

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

**NANOTECNOLOGIA APLICADA AO CONCRETO:
EFEITO DA MISTURA FÍSICA DE NANOTUBOS DE
CARBONO EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND**

VALQUÍRIA SILVA MELO

Belo Horizonte

2009

Valquíria Silva Melo

**NANOTECNOLOGIA APLICADA AO CONCRETO:
EFEITO DA MISTURA FÍSICA DE NANOTUBOS DE
CARBONO EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Construção Civil.

Área de concentração: Materiais de Construção Civil.

Linha de pesquisa: Materiais Cimentícios.

Orientador: Prof. Dr. José Márcio Fonseca Calixto.

Co-orientador: Prof. Dr. Adriano de Paula e Silva.

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2009

Melo, Valquíria Silva
M528n Nanotecnologia aplicada ao concreto [manuscrito] : efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento portland / Valquíria Silva Melo. – 2009.
146 f., enc. : il.

Orientador: José Márcio Fonseca Calixto.

Co-orientador: Adriano de Paula e Silva.

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

Anexos: f. 136-146.

Bibliografia: f.129-135.

1. Construção civil – Teses. 2. Nanotecnologia - Teses. 3. Materiais de construção – Teses. 4. Concreto – Teses. 5- Nanotubos de carbono. I. Silva, Adriano de Paula e. II. Calixto, José Márcio Fonseca. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 691(043)

Ficha elaborada pelo Processamento Técnico da EEUFMG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

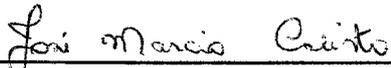
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**NANOTECNOLOGIA APLICADA AO CONCRETO: EFEITO DA
MISTURA FÍSICA DE NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZES DE
CIMENTO PORTLAND**

Valquíria Silva Melo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Construção Civil.

Comissão Examinadora:



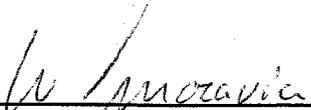
Prof. Dr. José Márcio Fonseca Calixto
DEES/UFMG (Orientador)



Prof. Dr. Adriano de Paula e Silva
DEMC/UFMG (Co-orientador)



Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira
Departamento de Física/ICEx/UFMG



Prof. Dr. Weber Guadagnin Moravia
CEFET/MG

Belo Horizonte, 27 de abril de 2009.

*Aos meus pais,
Luiza e Rubens.*

AGRADECIMENTOS

A Deus e a São Judas Tadeu, presentes em todos os momentos, agradeço a força concedida para a realização deste trabalho e a ajuda inexplicável em vários momentos da minha vida.

Aos meus amados pais, exemplos de honestidade e bom caráter, por toda a dedicação e amor fornecidos ao longo desses anos e por sempre estarem ao meu lado, incondicionalmente.

Ao Prof. José Márcio Fonseca Calixto, agradeço sua compreensão, grandes ensinamentos, paciência e, principalmente, sua disponibilidade em todos os momentos e pelo companheirismo incansável em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Adriano de Paula e Silva, pelos seus conselhos, pela atenção dada desde a época da especialização, pela sua ajuda e boa vontade na solução dos problemas de laboratório.

Ao Prof. Luiz Orlando Ladeira, do Departamento de Física da UFMG, por ter possibilitado o desenvolvimento deste estudo mediante o fornecimento dos nanotubos de carbono, pelo empréstimo do seu laboratório, pelo acompanhamento de todo o trabalho e pela sua enorme ajuda ao longo de todo esse tempo.

À equipe do Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG: Prof. Rodrigo Lacerda, Prof. André Ferlauto, Sérgio Oliveira, Lívio, Érick, Além-Mar, Rodrigo, Eudes, Juliana, Edelma e aos técnicos do laboratório de microscopia, Ana Maria e Márcio Flores.

À Lafarge Cimento e sua equipe: Hugo, Alex, Léo, Cássio e, em especial, ao engenheiro Carlos Resende, pela sua boa vontade em conceder parte dos materiais e emprestar seu laboratório para a realização da moldagem na primeira fase.

À CEMIG, em especial ao engenheiro Tibiriçá Gomes de Mendonça, pelo uso do laboratório na fabricação das argamassas e na execução de alguns ensaios.

Ao Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear – CDTN, em especial aos funcionários Sérgio Carneiro dos Reis, Wilmar Ferraz, Adelina e Mariane, pela ajuda nos ensaios de picnometria, BET e termogravimetria.

Aos professores do Departamento de Materiais e Construção da UFMG: Prof. Abdias Magalhães, Prof. Antônio Júnior e Prof^a. Adriana Gumieri, pela ajuda prestada desde o início desta dissertação.

Aos funcionários do Departamento de Materiais e Construção da UFMG, em especial à Isa, Gilmar e Adimilson, que sempre me ajudaram a resolver os problemas ocorridos no laboratório.

Ao Laboratório de Análise Experimental de Estruturas (LAEES) da UFMG, em especial ao técnico Geraldo Evaristo, pela grande ajuda prestada ao longo de todo este trabalho, e ao Centro de Pesquisa Avançada de Móveis, Madeira e Outros Materiais (CPAM³), do Departamento de Estruturas da UFMG.

À querida amiga Prof^a. Hersília de Andrade e Santos, do CEFET/MG, pela sua verdadeira amizade e pelas valiosas dicas de montagem do equipamento inicial.

Aos queridos amigos: Maísa, Fabinho, Paulinho e Ronaldo, por compreenderem minha ausência nos encontros mensais do nosso grupinho, em função do tempo requerido pelo mestrado, e aos grandes amigos Mauro César e Nelson Valenzuela, pela ajuda e companheirismo.

Ao grande amigo Ayrton Hugo, representante do número 220, que nunca disse um “não” a qualquer favor que eu pedisse.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

“A realização de um sonho depende da dedicação. Há muita gente que espera que o sonho se realize por mágica, mas toda mágica é ilusão, e a ilusão não tira ninguém do lugar onde está. A ilusão é o combustível dos perdedores. Quem quer fazer alguma coisa, encontra um meio. Quem não quer fazer nada, encontra uma desculpa.”

(Roberto Shinyashiki)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xv
LISTA DE UNIDADES.....	xvii
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT	xix
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Considerações Iniciais.....	20
1.2 Justificativa.....	24
1.3 Objetivo	25
1.4 Delimitações da Pesquisa	26
1.5 Organização do trabalho	27
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1 O cimento Portland.....	28
2.1.1 Introdução.....	28
2.1.2 Hidratação do cimento Portland.....	30
2.2 Incorporação de nanopartículas em cimentos e concretos	35
2.3 Nanotubos de carbono	39
2.3.1 Introdução	39
2.3.2 Caracterização	43
2.3.3 Métodos de síntese	47
2.3.4 Uso de nanotubos na Construção Civil	52
2.4 Técnicas de instrumentação.....	56
2.4.1 Análises térmicas (TG e ATD).....	56
2.4.2 Espectrometria no infravermelho.....	57
2.4.3 Área superficial específica (BET)	59
2.4.4 Picnometria a hélio.....	60
2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	63
3.1 Nanotubos.....	63
3.1.1 Produção dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) ..	63
3.1.2 Microscopia dos nanotubos produzidos.....	66
3.1.3 Purificação dos nanotubos	67
3.1.4 Funcionalização dos nanotubos	68
3.1.5 Microscopia dos nanotubos funcionalizados	71
3.1.6 Ensaios para caracterização dos nanotubos funcionalizados	73
3.2 Argamassas	76
3.2.1 Caracterização dos materiais	76
3.2.2 Traços efetuados e moldagem dos corpos-de-prova.....	88

3.2.3 Ensaio realizado.....	91
4 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	99
4.1 Introdução	99
4.2 Propriedades mecânicas	100
4.2.1 Resistência à compressão.....	100
4.2.2 Resistência à tração por compressão diametral.....	104
4.2.3 Módulo de deformação estático secante	108
4.3 Microestrutura.....	111
4.3.1 Área superficial específica (Método de BET).....	111
4.3.2 Picnometria a hélio	112
4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura.....	115
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	125
5.1 Introdução	125
5.2 Conclusões.....	126
5.3 Sugestões para trabalhos futuros.....	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129
ANEXO A	137
Gráficos de módulo de deformação - Idades de 3 e 7 dias	137
ANEXO B	139
Resultados dos ensaios de área superficial específica (BET).....	139
ANEXO C	146
Resultados dos ensaios de picnometria a hélio	146

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – (a) Nanotubos depositados em superfície funcionalizada por moléculas orgânicas. (b) Simulação de um nanotubo (em cinza) aderido a moléculas orgânicas.....	23
FIGURA 2.1 – Curvas aproximadas da evolução das fases hidratadas e da porosidade da pasta de cimento em função do tempo de hidratação	30
FIGURA 2.2 – Hidratação da pasta de cimento. (a) Fase inicial. (b) Semanas após o início	33
FIGURA 2.3 – Microscopia eletrônica da matriz com formação de cristais aciculares de etringita.....	34
FIGURA 2.4 – Microscopia eletrônica de poro preenchido com cristal hexagonal de hidróxido de cálcio.....	34
FIGURA 2.5 – Seqüência de hidratação e endurecimento na pasta de cimento	35
FIGURA 2.6 – MEV do sistema com volumes diferentes de fibras de carbono. (a), $V_f=0,20\%$. (b), $V_f=0,40\%$. (c), $V_f=0,55\%$. (d), $V_f=0,80\%$	38
FIGURA 2.7 – (a) Arranjo de átomos de carbono em um diamante. (b) Arranjo de átomos de carbono em uma folha de grafite	40
FIGURA 2.8 – Fullerenos C_{60} , similar a uma bola de futebol	41
FIGURA 2.9 – (a) Nanotubo de múltiplas camadas. (b) Arranjo de átomos de carbono em uma folha de grafite.....	41
FIGURA 2.10 – Microscopia eletrônica de transmissão. (a) Nanotubo contendo cinco folhas de grafeno e diâmetro 6,7 nm. (b) Nanotubo contendo duas folhas e diâmetro de 5,5 nm. (c) Nanotubo com sete folhas e diâmetro de 2,2 nm.....	42
FIGURA 2.11 – Formação de nanotubos de carbono. (a) Folha de grafeno. (b) e (c) Folha de grafeno se enrolando. (d) Nanotubo formado.....	43
FIGURA 2.12 – Enrolamento de uma folha de grafeno. (a) Folha de grafeno aberta. (b) Nanotubo tipo zig-zague. (c) Nanotubo tipo poltrona. (d) Nanotubo tipo espiral	44
FIGURA 2.13 – Possíveis formações de NTCPS.....	45
FIGURA 2.14 – Curvatura de nanotubo devido à presença de um pentágono na rede hexagonal.....	46
FIGURA 2.15 – (a) Amostra de NTCPS sintetizada pelo método do arco. (b) Nanotubos dopados com nitrogênio.....	47

FIGURA 2.16 – Desenho esquemático do processo CVD	49
FIGURA 2.17 – Amostra crescida por CVD.....	49
FIGURA 2.18 – MEV do crescimento de NTC pelo método CVD, em função do tempo	50
FIGURA 2.19 – Tipos possíveis de crescimento dos nanotubos através da decomposição de hidrocarbonetos sobre nanopartículas metálicas	51
FIGURA 2.20 – Esquema da reação entre nanotubo carboxilado e produtos de hidratação do cimento	54
FIGURA 2.21 – (a) Distribuição de feixes de nanotubos de carbono em uma amostra de cimento não hidratada. (b) Imagem de uma fratura superficial em amostra hidratada aos 3 dias	55
FIGURA 2.22 – Espectro de infravermelho por Transformada de Fourier. (a) Espectro original. (b) Após sofrer a apodização.....	58
FIGURA 2.23 – Tipos de elétrons gerados pelo MEV	61
FIGURA 3.1 – Forno para produção de nanotubos de carbono.....	64
FIGURA 3.2 – Material retirado do forno após a produção (NTCPM)	65
FIGURA 3.3 – Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos produzidos via processo CVD. (a) Ampliação de 200x. (b) Ampliação de 2.000x. (c) Ampliação de 3.000x. (d) Ampliação de 10.000x.....	66
FIGURA 3.4 – Detalhe dos nanotubos produzidos por CVD. (a) Ampliação de 15.000x. (b) Ampliação de 50.000x. (c) Ampliação de 100.000x	67
FIGURA 3.5 – Aparelho de ultra-som.....	67
FIGURA 3.6 – Mufla para queima no processo de purificação.....	68
FIGURA 3.7 – Forno de microondas usado na funcionalização.....	70
FIGURA 3.8 – Centrífuga com o rotor de quatro potes	71
FIGURA 3.9 – Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos funcionalizados. (a) Ampliação de 8.000x. (b) Ampliação de 20.000x. (c) Ampliação de 50.000x	73
FIGURA 3.10 – Curva de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) dos nanotubos funcionalizados	74
MWNT (REF) = Nanotubos sem funcionalização.....	75
FIGURA 3.11 – Espectro de infravermelho obtido para os nanotubos.....	75

FIGURA 3.12 – Microscopia do traço 2. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x. (c) e (d) Ampliação de 15.000x. (e) e (f) Ampliação de 20.000x.....	81
FIGURA 3.13 – Microscopia do traço 4. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x. (c) e (d) Ampliação de 15.000x. (e) e (f) Ampliação de 20.000x.....	82
FIGURA 3.14 – Microscopia do traço 6. (a) e (b) Ampliação de 5.000x. (c) Ampliação de 10.000x. (d), (e) e (f) Ampliação de 20.000x	84
FIGURA 3.15 – Microscopia do traço 10. (a) Ampliação de 5.000x. (b) e (c) Ampliação de 10.000x. (d) e (e) Ampliação de 20.000x.....	85
FIGURA 3.16 – Microscopia do traço 13. (a) Ampliação de 5.000x. (b), (c) e (d) Ampliação de 10.000x. (e) e (f) Ampliação de 20.000x.....	86
FIGURA 3.17 – Microscopia do traço 14. (a) Ampliação de 5.000x. (b) e (c) Ampliação de 10.000x. (d), (e) e (f) Ampliação de 20.000x.....	87
FIGURA 3.18 – Prensa usada para os ensaios de resistência à compressão e tração, localizada no laboratório da CEMIG	92
FIGURA 3.19 – Peças metálicas usadas no ensaio de tração por compressão diametral.....	93
FIGURA 3.20 – (a) Prensa do laboratório de Materiais da UFMG usada para o ensaio de módulo e compressão. (b) Máquina acoplada à prensa, com acionamento da bomba hidráulica	95
FIGURA 3.21 – Corpo-de-prova com <i>clip-gage</i> para ensaio de módulo de deformação	95
FIGURA 3.22 – Grau utilizado para a transformação da amostra em pó	97
FIGURA 3.23 – Equipamento para microscopia eletrônica de varredura	98
FIGURA 3.24 – (a) Equipamento para deposição da camada de ouro. (b) Formação do plasma.....	98
FIGURA 4.1 – Evolução da resistência à compressão – Primeira etapa	101
FIGURA 4.2 – Evolução da resistência à compressão – Segunda etapa	103
FIGURA 4.3 – Coloração dos quatro traços realizados na primeira etapa: CR, CN30, CN50 e CN75 (da esquerda para direita).....	105
FIGURA 4.4 – Evolução da resistência à tração – Segunda etapa	106
FIGURA 4.5 – Coloração dos três traços realizados na segunda etapa: CRM, CN30M e CN50M (da esquerda para direita).....	107

FIGURA 4.6 – Relação tensão <i>versus</i> deformação para as argamassas da primeira etapa – 28 dias.....	109
FIGURA 4.7 – Relação tensão <i>versus</i> deformação para as argamassas da segunda etapa – 28 dias.....	110
FIGURA 4.8 – Microscopia da pasta de cimento Portland hidratada	116
FIGURA 4.9 – Microscopia da amostra de referência CR aos 28 dias. (a) Ampliação de 2.000x. (b) Ampliação de 5.000x. (c) Ampliação de 10.000x	117
FIGURA 4.10 – Microscopia da amostra CN30 aos 28 dias. (a) Ampliação de 3.000x. (b) Ampliação de 5.000x. (c) Ampliação de 10.000x. (d) Ampliação de 20.000x	118
FIGURA 4.11 – Microscopia da amostra CN50 aos 28 dias. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x.....	119
FIGURA 4.12 – Microscopia da amostra CN75 aos 28 dias. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x. (c) Ampliação de 20.000x.....	120
FIGURA 4.13 – Microscopia da amostra CRM aos 28 dias. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x. (c) Ampliação de 15.000x.....	121
FIGURA 4.14 – Microscopia da amostra CN30M aos 28 dias. (a) e (b) Ampliação de 5.000x. (c) Ampliação de 10.000x. (d) Ampliação de 15.000x	122
FIGURA 4.15 – Microscopia da amostra CN50M aos 28 dias. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x. (c) Ampliação de 15.000x	123
FIGURA A.1 – Relação tensão <i>versus</i> deformação para as argamassas da primeira etapa – 3 dias.....	137
FIGURA A.2 – Relação tensão <i>versus</i> deformação para as argamassas da primeira etapa – 7 dias.....	137
FIGURA A.3 – Relação tensão <i>versus</i> deformação para as argamassas da segunda etapa – 3 dias.....	138
FIGURA A.4 – Relação tensão <i>versus</i> deformação para as argamassas da segunda etapa – 7 dias.....	138

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – Comparação de propriedades mecânicas	46
TABELA 3.1 – Fatores de forma de nanotubos de carbono.....	65
TABELA 3.2 – Características do cimento CP-V utilizado.....	77
TABELA 3.3 – Quantidade de materiais por traço – 1ª etapa	89
TABELA 3.4 – Quantidade de materiais por traço – 2ª etapa	91
TABELA 4.1 – Resistência à compressão – Primeira etapa	101
TABELA 4.2 – Resistência à compressão – Segunda etapa	103
TABELA 4.3 – Resistência à tração – Primeira etapa	104
TABELA 4.4 – Resistência à tração – Segunda etapa	106
TABELA 4.5 – Módulo de deformação secante – Primeira etapa	108
TABELA 4.6 – Módulo de deformação secante – Segunda etapa	110
TABELA 4.7 – Resultados do ensaio de área superficial específica (BET).....	111
TABELA 4.8 – Características das amostras pelo ensaio de picnometria a hélio ...	113
TABELA 4.9 – Resultados de microestrutura baseados na ASE e picnometria a hélio	114
TABELA C.1 – Resultados dos ensaios de picnometria a hélio	146

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASE	Área superficial específica
ATD	Análise térmica diferencial
BET	Brunauer, Emmett e Teller
C ₂ S	Silicato bicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcico
C ₄ AFe	Ferro-aluminato tetracálcico
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CDTN	Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear
CEMIG	Companhia Energética de Minas Gerais
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono (gás carbônico)
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
cp	Corpo-de-prova
CP-V ARI	Cimento Portland V - Alta resistência inicial
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CVD	Chemical Vapour Deposition
f _c	Resistência à compressão
Fe	Ferro
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo
KBr	Brometo de potássio
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
N ₂	Nitrogênio

NBR	Norma brasileira
Ni	Níquel
NM	Norma Mercosul
NTC	Nanotubos de carbono
NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
NTCPS	Nanotubos de carbono de paredes simples
SiO ₂	Dióxido de silício (sílica ativa)
TG	Termogravimetria
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE UNIDADES

Å	Angstrom
cm	centímetro
cm ³	centímetro cúbico
dm ³	decímetro cúbico
eV	elétron-Volt
g	grama
GPa	giga Pascal
kg	quilograma
kgf	quilograma-força
kN	quilo Newton
m ²	metros quadrados
min	minuto
ml	mililitro
µm	micrômetro
mm	milímetro
MPa	mega Pascal
N	Newton
nm	nanômetro (=10 ⁻⁹ metros)
°	grau
°C	grau Celsius
rpm	rotações por minuto
TPa	tera Pascal

RESUMO

A nanotecnologia tem proporcionado inovações significativas na ciência e na engenharia. Um material novo que vem se destacando nessa área é o nanotubo de carbono. Nanotubos de carbono são cilindros formados por folhas de carbono, que podem se apresentar em uma única camada – nanotubos de carbono de paredes simples – ou em várias camadas sobrepostas – nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Nesse cenário, o objetivo deste trabalho é analisar o comportamento de matrizes de cimento Portland fabricadas com a mistura física de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e funcionalizados. Na fabricação das argamassas, diferentes tipos de aditivos foram empregados. Os teores de nanotubos adotados, em função do peso do cimento, foram de 0,30; 0,50 e 0,75%. Para a avaliação das propriedades mecânicas das argamassas, foram feitos ensaios de resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e módulo de deformação. Métodos de instrumentação, tais como microscopia eletrônica de varredura, picnometria a hélio e área superficial específica, foram utilizados na análise da microestrutura do material. Os resultados indicaram melhorias significativas nas propriedades mecânicas e na microestrutura para matrizes com 0,30% de nanotubos.

Palavras-chave: nanotubos de carbono, matrizes de cimento, desempenho, microestrutura.

ABSTRACT

Nanotechnology has brought significant innovations in science and engineering. A recent development in this field is carbon nanotubes. Carbon nanotubes are cylinders formed by layers of carbon, which can be built with one layer – single wall carbon nanotubes – or several ones – multiple wall carbon nanotubes. The objective of this study is to analyze the behavior of Portland cement matrices built with the physical mixture of surface-treated multi-walled carbon nanotubes. Different types of chemical admixtures were used in batching the mortars. Three carbon nanotubes cement ratios were employed: 0.30, 0.50 and 0.75%. The mortar mechanical properties evaluated were the compressive strength, the splitting tensile strength and the secant modulus of elasticity. Scanning electron microscopy, helium picnometry and specific surface area test were used in the microstructure analysis. The test results showed significant better mechanical properties and microstructure of the mortar with 0.30% of carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, cement matrices, performance, microstructure.

1

INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Após grandes descobertas na área de materiais, de métodos construtivos e de tecnologia, o mundo científico busca resultados inovadores a partir de duas áreas recentes: a Nanociência e a Nanotecnologia.

Há muito tempo, foi descoberto que a matéria era feita por átomos, que se ligam e formam as moléculas. Com o conhecimento do modo de agrupamento de átomos ou moléculas, formando sólidos ou líquidos, foi possível a obtenção de importantes avanços na ciência e na tecnologia dos materiais.

Um dos maiores físicos do século XX, Richard Feynman, responsável pelo primeiro uso dos processadores paralelos no mundo, já questionava a construção de novos materiais pela manipulação de átomo a átomo. Esse questionamento abriria caminho para a Nanotecnologia, que tem por objetivo, segundo a proposta de Feynman, criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas.

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.

O prefixo nano é usado na ciência para designar um bilionésimo. Assim, um nanômetro (símbolo nm) é um bilionésimo de metro. Como referência, um átomo mede cerca de dois décimos de um nanômetro e o diâmetro de um fio de cabelo humano aproxima-se de 30.000 nanômetros. A Nanociência e a Nanotecnologia visam, respectivamente, à compreensão e ao controle da matéria na escala nanométrica, ou, de forma mais abrangente, desde a escala do átomo até cerca de 100 nanômetros, que, coincidentemente, é a escala típica de um vírus.

As estruturas de tamanho nanométrico, constituídas por agregados atômicos e moleculares de poucas partículas, exibem novas propriedades químicas e físicas. Além dessas duas propriedades, alguns estudos têm comprovado, em escala nanoscópica, a modificação de propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e mecânicas dos materiais.

As novas propriedades dos sistemas nanométricos se devem, essencialmente, à combinação de dois fatores:

- 1) a manifestação dos efeitos de confinamento quântico dos elétrons – o reduzido número de partículas que formam o agregado origina um novo arranjo dos níveis eletrônicos onde os elétrons se distribuem;
- 2) a manifestação dos chamados efeitos de superfície – que se deve ao aumento da razão entre o número de átomos que estão na superfície e o número de átomos contidos no volume da estrutura.

A busca pela compreensão detalhada desses fatores e da forma com que eles influenciam as propriedades das estruturas nanométricas é bastante intensa. Surge, então, a possibilidade de, a partir do controle do tamanho e da forma das nanoestruturas, aprimorar as propriedades dos materiais, criando-se dispositivos com características especiais, selecionadas de acordo com a necessidade das aplicações. Tal estudo abre espaço para uma revolução na ciência e na tecnologia, em âmbito mundial.

Um dos feitos mais importantes para o desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia foi a invenção do microscópio de varredura por tunelamento eletrônico (Scanning Tunneling Microscope – STM), em 1981, por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, do laboratório da IBM, em Zurique.

A concepção do STM consiste em uma agulha extremamente fina, cuja ponta é composta por poucos átomos ou até mesmo um único átomo, tatear uma superfície, sem nela tocar e dela afastada menos de um nanômetro. Durante a varredura da agulha, elétrons “tunelam” – “tunelamento” é um efeito quântico que gera a possibilidade do elétron ultrapassar uma barreira de potencial – da agulha para a superfície e, com base nessa corrente de tunelamento, um computador constrói uma imagem extremamente ampliada da superfície, na qual os seus átomos ficam visíveis.

Parte significativa da Nanociência e Nanotecnologia concentra-se na criação de novas moléculas com arquiteturas muito diferentes, resultando em propriedades muito especiais. Esse é um campo muito amplo e interdisciplinar, envolvendo a química, a física, a engenharia de materiais, a bioquímica, a biofísica, a medicina e a ciência da computação.

Economia de energia, proteção ao meio ambiente e menor uso de matérias-primas escassas são possibilidades muito concretas do desenvolvimento em Nanotecnologia que está ocorrendo atualmente.

A mais nova descoberta no meio científico refere-se aos nanotubos de carbono (NTC), que são folhas de átomos de carbono, em um arranjo hexagonal, enroladas de modo a formarem um cilindro (tubo), onde as paredes são átomos únicos de carbono, com diâmetro tipicamente entre um e dois nanômetros.

Os nanotubos de carbono representam um campo de estudo muito interessante devido à dependência de suas propriedades com a sua geometria. Há vários modos de ligação dos átomos de carbono para a formação dos nanotubos e é essa forma de ligação que será responsável pelo desempenho do material e, conseqüentemente, pela melhoria em suas propriedades.

Ainda sob o ponto de vista da geometria, propriedades importantes dos nanotubos são determinadas pelo seu diâmetro e pela sua quiralidade, ou seja, pela forma como os hexágonos de átomos se orientam em relação ao eixo do tubo. Vários estudos estão sendo desenvolvidos com o intuito de se controlar tais propriedades, tanto no processo de síntese quanto na seleção posterior a este processo.

Uma das aplicações dos nanotubos, citada por Chaves (2002), que será implementada, em curto prazo, é a sua aglomeração texturizada para a composição de materiais cinco vezes mais leves e vinte vezes mais resistentes que o aço, além de serem capazes de operar sob temperaturas três vezes mais elevadas.

Capaz e Chacham (2003) comentam que possibilidades fascinantes de aplicações de nanotubos surgem quando se torna possível “funcionalizá-los”, ou seja, colocar moléculas específicas na superfície dessas estruturas nanoscópicas, podendo gerar funções químicas bem definidas. Por isso, é importante, segundo os autores, estudar a interação dos nanotubos com moléculas orgânicas. A figura 1.1 mostra essa interação.

