00034	10,37	0,00034	10,33	0,00031
<b>0,5 f<sub>c</sub></b>	13,14	0,00044	13,00	0,00045	12,91	0,00040
<b>0,6 f<sub>c</sub></b>	15,77	0,00055	15,60	0,00056	15,49	0,00050
<b>0,7 f<sub>c</sub></b>	18,40	0,00068	18,20	0,00068	18,07	0,00061
<b>0,8 f<sub>c</sub></b>	21,03	0,00083	20,80	0,00083	20,65	0,00074

Resistência efetiva	REF - 28 dias		EN01 - 28 dias		EN03 - 28 dias	
	Tensão	Deformação	Tensão	Deformação	Tensão	Deformação
<b>0,5</b>	0,49	0,00001	0,50	0,00001	0,49	0,00002
<b>0,1 f<sub>c</sub></b>	3,45	0,00009	3,12	0,00008	3,58	0,00011
<b>0,2 f<sub>c</sub></b>	6,90	0,00019	6,25	0,00017	7,15	0,00020
<b>0,3 f<sub>c</sub></b>	10,35	0,00030	9,78	0,00028	10,73	0,00030
<b>0,4 f<sub>c</sub></b>	13,80	0,00040	13,09	0,00039	14,30	0,00039
<b>0,5 f<sub>c</sub></b>	17,24	0,00051	15,63	0,00047	17,88	0,00050
<b>0,6 f<sub>c</sub></b>	20,70	0,00063	18,76	0,00058	21,45	0,00060
<b>0,7 f<sub>c</sub></b>	24,12	0,00075	21,89	0,00069	25,03	0,00073
<b>0,8 f<sub>c</sub></b>	27,42	0,00089	25,01	0,00083	28,60	0,00087

Resistência efetiva	REF - 56 dias		EN01 - 56 dias		EN03 - 56 dias	
	Tensão	Deformação	Tensão	Deformação	Tensão	Deformação
<b>0,5</b>	0,50	0,00001	0,50	0,00001	0,50	0,00001
<b>0,1 f<sub>c</sub></b>	3,51	0,00008	4,96	0,00009	4,41	0,00012
<b>0,2 f<sub>c</sub></b>	7,01	0,00017	9,93	0,00022	8,81	0,00025
<b>0,3 f<sub>c</sub></b>	10,54	0,00026	14,89	0,00035	13,22	0,00037
<b>0,4 f<sub>c</sub></b>	14,05	0,00036	19,85	0,00050	17,63	0,00050
<b>0,5 f<sub>c</sub></b>	17,57	0,00046	24,82	0,00066	22,03	0,00064
<b>0,6 f<sub>c</sub></b>	21,08	0,00057	29,78	0,00084	26,44	0,00080
<b>0,7 f<sub>c</sub></b>	24,60	0,00069	34,75	0,00108	30,86	0,00099
<b>0,8 f<sub>c</sub></b>	28,12	0,00083	39,70	0,00144	35,25	0,00123

## APÊNDICE D - DADOS ESTATÍSTICOS - ADAPTADO *ORIGINPRO*

### Médias das resistências à compressão - Ref x EN01 - Idade: 7d

#### Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
C.7d.Ref	6	33,84333	1,13978	0,46531
C.7d.EN01	6	35,27333	1,7228	0,70333
Difference		-1,43		

#### t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-1,69568	10	0,1208
Equal Variance NOT Assumed	-1,69568	8,67327	0,12545

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

### Médias das resistências à compressão - Ref x EN03 - Idade: 7d

#### Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
C.7d.Ref	6	33,84333	1,13978	0,46531
C.7d.03	6	35,28833	0,59084	0,24121
Difference		-1,445		

#### t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-2,75701	10	0,02023
Equal Variance NOT Assumed	-2,75701	7,50623	0,02635

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

#### t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-2,75701	10	0,98988
Equal Variance NOT Assumed	-2,75701	7,50623	0,98682

Null Hypothesis: mean1-mean2 <= 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 > 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

### Médias das resistências à compressão - EN01 x EN03 - Idade: 7d

#### Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
C.7d.EN01	6	35,27333	1,7228	0,70333
C.7d.EN03	6	35,28833	0,59084	0,24121
Difference		-0,015		

#### t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-0,02017	10	0,9843
Equal Variance NOT Assumed	-0,02017	6,16014	0,98454

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à compressão - Ref x EN01 - Idade: 28d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.28d.Ref	6	44,96	2,87653	1,17434
C.28d.EN01	6	42,385	2,38855	0,97512
Difference		2,575		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	1,68697	10	0,1225
Equal Variance NOT Assumed	1,68697	9,67326	0,12353

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à compressão - Ref x EN03 - Idade: 28d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.28d.Ref	6	44,96	2,87653	1,17434
C.28d.EN03	6	47,04833	1,65935	0,67743
Difference		-2,08833		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-1,54039	10	0,15449
Equal Variance NOT Assumed	-1,54039	7,99593	0,16205