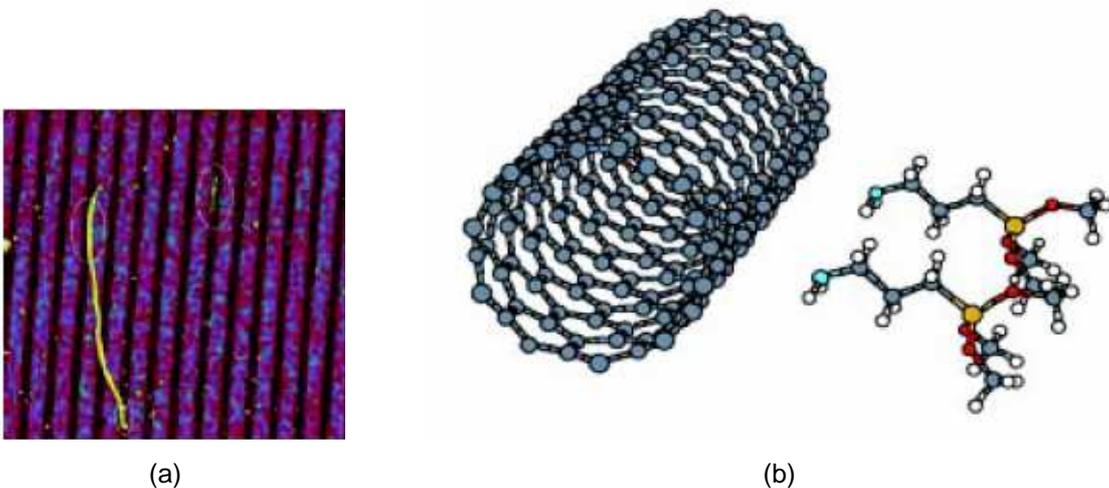


FIGURA 1.1 – (a) Nanotubos depositados em superfície funcionalizada por moléculas orgânicas. (b) Simulação de um nanotubo (em cinza) aderido a moléculas orgânicas

Fonte: CAPAZ e CHACHAM, 2003.

Os artigos publicados sobre o uso de nanotubos em novos materiais referem-se, em sua maioria, a aplicações nas áreas de medicina e de eletrônicos. Poucos relatam sobre a experiência na área de engenharia civil, principalmente no tocante à adição de nanotubos ao cimento para fabricação de um novo tipo de concreto ou argamassa.

Neste sentido, esta dissertação tem como tema a análise do comportamento de argamassas fabricadas com a mistura física de nanotubos de carbono. O estudo inclui uma análise comparativa de argamassas fabricadas com cimento Portland de alta resistência inicial (CP-V ARI) e diferentes aditivos, levando-se em conta o desempenho mecânico das misturas usadas e a microestrutura de cada tipo de mistura.

1.2 Justificativa

Com o desenvolvimento da Nanotecnologia, alguns avanços já se tornaram essenciais em produtos diversos, como por exemplo, em *drivers* de computadores, cosméticos e tecnologia para refinação de óleo (MAKAR *et al.*, 2005). Tais avanços contribuem para um melhor desempenho do produto final quando comparado ao material que está sendo substituído.

Nessa área de materiais, a Nanociência e a Nanotecnologia apresentam um potencial enorme e que ainda não foi explorado. Novas cerâmicas, polímeros e borrachas poderão ser desenvolvidos com propriedades superiores aos já existentes. A própria forma de produção dos materiais sofrerá grandes transformações com a criação do novo produto.

O estudo de um novo tipo de cimento, composto com nanopartículas tão resistentes, abre espaço para uma nova era na engenharia de materiais: a engenharia molecular, a escala última da matéria ordinária. O controle da matéria pelo ser humano gerará enormes avanços no bem estar material das pessoas, na sua saúde e na redução do impacto da atividade industrial sobre o planeta, tanto pela produção de bens mais duráveis quanto pela maior eficiência na utilização de energia.

Com relação ao concreto, espera-se que a adição de partículas em nanoescala melhore o controle de sua porosidade. Hoje, já se nota uma melhoria pela introdução de sílica ativa; mas com tamanhos bem menores, os nanotubos poderão preencher ainda mais os vazios presentes em concretos e em argamassas. Além disso, eles

têm o potencial para aumentar a resistência, impedir ou retardar a propagação de fissuras em compósitos de cimento e agir como agentes de nucleação.

Estudos exploratórios em matrizes de cimento portland também fazem referência às melhorias alcançadas pelas nanopartículas, uma vez que nanocompósitos com excelentes propriedades podem ser formados pela intercalação de aditivos químicos na nanoestrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal composto de hidratação do cimento.

Sendo assim, um estudo de caracterização de argamassas com nanotubos de carbono através de métodos de instrumentação, como a microscopia eletrônica de varredura, a análise da área superficial específica (BET) e a picnometria a hélio, bem como a avaliação de suas propriedades, se faz necessário, a fim de iniciar a busca de informações sobre um novo material que pode revolucionar a área da construção civil.

1.3 Objetivo

A presente dissertação tem como objetivo geral buscar informações sobre o desempenho de matrizes de cimento Portland fabricadas com a mistura física de nanotubos de carbono (NTC). Para isso, argamassas serão produzidas com cimento de alta resistência inicial (CP-V ARI) e diferentes aditivos. Os NTC serão caracterizados antes de serem incorporados à mistura e, para os diferentes traços, alguns métodos de instrumentação serão realizados, bem como ensaios mecânicos para a avaliação do módulo de elasticidade e das resistências à compressão e à tração. Dentro deste objetivo, os seguintes aspectos serão analisados:

- Verificação do comportamento de argamassas contendo nanotubos em diferentes teores: 0,30% do peso do cimento, 0,50% e 0,75%, com relação à argamassa de referência (sem nanotubos), levando-se em conta as resistências à compressão e à tração e o módulo de deformação;

- Comparação das propriedades mecânicas de argamassas com NTC (adições de 0,30% e 0,50%) fabricadas com diferentes tipos de aditivos, avaliando-se, dessa forma, qual aditivo promove uma maior dispersão dos nanotubos e, por conseguinte, um melhor desempenho;
- Análise das alterações na microestrutura dessas argamassas através de métodos como o MEV e picnometria a hélio, considerando a região da fratura e a forma de ligação dos NTC com os grãos presentes na pasta, em relação à argamassa de referência (sem nanotubos).

1.4 Delimitações da Pesquisa

Há várias linhas de pesquisa para avaliar a influência do NTC misturado a matrizes de cimento Portland. Como são muitas variáveis, torna-se inviável o estudo de todas simultaneamente. Além do mais, o tempo disponível restringe-se ao estabelecido para um curso de mestrado. Sendo assim, a parte experimental executada neste trabalho limitou-se aos seguintes fatores:

- a) Tipo de cimento: o cimento escolhido foi o Cimento Portland CP-V ARI, pois possui alta resistência inicial e maior quantidade de clínquer em sua composição;
- b) Tipo de nanotubo: foram usados nanotubos de paredes múltiplas, fabricados no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG;
- c) Tempo para realização dos ensaios de propriedades mecânicas: as idades escolhidas foram até 28 dias após a fabricação das argamassas.

Essas limitações são necessárias a fim de se direcionar o estudo para um determinado tipo de cimento com certa quantidade de NTC, podendo tal estudo, posteriormente, ser ampliado para outros tipos de cimentos e outras porcentagens de nanotubos.

1.5 Organização do trabalho

O capítulo 2 é composto por uma revisão bibliográfica referente ao cimento (sua composição, processo de hidratação e microscopia dos produtos dessa hidratação) e aos nanotubos de carbono. Antes do assunto dos nanotubos, há uma breve explicação da adição de nanopartículas no cimento e em argamassas. Posteriormente, segue-se com o assunto principal deste capítulo, em que são apresentados os tipos de nanotubos, os processos de fabricação, as formas de ligação dos átomos e o comportamento de nanotubos em matrizes de cimento.

O capítulo 3 refere-se à parte experimental do trabalho, envolvendo a caracterização dos materiais e equipamentos utilizados nos ensaios, o procedimento de preparação dos nanotubos antes de serem incorporados à matriz de cimento, os ensaios executados para avaliação das propriedades mecânicas e os ensaios realizados para análise microscópica do material – MEV, adsorção de nitrogênio (BET) e picnometria a hélio.

O capítulo 4 traz os resultados dos ensaios e suas respectivas análises, comparando-se tais resultados com aqueles obtidos por outros autores e levantando-se alguns pontos para discussão.

O capítulo 5 apresenta as considerações finais do estudo, além de sugestões para trabalhos futuros.

2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O cimento Portland

2.1.1 Introdução

Com as investigações realizadas por John Smeaton, no fim do século XVIII, cujo objetivo era encontrar um material mais resistente à ação agressiva da água do mar, a utilização das argamassas e dos concretos sofreu grande impulso, marcando o início de uma nova era. John Smeaton concluiu, a partir de vários testes, que calcários impuros contendo argila eram capazes de produzir cimentos que, posteriormente, receberam o nome Portland devido, provavelmente, à localidade de onde se extraíam as rochas calcárias na época, denominada Ilha de Portland. Descoberto por John Smeaton em 1756, o cimento Portland só teve sua patente outorgada em 1824, por Joseph Aspdin.

Constituído principalmente pelo clínquer, o cimento Portland é o resultado da calcinação a 1450 °C de uma mistura de calcário e argila e eventuais corretivos químicos de natureza silicosa, aluminosa ou ferrífera (KIHARA e CENTURIONE, 2005). É recomendável que a mistura de matérias-primas esteja bem homogeneizada antes do tratamento térmico, a fim de que os compostos desejados

no clínquer sejam facilmente formados. Para que tal homogeneização seja feita com sucesso, os materiais extraídos têm que ser submetidos a processos de britagem, moagem e mistura. Após a análise química das pilhas de estocagem dos materiais, determinam-se as proporções individuais necessárias para a composição do produto final, sendo que as matérias-primas proporcionadas são geralmente moídas em moinho de bolas (ou de rolo) até serem obtidas, em sua maioria, partículas menores que 75 μm . Usualmente, acrescenta-se em torno de 5% de gipsita ou de sulfato de cálcio para serem moídos juntamente ao clínquer, a fim de se controlar as reações iniciais de pega (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Dentre os constituintes fundamentais do clínquer, pode-se citar a cal livre (CaO), a sílica (SiO_2), a alumina (Al_2O_3), a hematita (Fe_2O_3) e, em proporções menores, a magnésia (MgO), o anidrido sulfúrico (SO_3), o óxido de sódio (Na_2O), o óxido de potássio (K_2O) e o óxido de titânio (TiO_2).

Quando a mistura de tais materiais, pulverizada finamente e homogeneizada, é levada ao forno produtor de cimento, até a temperatura de fusão incipiente, ocorrem combinações químicas que geram os seguintes compostos:

- silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_3\text{S}$);
- silicato bicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{C}_2\text{S}$);
- aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{C}_3\text{A}$);
- ferro-aluminato tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_4\text{AF}$).

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

Paralelamente à importância que os silicatos desempenham na resistência do cimento, a finura também contribui no desempenho das propriedades mecânicas, uma vez que, quanto mais fino o cimento, maior será sua área superficial e mais

rápida será sua reação. Essa maior rapidez na reação está diretamente ligada à superfície específica do cimento.

2.1.2 Hidratação do cimento Portland

Segundo Kihara e Centurione (2005), o processo de hidratação do cimento Portland consiste na estabilização dos minerais do clínquer pela ação da água, gerando uma estrutura mineralógica constituída, predominantemente, por fases de baixa cristalinidade, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), a etringita e a portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. A figura 2.1 mostra a evolução das fases hidratadas do cimento em relação ao tempo de hidratação.

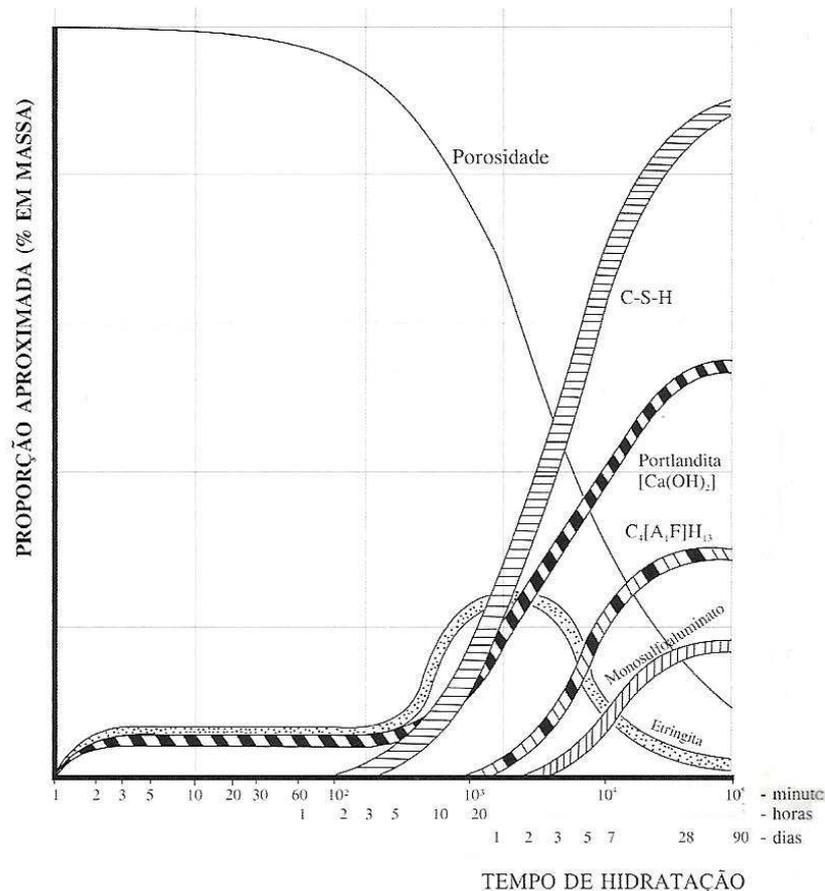


FIGURA 2.1 – Curvas aproximadas da evolução das fases hidratadas e da porosidade da pasta de cimento em função do tempo de hidratação

Fonte: ZAMPIERI¹, 1989 APUD KIHARA e CENTURIONE, 2005.

¹ ZAMPIERI, V. A. Mineralogia e mecanismos de ativação e reação das pozolanas de argilas calcinadas. São Paulo: USP, 1989. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1989.

A cura do concreto deve ocorrer durante a hidratação do cimento. Essa cura tem como objetivo evitar a evaporação da água da mistura e reduzir o calor de hidratação. Quando uma cura é bem realizada, obtém-se um produto final com características desejáveis, tais como: maior durabilidade, maior impermeabilidade e maior resistência a agentes agressivos. Para que não haja evaporação da água da mistura e formação de fissuras pelo fenômeno da retração, recomenda-se que o período mínimo de cura seja de 7 dias (BAUER, 1994).

O cimento Portland é uma mistura heterogênea de vários compostos e, por isso, no processo de hidratação, ocorrem reações simultâneas dos compostos anidros com a água. No entanto, sabe-se que os compostos não se hidratam na mesma velocidade e que os aluminatos se hidratam mais rapidamente do que os silicatos. Pode-se dizer que as reações de hidratação dos aluminatos são responsáveis pelo enrijecimento (perda de consistência) e pega (solidificação) da pasta de cimento, enquanto que os silicatos, presentes em 75% do cimento Portland, desempenham papel importante no endurecimento – taxa de desenvolvimento da resistência (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Ainda segundo os autores, a reação do C_3A com a água é imediata, formando-se hidratos cristalinos como o C_3AH_6 , C_4AH_9 e C_2AH_8 , com liberação de grande quantidade de calor de hidratação. Como a reação é muito rápida, se não fosse a inclusão de gipsita, o cimento não teria utilidade para a construção (as reações seriam instantâneas).

Uma das teorias que explica o mecanismo de retardo da pega do cimento pelo gesso refere-se à diminuição da solubilidade do C_3A na presença de íons hidroxila, álcalis e sulfato. Dependendo da concentração de aluminato e de íons sulfato na solução, o produto cristalino da precipitação é o trissulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido como alto-sulfato ou etringita, que se cristaliza em forma de pequenas agulhas prismáticas, ou o monossulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecido como baixo-sulfato, que se cristaliza como placas hexagonais delgadas. Normalmente, a etringita é o primeiro produto de hidratação a cristalizar-se, devido à elevada relação aluminato/sulfato na fase aquosa, durante a primeira hora de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 1994; KIHARA e CENTURIONE, 2005).

Segundo Kihara e Centurione (2005), analisando-se em conjunto o C_3A e o C_4AF , os produtos formados pela reação do ferroaluminato tetracálcico com a água na presença de sulfato são estruturalmente semelhantes àqueles formados do C_3A . Dependendo da concentração de sulfato, a hidratação do C_4AF pode produzir $C_6A(Fe)S_3H_{32}$ ou $C_4A(Fe)SH_{18}$, que possuem composições químicas variáveis, mas estruturas similares à etringita e ao monossulfoaluminato, respectivamente.

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

- macroporos: decorrentes de problemas de adensamento ou uso de incorporadores de ar, encontram-se, geralmente, na faixa acima de 1.000 \AA ($10^{-7}m$);
- poros capilares: situados na faixa entre 100 \AA ($10^{-8}m$) e 1.000 \AA ($10^{-7}m$), quando interligados, são os principais responsáveis pela permeabilidade da pasta endurecida e pela vulnerabilidade à percolação de águas agressivas e carbonatação;
- poros de gel: com dimensões inferiores a 100 \AA ($10^{-8}m$), dependem do grau de cristalização dos produtos de hidratação, especialmente o C-S-H. Os poros da estrutura de C-S-H apresentam dimensões entre 5 \AA ($5 \times 10^{-10}m$) e 30 \AA ($30 \times 10^{-10}m$), ao passo que os vazios presentes entre os géis de C-S-H ficam entre 30 \AA ($30 \times 10^{-10}m$) e 100 \AA ($10^{-8}m$) (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

Além da classificação acima, Paulon (2005) apresenta uma outra classificação para os poros existentes, de acordo com a forma pela qual a água flui no sistema desses poros: os microporos (abaixo de $2,5 \text{ nm}$) e os mesoporos (de $2,5 \text{ nm}$ a 50 nm), que são considerados responsáveis pela formação da porosidade intrínseca, e os mesoporos e macroporos (acima de 50 nm) que são os formadores do sistema de capilaridade do material (PAULON, 2005).

À medida que o processo de hidratação desenvolve-se, acontecem mudanças na microestrutura da pasta de cimento ou no concreto. “Nos primeiros minutos e nas primeiras horas, as mudanças são muito rápidas; após a primeira semana, tornam-se mais lentas. No entanto, o processo de hidratação continua durante meses e

anos” (PAULON, 2005). A figura 2.2 mostra a evolução da hidratação da pasta de cimento.

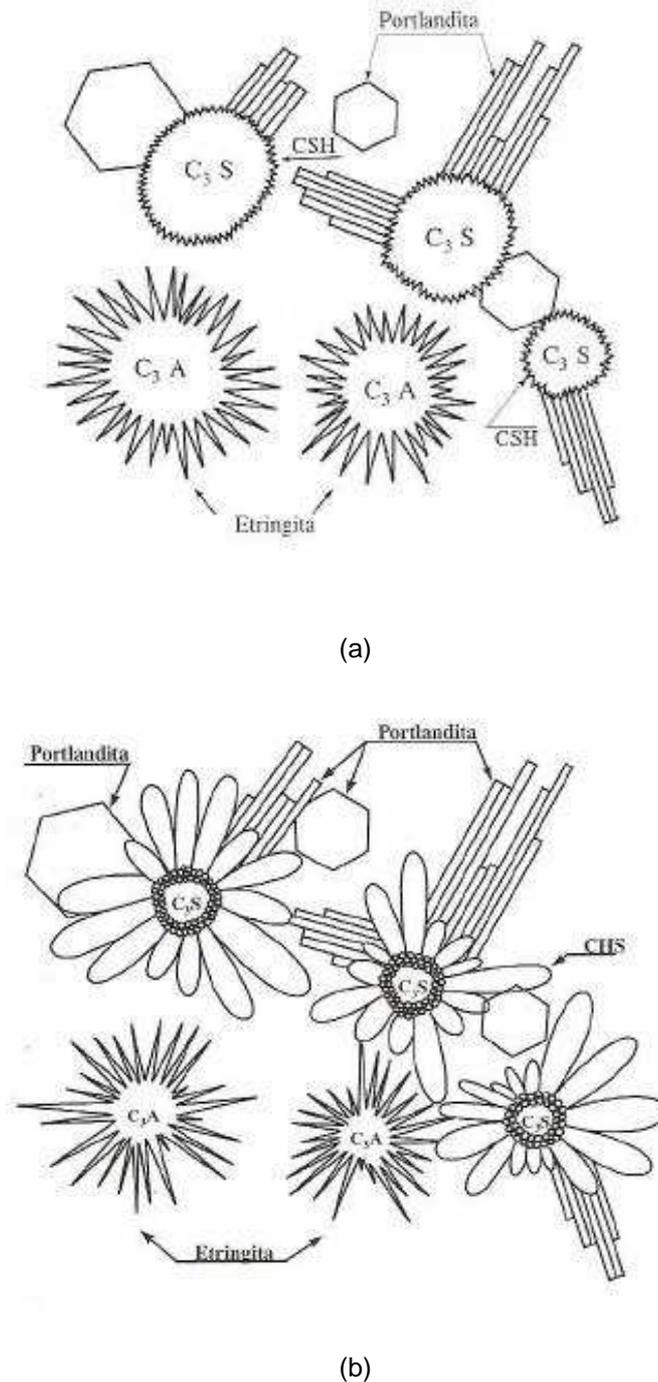


FIGURA 2.2 – Hidratação da pasta de cimento. (a) Fase inicial. (b) Semanas após o início
Fonte: OLIVIER, 1981 APUD² PAULON, 2005.

O hidróxido de cálcio, conhecido como portlandita, constitui 20 a 25% do volume de sólidos na pasta hidratada e tende a formar grandes cristais, sob a forma de prismas

² OLIVIER, J. T. Contribution à l'étude de l'hydratation de la patê de ciment Portland au voisinage des granulats. Toulouse, Tese. (PhD), Université de Toulouse, 1981.

hexagonais distintos. A morfologia dos cristais é bastante variável, pois depende de vários fatores, como o espaço disponível, temperatura de hidratação e impurezas existentes no sistema. Os cristais podem se apresentar desde formas não definidas até pilhas de placas geometricamente definidas. As figuras 2.3 e 2.4 mostram, respectivamente, a configuração microscópica da etringita e do hidróxido de cálcio (portlandita).

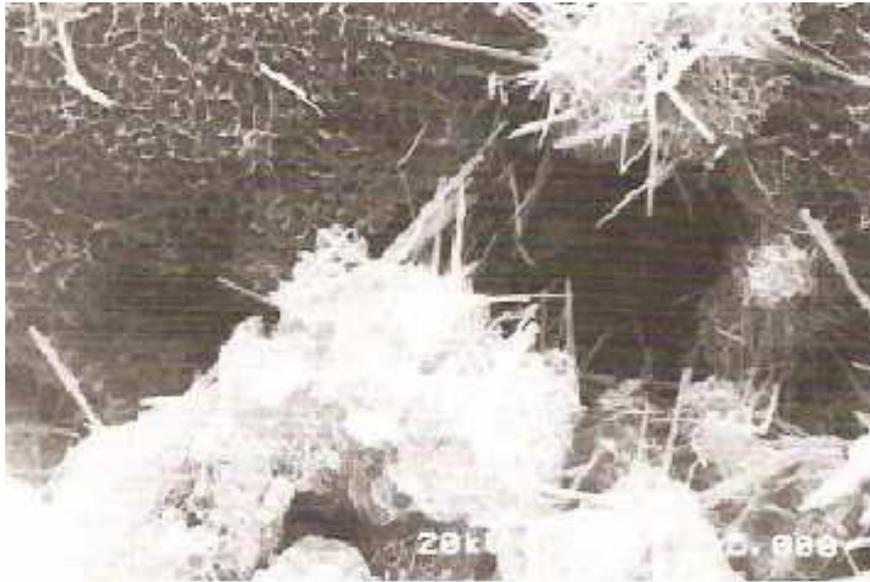


FIGURA 2.3 – Microscopia eletrônica da matriz com formação de cristais aciculares de etringita
Fonte: PAULON, 2005.

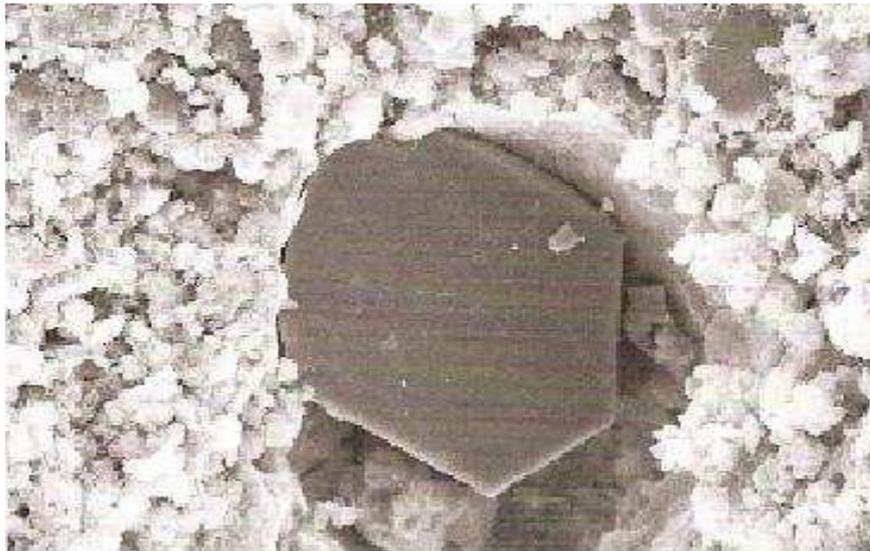


FIGURA 2.4 – Microscopia eletrônica de poro preenchido com cristal hexagonal de hidróxido de cálcio
Fonte: PAULON, 2005.

A inserção de aditivos plastificantes à pasta de cimento influencia a sua microestrutura, uma vez que, ao longo do tempo, os cristais formados se interligam muito mais do que em misturas sem plastificante. Isso pode ser verificado na figura 2.5.

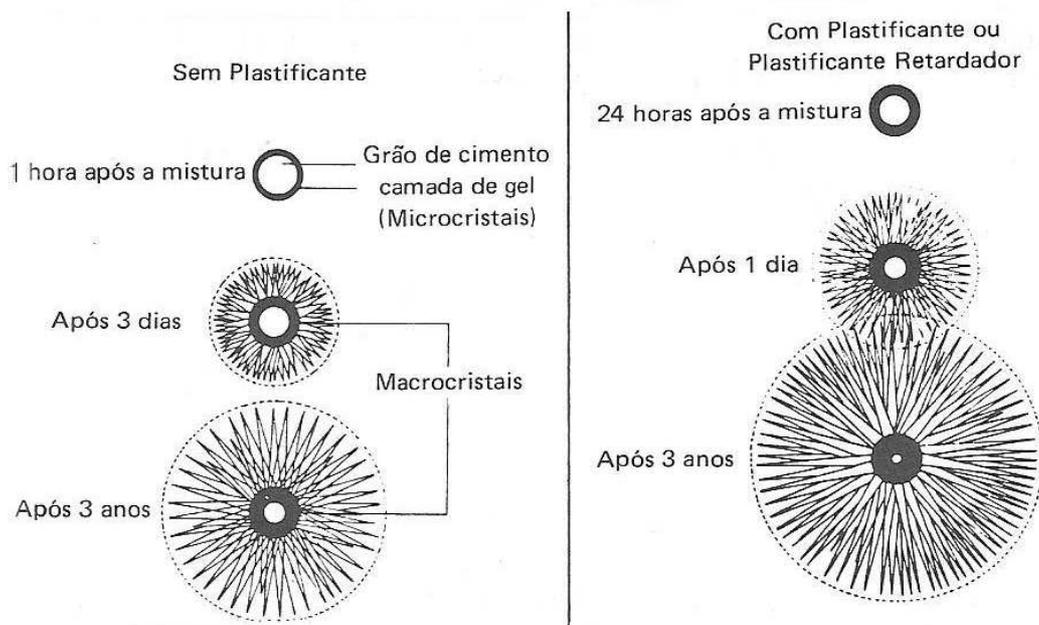


FIGURA 2.5 – Seqüência de hidratação e endurecimento na pasta de cimento
Fonte: BAUER, 1994.

Sendo assim, da mesma forma que o processo de hidratação bem realizado contribui para melhorias nas propriedades mecânicas, a inclusão de partículas muito finas também exerce papel importante em um melhor desempenho da estrutura.

2.2 Incorporação de nanopartículas em cimentos e concretos

Algumas pesquisas já realizadas comprovaram o bom desempenho das nanopartículas quando adicionadas a argamassas de cimento e a concretos. Devido ao seu tamanho minúsculo, tais partículas contribuem para o preenchimento de vazios e, conseqüentemente, para a melhoria de diversas propriedades desses materiais.

Balaguru e Chong (2008) acreditam que o desenvolvimento da nanociência em concretos é necessário, uma vez que propriedades como baixa retração, resistência a temperaturas acima de 600 °C, compatibilidade com tipos diversos de fibras e capacidade de reação com nanomateriais, como a nanosílica e sem características tóxicas, podem ser usadas para a criação de novos produtos com bom desempenho.

Li *et al.* (2004) constataram, em seu estudo sobre as propriedades mecânicas em argamassas de cimento com nanomateriais, que a resistência à compressão dessas argamassas aumentou significativamente com a incorporação de nanopartículas.

Em seus experimentos, os referidos autores usaram um superplastificante (agente redutor de água), que, inicialmente, foi misturado à água e somente depois, adicionou-se o cimento à mistura, seguido pela areia. Foram feitas 7 (sete) misturas com diferentes proporções, mas em todas foi adotada a relação água/cimento de 0,5. Dessas sete amostras, três apresentavam, em sua composição, quantidades de nanopartículas de SiO₂, que foram denominadas nano-SiO₂.

Os resultados obtidos foram coincidentes com o que se esperava. As resistências à compressão de todas as amostras com nano-SiO₂ apresentaram valores superiores ao da argamassa com cimento comum. Além disso, os autores notaram que as resistências aumentaram proporcionalmente à quantidade de nanopartículas adicionadas, ou seja, quanto maior a fração de nano-SiO₂, maior a resistência encontrada.

Esse aumento de resistência pode ser explicado por três motivos:

- quando uma pequena quantidade de nanopartículas é uniformemente dispersa na pasta de cimento, as nanopartículas agem como um núcleo de ligação forte ao cimento hidratado e, também, contribuem para a hidratação do cimento devido a sua alta atividade, o que é favorável para a resistência mecânica;
- as nanopartículas presentes entre os produtos hidratados irão impedir o crescimento de cristais, tais como o Ca(OH)₂ (hidróxido de cálcio), o que favorece a resistência mecânica;

- as nanopartículas preencherão os poros da pasta de cimento, tornando-a mais densa e aumentando, assim, a resistência, de modo similar ao efeito da sílica ativa. (LI *et al.*, 2004).

Segundo Sobolev *et al.* (2008), quando se alteram as dimensões de um material do tamanho macro para o nano, ocorrem mudanças significativas em sua condutividade elétrica, absorção ótica, reatividade química e nas propriedades mecânicas. Com a redução no tamanho, mais átomos localizam-se na superfície das partículas, implicando a uma mudança considerável na energia de superfície e na morfologia desta superfície. Como resultado, todos esses fatores alteram as propriedades básicas e a reatividade química dos nanomateriais.

Os efeitos da reatividade das partículas de nano-SiO₂ também foram constatados por Li (2004). Em seu estudo, o autor verificou que a temperatura aumentou mais rapidamente e que seu valor máximo foi maior no concreto de alta resistência com cinza volante e partículas de nano-SiO₂ do que no concreto de alta resistência apenas com cinza volante. Isso ocorreu devido à alta atividade e grande superfície específica (64.000 m²/kg) do nano-SiO₂ e devido a sua capacidade de abastecer um grande número de pontos de nucleação, o que demonstrou que o nano-SiO₂ pode ativar a cinza volante tão bem quanto o cimento.

A adição de 4% de nano-SiO₂ aumentou em 81% a resistência à compressão aos 3 dias e, com a introdução das nanopartículas, houve um refinamento do tamanho dos poros do concreto, além de uma redução na porosidade (LI, 2004).

O ganho na resistência à compressão pela incorporação de nanopartículas de SiO₂ também foi obtido por Sobolev *et al.* (2008), que usaram o teor de 8% do referido material e obtiveram ganhos de 11 a 25% aos 28 dias. A área superficial específica dos cimentos utilizados variou de 227 a 415 m²/kg, dependendo do tempo de moedura, mas ficando, em média, em torno de 300 m²/kg.

Moura *et al.* (2008) não conseguiram bons resultados para o ensaio de resistência à compressão com teores de 0,5%, 1% e 5% de partículas de nano-SiO₂. Isso pode ter acontecido por uma má dispersão das nanopartículas na mistura, o que causaria a

existência de zonas fracas, em virtude da concentração dessas partículas. Conseqüentemente, a microestrutura formada não seria homogênea e isso poderia causar perda na resistência. Os autores obtiveram ganho de resistência à tração na flexão, aos 28 dias, de até 13%. Segundo eles, à medida que o teor de partículas de nanosílica cresceu, também se obteve crescimento nessa resistência.

Resultados interessantes também foram obtidos por Chen *et al.* (2004) com a utilização de fibras de carbono em compósitos à base de cimento. Segundo os autores, concretos contendo fibras condutoras têm rigidez e resistência à flexão superiores aos concretos comuns devido ao efeito de reforço das fibras. Nos resultados experimentais obtidos, os valores de condutividade elétrica dos compósitos aumentam com o aumento da fração, em volume, de fibras de carbono. O aumento da fração das fibras na microestrutura do concreto pode ser observado na figura 2.6, segundo imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), que mostram a incorporação de fibras nos volumes de 0,20%; 0,40%, 0,55% e 0,80%.

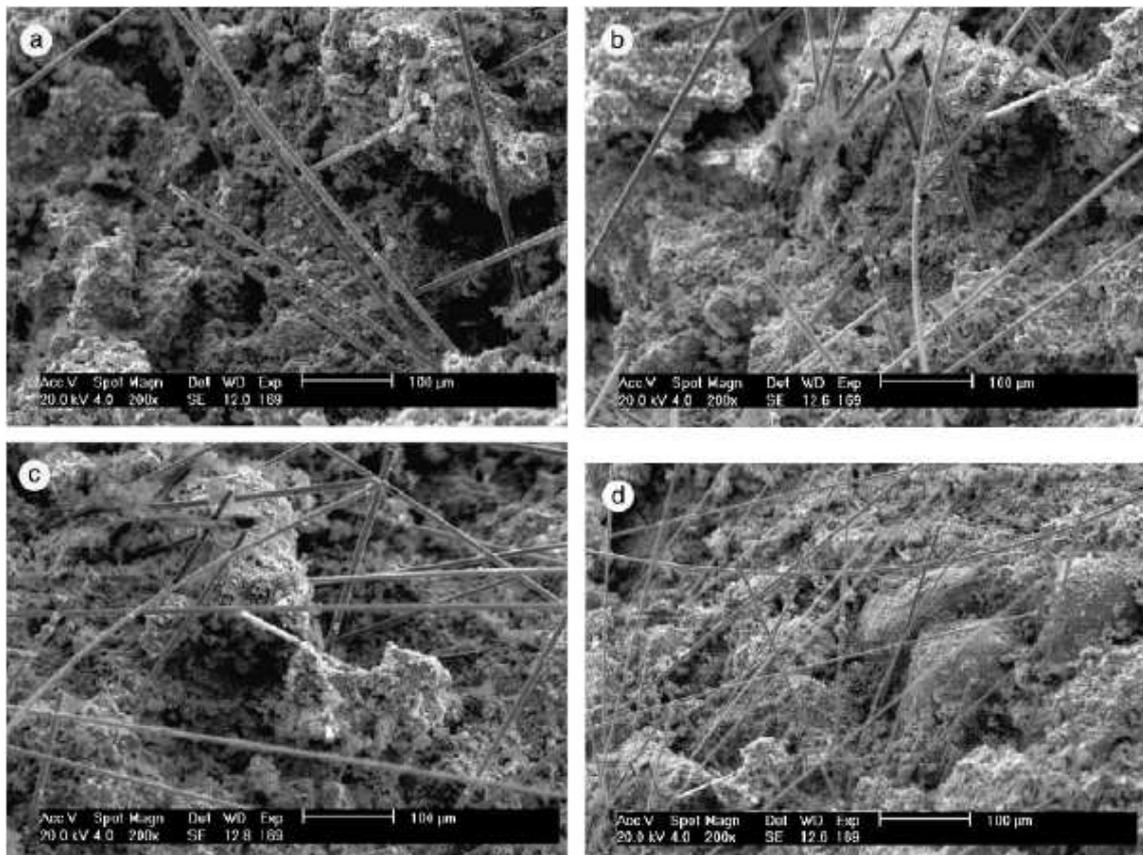


FIGURA 2.6 – MEV do sistema com volumes diferentes de fibras de carbono. (a), $V_f=0,20\%$. (b), $V_f=0,40\%$. (c), $V_f=0,55\%$. (d), $V_f=0,80\%$

Fonte: CHEN *et al.*, 2004.

De acordo com Sobolev *et al.* (2008), a ação benéfica das nanopartículas na microestrutura e no desempenho de materiais à base de cimento pode ser explicada pelos seguintes fatores:

- nanopartículas bem dispersas aumentam a viscosidade da fase líquida, ajudando na suspensão de grãos de cimento e agregados e melhorando a resistência à segregação;
- as nanopartículas preenchem os vazios entre os grãos, tornando a estrutura mais densa (efeito filler);
- tais partículas agem como centros de cristalização na hidratação do cimento, acelerando, portanto, este processo;
- elas também favorecem a formação de pequenos cristais, como o hidróxido de cálcio, e pequenos grupos uniformes de silicato de cálcio hidratado;
- as nanopartículas melhoram a estrutura da zona de transição, resultando em melhores ligações entre agregados e pasta de cimento.

2.3 Nanotubos de carbono

2.3.1 Introdução

Comparado aos outros elementos químicos existentes, o carbono é certamente o mais importante para a existência do ser humano. A humanidade tem feito uso de compostos de carbono há vários anos, tanto na fabricação de vestuário (peles e tecidos) quanto na de combustíveis (carvão, petróleo e madeira).

Além de se associar a outros elementos, o carbono também existe na forma elementar (apenas carbono). Segundo Capaz e Chacham (2003), até o início da década de 80, acreditava-se que havia apenas duas formas ordenadas (ou cristalinas) de carbono elementar, conhecidas como formas alotrópicas: grafite e diamante. Este consiste em um arranjo periódico de átomos desse elemento no qual cada um deles está ligado a quatro vizinhos dispostos simetricamente (figura 2.7a). A grafite consiste em uma superposição de finíssimas folhas de grafeno de um único átomo de espessura. Cada folha de grafeno é um arranjo periódico de átomos de

carbono no qual cada átomo está ligado a três vizinhos dispostos na forma de uma colméia de anéis hexagonais (figura 2.7b).

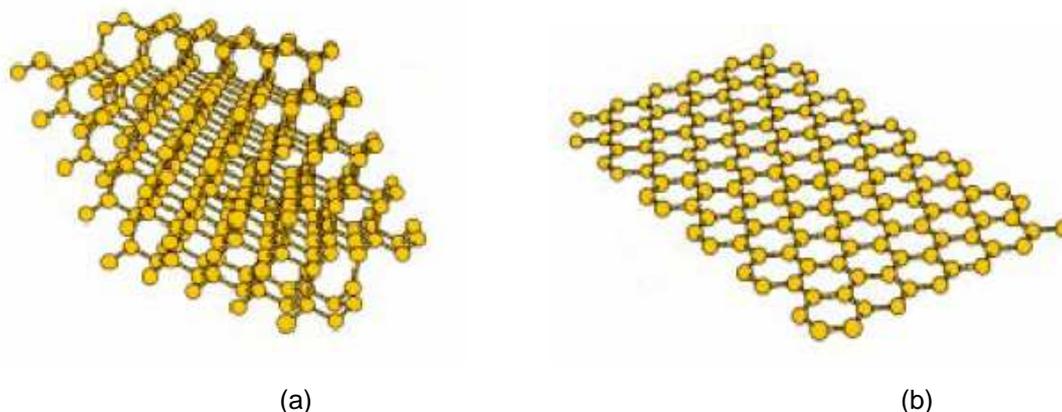


FIGURA 2.7 – (a) Arranjo de átomos de carbono em um diamante. (b) Arranjo de átomos de carbono em uma folha de grafite

Fonte: CAPAZ e CHACHAM, 2003.

As estruturas e propriedades dos alótropos de carbono diferem entre si de acordo com o tipo de ligação e a hibridização (sp^3 , sp^2 ou sp) que os átomos de carbono assumem. O diamante, ligado covalentemente a quatro outros carbonos híbridos na forma sp^3 , com geometria tetraédrica, dá origem a uma rede tridimensional com ligações cruzadas, levando à propriedade de dureza (COUTO, 2006).

A grafite, formada por hexágonos de átomos de carbono híbridos na forma sp^2 , compõe uma estrutura lamelar. Cada lamela individual (folha de grafeno) interage uma com as outras através de forças de Van der Waals, conferindo à grafite a propriedade lubrificante (COUTO, 2006).

Além dessas duas formas elementares, um novo tipo foi descoberto em 1985 pelos químicos Harold Kroto (Universidade de Sussex – Reino Unido), James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl e Richard Smalley (Universidade de Rice – Estados Unidos): são os fullerenos, moléculas 'ocas' de carbono que consistem de uma superfície curva semelhante ao grafeno, mas que contém anéis pentagonais, além dos hexagonais (CAPAZ e CHACHAM, 2003). O fullereno mais conhecido é o C_{60} , que contém 60 átomos de carbono em um arranjo similar a uma bola de futebol (figura 2.8).

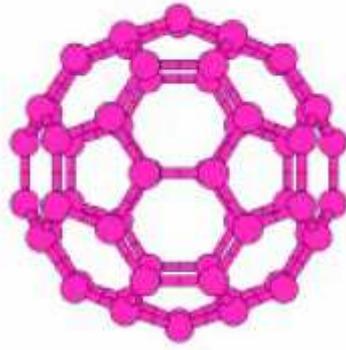


FIGURA 2.8 – Fullereno C_{60} , similar a uma bola de futebol
Fonte: CAPAZ e CHACHAM, 2003.

Pouco tempo depois da descoberta dos fullerenos, em 1991, Sumio Iijima comprovou a existência dos nanotubos – outra família de formas elementares de carbono. Os primeiros tipos observados foram aqueles formados por múltiplas camadas de folhas de grafeno enroladas em forma cilíndrica (figura 2.9a). Dois anos depois, descobriu-se os nanotubos de uma única camada (figura 2.9b) (CAPAZ e CHACHAM, 2003).

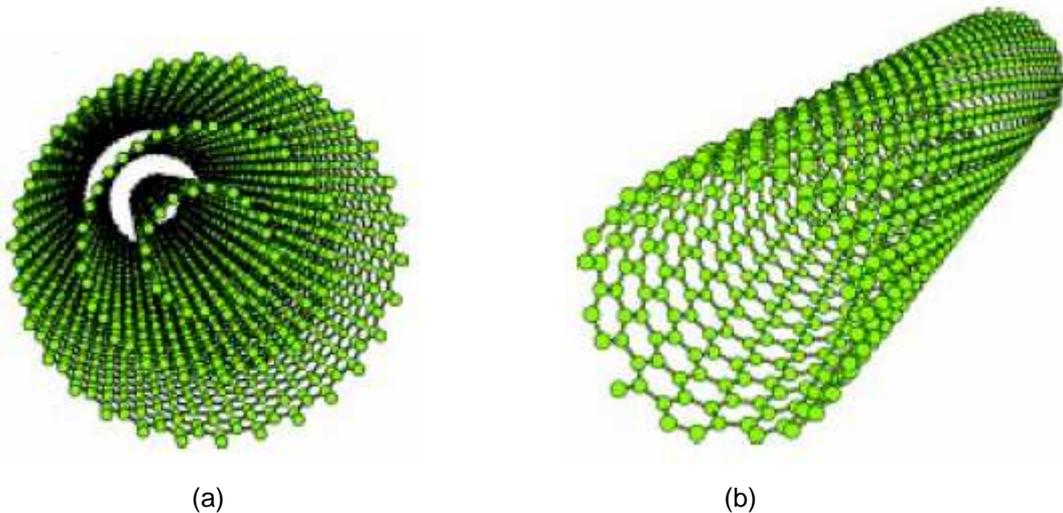


FIGURA 2.9 – (a) Nanotubo de múltiplas camadas. (b) Arranjo de átomos de carbono em uma folha de grafite
Fonte: CAPAZ e CHACHAM, 2003.

Couto (2006) também expõe os dois tipos de nanotubos existentes: os de parede simples (NTCPS), que são formados pelo enrolamento de uma única camada de grafeno e os de paredes múltiplas (NTCPM), que são formados pelo enrolamento de diversas camadas concêntricas de grafeno, espaçadas, aproximadamente, de 0,34

nm uma da outra. Esse espaçamento é levemente superior ao espaçamento interlamelar da grafite.

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

A figura 2.10 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão, em alta resolução, dos primeiros NTCPM descritos no trabalho original de Iijima.

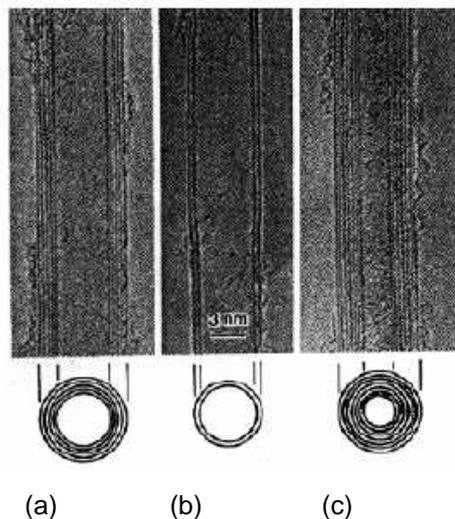


FIGURA 2.10 – Microscopia eletrônica de transmissão. (a) Nanotubo contendo cinco folhas de grafeno e diâmetro 6,7 nm. (b) Nanotubo contendo duas folhas e diâmetro de 5,5 nm. (c) Nanotubo com sete folhas e diâmetro de 2,2 nm

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

Fonte: COUTO, 2006.

Por terem diâmetros muito menores que o comprimento de onda da luz visível, os nanotubos são individualmente invisíveis, mesmo se observados através de potentes microscópios ópticos. É necessário o uso de microscópios eletrônicos para que eles possam ser visualizados individualmente. Em grande quantidade, os nanotubos unem-se uns aos outros e formam feixes que se enovelam em um material que pode ser visto a olho nu, tendo, assim, um aspecto de fuligem (CAPAZ e CHACHAM, 2003).

2.3.2 Caracterização

Considerado como uma das maiores descobertas da Nanotecnologia, o nanotubo de carbono é visto, atualmente, como o material de maior resistência mecânica conhecido, principalmente pela sua resistência à deformação e à quebra (BELISÁRIO, 2002).

Estudar a forma pela qual as moléculas se quebram não é tarefa fácil, pois envolve a dinâmica atômica, as ligações moleculares e os fenômenos quânticos, que são complexos. Além disso, nem todos os nanotubos são iguais, podendo ser fabricados em uma ampla variedade de formatos. De acordo com os cientistas da área, essas nanoestruturas se quebram em uma de duas formas possíveis: ou elas se dobram e deformam ou as ligações se rompem bruscamente como acontece em materiais quebradiços (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2006).

Para a formação dos nanotubos, uma folha de grafeno é enrolada, em dimensões nanométricas, com a cavidade interna oca, conforme figura 2.11.

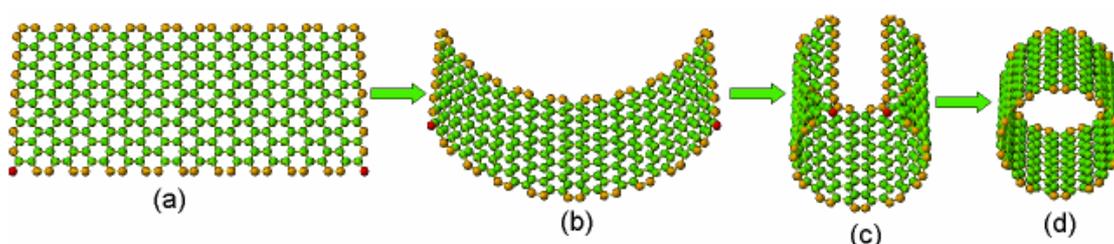


FIGURA 2.11 – Formação de nanotubos de carbono. (a) Folha de grafeno. (b) e (c) Folha de grafeno se enrolando. (d) Nanotubo formado
Fonte: COUTO, 2006.

Há vários modos de se enrolar uma folha de grafeno. Percebe-se, no entanto, que algumas classificações são mais comuns no meio científico. Serão colocados, aqui, os tipos mais comentados por pesquisadores da área.

Segundo os físicos Hamada, Sawada e Oshiyama *apud* Capaz e Chacham (2003), há incontáveis maneiras de se enrolar uma folha de grafeno para se formar um nanotubo de única camada, como é mostrado na figura 2.12. Para enrolar um nanotubo, basta unir um dos átomos de carbono – indicado como '0' (zero) na figura

2.12a – a qualquer outro átomo colorido. Pela união do átomo 0 (zero) a qualquer um dos átomos azuis, tem-se o nanotubo ziguezague, cujo nome se dá pela formação de uma linha sinuosa das ligações químicas entre os átomos, ao longo da circunferência do tubo (figura 2.12b). Se o 0 (zero) for unido a qualquer um dos átomos vermelhos, obtém-se um nanotubo poltrona (figura 2.12c), que tem esse nome pelo fato de as ligações formarem uma linha que lembra o formato de tal móvel. E, por último, unindo-se o átomo 0 (zero) a qualquer um dos átomos verdes, tem-se um nanotubo espiral (figura 2.12d). Esta é a denominação para aqueles que não são nem ziguezague e nem poltrona (CAPAZ e CHACHAM, 2003).

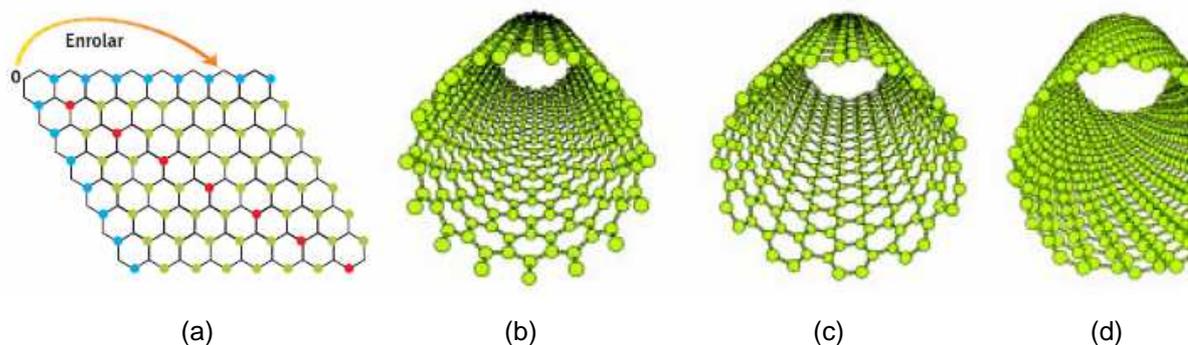


FIGURA 2.12 – Enrolamento de uma folha de grafeno. (a) Folha de grafeno aberta. (b) Nanotubo tipo ziguezague. (c) Nanotubo tipo poltrona. (d) Nanotubo tipo espiral
Fonte: CAPAZ e CHACHAM, 2003.

Bertholdo (2001) também cita esses três tipos possíveis de nanotubos, porém, com as denominações de zig-zag, *armchair* e *chiral*. A figura 2.13 ilustra a formação das geometrias de NTCPS de forma similar ao que foi descrito acima.

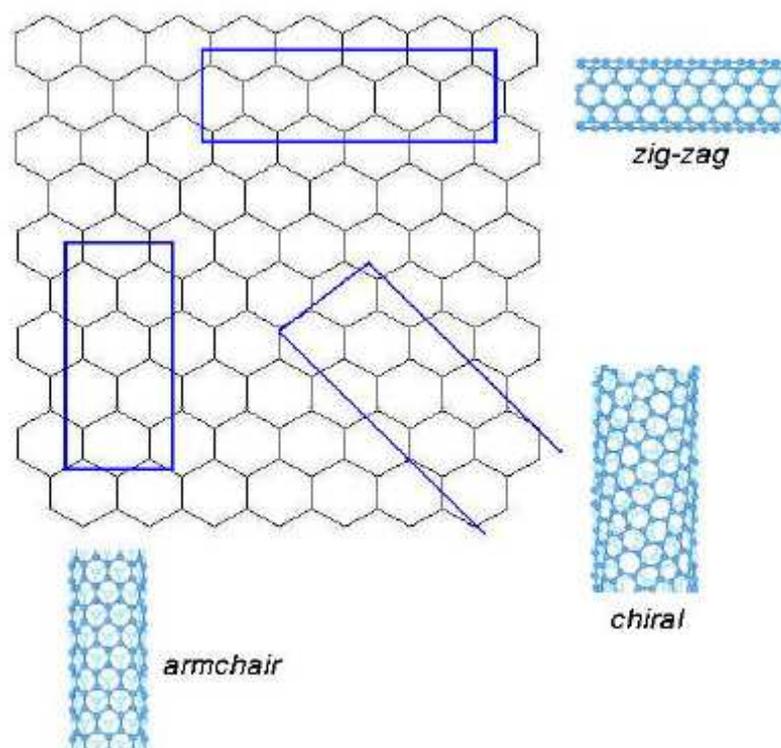


FIGURA 2.13 – Possíveis formações de NTCPS
 Fonte: BERTHOLDO, 2001.

A direção de formação dos nanotubos está relacionada à propriedade denominada quiralidade. Esta pode ser entendida como a forma pela qual os átomos se ligam, deixando pontas (ou não) nas extremidades do nanotubo. O ângulo formado por essas pontas é conhecido por ângulo quiral e pode variar de 0 (zero) – nanotubo perfeitamente enrolado (tipo zig-zag) – a 30° (tipo *armchair*). Sendo assim, a quiralidade, que retrata o enrolamento intrínseco da folha de grafeno, é responsável, em grande parte, pelo mecanismo de quebra de um nanotubo de carbono (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2006).

No processo de formação dos tubos, podem ocorrer defeitos estruturais, que serão responsáveis pelas mudanças na curvatura dos nanotubos (figura 2.14). Assim como na grafite, os defeitos topológicos – rotações das ligações e rotações de Stone-Wales – podem ter, também, grande influência na morfologia e no comportamento físico dos tubos (HINOJOSA, 2007).

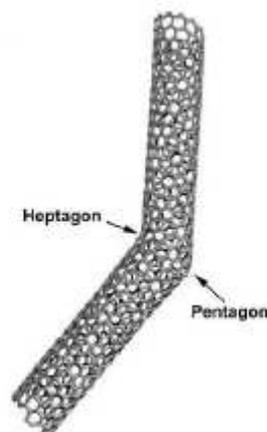


FIGURA 2.14 – Curvatura de nanotubo devido à presença de um pentágono na rede hexagonal
Fonte: HINOJOSA, 2007.

Para se ter uma idéia da capacidade dos nanotubos sob o aspecto mecânico, a tabela 2.1 fornece uma comparação entre os tipos de NTC, o aço inoxidável e o *kevlar*.

TABELA 2.1 – Comparação de propriedades mecânicas

Material	Módulo de Young (TPa)	Resistência à tração (GPa)	Alongamento até ruptura (%)
NTCPS	~1 (de 1 a 5)	13-53	16
NTCPS <i>Armchair</i>	0,94	126,2	23,1
NTCPS Zig-zag	0,94	94,5	15,6-17,5
NTCPS <i>Chiral</i>	0,92	-	-
NTCPM	0,8-0,9	150	-
Aço inoxidável	~0,2	~0,65-1	15-50
<i>kevlar</i> ⁽¹⁾	~0,15	~3,5	~2

Notas:

(1) Fibra sintética muito resistente e leve, usada na fabricação de cintos de segurança, coletes à prova de bala, construções aeronáuticas, cordas e vibradores.

Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube (adaptada).

Pela tabela acima, observa-se que o nanotubo de parede simples possui valores de módulo e resistência à tração superiores aos do aço, o que mostra o bom desempenho do nanotubo à tração.

2.3.3 Métodos de síntese

Os nanotubos de carbono, desde a sua descoberta, vêm sendo sintetizados através de vários processos, dentre os quais pode-se citar o método do arco de corrente, ablação por laser, HiPCO (High Pressure CO conversion) e CVD (Chemical Vapour Deposition).

O método do arco de corrente baseia-se em uma descarga elétrica gerada por dois eletrodos cilíndricos de grafite, em uma câmara de aço preenchida por um gás inerte. Esse método foi usado por Iijima, em 1991, para a síntese dos primeiros nanotubos e a temperatura do processo é extremamente alta – de 3.000 a 4.000 °C (IIJIMA³, 1991 APUD COUTO, 2006).

Capaz e Chacham (2003) citam que, no processo de descarga de arco, as correntes são de alta intensidade e aquecem os eletrodos, vaporizando a grafite. Em seguida, esta se condensa na forma de uma fuligem que contém nanotubos. Posteriormente, é realizado um complicado processo de purificação, cujo objetivo é separar os nanotubos de outras formas indesejáveis da fuligem do carbono. A figura 2.15a mostra nanotubos de uma camada produzidos pelo método do arco.

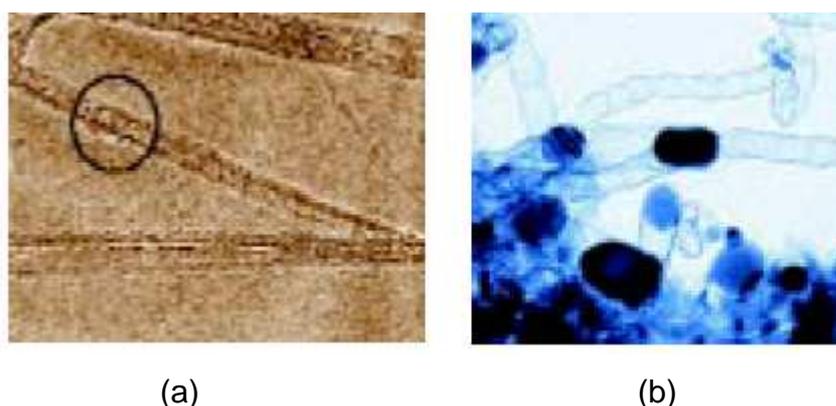


FIGURA 2.15 – (a) Amostra de NTCPS sintetizada pelo método do arco. (b) Nanotubos dopados com nitrogênio

Fonte: CAPAZ e CHACHAM, 2003.

Ainda segundo os mesmos autores, há a possibilidade de se introduzir na estrutura do nanotubo, de maneira proposital e controlada, algum tipo de impureza (átomos de outro elemento químico), a fim de modificar suas propriedades. Tal processo é

³ IIJIMA, S. Helicoidal microtubes of graphitic carbon. Nature, v.354 (6348), p. 56-58, 1991.

denominado dopagem e pode ser visto na figura 2.15b, em que há átomos de nitrogênio no interior dos tubos de carbono.

A ablação por laser consiste na vaporização de um alvo de grafite através de uma irradiação a laser, na presença de gás inerte, em temperaturas em torno de 1.200 °C (DRESSELHAUS *et al.*, 2004).

O método HiPCO (High Pressure CO conversion) consiste na decomposição de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em altas temperaturas e pressões. O ferro age como catalisador e promove a decomposição de monóxido de carbono, produzindo NTCPs com alto grau de pureza (CHIANG *et al.*, 2001).

O processo CVD (Chemical Vapour Deposition) envolve a reação de decomposição de um precursor de carbono, normalmente um hidrocarboneto insaturado, na presença de um catalisador metálico (Fe, Co, Ni) em condições adequadas de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera inerte (ENDO *et al.*, 1993). O catalisador empregado pode ser gerado *in situ* no processo ou ser previamente suportado sobre um substrato adequado e sua presença é essencial para a obtenção dos nanotubos de carbono (COUTO, 2006).

Quando o processo ocorre com catalisador suportado, primeiramente ocorre a síntese do catalisador metálico, que é posteriormente suportado sobre um substrato adequado e levado, então, ao forno. Em seguida, é feita a passagem do precursor de carbono com o auxílio de um gás de arraste, e a decomposição das moléculas do hidrocarboneto ocorre sobre a superfície das partículas metálicas em temperaturas que variam de 500 a 1.200 °C. A figura 2.16 mostra esse procedimento.

Segundo Hu *et al.* (2006), podem ser usados como precursores (gases moleculares): vapor de hidrocarboneto, metano, etileno, acetileno, xileno, benzeno ou tolueno.

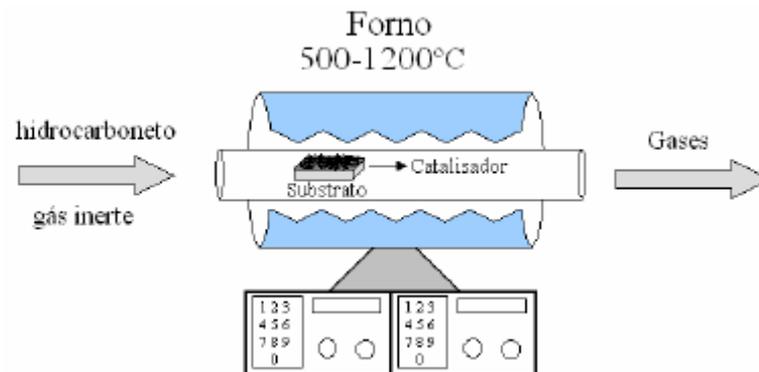


FIGURA 2.16 – Desenho esquemático do processo CVD
Fonte: COUTO, 2006.

Capaz e Chacham (2003) colocam que, no processo CVD, devido às altas temperaturas, o catalisador se aglutina em nanopartículas separadas que servem como centros de crescimento, ficando no topo ou na base do nanotubo (figura 2.17). Segundo os autores, o tamanho da partícula define o diâmetro do tubo que será criado. Também é possível combinar, em uma única estrutura, os átomos de carbono e os do catalisador metálico, em que a amostra obtida é formada por nanotubos cujas cavidades são preenchidas pelos metais. Nota-se que, na figura 2.17, as nanopartículas metálicas são as regiões mais brilhantes da imagem, situadas nas extremidades dos nanotubos.

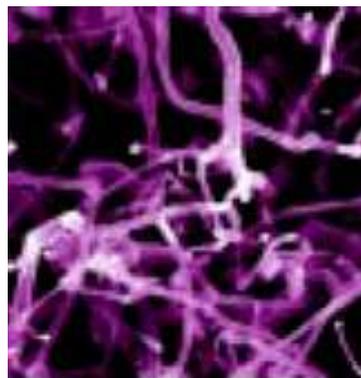


FIGURA 2.17 – Amostra crescida por CVD
Fonte: CAPAZ e CHACHAM, 2003.

Apesar dos nanotubos de carbono (NTC) produzidos pelo processo CVD apresentarem mais defeitos estruturais do que os NTC produzidos por arco elétrico e ablação a laser, há interesse na continuidade de crescimento de nanotubos por

CVD, uma vez que esta técnica permite uma produção contínua em larga escala e oferece a possibilidade de um crescimento seletivo com estruturas controladas (Hu *et al.*, 2006).

O crescimento de NTC pode ser observado pela microscopia eletrônica de varredura na figura 2.18. Aproximadamente aos 30 segundos, os nanotubos começaram a crescer, mas no estágio inicial, não ficaram alinhados verticalmente (figura 2.18a e 2.18b). Aos 30 minutos, já se pode observar uma tendência ao alinhamento, havendo poucos nanotubos inclinados. A média do diâmetro e do comprimento dos NTC foi de 150 a 200 nm e 85 μm , respectivamente (figura 2.18c). Aos 40 minutos, houve uma densificação do material e seu alinhamento vertical, mas seu diâmetro foi menor que 50 nm (figura 2.18d) (HUH *et al.*, 2006).

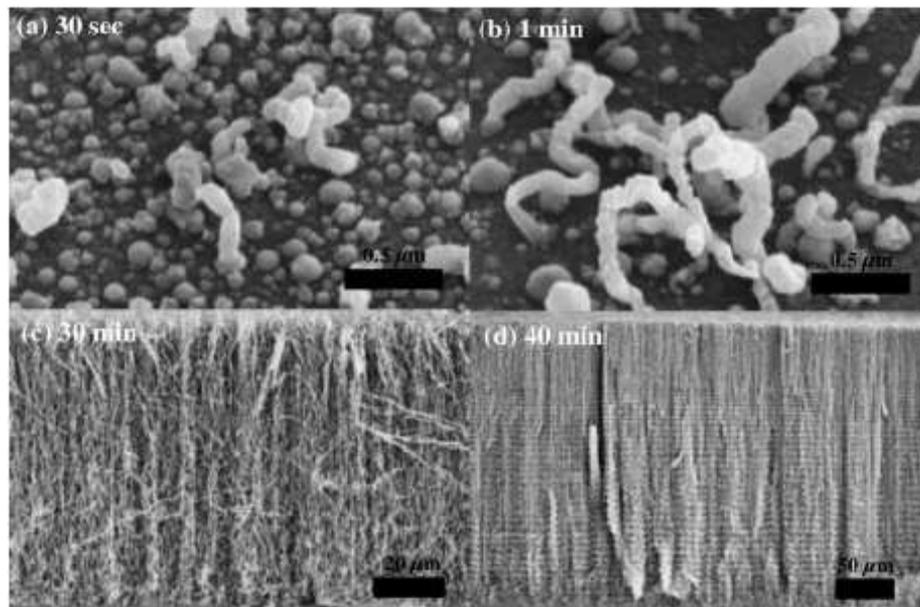


FIGURA 2.18 – MEV do crescimento de NTC pelo método CVD, em função do tempo
Fonte: HUH *et al.*, 2006.

Mecanismos de crescimento dos nanotubos

Conforme exposto anteriormente, a formação dos nanotubos através do método CVD só é possível mediante um catalisador metálico. No caso de uso de catalisador suportado, a interação que ocorre entre o metal e o substrato tem um papel determinante no mecanismo de crescimento. Quando a interação entre metal e

substrato é forte, ocorre o crescimento conhecido como *root-growth*, ou seja, o nanotubo de carbono cresce a partir da partícula do catalisador que permanece aderida ao substrato. Quando a interação entre o catalisador e o substrato é fraca, o crescimento dos nanotubos se dá via o processo conhecido como *tip-growth*, ou seja, os nanotubos se formam entre o catalisador e o substrato (DUPUIS, 2005 e SINOTT, 1999). A figura 2.19 mostra os dois tipos de crescimento citados.

Huh *et al.* (2006) também se referem aos dois tipos de mecanismos de crescimento dos NTC e ponderam que o estágio inicial de crescimento dos nanotubos é um fator importante para a determinação do modo desse crescimento, uma vez que as informações sobre a interface NTC / catalisador no substrato serão de extrema valia para o conhecimento do mecanismo de formação.

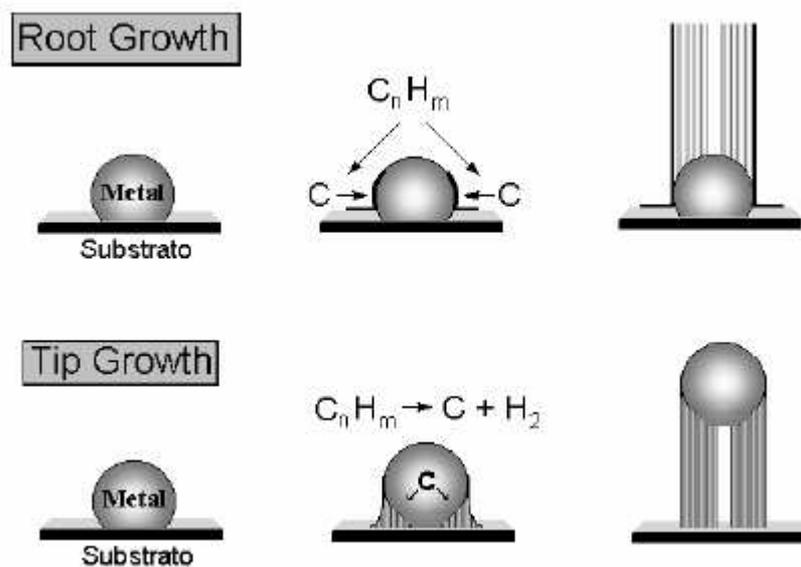


FIGURA 2.19 – Tipos possíveis de crescimento dos nanotubos através da decomposição de hidrocarbonetos sobre nanopartículas metálicas
Fonte: DUPUIS, 2005 e SINOTT, 1999.

Os metais mais usados como catalisadores são o ferro, o cobalto e o níquel. A eficiência desses materiais na síntese dos nanotubos está relacionada com uma combinação de características que eles apresentam. A primeira ação do catalisador é fazer uma ligação entre sua superfície e as moléculas do hidrocarboneto usado como fonte de carbono. Através de densidade eletrônica, o hidrocarboneto, agora adsorvido à superfície do catalisador, interage com o metal e sua estrutura é

mudada de forma que seja possível a dissociação de sua molécula (DUPUIS, 2005 e SINOTT, 1999).

Conforme relatos até o momento, o crescimento dos nanotubos se dá sobre a superfície do catalisador. Suas características e propriedades serão diretamente dependentes do tamanho, forma, dispersão, estrutura e propriedades superficiais do catalisador empregado no processo. O tamanho da partícula do catalisador é o fator chave para o diâmetro do tubo que será formado, ou seja, o diâmetro do tubo obtido será, aproximadamente, o mesmo diâmetro da partícula catalisadora (MOSHKALYOV *et al.*, 2004).

2.3.4 Uso de nanotubos na Construção Civil

Os nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM) têm seu principal uso comercial na mistura com polímeros (ou plásticos). Os NTCPM podem dar a um composto com polímero duas propriedades significativas: a dureza e a condutividade elétrica. A dureza é devida à grande resistência à tração dos nanotubos, pois estes são considerados, atualmente, como o material mais resistente à tração que existe. A condutividade de materiais plásticos contendo nanotubos advém, parcialmente, do fato destes se comportarem como metais ao conduzirem eletricidade (CAPAZ e CHACHAM, 2003).

Há um fator que delimita, em parte, as aplicações dos nanotubos no mercado: o seu preço. Hoje, esse valor ainda é alto, o que dificulta a incorporação dos NTC, em grande escala, nos materiais de construção civil. As maiores aplicações de materiais contendo nanotubos de carbono são, portanto, em projetos de alto valor, como pontes e outras estruturas em que a resistência é o fator chave (MAKAR *et al.*, 2005).

Além do preço, os autores Makar e Beaudoin (2003) identificaram outro problema nas aplicações com os NTC: a questão da dispersão do material na matriz de cimento. A dispersão de nanotubos é muito mais complexa do que simplesmente misturar-se o pó de NTC ao líquido utilizado. Segundo os autores, os nanotubos de

carbono tendem a se juntar após a purificação devido às forças de Van der Waals, ocasionando mudanças na distribuição da matriz.

Com relação às propriedades mecânicas, Couto (2006) menciona que os NTC podem ser utilizados para aumentar a resistência de diversos materiais. A dispersão uniforme dos nanotubos em uma matriz polimérica faz com que haja um reforço mecânico no polímero. Como exemplo, em estudos realizados, a adição de pequenas porcentagens de NTC em polivinilálcool e poliestireno aumentou a tensão elástica em, aproximadamente, 40% e a resistência à tração em 25%.

As resistências à compressão e à flexão também podem sofrer consideráveis aumentos. Em seu estudo, Li *et al.* (2005), ao compararem argamassas com fibras de carbono não tratadas com argamassas com 0,5% de nanotubos tratados (diâmetro externo de 10 a 30 nm), verificaram que a resistência à compressão aumentou em torno de 19%, enquanto a resistência à flexão aumentou cerca de 25% para as amostras com NTC tratados. Segundo os autores, o aumento nas propriedades mecânicas se deve a três fatores:

- a) ocorrência da interação interfacial entre os nanotubos tratados e o cimento: devido à presença de grupos de ácidos carboxílicos nas superfícies dos nanotubos, reações químicas podem acontecer entre ácido carboxílico e o silicato de cálcio hidratado (C – S – H) ou Ca(OH)_2 . O esquema geral destas reações é indicado na figura 2.20;
- b) redução da porosidade nos compósitos de cimento: devido à adição de NTC, ocorre redução na porosidade e refinamento dos poros, o que aumenta a compacidade dos compósitos;
- c) o efeito de ligação dos nanotubos: estes agem como verdadeiras ‘pontes’ que atravessam fissuras e vazios, garantindo a transferência de carregamento no caso de tensões.

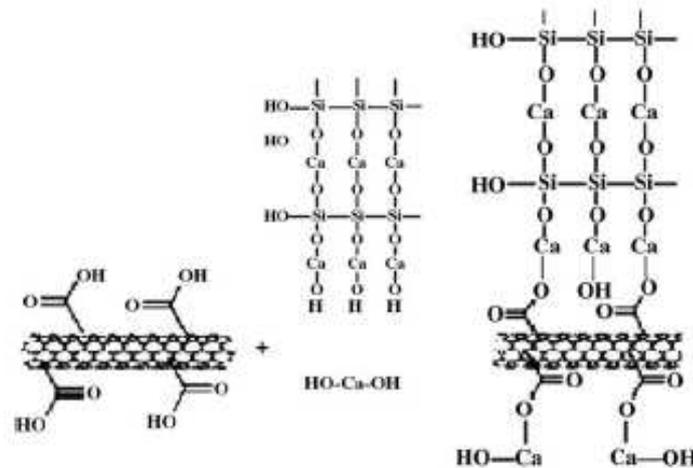


FIGURA 2.20 – Esquema da reação entre nanotubo carboxilado e produtos de hidratação do cimento

Fonte: Li *et al.*, 2005.

Batiston (2007) utilizou, em sua pesquisa, três tipos diferentes de nanotubos tratados: tipo 1 (diâmetro externo de 40 a 60 nm), tipo 2 (diâmetro externo de 40 a 70 nm) e tipo 3 (diâmetro externo de 240 a 500 nm). Além de variar os tipos, o referido autor trabalhou com os teores de 0,25% e 0,50% de NTC. Com o teor de 0,50%, Batiston obteve, para os tipos 1, 2 e 3, ganhos na resistência à compressão de 8%, 20% e 25%, respectivamente. Quanto à flexão, o autor conseguiu um aumento na resistência de 5% para a amostra com teor de 0,50% e nanotubos tipo 2.

Esse aumento nas resistências à compressão e à flexão também foi verificado por Li *et al.* (2007). Em seu estudo, ao se comparar uma pasta de cimento com nanotubos tratados e uma pasta com nanotubos não tratados, pôde-se observar que, após 28 dias, a resistência à compressão da pasta com NTC tratados foi, aproximadamente, 2,7 MPa maior do que a pasta com nanotubos não tratados. Além disso, a resistência à flexão foi 0,4 MPa maior na pasta com NTC tratados do que na outra.

Com relação à fissuração, Gleize (2007) relata que as forças responsáveis pela fissuração são as forças capilares geradas nos poros preenchidos parcialmente por água. Tais forças tornam-se significativas quando o tamanho desses poros é menor que 50 nm. Ao se incorporar pequenas quantidades de nanofibras, que atuam como pontes de transferência das tensões de tração, pode-se obter uma diminuição da ocorrência de fissuração nas idades iniciais e um melhor desempenho dos materiais.

Makar *et al.* (2005) relatam que os nanotubos também têm influência no controle da fissuração, uma vez que, pelo seu tamanho e proporções inseridas à matriz, eles se distribuem de forma melhor do que as fibras usadas comumente como reforço. Segundo os autores, a propagação de fissuras é interrompida de modo muito mais rápido em uma matriz contendo nanotubos, fazendo com que as fissuras geradas apresentem aberturas menores. Sendo assim, espera-se que os reforços com NTC produzam compósitos mais resistentes e rígidos do que os materiais tradicionais usados para tal finalidade.

Os autores mencionados ainda colocam que a distribuição de NTC em amostras hidratadas não é a mesma observada em amostras não hidratadas, pois naquelas, os feixes dos nanotubos possuem menor diâmetro e são mais bem distribuídos. A diferença entre os dois tipos de distribuição pode ser vista na figura 2.21.

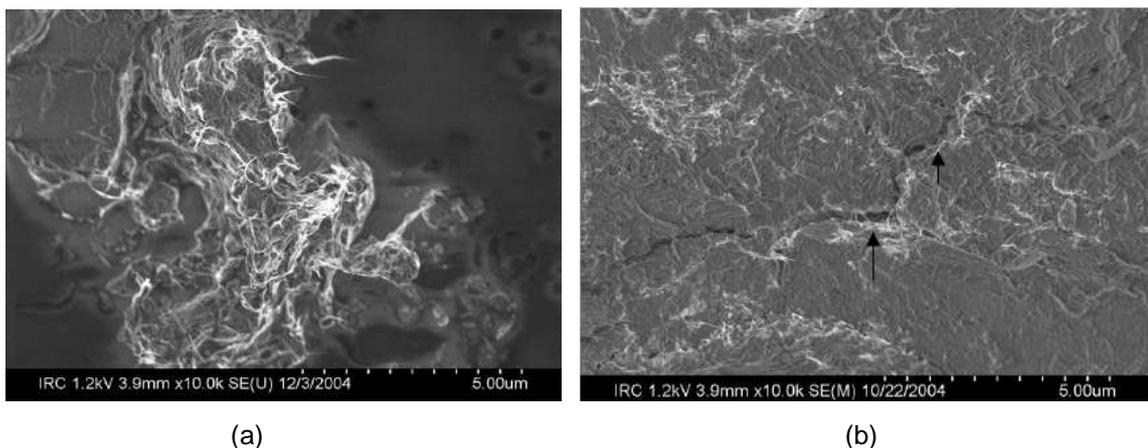


FIGURA 2.21 – (a) Distribuição de feixes de nanotubos de carbono em uma amostra de cimento não hidratada. (b) Imagem de uma fratura superficial em amostra hidratada aos 3 dias
Fonte: MAKAR *et al.*, 2005.

De acordo com Li *et al.* (2005), uma outra vantagem dos NTC é a sua capacidade de deformação elástica de 12%, cerca de 60 vezes maior que a do aço. Além disso, foi relatado que a adição de nanotubos de carbono pode gerar grandes melhorias no comportamento mecânico de compósitos à base de polímeros. Estudos mostraram que tensões acima de 500 MPa podem ser transferidas através da interface entre polímero e nanotubo, tensão essa 10 vezes maior do que aquela entre polímero e fibra de carbono (WAGNER *et al.*, 1998).

A porosidade é reduzida com a incorporação de nanotubos de carbono na matriz de cimento, bem como há diminuição do volume total de poros. Isso pode ser comprovado por testes realizados, em que argamassas contendo 0,5% de NTC tiveram uma porosidade de 10,8%, aproximadamente 64% menor do que na amostra de controle apenas com cimento. Além disso, os poros com diâmetro $d \geq 50$ nm nas argamassas com os nanotubos representaram 1,47%, cerca de 82% menor do que na amostra de controle. Tais resultados mostraram que os NTC agem como um fíler nos vazios da matriz (LI *et al.*, 2005).

2.4 Técnicas de instrumentação

2.4.1 Análises térmicas (TG e ATD)

A análise térmica constitui um método em que propriedades físicas ou químicas de uma amostra podem ser avaliadas como funções da temperatura ou do tempo, podendo-se conhecer a temperatura de fusão e cristalização do material, bem como suas reações de decomposição e de mudança de fase.

Para a obtenção de uma análise termogravimétrica (TG), registra-se a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada em função da temperatura ou do tempo, à medida que a temperatura da amostra aumenta. Com isso, pode-se traçar o gráfico da massa ou percentual de massa em função do tempo, chamado de termograma ou curva de decomposição térmica (SKOOG *et al.*, 2002).

Segundo Dal Molin (2007), a técnica de análise térmica diferencial (ATD) mede a diferença de temperatura entre uma amostra e um material de referência, ambos submetidos ao mesmo processo de aquecimento. Como registro, tem-se a curva térmica diferencial ou ATD. As diferenças de temperatura entre a amostra e o material de referência são normalmente colocadas em ordenadas, e o tempo (t) ou a temperatura de aquecimento (T), em abscissas, com valores crescentes da esquerda para a direita.

2.4.2 Espectrometria no infravermelho

A espectrometria no infravermelho é uma técnica que se aplica à análise de amostras sólidas, líquidas e gasosas, tanto cristalinas quanto amorfas, e tem como objetivo identificar tipos de estruturas de ligação química devido a variações de energia nas moléculas.

Em quase sua totalidade, o espectro infravermelho é um espectro de absorção, em que as moléculas interagem com a radiação eletromagnética, absorvendo esta energia, que é convertida em vibrações e/ou rotações moleculares. Se a radiação infravermelha absorvida tiver frequência menor que 100 cm^{-1} , a energia é convertida em rotação molecular; se a radiação incidente tiver frequência na faixa de 10.000 a 100 cm^{-1} , quando absorvida, converte-se em energia de vibração intramolecular (BRANDÃO, 2007).

O espectro resultante deveria apresentar uma série de linhas de absorção, pois esta é quantizada. No entanto, o que se observa é uma seqüência de bandas, uma vez que a cada mudança de energia vibracional correspondem mudanças de energia rotacional, gerando uma superposição de linhas e dando lugar às bandas observadas. São essas bandas de vibração-rotação que são utilizadas na identificação dos compostos (BRANDÃO, 2007).

Geralmente, são usadas pastilhas de KBr para o ensaio. O espectro resultante é um gráfico cartesiano, em que a ordenada representa a energia de absorção – transmitância (T) ou absorbância (A) e, a abscissa, o número de onda (cm^{-1}) ou o comprimento de onda, λ , em μm . A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida pela amostra (I) e a energia radiante nela incidente (I_0). A absorbância é o logaritmo decimal da razão entre a energia incidente e a transmitida, ou seja, $A = \log_{10} (I_0/I)$.

Atualmente, utilizam-se instrumentos com a Transformada de Fourier (*Fast Fourier Transform*), cuja vantagem se dá pelo fato de sua ótica fornecer um transporte de energia muito maior que os instrumentos dispersivos, que têm saídas limitadas pela necessidade de larguras de fenda estreitas (SKOOG *et al.*, 2002).

Conseqüentemente, com a transformada de Fourier, é obtida uma curva com a banda de absorção, além de curvas sinuosas, simétricas, positivas e negativas, chamadas de “pés” da função espectro (figura 2.22a). Para a eliminação desses pés da função original, aplica-se uma outra equação que corrige este efeito, processo esse denominado de apodização (figura 2.22b).