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à compressão - EN01 x EN03 - Idade: 28d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.28d.EN01	6	42,385	2,38855	0,97512
C.28d.EN03	6	47,04833	1,65935	0,67743
Difference		-4,66333		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-3,92756	10	0,00283
Equal Variance NOT Assumed	-3,92756	8,91447	0,00354

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-3,92756	10	0,99858
Equal Variance NOT Assumed	-3,92756	8,91447	0,99823

Null Hypothesis: mean1-mean2 &lt;= 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à compressão - Ref x EN01 - Idade: 56d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.56d.Ref	6	46,265	2,13758	0,87266
C.56d.EN01	6	50,6	0,52261	0,21335
Difference		-4,095		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-4,55828	10	0,00104
Equal Variance NOT Assumed	-4,55828	5,59561	0,00459

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-4,55828	10	0,99948
Equal Variance NOT Assumed	-4,55828	5,59561	0,9977

Null Hypothesis: mean1-mean2 &lt;= 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à compressão - Ref x EN03 - Idade: 56d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.56d.Ref	6	46,265	2,13758	0,87266
C.56d.EN03	6	46,28167	2,46691	1,00711
Difference		-0,01667		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-0,01251	10	0,99027
Equal Variance NOT Assumed	-0,01251	9,80147	0,99027

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à compressão - EN01 x EN03 - Idade: 56d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.56d.EN01	6	50,6	0,52261	0,21335
C.56d.EN03	6	46,28167	2,46691	1,00711
Difference		4,07833		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	3,96161	10	0,00268
Equal Variance NOT Assumed	3,96161	5,44789	0,00903

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	3,96161	10	0,00134
Equal Variance NOT Assumed	3,96161	5,44789	0,00452

Null Hypothesis: mean1-mean2 &lt;= 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à tração - Ref x EN01 - Idade: 7d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.7d.Ref	5	2,658	0,17065	0,07632
C.7d.EN01	5	3,03	0,20506	0,09171
Difference		-0,372		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-3,11802	8	0,01427
Equal Variance NOT Assumed	-3,11802	7,74438	0,01487

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-3,11802	8	0,99286
Equal Variance NOT Assumed	-3,11802	7,74438	0,99257

Null Hypothesis: mean1-mean2 &lt;= 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à tração - Ref x EN03 - Idade: 7d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.7d.Ref	5	2,658	0,17065	0,07632
C.7d.EN03	5	2,572	0,31444	0,14062
Difference		0,086		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	0,53752	8	0,60553
Equal Variance NOT Assumed	0,53752	6,16815	0,60974

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à tração - EN01 x EN03 - Idade: 7d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.7d.EN01	5	3,03	0,20506	0,09171
C.7d.EN03	5	2,572	0,31444	0,14062
Difference		0,458		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	2,72812	8	0,02592
Equal Variance NOT Assumed	2,72812	6,88127	0,02881

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	2,72812	8	0,01296
Equal Variance NOT Assumed	2,72812	6,88127	0,01496

Null Hypothesis: mean1-mean2 &lt;= 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à tração - Ref x EN01 - Idade: 28d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.28d.Ref	5	3,0604	0,20416	0,0913
C.28d.EN01	5	3,666	0,21208	0,09485
Difference		-0,062		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-0,47094	8	0,65026
Equal Variance NOT Assumed	-0,47094	7,98842	0,65027

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à tração - Ref x EN03 - Idade: 28d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.28d.Ref	5	3,0604	0,20416	0,0913
C.28d.EN03	5	3,4440	0,37112	0,16597
Difference		0,16		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	0,84466	8	0,42284
Equal Variance NOT Assumed	0,84666	6,21789	0,4296

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à tração - EN01 x EN03 - Idade: 28d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.28d.EN01	5	3,666	0,21208	0,09485
C.28d.EN03	5	3,444	0,37112	0,16597
Difference		0,222		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	1,16133	8	0,27898
Equal Variance NOT Assumed	1,16133	6,36085	0,28722

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à tração - Ref x EN01 - Idade: 56d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.56d.Ref	5	4,118	0,39315	0,17582
C.56d.EN01	5	4,42	0,3698	0,16538
Difference		-0,302		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-1,25114	8	0,24623
Equal Variance NOT Assumed	-1,25114	7,97018	0,24636

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à tração - Ref x EN03 - Idade: 56d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.56d.Ref	5	4,118	0,39315	0,17582
C.56d.EN03	5	4,006	0,38371	0,1716
Difference		0,112		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	0,45587	8	0,6606
Equal Variance NOT Assumed	0,45587	7,99527	0,66061

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

**Médias das resistências à tração - EN01 x EN03 - Idade: 56d***Descriptive Statistics*

	N	Mean	SD	SEM
C.56d.EN01	5	4,42	0,3698	0,16538
C.56d.EN03	5	4,006	0,38371	0,1716
Difference		0,141		

*t-Test Statistics*

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	1,73717	8	0,12056
Equal Variance NOT Assumed	1,73717	7,98912	0,12061

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 &lt;&gt; 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)