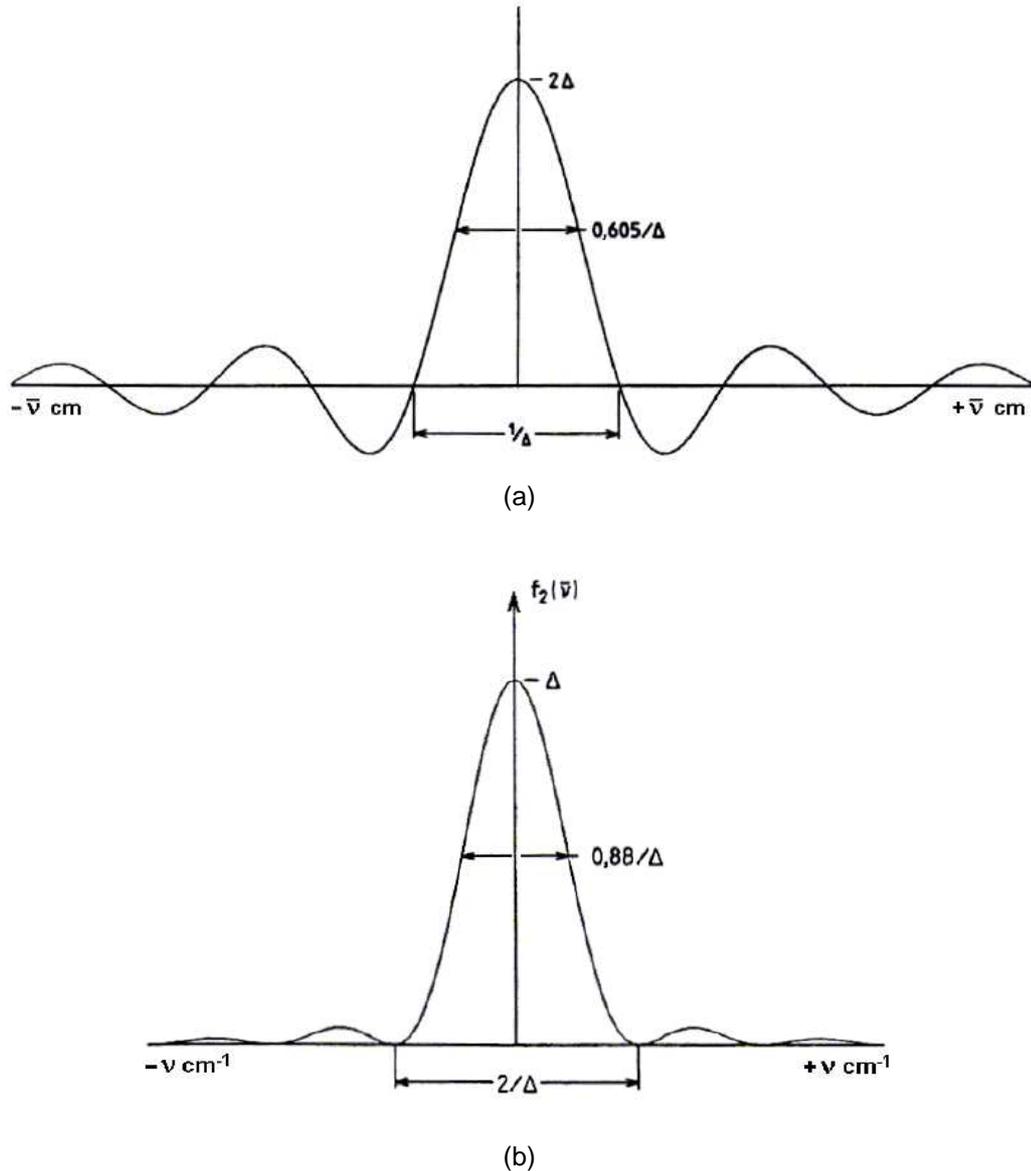


FIGURA 2.22 – Espectro de infravermelho por Transformada de Fourier. (a) Espectro original. (b) Após sofrer a apodização
Fonte: BRANDÃO, 2007.

2.4.3 Área superficial específica (BET)

A área superficial específica (ASE) é definida como a soma total da área superficial de um material particulado ou de um corpo-de-prova poroso, expressa por unidade de massa. Alguns fatores influenciam na determinação da ASE, como a rugosidade da amostra, a porosidade, a distribuição dos diâmetros das partículas e a forma destas (BRANDÃO, 2007).

Existem duas técnicas principais para a determinação da área superficial específica: a indireta, empírica, através do permeabilímetro de Blaine e a direta, científica, pelo ensaio de adsorção gasosa, conhecido pela sigla BET, em virtude de seus criadores – Brunauer, Emmett e Teller.

O BET baseia-se na formação de uma monocamada sobre a superfície da partícula, em virtude da adsorção de um gás ou um líquido, que se torna função direta da área superficial. O adsorvato empregado comumente é o nitrogênio (N_2), que possui área de $16,2 \text{ \AA}^2$ e diâmetro de $4,5 \text{ \AA}$.

É necessária a remoção de gases ou vapores adsorvidos na superfície do sólido antes que se efetue a determinação da área superficial, a fim de se evitar possíveis erros durante o ensaio, uma vez que, com a presença de outras moléculas, pode ocorrer variação do valor encontrado para a área superficial. Essa remoção deve ser realizada sob condições bem definidas de temperatura, pressão e tempo, para se ter maior confiabilidade no resultado.

O método de área superficial específica por adsorção gasosa apresenta algumas dificuldades e fontes de erros, como: dificuldade na limpeza das superfícies (desgaseificação); escolha de outro adsorvato, caso o nitrogênio não satisfaça o modelo de BET; a mão de obra deve ser bem treinada; o ensaio requer muito tempo para traçar a isoterma completa e no método multiponto (BRANDÃO, 2007).

2.4.4 Picnometria a hélio

Esse ensaio de picnometria consiste na determinação da densidade real do material, através da inserção de gás hélio, utilizando-se, para isso, amostras bem moídas (em forma de pó) e secas adequadamente. Este ensaio leva em consideração apenas os poros abertos do material.

2.4.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para o conhecimento da microestrutura de um material, podem ser usados três tipos de microscopia: a microscopia ótica (MO), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a microscopia eletrônica de transmissão (MET), sendo que cada uma possui seu campo de aplicação específico.

Para esclarecer a melhor potencialidade de cada tipo de microscopia, pode-se colocar que:

- a microscopia ótica permite a análise de grandes áreas, além de ser uma técnica simples, rápida e econômica;
- a microscopia eletrônica de varredura permite a análise de superfícies irregulares devido a sua ótima profundidade de foco;
- a microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como falhas de empilhamento e discordâncias (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 2004).

Será descrito, aqui, apenas o método referente ao MEV, que será usado na parte experimental deste estudo.

As informações estruturais e químicas de amostras podem ser obtidas através do microscópio eletrônico de varredura, que apresenta como vantagem, em relação ao microscópio óptico, a sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (atualmente já existem instrumentos com até 1 nm), sendo que neste último é da ordem de 0,5 μm . Comparado ao MET – microscopia eletrônica de transmissão, a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras (DAL MOLIN, 2007).

Segundo Kestenbach e Botta Filho (1994), a interação que ocorre na microscopia eletrônica de varredura de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra resulta na emissão de elétrons e raios X com uma faixa de distribuição de energia e, em alguns casos, com emissão de radiação catodoluminescente (emissão de luz visível) que possui menor energia que os raios X. Os elétrons gerados pela interação do feixe primário com a amostra podem ser divididos em três tipos: retroespalhados, secundários e Auger, indicados na figura 2.23.

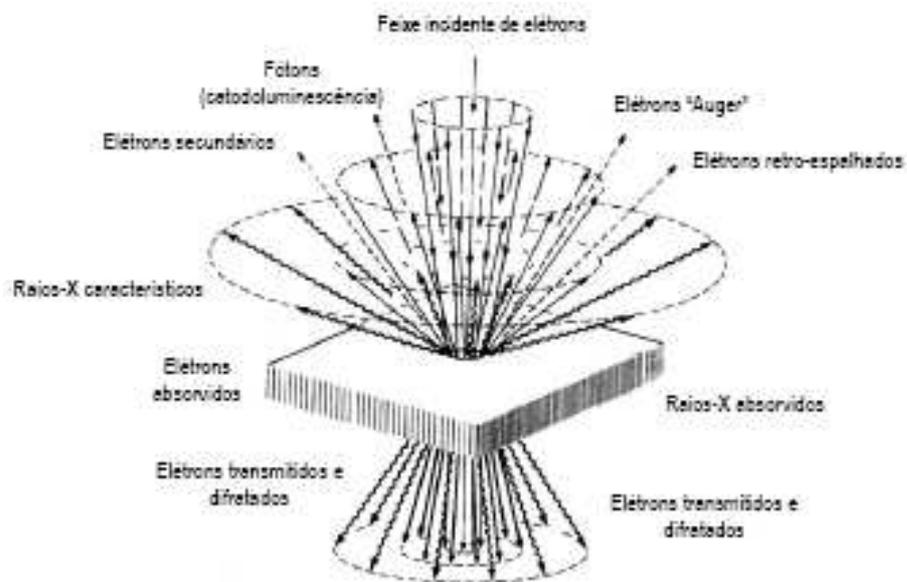


FIGURA 2.23 – Tipos de elétrons gerados pelo MEV
Fonte: DAL MOLIN, 2007.

Os elétrons Auger possuem energia variável, profundidade de escape entre 2 e 20 Å e carregam informação sobre a natureza química da amostra. São elétrons formados após a produção de um elétron secundário e não são muito utilizados na microscopia eletrônica de varredura, sendo os elétrons secundários e retroespalhados os sinais de maior interesse para a formação da imagem (DURÁN *et al.*, 2006).

Os elétrons secundários possuem baixa energia (50 eV), emergem de uma profundidade de 100 a 200 Å e fornecem imagem de topografia da superfície da amostra, sendo responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução e

aconselháveis para aumentos entre 10 e 100.000 vezes (PADILHA e AMBROZIO FILHO, 2004 e DURÁN *et al.*, 2006).

Os elétrons retroespalhados são refletidos por colisões de profundidade entre 300 e 400 Å, obtidos pelo espalhamento elástico dos elétrons cuja trajetória foi desviada em mais de 90° em relação à direção do feixe incidente e fornecem imagem característica de variação de composição, sendo indicados para aumentos de até 2.000 vezes. Há dependência entre a intensidade do feixe e o número atômico, sendo que os tons claros correspondem aos elementos com número atômico médio relativamente maior do que aqueles com tons mais escuros. A resolução da imagem de elétrons retroespalhados é menor que a de elétrons secundários, pois as regiões de liberação de elétrons retroespalhados abrangem uma área maior que aquelas de liberação de elétrons secundários na superfície analisada (DAL MOLIN, 2007).

Com relação à amostra, Skoog *et al.* (2002) mencionam que amostras condutoras de eletricidade são mais fáceis de serem estudadas, pois o fluxo livre de elétrons para terra minimiza artefatos associados com o acúmulo de carga. Além disso, amostras boas condutoras de eletricidade são também boas condutoras de calor, o que minimiza a possibilidade de degradação térmica.

Para se obter imagens de microscopia eletrônica de amostras não condutoras, são necessários outros procedimentos, como o recobrimento da superfície com um filme metálico fino produzido por bombardeio ou evaporação em vácuo (SKOOG *et al.*, 2002).

O próximo capítulo refere-se aos procedimentos feitos para o preparo das amostras, bem como os ensaios realizados.

3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Nanotubos

3.1.1 Produção dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM)

Os nanotubos de carbono (NTC) foram produzidos em um forno trizonal resistivo, no qual foi ligado um tubo de quartzo com diâmetro interno igual a três polegadas. Esse forno pode trabalhar a uma faixa de temperatura entre 750 e 900°C e deve ser alimentado por um gás que contenha hidrocarboneto. O controle da temperatura foi feito por um equipamento próprio, marca Eurotherm. A figura 3.1 mostra o forno utilizado no processo.



FIGURA 3.1 – Forno para produção de nanotubos de carbono

Para a produção dos nanotubos desta pesquisa, utilizou-se, como fonte de carbono, um líquido vermelho, composto por xilol e cânfora. A entrada desse líquido foi liberada após o forno ter sido aquecido por, aproximadamente, 30 minutos e o gás argônio ter passado pelo sistema, a fim de retirar o oxigênio presente. O gotejamento inicia-se após a abertura de um dispositivo superior e sua velocidade é controlada de tal forma a permanecer entre 18 e 20 gotas por minuto. A duração da entrada do líquido ao sistema se manteve por 5 horas, aproximadamente.

Quando o líquido passa pelo tubo de quartzo, a uma temperatura em torno de 200°C, ele evapora e esse vapor é arrastado pelo argônio (a uma vazão de 0,5 mililitro/minuto) para dentro do forno, onde se tem uma temperatura de 800°C. Nesta região de maior temperatura, o nanotubo é formado pela reação do carbono presente na mistura (vapor) de xilol e cânfora com o catalisador do processo.

O catalisador empregado foi o ferro (Fe), obtido pelo ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$) presente na mistura, que se decompõe no tubo de quartzo, formando íons que funcionarão como catalisadores. Algumas partículas de ferro podem ficar no interior dos nanotubos, mas isso não afeta o seu desempenho, uma vez que elas não terão contato com qualquer outro material.

O método utilizado para a produção dos nanotubos foi o CVD – chemical vapour deposition (deposição química a vapor), que gerou nanotubos de 10 a 100 nm de diâmetro e 800 a 900 μm de comprimento. Como os nanotubos são de paredes múltiplas, não há quiralidade definida, de modo que cada camada pode apresentar uma quiralidade diferente. Os NTC retirados logo após a produção no forno podem ser vistos na figura 3.2.



FIGURA 3.2 – Material retirado do forno após a produção (NTCPM)

Um dos parâmetros que contribuem para a análise do comportamento dos nanotubos é o seu fator de forma, obtido pela relação do comprimento (L) pelo seu diâmetro (d). A tabela 3.1 mostra algumas faixas de valores obtidas por outros autores, além da adotada neste trabalho.

TABELA 3.1 – Fatores de forma de nanotubos de carbono

Parâmetro	Este estudo	Li <i>et al.</i> (2005)	Batiston (2007) (tipo 1)	Batiston (2007) (tipo 2)	Batiston (2007) (tipo 3)	Yakovlev <i>et al.</i> (2006)
d (nm)	10-100	10-30	40-60	40-70	240-500	> 100
L (μm)	800-900	0,5-500	0,5-2	5-15	5-40	> 20
L/d	8000-90000	17-50000	8-50	71-375	10-167	> 200

A faixa do fator de forma dos nanotubos utilizados nesta pesquisa distancia-se da faixa encontrada por Batiston (2007) e por Yakovlev *et al.* (2006), mas aproxima-se da obtida por Li *et al.* (2005). Espera-se que, quanto maior for o comprimento dos nanotubos, melhor será a ligação entre os grãos da matriz de cimento, uma vez que os NTC podem agir como armaduras com suficiente comprimento de ancoragem.

3.1.2 Microscopia dos nanotubos produzidos

Os nanotubos produzidos pelo processo CVD foram encaminhados para caracterização por microscopia eletrônica de varredura. A figura 3.3 indica nanotubos em diferentes ampliações. Pode-se observar, em 3.3a, uma placa de nanotubos orientados verticalmente de forma homogênea; em 3.3b e 3.3c, um feixe de nanotubos formado pelo processo; em 3.3d, percebe-se que as linhas de nanotubos apresentam pequenas curvas.

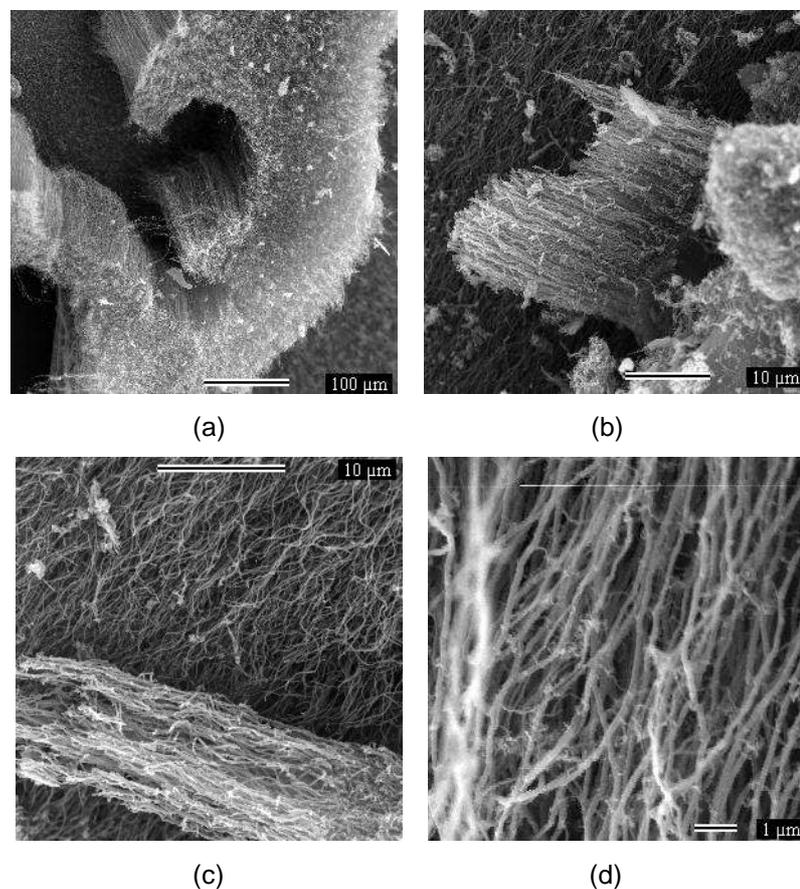


FIGURA 3.3 – Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos produzidos via processo CVD. (a) Ampliação de 200x. (b) Ampliação de 2.000x. (c) Ampliação de 3.000x. (d) Ampliação de 10.000x

Algumas partículas do catalisador ficaram aderidas à superfície dos nanotubos, como pode ser visto pela figura 3.4. Mesmo com ampliações maiores, pode-se perceber o alinhamento dos nanotubos de carbono.

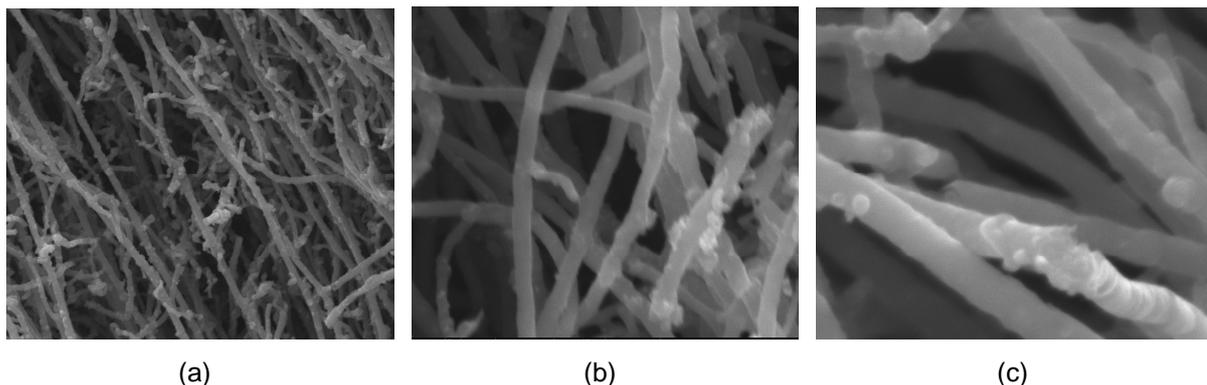


FIGURA 3.4 – Detalhe dos nanotubos produzidos por CVD. (a) Ampliação de 15.000x. (b) Ampliação de 50.000x. (c) Ampliação de 100.000x

3.1.3 Purificação dos nanotubos

Após serem produzidos no forno, os nanotubos foram colocados em um béquer e imersos em uma solução de álcool etílico. Esse material foi levado ao ultra-som – marca Unique / Ultra Cleaner 750 (figura 3.5), por 30 minutos, a fim de facilitar a penetração do álcool nas partículas, retirando os resíduos indesejados e restos de xilol e cânfora.



FIGURA 3.5 – Aparelho de ultra-som

Posteriormente, a solução foi colocada em repouso para sedimentação das partículas. Com a sedimentação, o líquido sobrejacente às partículas foi retirado e colocou-se, novamente, álcool etílico no interior do béquer. Após a segunda sedimentação, iniciou-se o processo de lavagem com água destilada, sempre trocando a água quando as partículas estivessem sedimentadas. Quando não houvesse mais cheiro de álcool e a água estivesse translúcida, o processo de lavagem era finalizado.

Concluída a lavagem, o material foi levado a uma estufa, marca Brasimet Heraeus – modelo B-RVT 360 (1987), para secagem a 80 °C e, posteriormente, a uma mufla – marca Thermo – Lindberg / Bluem (figura 3.6), com, aproximadamente, 400 °C, para queima da capa de carbono amorfo que envolve as partículas metálicas.

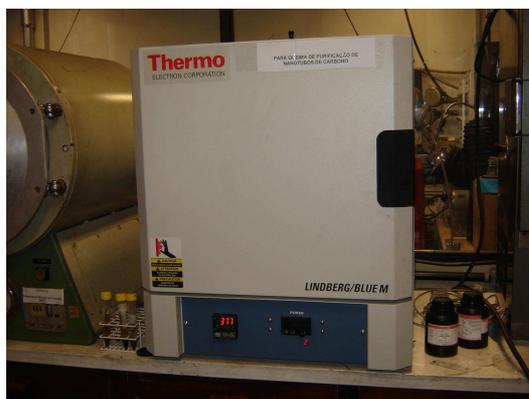


FIGURA 3.6 – Mufla para queima no processo de purificação

Após a queima, o material foi colocado em uma solução de ácido clorídrico (HCl), na proporção de 1:1 (álcool / água), a fim de se retirar as partículas metálicas – que, devido à queima, encontravam-se expostas e podiam ser atacadas pelo ácido. A solução foi levada ao equipamento de ultra-som por 20 a 30 minutos, para melhor penetração do ácido. A mistura foi colocada em repouso por 24 horas e efetuou-se nova lavagem com água destilada. O produto foi seco em estufa à temperatura de 80 °C. O processo de purificação durou em torno de 3 dias para ser concluído.

3.1.4 Funcionalização dos nanotubos

O processo de funcionalização consiste em incorporar moléculas específicas à superfície dos nanotubos. Hu *et al.* (2006) e Chae *et al.* (2006) relatam que, nesse processo, são incorporados radicais como as carboxilas (-COOH) ou as hidroxilas (-OH). Esses grupos funcionais favorecem as ligações moleculares. Os NTC modificados apresentam aumento da solubilidade em solventes orgânicos, o que implica a uma melhor dispersão durante o processo de mistura.

Segundo Hu *et al.* (2006), uma solução ácida de permanganato de potássio ou ácido nítrico (HNO₃)/ácido sulfúrico (H₂SO₄) podem ser usados como oxidantes no

processo de funcionalização. Dyke e Tour (2006) relatam que o ácido sulfúrico pode ser ou não incorporado no tratamento – denominado por eles de oxidação, fato este que não interfere no desempenho da dispersão quando o procedimento é realizado de forma adequada.

Nesta pesquisa, escolheu-se o grupo das carboxilas, que, quando bem aderidas, contribuem para a dispersão dos nanotubos na presença de água.

O tratamento dado às partículas foi feito à base de ácido nítrico (HNO_3). Outros autores também já utilizaram o mesmo ácido no tratamento dos NTC, como Li *et al.* (2005) e Batiston (2007).

O processo consistiu nas seguintes etapas:

- após a purificação, foram pesados, por vez, aproximadamente 3 g de nanotubos de paredes múltiplas (NTCPM) numa balança marca Mettler Toledo e colocados em um béquer de 250 ml devidamente limpo e seco;
- colocou-se 60 ml de ácido nítrico (teor entre 65 a 70% / 1.000 ml) em uma proveta de 100 ml e despejou-o no béquer com os nanotubos;
- o béquer foi colocado no ultra-som durante 15 minutos para melhor dispersão da amostra e melhor penetração do ácido;
- em um balão de 1.000 ml devidamente limpo e seco, despejou-se a mistura contida no béquer e, com o auxílio da proveta de 100 ml, nova quantidade de 60 ml de ácido nítrico foi despejada aos poucos no béquer, a fim de se retirar os resíduos restantes nas paredes do vidro, e transportada para outro balão;
- o balão foi inserido em um forno de microondas, marca Electrolux (figura 3.7), permanecendo durante três séries de cinco minutos (totalizando 15 minutos);
- após resfriamento, a solução foi retirada do microondas e colocada nos potes apropriados para o processo de centrifugação.

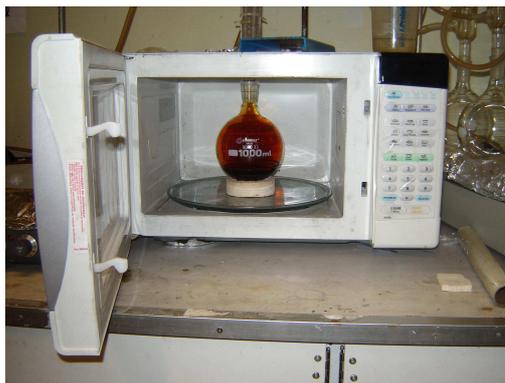


FIGURA 3.7 – Forno de microondas usado na funcionalização

A centrífuga usada foi da marca Sorvall Legend Mach 1.6. O rotor utilizado possuía quatro potes, devidamente tampados (figura 3.8), que deveriam conter quantidades aproximadas do material para não comprometer o desempenho do equipamento. A rotação máxima permitida para esse tipo de rotor é de 4.700 rpm (rotações por minuto). Sendo assim, para que a centrífuga não ficasse com a rotação próxima ao limite, foi adotada a rotação de 4.300 rpm, por um período de 10 minutos. Finalizado esse prazo, os potes foram retirados e o líquido sobrejacente ao material sedimentado (solução ainda bem ácida) foi despejado em um balão auxiliar. Colocou-se água destilada em cada pote de forma a se manter, aproximadamente, o peso inicial e efetuou-se nova centrifugação por mais 10 minutos. O procedimento da troca do líquido sobrejacente pela água destilada foi repetido várias vezes até que se obtivesse um pH na faixa entre cinco a seis – que é o máximo que se pode alcançar, uma vez que o pH da água destilada usada encontra-se nesta faixa. A obtenção do pH nessa faixa indica que a mistura foi bem lavada e que não há mais presença de ácido. A medição do pH foi feita com o auxílio de fitas indicadoras (Indikatorstäbchen Universalindikator Merck), que adquirem coloração de acordo com o valor do pH da solução.



FIGURA 3.8 – Centrífuga com o rotor de quatro potes

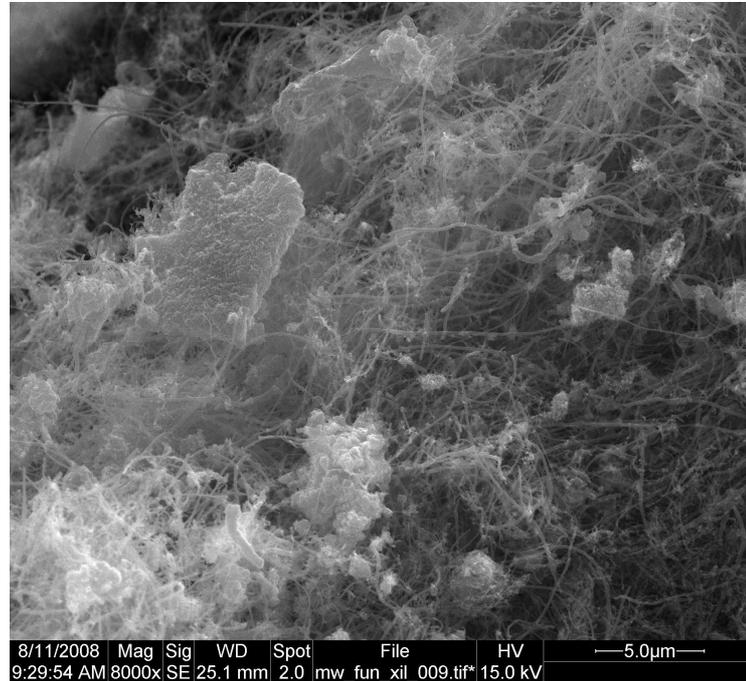
Ao se atingir o pH desejado, a solução contendo os nanotubos foi colocada em um béquer e direcionada para a estufa, a 80 °C, durante 24 horas, aproximadamente, para secagem do material. Após este processo, o pó obtido – nanotubos funcionalizados – estará pronto para ser adicionado a um determinado líquido.

Obtida a quantidade total necessária para os ensaios de cimento, todo o pó funcionalizado foi colocado em um recipiente de porcelana, juntamente com certa quantidade de álcool etílico absoluto (C_2H_6O), de modo a se obter uma mistura um pouco pastosa. Também foram introduzidas no mesmo recipiente esferas de alumina, com diâmetros variando de 1 a 2,54 cm. O recipiente foi colocado em um moinho de bolas, marca U. S. Stoneware, durante 24 horas, a fim de se conseguir grãos menores de nanotubos pelo impacto das esferas. Após o período estabelecido, a pasta de nanotubos com álcool foi retirada do recipiente e colocada na estufa, para secagem a 80°C.

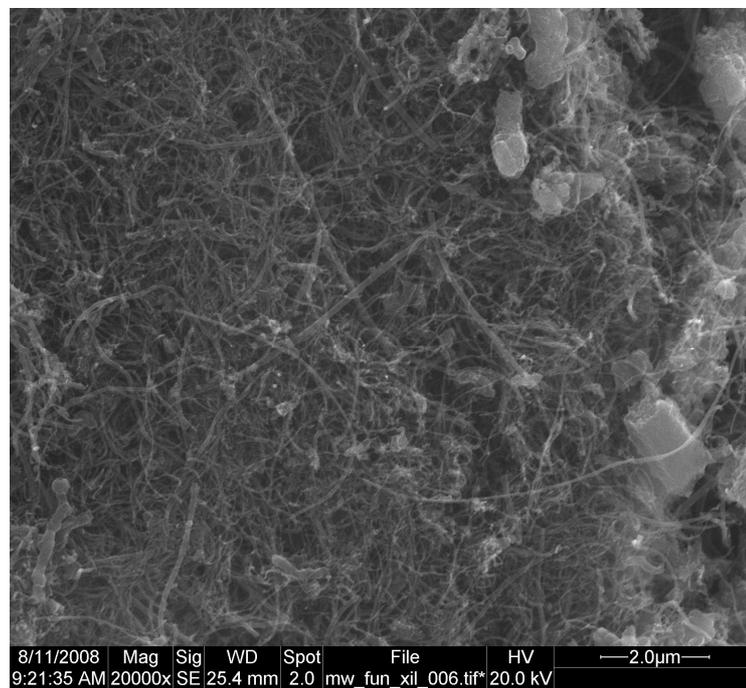
3.1.5 Microscopia dos nanotubos funcionalizados

Após o processo de funcionalização, foram feitas novas imagens do material por microscopia eletrônica de varredura. Anteriormente, a microscopia dos nanotubos produzidos, sem passarem pelo processo de funcionalização, apresentava uma orientação bem nítida, com o alinhamento vertical dos nanotubos. Com o tratamento em ácido nítrico, para melhorar a sua dispersão, os nanotubos perderam suas orientações características e adquiriram um posicionamento desordenado. Esse entrelaçamento desordenado indica que a funcionalização foi bem feita e que,

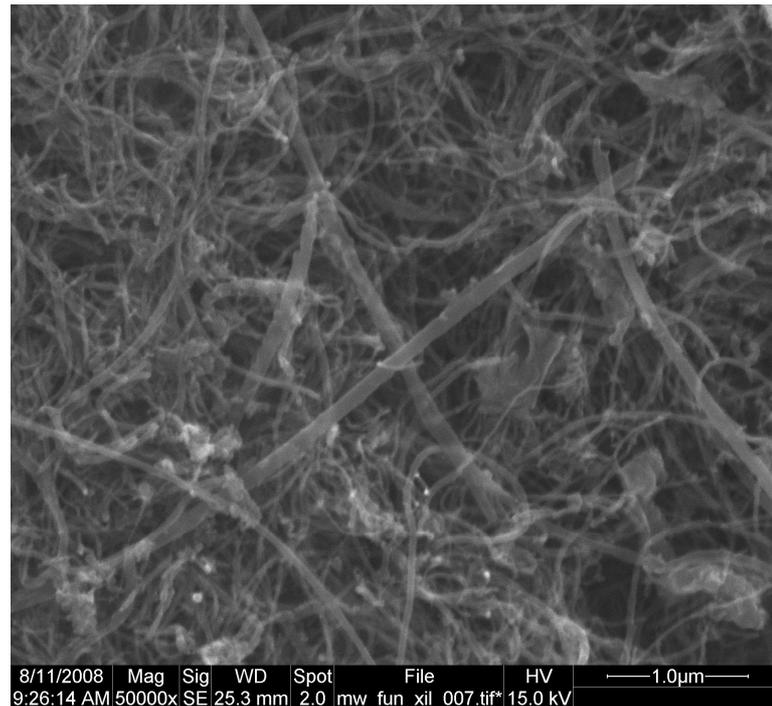
conseqüentemente, o grupo de carboxilas foi ligado à superfície do nanotubo. A figura 3.9 mostra esse posicionamento desordenado dos nanotubos.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 3.9 – Microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos funcionalizados. (a) Ampliação de 8.000x. (b) Ampliação de 20.000x. (c) Ampliação de 50.000x

3.1.6 Ensaio para caracterização dos nanotubos funcionalizados

Análises térmicas (TG e ATD)

A fim de se verificar a pureza dos nanotubos de paredes múltiplas usados nesta pesquisa, foram feitas análises térmicas de TG e ATD no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) e o resultado é apresentado na figura 3.10.

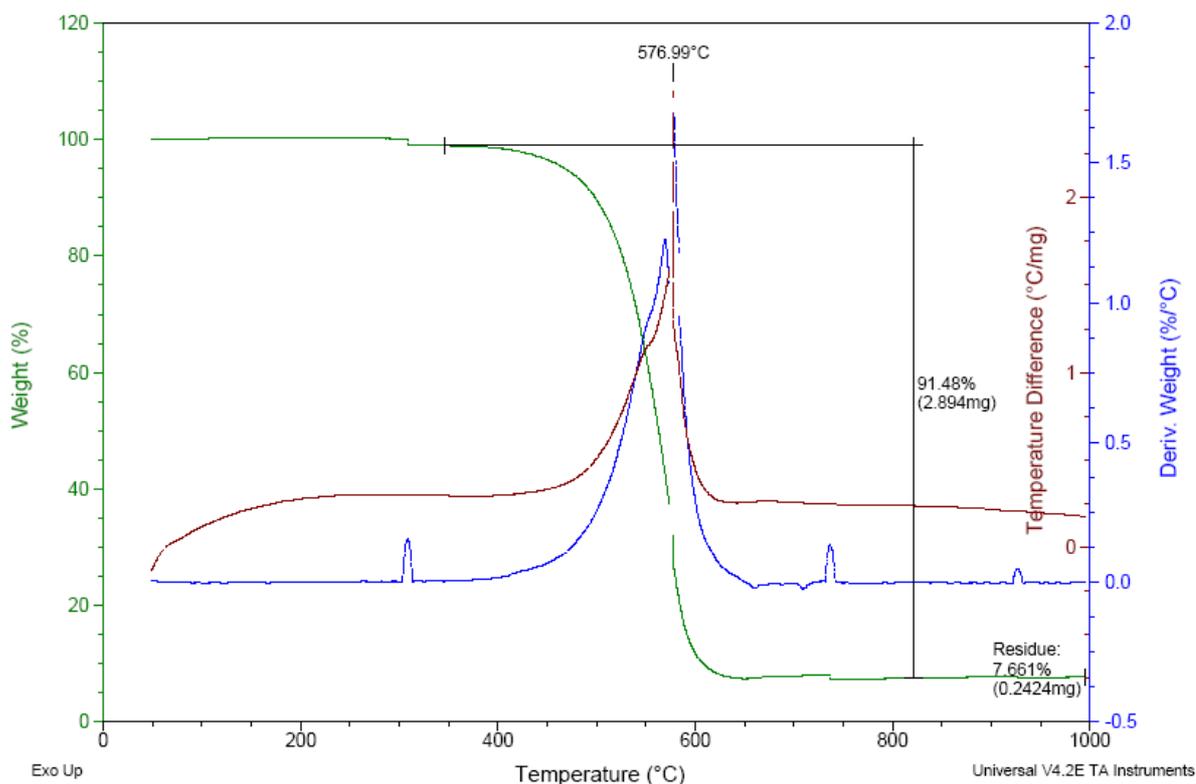


FIGURA 3.10 – Curva de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (ATD) dos nanotubos funcionalizados

A curva termogravimétrica (TG) está representada pela linha verde e a sua respectiva derivada, pela linha azul. A curva referente à análise térmica diferencial (ATD) pode ser vista pela linha marrom.

A análise das curvas indica que a temperatura de pico foi alta (maior que 500 °C), mostrando que o nanotubo é puro, ou seja, está com poucos defeitos e sem muitas partículas metálicas. Essa temperatura de pico é a temperatura de máxima perda de massa do material.

A pureza dos nanotubos também pode ser constatada pela alta porcentagem indicada na curva de TG – 91,48%, valor este que demonstra uma pureza maior que 90%. Paralelamente, o percentual de resíduos foi baixo, sendo apenas de 7,66%.

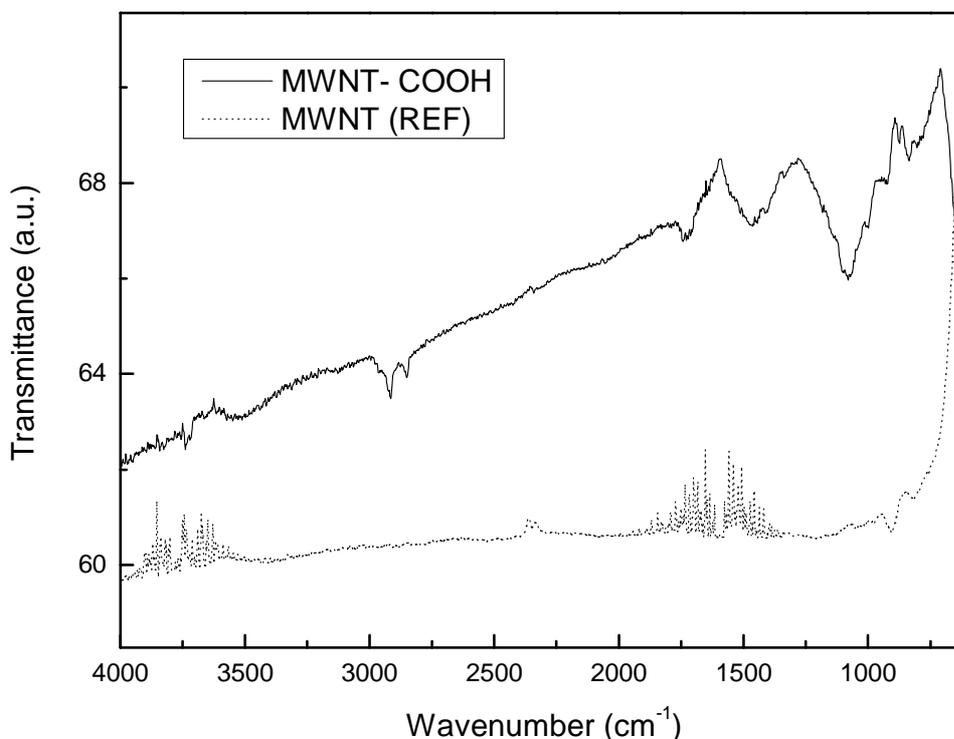
Ainda com relação à TG, deduz-se que em seu início, antes do caimento brusco, ocorre a liberação de grupos carboxilas, uma vez que o material é praticamente isento de carbono amorfo. Esta perda de massa próxima à temperatura de 400 °C

está de acordo com o processo de funcionalização por ácido nítrico (HNO_3), que libera as carboxilas em temperaturas próximas à determinada.

Quanto à ATD, a curva representativa está de acordo com o processo de transformação de carbono em gás carbônico (CO_2), por tratar-se de uma reação exotérmica.

Espectrometria no infravermelho

A verificação da inserção de grupos carboxilas à superfície do nanotubo pode ser feita pela espectrometria no infravermelho, técnica instrumental que gera um espectro do material, identificando picos representativos. Essa técnica foi realizada no Departamento de Física da UFMG, usando-se o equipamento marca Nicolet, modelo Nexus 470-FT-IR, com microscópio Centaurus, da Thermo / Nicolet. O espectro obtido encontra-se na figura 3.11.



Nota: MWNT-COOH = Nanotubos funcionalizados de paredes múltiplas
MWNT (REF) = Nanotubos sem funcionalização

FIGURA 3.11 – Espectro de infravermelho obtido para os nanotubos

A curva mais escura, representativa dos nanotubos funcionalizados, apresenta um pico próximo a 1100 cm^{-1} , cuja transmitância fica em torno de 66 a.u. e cujo resultado mostra a ligação C – OH. Li *et al.* (2005) encontraram valores próximos a este, uma vez que foi detectado um pico de 1118 cm^{-1} em seu ensaio de infravermelho.

Outro pico pode ser observado no valor próximo a 1700 cm^{-1} , que é associado às ligações de C = O. Esse pico também foi detectado por Li *et al.* (2005), que obtiveram o valor de 1733 cm^{-1} . Tais valores mostram que o tratamento com o ácido nítrico causa o ataque à superfície dos nanotubos por grupos contendo oxigênio, tais como as carboxilas e as hidroxilas.

3.2 Argamassas

A parte experimental consistiu na realização de ensaios em duas grandes etapas, utilizando tipos diferentes de aditivos. Inicialmente foi feito um traço experimental para o concreto, com o objetivo de avaliar a concentração de aditivo a ser usada nas argamassas. Foi utilizado 0,8% de polycarboxilato e 0,8% de polifuncional. Como o resultado obtido foi muito bom, optou-se, então, por utilizar 0,8% de cada aditivo na primeira etapa.

3.2.1 Caracterização dos materiais

Cimento

O cimento utilizado para a moldagem dos corpos-de-prova foi o cimento CP-V ARI, que, segundo a NBR 5733 (1991), tem como definição:

“aglomerante hidráulico que atende às exigências de alta resistência inicial, obtido pela moagem de clínquer Portland, constituído em sua maior parte de silicatos de cálcio hidráulicos, ao qual se adiciona, durante a operação, a quantidade necessária de uma ou mais formas de sulfato de cálcio” (ABNT, 1991, p.2).

O cimento foi obtido na Lafarge Cimento e suas características estão apresentadas na tabela 3.2.

TABELA 3.2 – Características do cimento CP-V utilizado

Característica / Propriedade	Valor	Norma responsável pelo ensaio
Resistência à compressão (MPa) aos 7 dias	44,70	NBR 7215: 1996
Resistência à compressão (MPa) aos 28 dias	50,30	NBR 7215: 1996
Área superficial (m ² /kg)	492	NBR NM 76: 1998
Tempo inicial de pega (min)	129	NBR NM 65: 2003
Tempo final de pega (min)	172	NBR NM 65: 2003
Resíduo Insolúvel (%)	0,37	NBR NM 15: 2004
Perda ao fogo (%)	3,37	NBR NM 18: 2004

Nota: Valores fornecidos pela Lafarge Cimento.

De acordo com as características apresentadas na tabela acima, o cimento utilizado atende às exigências da NBR 5733 (1991), uma vez que a referida norma estabelece o mínimo de resistência à compressão, aos 7 dias de idade, de 34,0 MPa, uma área específica mínima de 300 m²/kg e o tempo inicial de pega de, pelo menos, uma hora. Sendo assim, o material é apropriado para utilização.

Areias

As prescrições da norma NBR 7215 (1996) estabelecem quatro granulometrias diferentes de areias para a fabricação das argamassas para determinação da resistência à compressão do cimento Portland. As areias a serem empregadas devem ter as seguintes granulometrias:

- fração grossa: 1,2 mm;
- fração média grossa: 0,60 mm;
- fração média fina: 0,30 mm;
- fração fina: 0,15 mm.

As areias utilizadas no estudo são originárias do Instituto de Pesquisas Tecnológicas de São Paulo (IPT) e obedecem a granulometria acima especificada.

Água

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

Aditivos

Foram utilizados tipos diferentes nas duas etapas. Na primeira etapa, os aditivos incorporados à mistura foram um superplastificante à base de policarboxilato e um polifuncional à base de naftaleno sulfonado.

O aditivo superplastificante possui as seguintes características, fornecidas pelo fabricante:

- composição básica: policarboxilato modificado;
- densidade a 20 °C: $1,05 \text{ kg/dm}^3 \pm 0,01$;
- cor: creme leitoso;
- pH: 7,0;
- conteúdo de íons cloreto: isento;
- ponto de congelamento: -2 °C, aproximadamente.

O aditivo polifuncional possui as seguintes características, fornecidas pelo fabricante:

- composição básica: naftaleno sulfonado;
- densidade: $1,16 \text{ kg/dm}^3$;
- cor: caramelada;
- pH: 5,8.

Com o objetivo de se escolher o aditivo mais adequado para a segunda etapa da pesquisa, vários traços de pasta de cimento foram feitos e analisados por meio do ensaio de microscopia eletrônica de varredura. Com as imagens microscópicas das várias misturas, de cimento, água, nanotubo e aditivo, foi possível avaliar qual aditivo obteve maior dispersão dos nanotubos de carbono e, por conseguinte, um melhor desempenho na matriz de cimento.

Sendo assim, as pastas fabricadas – compostas por cimento, água, porcentagens distintas de nanotubos e diferentes aditivos, são descritas a seguir:

- traço 1: cimento + água + 0,30% NTC + 0,8% policarboxilato (PREMIA 180) + 0,8% naftaleno sulfonado (CHRYSOPLAST 850);

- traço 2: cimento + água + 0,50% NTC + 0,8% policarboxilato (PREMIA 180) + 0,8% naftaleno sulfonado (CHRYSOPLAST 850);
- traço 3: cimento + água + 0,30% NTC + 0,8% resina melamina-formaldeído (ADIMENT MC);
- traço 4: cimento + água + 0,50% NTC + 0,8% resina melamina-formaldeído (ADIMENT MC);
- traço 5: cimento + água + 0,30% NTC + 0,8% policarboxilato (ADIMENT PREMIUM);
- traço 6: cimento + água + 0,50% NTC + 0,8% policarboxilato (ADIMENT PREMIUM);
- traço 7: cimento + água + 0,30% NTC + 0,8% policarboxilato (GLENIUM 51) + 0,8% lignosulfonato (MASTERMIX 426);
- traço 8: cimento + água + 0,50% NTC + 0,8% policarboxilato (GLENIUM 51) + 0,8% lignosulfonato (MASTERMIX 426);
- traço 9: cimento + água + 0,30% NTC + 0,8% policarboxilato (GLENIUM 51) + 0,8% lignosulfonato (MASTERMIX 460);
- traço 10: cimento + água + 0,50% NTC + 0,8% policarboxilato (GLENIUM 51) + 0,8% lignosulfonato (MASTERMIX 460);
- traço 11: cimento + água + 0,8% policarboxilato (PREMIA 180) + 0,8% naftaleno sulfonado (CHRYSOPLAST 850);
- traço 12: cimento + água + 0,8% resina melamina-formaldeído (ADIMENT MC);
- traço 13: cimento + água + 0,50% NTC + 1,5% resina melamina formaldeído (ADIMENT MC);
- traço 14: cimento + água + 0,50% NTC + 1,5% naftaleno sulfonado (CEMIX 2000).

As porcentagens indicadas dos nanotubos e dos aditivos, descritas acima, são expressas em função do peso do cimento. A quantidade necessária para cada mistura foi pequena, uma vez que foi a mínima necessária ao porta-amostra utilizado no MEV.

Deve-se observar que, nos traços 11 e 12, não há presença de nanotubos de carbono, pois tais traços foram efetuados com o objetivo de se avaliar a microestrutura da pasta de cimento apenas com o aditivo e depois compará-la à microestrutura dos traços com os mesmos aditivos, porém misturados aos nanotubos. Sendo assim, os traços 11 e 12 serviriam como amostras de referência para a comparação da morfologia de argamassas cujas composições somente se difeririam pela inserção de nanotubos de carbono.

As figuras 3.12 a 3.17 mostram a microscopia para cada traço. As exceções foram as amostras com 0,30% de NTC, que foram retiradas, visto que não apresentaram grandes diferenças em relação às amostras com 0,50% de nanotubos de carbono.

A análise da figura 3.12, correspondente ao traço 2, revela que a dispersão dos nanotubos com o aditivo de policarboxilato (PREMIA 180) e polifuncional (CHRYSOPLAST 850) não foi muito boa, uma vez que os nanotubos encontram-se soltos em pontos isolados – como é mostrado em 3.12*b*, *c*, *d* e *e* ou aglomerados em pontos específicos – como indicado em 3.12*f*.

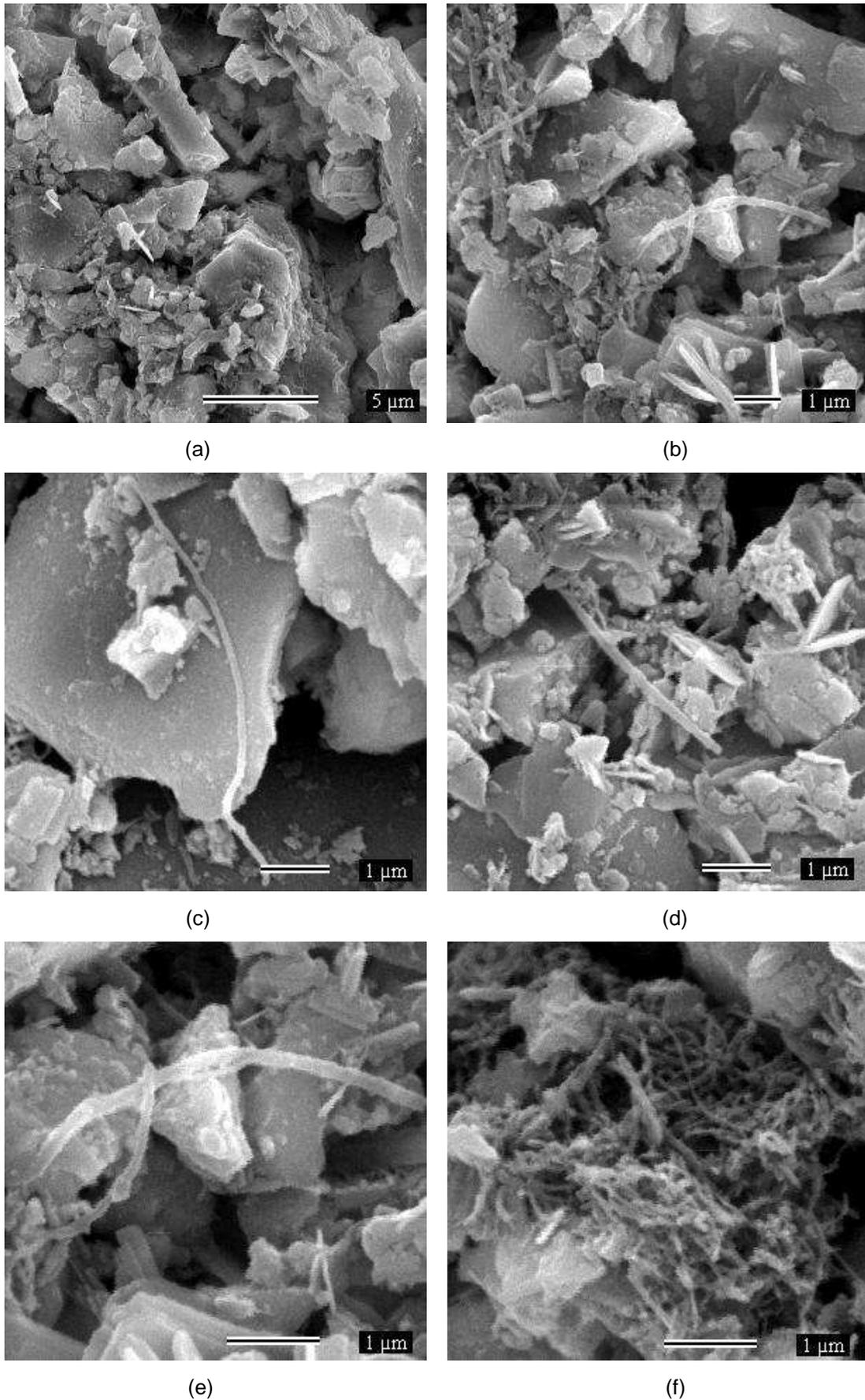


FIGURA 3.12 – Microscopia do traço 2. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x. (c) e (d) Ampliação de 15.000x. (e) e (f) Ampliação de 20.000x

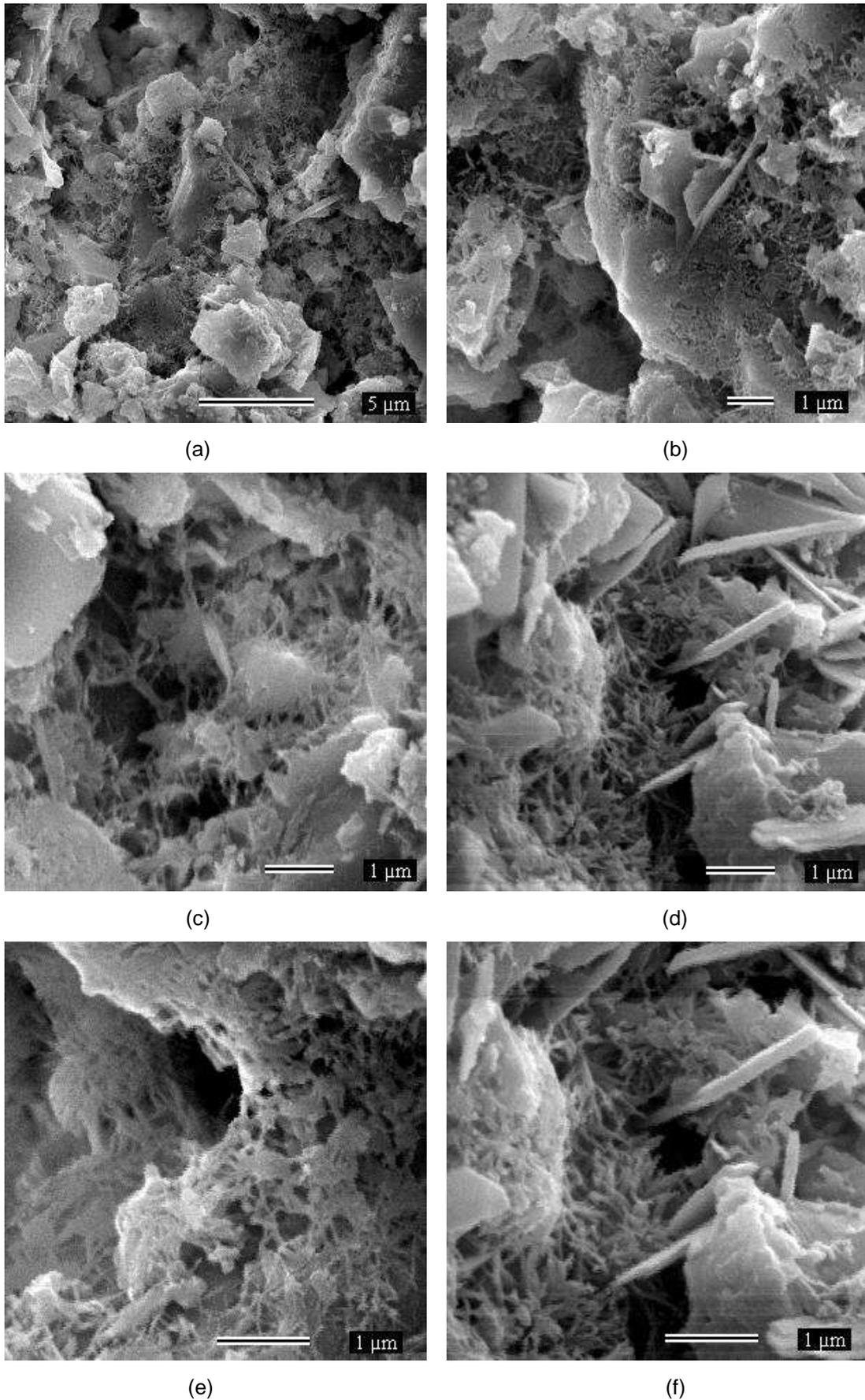


FIGURA 3.13 – Microscopia do traço 4. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x. (c) e (d) Ampliação de 15.000x. (e) e (f) Ampliação de 20.000x

A mistura de NTC com o aditivo à base de melamina-formaldeído (traço 4) apresentou um comportamento bem diferente: a dispersão (figura 3.13), ao contrário do que ocorreu com o traço 2, foi bastante homogênea, formando uma rede de fios entrelaçados nos poros existentes entre os grãos da matriz. Isso indica uma boa ligação dos nanotubos com a matriz de cimento, principalmente no tocante à formação de “pontes” entre os grãos da pasta (figura 3.13c) e ao preenchimento dos poros (figuras 3.13d, e, f), gerando, assim, uma estrutura mais densa.

O traço 6, composto por um aditivo à base de policarboxilato, apresentou uma estrutura aparentemente densa (figura 3.14), provavelmente pelos próprios produtos de hidratação do cimento. Porém, não há indicativos de uma interação satisfatória entre os nanotubos e a matriz, uma vez que não é possível identificar as ligações formadas entre os dois materiais (NTC e grãos da matriz). Observa-se, na figura 3.14f, a presença de um nanotubo isolado no meio da matriz de cimento.

O traço 10, composto pela mistura de dois aditivos (um à base de policarboxilato e outro à base de lignosulfonato), não mostrou boa dispersão dos nanotubos na matriz (figura 3.15), sendo que poucos NTC puderam ser identificados na microscopia. A microscopia do traço 8 não foi apresentada neste trabalho, uma vez que, por serem aditivos similares, o comportamento apresentado foi o mesmo para o traço 10.

O traço 13 difere do traço 4 apenas na concentração do aditivo, pois neste foi adotado o teor de 0,8% e naquele, o teor de 1,5%. Observa-se neste caso (figura 3.16) que há grande concentração de fios entrelaçados, formando muitas redes internas, principalmente na região dos poros, o que gera, além de seu preenchimento, uma estrutura mais densa.

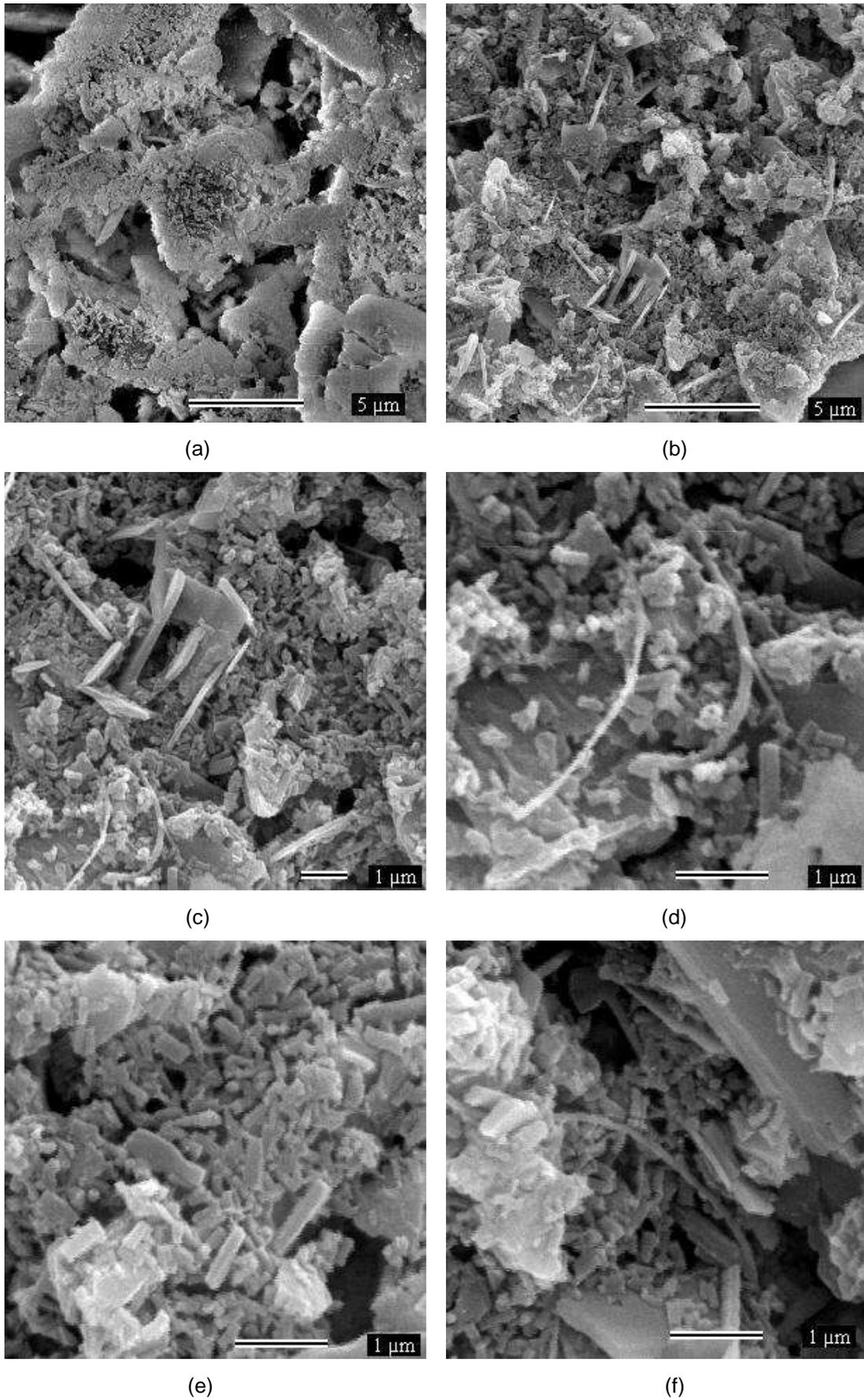


FIGURA 3.14 – Microscopia do traço 6. (a) e (b) Ampliação de 5.000x. (c) Ampliação de 10.000x. (d), (e) e (f) Ampliação de 20.000x

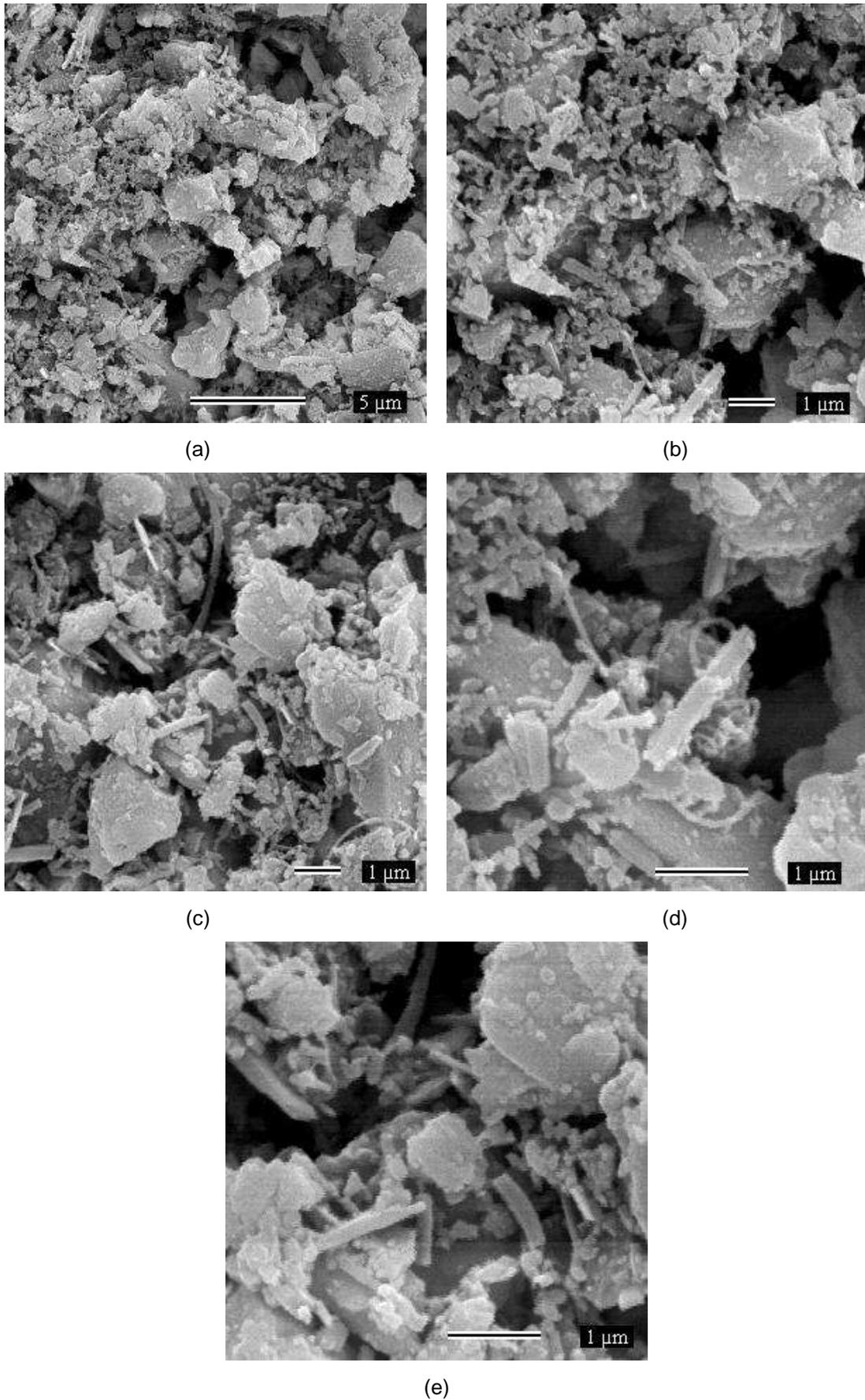


FIGURA 3.15 – Microscopia do traço 10. (a) Ampliação de 5.000x. (b) e (c) Ampliação de 10.000x. (d) e (e) Ampliação de 20.000x

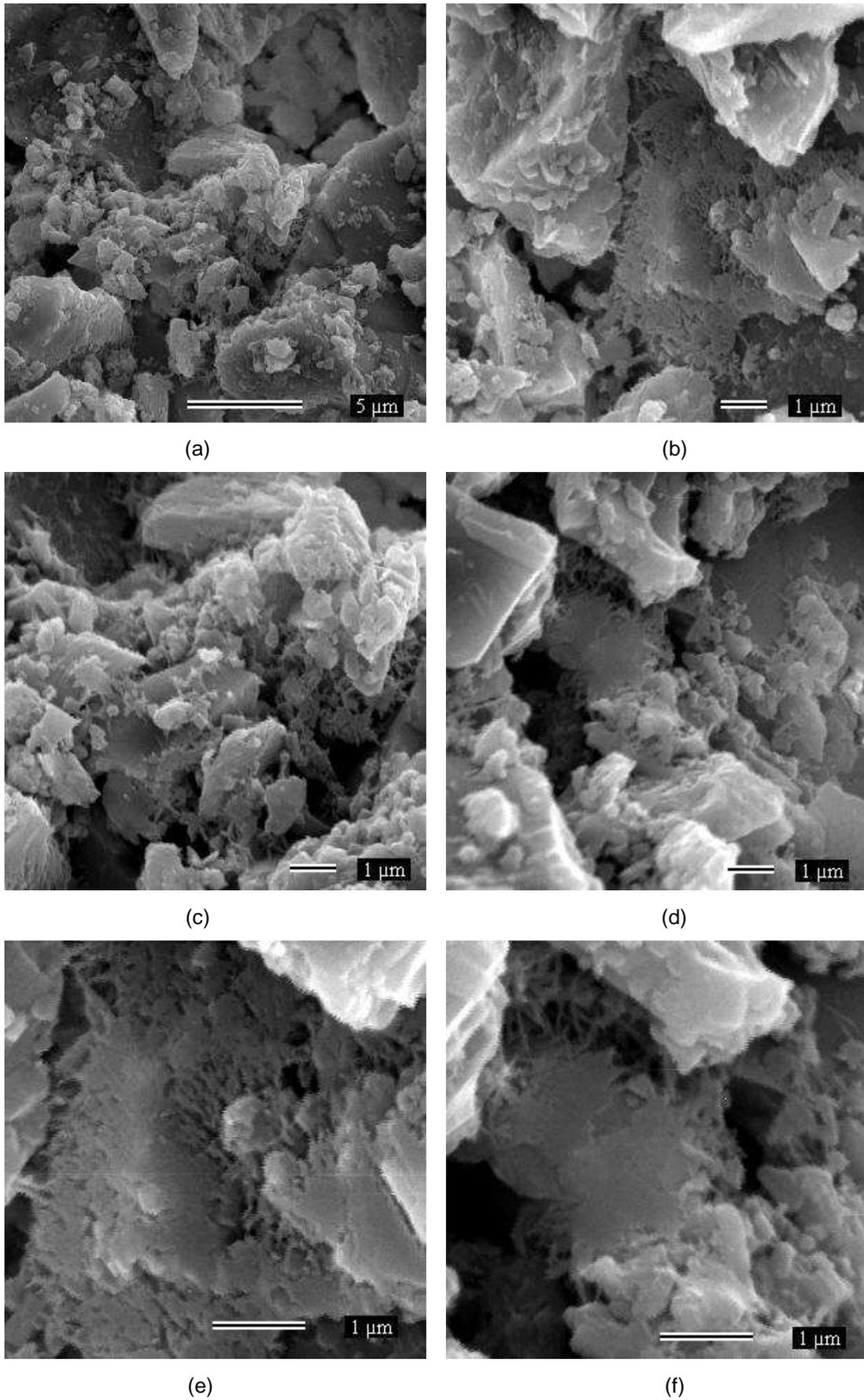


FIGURA 3.16 – Microscopia do traço 13. (a) Ampliação de 5.000x. (b), (c) e (d) Ampliação de 10.000x. (e) e (f) Ampliação de 20.000x

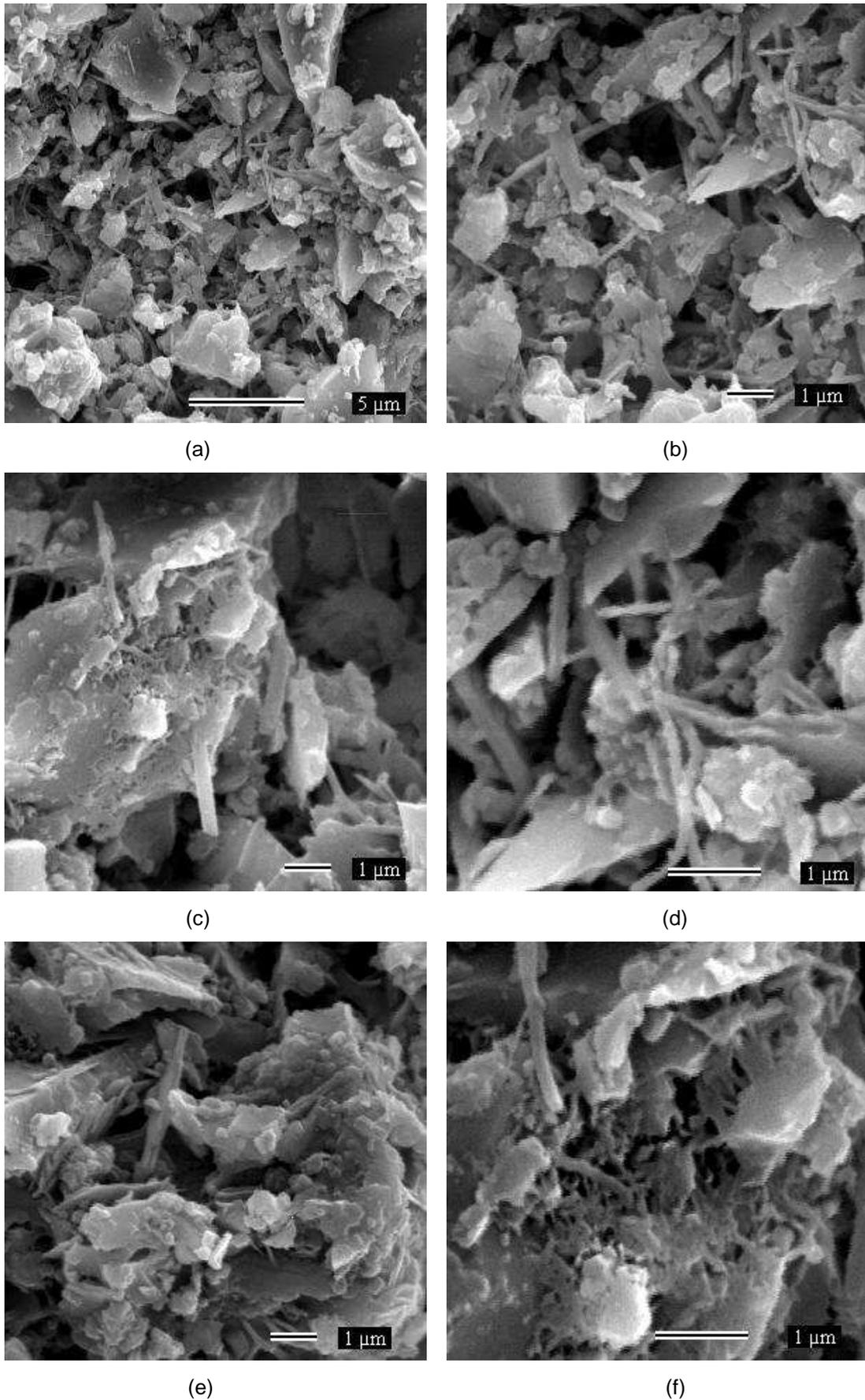


FIGURA 3.17 – Microscopia do traço 14. (a) Ampliação de 5.000x. (b) e (c) Ampliação de 10.000x. (d), (e) e (f) Ampliação de 20.000x

A base química do aditivo usado no traço 14 (figura 3.17) é o naftaleno – hidrocarboneto composto por dois núcleos benzênicos unidos. Essa composição química do naftaleno poderia contribuir para uma ligação mais forte com os nanotubos e melhorar a dispersão na matriz. Através das imagens obtidas pelo MEV, nota-se que houve formação de vários feixes entre os grãos, alguns mais finos e outros mais grossos. A dispersão foi considerada boa nesta amostra, mas a malha gerada não foi tão densa quanto a observada na amostra do traço 13.

Portanto, dentre os aditivos testados, aquele que gerou uma morfologia melhor da matriz de cimento foi o ADIMENT MC – cuja composição básica é a melamina-formaldeído, contribuindo para a formação de malhas na região dos poros e tornando, assim, a estrutura mais densa.

O aditivo utilizado na segunda fase do estudo – o superplastificante ADIMENT MC, fabricado pela Vedacit, possui as seguintes especificações:

- composição básica: resina melamina-formaldeído condensada;
- densidade: 1,22 g/cm³;
- cor: amarelada ou branca;
- conteúdo de cloretos: isento;

Nanotubos NTCPM

Os nanotubos usados foram os de paredes múltiplas, produzidos pelo Departamento de Física da UFMG e funcionalizados com ácido nítrico, conforme mostrado anteriormente.

3.2.2 Traços efetuados e moldagem dos corpos-de-prova

Primeira etapa

Para se avaliar o comportamento de argamassas com e sem os nanotubos, foram utilizados quatro tipos diferentes de traços:

- traço 1: cimento + areia + água + aditivos;
- traço 2: cimento + areia + água + aditivos + 0,30% NTC;

- traço 3: cimento + areia + água + aditivos + 0,50% NTC;
- traço 4: cimento + areia + água + aditivos + 0,75% NTC.

Assim como os aditivos, a porcentagem de nanotubos na mistura foi função do peso do cimento. As prescrições da NBR 7215 (1996) estabelecem o traço padrão, em peso, de 1:3 (cimento:areia) e relação água /cimento de 0,48. Com base nessas proporções, a tabela 3.3 apresenta as quantidades de materiais empregados para a fabricação de 21 corpos-de-prova cilíndricos de 5x10 cm, para cada um dos traços.

TABELA 3.3 – Quantidade de materiais por traço – 1ª etapa

Material	Quantidade (g)			
	CR	CN30	CN50	CN75
cimento	2184	2184	2184	2184
areia grossa	1638	1638	1638	1638
areia média grossa	1638	1638	1638	1638
areia média fina	1638	1638	1638	1638
areia fina	1638	1638	1638	1638
água	1050	1050	1050	1050
aditivo policarboxilato	17,47	17,47	17,47	17,47
aditivo polifuncional	17,47	17,47	17,47	17,47
nanotubo	-	6,55	10,92	16,38

A nomenclatura usada para a identificação das argamassas foi a seguinte:

- CR: argamassa de referência (sem nanotubo);
- CN30: argamassa contendo nanotubos no teor de 0,30% do peso do cimento;
- CN50: argamassa contendo nanotubos no teor de 0,50% do peso do cimento;
- CN75: argamassa contendo nanotubos no teor de 0,75% do peso do cimento.

A mistura e a moldagem dos corpos-de-prova foram realizadas no laboratório de concreto da Escola de Engenharia da UFMG. Os procedimentos de mistura foram os seguintes:

- pesou-se o cimento e as areias em uma balança marca Precision, com precisão de ± 0.1 g;
- pesou-se, posteriormente, na mesma balança, o nanotubo;
- foram pesadas, separadamente, as quantidades de cada aditivo e da água;
- os aditivos foram misturados, manualmente, à água em uma vasilha plástica;

- acrescentou-se o nanotubo e misturou-se manualmente durante 5 minutos;
- a mistura líquida com os nanotubos foi tampada e colocada em uma mesa vibratória por dois minutos, a fim de se obter, com a mistura mecânica, uma melhor homogeneização;
- o cimento e as areias (já previamente misturadas) foram despejados em uma betoneira de 120 litros, marca Menegotti;
- finalizado os dois minutos na mesa vibratória, ligou-se a betoneira e adicionou-se a mistura da água, aditivos e nanotubos;
- o tempo total de mistura na betoneira foi de, aproximadamente, 10 minutos.

Retirou-se o material da betoneira para a moldagem dos corpos-de-prova cilíndricos 5 x 10 cm. O adensamento, em duas camadas, foi feito em uma mesa vibratória. O acabamento de topo dos cp's foi feito com o auxílio de uma espátula.

Decorridos 24 horas, os cp's foram desmoldados e submersos em um tanque contendo água, até a data de rompimento.

Segunda etapa

A segunda etapa da pesquisa consistiu na fabricação de argamassas com os mesmos materiais utilizados na primeira etapa, exceto o aditivo. Para esta fase, foi usado o ADIMENT MC, fabricado pela Vedacit: sua composição é à base de melamina-formaldeído.

Na primeira etapa, foram usados dois tipos de aditivos, num teor de 0,8% do peso do cimento para cada um. Para a segunda, foi utilizado apenas um tipo; portanto, o teor adotado foi de 1,5% do peso do cimento, de modo a ficar similar à quantidade usada anteriormente.

A nomenclatura usada para a identificação das argamassas foi a seguinte:

- CRM: argamassa de referência (sem nanotubo), com aditivo de melamina;

- CN30M: argamassa contendo nanotubos no teor de 0,30% do peso do cimento e aditivo de melamina;
- CN50M: argamassa contendo nanotubos no teor de 0,50% do peso do cimento e aditivo de melamina.

A tabela 3.4 apresenta a quantidade de material utilizada na fabricação de 27 corpos-de-prova cilíndricos de 5x10 cm, para cada traço das argamassas fabricadas.

TABELA 3.4 – Quantidade de materiais por traço – 2ª etapa

Material	Quantidade (g)		
	CRM	CN30M	CN50M
cimento	2808	2808	2808
areia grossa	2106	2106	2106
areia média grossa	2106	2106	2106
areia média fina	2106	2106	2106
areia fina	2106	2106	2106
água	1350	1350	1350
aditivo ADIMENT MC	42,12	42,12	42,12
nanotubo	-	8,42	14,04

Os procedimentos de mistura e de moldagem dos corpos-de-prova foram os mesmos descritos para as argamassas fabricadas na primeira etapa.

3.2.3 Ensaios realizados

Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão em corpos cilíndricos de 5 x 10 cm foram realizados nas idades de 3, 7 e 28 dias (primeira e segunda etapas), após a fabricação das argamassas de acordo com a NBR 7215 (1994). Para os traços CR, CN50 e CN75 (primeira etapa), utilizou-se uma máquina de ensaio modelo HD, com capacidade de 2.000 kN (figura 3.18), fabricada pela Contenco Indústria e Comércio Ltda. Essa máquina está localizada no Laboratório de Concreto da Companhia Energética de Minas Gerais – CEMIG. Para os demais traços (CN30 da primeira etapa e traços da segunda etapa), foi empregada uma prensa da marca EMIC, linha

PC, com capacidade de até 2.000 KN, localizada no Laboratório do Departamento de Materiais e Construção da UFMG.



FIGURA 3.18 – Prensa usada para os ensaios de resistência à compressão e tração, localizada no laboratório da CEMIG

Para cada idade, foram utilizados 6 corpos-de-prova. Destes, três foram inicialmente ensaiados e calculada a média dos resultados para a determinação da tensão $\sigma_n = 0,4 f_c$, utilizada no ensaio de módulo de deformação a uma tensão indicada. Após a realização dos ensaios de módulo, cada corpo-de-prova foi levado à ruptura.

A resistência à compressão adotada foi a média aritmética dos valores obtidos para os seis corpos-de-prova ensaiados em cada idade. Quando estes seis valores apresentaram um coeficiente de variação maior que 10%, foi excluído o valor inferior, por ser este o que mais se afastava da média, e refeitos os cálculos para verificar se, após esta exclusão, o coeficiente de variação ficaria inferior a 10%.

Resistência à tração por compressão diametral

Este ensaio tem como objetivo avaliar a resistência à tração em argamassas e concretos mediante a aplicação de uma carga de compressão diametral ao corpo-de-prova. Em virtude do bom desempenho do nanotubo à tração, escolheu-se esse ensaio como subsídio para a avaliação do comportamento à tração das argamassas. Os ensaios foram realizados em corpos-de-prova cilíndricos (5 x 10 cm), na idade de

28 dias após a fabricação das argamassas (primeira etapa) e nas idades de 3, 7 e 28 dias (segunda etapa).

O procedimento consistiu em colocar o corpo-de-prova cilíndrico (5 x 10 cm) na posição horizontal, de modo que o contato entre este e os pratos da máquina se dê somente ao longo de duas geratrizes diametralmente opostas. Essas geratrizes são obtidas pela colocação de duas peças de madeira, cujas dimensões são especificadas pela NBR 7222 (1994). Essas peças têm a finalidade de criar uma linha de carregamento linear na lateral do corpo-de-prova.

As dimensões das peças especificadas na norma são para o caso de vigotas de madeira. Neste estudo, optou-se por vigotas metálicas em função do seu maior reaproveitamento. Com isso, as dimensões das mesmas foram modificadas. A altura usada para as peças foi menor, 2,0 mm, e a base um pouco maior com, aproximadamente, 8,0 mm. As peças utilizadas e o seu posicionamento no corpo-de-prova podem ser vistos na figura 3.19.



FIGURA 3.19 – Peças metálicas usadas no ensaio de tração por compressão diametral

De acordo com a NBR 7222 (1994), a carga deve ser aplicada de forma contínua e sem choques, até o rompimento do corpo-de-prova. A resistência à tração por compressão diametral é dada pela EQ. (3.1):

$$f_{t,D} = \frac{2F}{\pi dL} \quad (3.1)$$

onde:

$f_{t,D}$ = resistência à tração por compressão diametral, expressa em MPa, com aproximação de 0,05 MPa;

F = carga máxima obtida no ensaio (N);

d = diâmetro do corpo-de-prova (mm);

L = altura do corpo-de-prova (mm).

Utilizou-se, para este ensaio, a máquina modelo HD com capacidade de 2.000 kN (figura 3.19), fabricada pela Contenco Indústria e Comércio Ltda e localizada no Laboratório da CEMIG.

Módulo de deformação estático

O módulo de deformação estático de argamassas é dado pela inclinação da curva tensão (σ) x deformação (ϵ), na compressão, de corpos-de-prova submetidos a carregamento uniaxial. Como não existe norma brasileira específica deste ensaio no caso de argamassas, foram utilizados os procedimentos da NBR 8522 (2003) – Concreto - Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação.

O módulo de deformação secante a uma tensão indicada foi o realizado neste estudo. A tensão escolhida foi de 40% da resistência efetiva das argamassas, determinada em cada idade de ensaio. Três corpos-de-prova foram empregados em cada uma das idades. Para as argamassas fabricadas, as idades escolhidas foram de 3, 7 e 28 dias.

O ensaio de módulo de deformação foi realizado no Laboratório do Departamento de Materiais e Construção da UFMG, usando-se uma prensa da marca EMIC, linha PC, com capacidade de até 2.000 kN (figura 3.20), e um software apropriado, denominado Tesc, interligado à máquina e capaz de fazer a leitura dos

deslocamentos longitudinais ao longo do carregamento. Para medida dos deslocamentos, foram utilizados dois *clip-gages* devidamente acoplados em geratrizes opostas dos corpos-de-prova de 5x10 cm, conforme figura 3.21. A base de medida para o cálculo das deformações foi de 5 cm.



FIGURA 3.20 – (a) Prensa do laboratório de Materiais da UFMG usada para o ensaio de módulo e compressão. (b) Máquina acoplada à prensa, com acionamento da bomba hidráulica



FIGURA 3.21 – Corpo-de-prova com *clip-gage* para ensaio de módulo de deformação

O módulo de deformação secante (E_{cs}), a uma tensão indicada, em gigapascal, foi calculado pela EQ. 3.2:

$$E_{cs} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} 10^{-3} = \frac{\sigma_n - \sigma_a}{\varepsilon_n - \varepsilon_a} 10^{-3} \quad (3.2)$$

onde:

σ_n = tensão maior, em megapascal;

σ_a = tensão básica, em megapascals ($\sigma_a=0,5$ MPa);

ε_b = deformação específica média dos corpos-de-prova ensaiados sob a tensão maior;

ε_a = deformação específica média dos corpos-de-prova ensaiados sob a tensão básica.

Área superficial específica (BET)

O ensaio de BET foi realizado no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), adotando-se o método multiponto, que consiste em traçar uma curva (isoterma) baseada nos vários pontos obtidos pela injeção de nitrogênio. Além da isoterma de adsorção, também é obtida a isoterma de dessorção, que se trata da curva representativa da retirada de nitrogênio por meio de vácuo.

O ensaio foi realizado com amostras de cp's rompidos aos 28 dias, tanto para os traços da primeira etapa, quanto para os da segunda etapa. Antes da realização do ensaio, foi retirada, para cada traço, uma pequena amostra do corpo-de-prova seco em estufa a 70 °C durante 3 dias. Essa amostra foi transformada em um pó razoavelmente fino com o auxílio de um grau (figura 3.22), feito de ágata, a fim de se obter uma amostra adequada para o porta-amostra do ensaio.



FIGURA 3.22 – Grau utilizado para a transformação da amostra em pó

Picnometria a hélio

O ensaio foi realizado no CDTN, com o auxílio do equipamento marca Quantachrome – Ultrapycnometer 1000 e a amostra utilizada foi o pó moído e seco, da mesma forma que se fez para o ensaio de BET, retirada dos corpos-de-prova de argamassa rompidos aos 28 dias e seca em estufa por 3 dias. O equipamento fez as leituras até que se conseguisse as três últimas consecutivas com um erro de apenas 0,050.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras utilizadas para esse ensaio foram retiradas dos corpos-de-prova rompidos aos 28 dias, secos em estufa a 70°C por 24 horas. Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizados no Departamento de Física da UFMG, utilizando-se um equipamento da marca Jeol, JSM-840A, conforme figura 3.23.

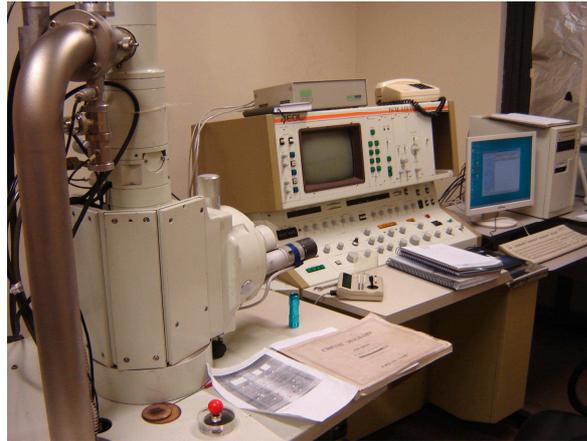


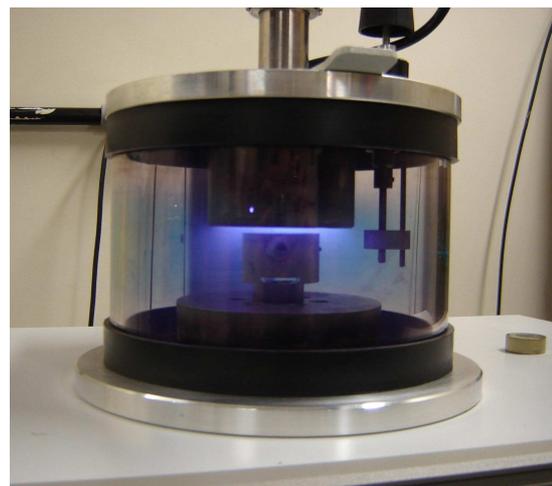
FIGURA 3.23 – Equipamento para microscopia eletrônica de varredura

As amostras foram colocadas em um amostrador, depositadas em cima de uma fita de carbono dupla face, cuja finalidade é facilitar a condução. Colocou-se uma gota de tinta de grafite na borda de cada amostrador em contato com a amostra, a fim de servir como uma ponte para o ouro, quando este se depositar sobre a amostra, fazendo com que a camada de ouro tenha continuidade.

Para o depósito dessa camada, as amostras foram colocadas em um *sputter*, marca Edwards. A figura 3.24a mostra esse equipamento e a figura 3.24b, o instante exato da formação do plasma (cor azulada), gerado pela diferença de potencial entre o ouro e o eletrodo.



(a)



(b)

FIGURA 3.24 – (a) Equipamento para deposição da camada de ouro. (b) Formação do plasma

Os resultados obtidos para todos os ensaios realizados serão apresentados no capítulo seguinte.

4

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 Introdução

São apresentados, neste capítulo, os resultados e as análises obtidos para as amostras de argamassas, comparando-os com os resultados encontrados por outros pesquisadores.

Conforme mencionado na parte experimental, as propriedades mecânicas que foram foco desse estudo referem-se às resistências à compressão e à tração por compressão diametral, além do estudo do módulo de deformação. A microscopia eletrônica de varredura, BET e picnometria a hélio foram as técnicas utilizadas para a avaliação da microestrutura do material.

4.2 Propriedades mecânicas

4.2.1 Resistência à compressão

A resistência à compressão é a principal propriedade mecânica na avaliação de materiais à base de cimento. Embora o desempenho desses materiais dependa de vários outros fatores, ela fornece um indicativo da qualidade do produto. Valores baixos de resistência indicam que a argamassa (ou concreto) apresenta problemas em sua estrutura, que podem vir desde a utilização de materiais inadequados até uma má formação interna da estrutura por falta de adensamento ou por ausência de cura, por exemplo.

Segundo Jacintho e Giongo (2005), valores de resistência de corpos-de-prova de uma mesma massada, moldados simultaneamente com o mesmo rigor de procedimento, podem ser díspares, em virtude da grande quantidade de variáveis envolvidas no processo. Quanto mais variáveis existentes – cura, tipo de ensaio, processo produtivo – mais diferentes podem ser os resultados obtidos.

Foi feito um tratamento estatístico dos resultados de resistência à compressão de forma que, eliminando-se os valores discrepantes, o coeficiente de variação ficasse sempre menor que 10%. Esse valor foi escolhido como o limite máximo para se obter uma melhor representatividade da média e do desvio padrão, o que indica menor dispersão dos resultados.

Primeira etapa do estudo

Os valores de resistência à compressão já tratados estatisticamente para as amostras da primeira etapa encontram-se na tabela 4.1. Nessa tabela, os percentuais de ganho ou redução se referem à argamassa de referência. A figura. 4.1 ilustra a evolução desta resistência à compressão ao longo do tempo.

TABELA 4.1 – Resistência à compressão – Primeira etapa

Idade	Parâmetros	CR	CN30	CN50	CN75
3 dias	Resistência média (MPa)	30,64	37,30	34,27	32,27
	Desvio padrão	1,26	3,14	2,49	1,47
	Coefic. de variação (%)	4,13	8,41	7,26	4,55
	% ganho/redução	-	21,73	11,84	5,33
7 dias	Resistência média (MPa)	40,20	43,40	37,15	34,92
	Desvio padrão	0,99	1,48	2,07	0,99
	Coefic. de variação (%)	2,45	3,41	5,59	2,83
	% ganho/redução	-	7,95	-7,60	-13,13
28 dias	Resistência média (MPa)	43,76	49,05	47,54	44,21
	Desvio padrão	2,61	3,90	4,13	1,13
	Coefic. de variação (%)	5,97	7,96	8,69	2,57
	% ganho/redução	-	12,10	8,64	1,04

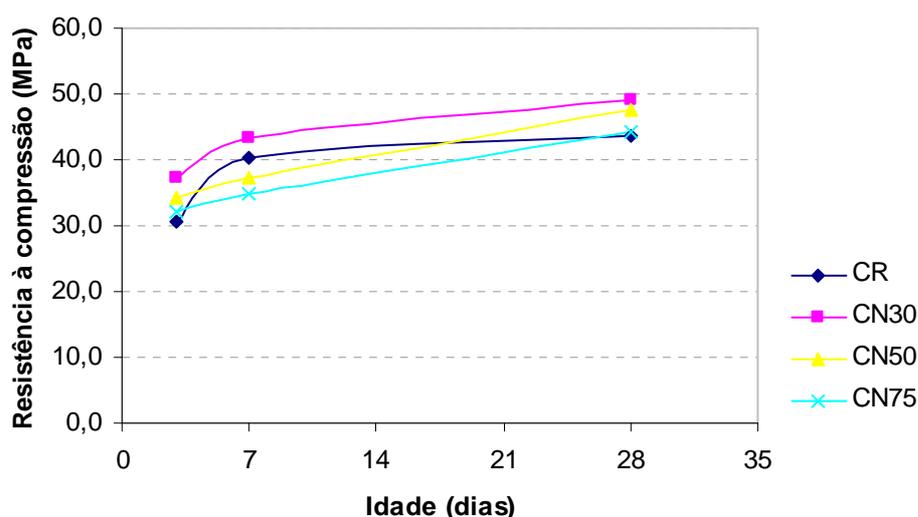


FIGURA 4.1 – Evolução da resistência à compressão – Primeira etapa

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que as argamassas CN30 e CN50 apresentaram valores maiores de resistência à compressão em relação à amostra CN75. As argamassas CN30 e CN50 apresentaram ganhos na referida propriedade mecânica, principalmente na idade de 3 dias.

Na idade de referência (28 dias), para a determinação da resistência à compressão de concreto, a amostra CN30 apresentou o maior ganho – em torno de 12%, seguida pela CN50, com aproximadamente, 9%. Nessa idade, a resistência da argamassa CN75 foi praticamente igual à da amostra de referência.

Portanto, a argamassa com 0,30% de nanotubo foi a que apresentou melhor desempenho em todas as idades analisadas. O fato desta amostra CN30 ter tido melhor desempenho pode indicar que há uma faixa “ótima” para inserção de nanotubos em matrizes de cimento, faixa esta que deve estar próxima ao valor citado. Percebe-se que, acima de 0,50%, não há ganho significativo, podendo ocorrer até perda de resistência.

O aumento obtido na resistência à compressão também está relacionado à dispersão dos nanotubos na matriz. Quando a dispersão é bem realizada, o nanotubo mistura-se à pasta de forma homogênea, fazendo interligações com o silicato de cálcio hidratado e com o próprio grão da mistura, sem ocorrer aglomerações pontuais. Isso leva a uma matriz mais densa, que contribui para a obtenção de um novo material mais resistente.

Segunda etapa do estudo

A tabela 4.2 apresenta os valores de resistência à compressão medidos nessa etapa. A figura. 4.2 ilustra a evolução desta resistência à compressão ao longo do tempo.

As amostras fabricadas com nanotubos nessa etapa não apresentaram ganhos significativos de resistência à compressão. Em relação à argamassa de referência, pode-se ver que a amostra CN30M teve o melhor desempenho.

TABELA 4.2 – Resistência à compressão – Segunda etapa

Idade	Parâmetros	CRM	CN30M	CN50M
3 dias	Resistência média (MPa)	38,34	33,70	37,58
	Desvio padrão	3,31	2,85	2,09
	Coefic. de variação (%)	8,62	8,46	5,56
	% ganho/redução	-	-12,11	-2,00
7 dias	Resistência média (MPa)	38,81	40,69	37,79
	Desvio padrão	2,88	2,17	0,84
	Coefic. de variação (%)	7,41	5,33	2,23
	% ganho/redução	-	4,85	-2,62
28 dias	Resistência média (MPa)	43,31	44,60	44,32
	Desvio padrão	4,28	3,53	3,23
	Coefic. de variação (%)	9,88	7,92	7,29
	% ganho/redução	-	2,97	2,31

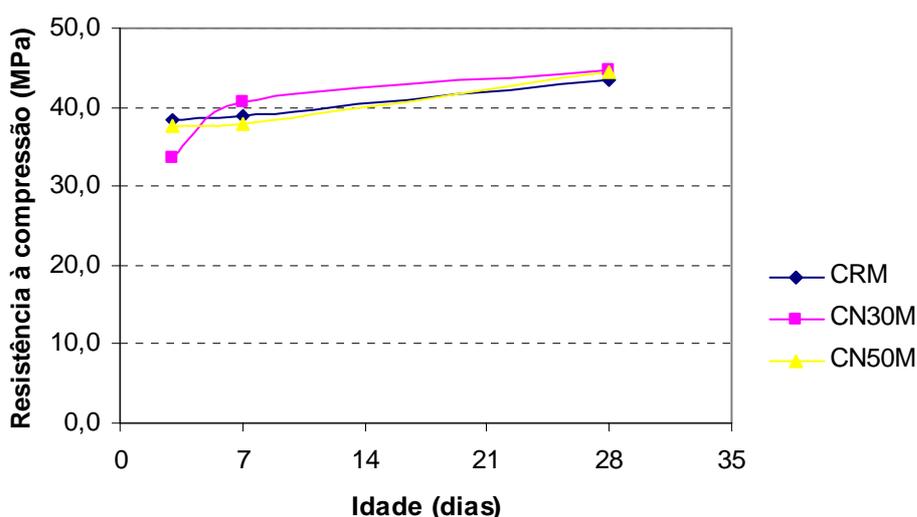


FIGURA 4.2 – Evolução da resistência à compressão – Segunda etapa

Os valores encontrados para as resistências na idade de referência (28 dias), na segunda etapa, foram menores do que aqueles obtidos na primeira etapa. Isso indica que, para a resistência à compressão, houve uma melhor integração dos NTC com o policarboxilato, que pode ter sido resultado de uma dispersão mais homogênea ou de ligações químicas melhores entre os componentes do aditivo com as nanopartículas de carbono.

Os ganhos de resistência em relação às argamassas de referência também foram maiores nas misturas fabricadas com policarboxilato, chegando até 22% para a amostra CN30 na idade de 3 dias.

Li *et al.* (2005) conseguiram um aumento de 19% na resistência à compressão, aos 28 dias, de corpos-de-prova de argamassa contendo nanotubos de carbono tratados, no teor de 0,50% do peso do cimento. O resultado encontrado pelos autores aproxima-se do obtido neste estudo na idade de 3 dias da primeira etapa, o que indica que as nanopartículas tratadas são capazes de se interagirem de forma positiva em compósitos à base de cimento.

Batiston (2007) obteve ganhos um pouco maiores que os encontrados neste estudo. Para amostras com teor de 0,50% de nanotubos, foram obtidos, na idade de 7 dias, ganhos de 16% e 22%, valores estes que variaram em função do tipo de nanotubo empregado. Embora o ganho tenha sido maior, as resistências alcançadas pelo referido autor nos traços utilizados foram menores, permanecendo na faixa de 14 a 17 MPa.

4.2.2 Resistência à tração por compressão diametral

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral foi realizado com o objetivo de se verificar o desempenho à tração de argamassas com nanotubos.

Primeira etapa do estudo

Os valores obtidos para as amostras de referência e com nanotubos nessa primeira fase encontram-se na tabela 4.3.

TABELA 4.3 – Resistência à tração – Primeira etapa

Idade	Parâmetros	CR	CN30	CN50	CN75
28 dias	Resistência média (MPa)	2,54	3,42	2,57	2,74
	% ganho/redução	-	34,28	0,82	7,76

Pode-se observar que a amostra CN30 obteve o melhor desempenho, com um acréscimo na resistência de, aproximadamente, 34%, seguida pela amostra CN75, com um ganho em torno de 8%. A amostra CN50 não apresentou variação significativa comparada à amostra de referência.

Nota-se, também, que o ganho nesta propriedade mecânica foi bem maior do que o obtido na resistência à compressão. Tal resultado corrobora a boa atuação dos nanotubos à tração, fazendo com que ocorra melhoria significativa no ponto fraco do concreto: sua resistência à tração.

O bom resultado encontrado para o traço CN30 pode representar, assim como ocorreu na resistência à compressão, que há uma faixa ideal de porcentagem de nanotubos para que a matriz de cimento consiga melhorias significativas em suas propriedades.

Com o rompimento das amostras, observou-se que a coloração obtida para os corpos-de-prova foi diferente, variando em função do teor de nanotubos de carbono (NTC). A figura 4.3 mostra uma coloração mais escura de todas as amostras com NTC comparadas à amostra de referência.



FIGURA 4.3 – Coloração dos quatro traços realizados na primeira etapa: CR, CN30, CN50 e CN75 (da esquerda para direita)

Segunda etapa do estudo

Os valores de resistência encontrados para as amostras dessa segunda etapa encontram-se na tabela 4.4. A figura. 4.4 ilustra a evolução dessa resistência ao longo do tempo.

TABELA 4.4 – Resistência à tração – Segunda etapa

Idade	Parâmetros	CRM	CN30M	CN50M
3 dias	Resistência média (MPa)	2,42	3,26	2,51
	% ganho/redução	-	34,91	4,03
7 dias	Resistência média (MPa)	2,77	3,36	2,66
	% ganho/redução	-	21,16	-4,08
28 dias	Resistência média (MPa)	3,00	3,62	3,00
	% ganho/redução	-	20,78	0,00

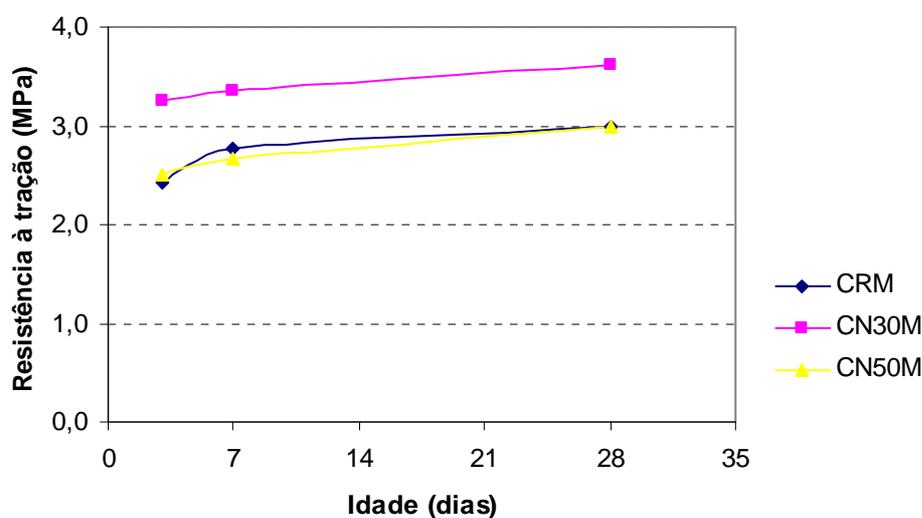


FIGURA 4.4 – Evolução da resistência à tração – Segunda etapa

Assim como ocorreu na primeira etapa, a amostra fabricada com 0,30% de NTC apresentou o maior ganho de resistência à tração. Tal comportamento foi observado em todas as idades, com acréscimos de, no mínimo, 20%. O destaque ocorreu na idade inicial de 3 dias, em que o traço CN30M atingiu ganho em torno de 35%. O ganho na resistência à tração pode ser explicado pelo fato de que, como o nanotubo

é um material bem resistente à tração, ele consegue formar “pontes” entre os grãos, que se interligam de forma mais sólida, contribuindo para a minimização de fissuras. Esse aumento na resistência à tração pode contribuir significativamente em muitas aplicações da construção civil, uma vez que se trata de uma melhoria no ponto mais fraco do concreto. A argamassa CN50M não apresentou ganhos significativos quando comparada à amostra de referência CRM.

Aos 28 dias, as argamassas fabricadas com o aditivo à base de melamina tiveram melhor desempenho em relação às amostras com policarboxilato.

A diferenciação da coloração dos corpos-de-prova também pode ser vista nas amostras da segunda etapa, conforme figura 4.5.

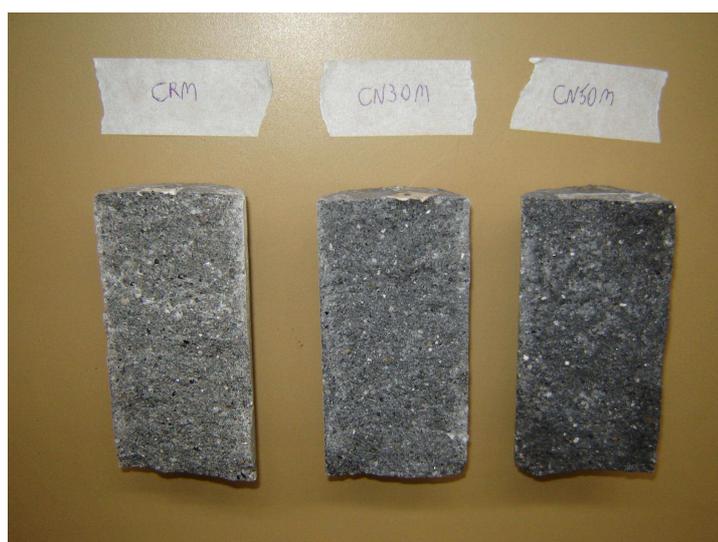


FIGURA 4.5 – Coloração dos três traços realizados na segunda etapa: CRM, CN30M e CN50M (da esquerda para direita)

Ao realizar o ensaio de resistência à tração na flexão, em corpos-de-prova prismáticos de 4 x 4 x 16 cm, Li *et al.* (2005) conseguiram aumento de 25% na resistência para argamassas com teor de 0,50% de nanotubos de carbono tratados, valor este próximo aos encontrados neste estudo. Batiston (2007), por outro lado, conseguiu ganhos menores, sendo o maior em torno de 5%, para o mesmo tipo de ensaio e corpos-de-prova de mesmas dimensões que o utilizado por Li *et al.* Batiston justifica a alteração no valor obtido em função do fator de forma dos nanotubos de carbono, uma vez que ele utilizou nanotubos com fator de, no máximo, 375,

enquanto Li *et al.* usaram valor próximo a 50.000, fato este que pode ter influenciado nos resultados do ensaio de resistência à tração na flexão.

Neste estudo, tanto para a resistência à compressão quanto para a resistência à tração, o melhor desempenho obtido foi para o teor de 0,30% de NTC. Batiston (2007) conseguiu melhores resultados para amostras com teor de 0,50% de nanotubos. Há fatores que podem contribuir para essa diferenciação nos resultados, como por exemplo, o tipo de aditivo empregado e o fator de forma dos NTC. Nos nanotubos utilizados por Batiston, conforme mencionado anteriormente, esse fator foi de, no máximo, 375, enquanto que, neste estudo, o valor mínimo foi de 8.000.

4.2.3 Módulo de deformação estático secante

O ensaio de módulo de deformação estático secante a uma tensão indicada foi realizado de acordo com as prescrições da NBR 8522 (2003). O valor da tensão escolhida correspondeu a 40% da resistência média à compressão das argamassas em cada uma das idades analisadas.

Primeira etapa do estudo

Os valores obtidos para esta etapa encontram-se na tabela 4.5.

TABELA 4.5 – Módulo de deformação secante – Primeira etapa

Idade	Parâmetros	CR	CN30	CN50	CN75
3 dias	Módulo médio (GPa)	39,494	34,565	37,651	32,708
	% ganho/redução	-	-12,48	-4,67	-17,18
7 dias	Módulo médio (GPa)	39,551	41,303	40,772	37,311
	% ganho/redução	-	4,43	3,09	-5,66
28 dias	Módulo médio (GPa)	41,632	47,454	43,339	42,293
	% ganho/redução	-	13,99	4,10	1,59

A análise dos resultados revela que a inserção de nanotubos de carbono (NTC) na matriz de cimento não provocou grandes alterações nos valores do módulo de

deformação, exceto para a amostra CN30, na qual ocorreu um ganho significativo de 14% na idade de 28 dias. Observa-se que, na idade de 3 dias, todas as amostras com NTC não tiveram ganhos no valor de módulo quando comparadas à argamassa de referência. Além disso, o aumento gradual de uma idade para a outra foi maior na amostra CN30 do que nas demais. A mistura CN75 não apresentou ganho.

A figura 4.6 apresenta a relação tensão *versus* deformação de cada amostra na idade de 28 dias. Para as demais idades, os gráficos se encontram no ANEXO A. A análise da figura revela o melhor comportamento da amostra CN30 aos 28 dias.

A argamassa fabricada com o teor de 0,30% de NTC teve a maior rigidez comparada às demais. Esta maior rigidez é relevante para as estruturas de concreto armado, uma vez que, com valores maiores de módulo, ocorrerão menores deformações.

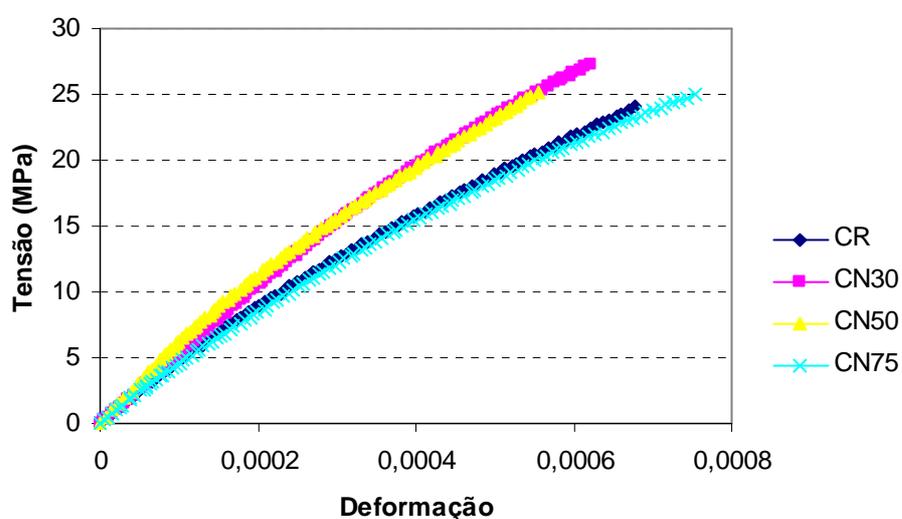


FIGURA 4.6 – Relação tensão *versus* deformação para as argamassas da primeira etapa – 28 dias

Segunda etapa do estudo

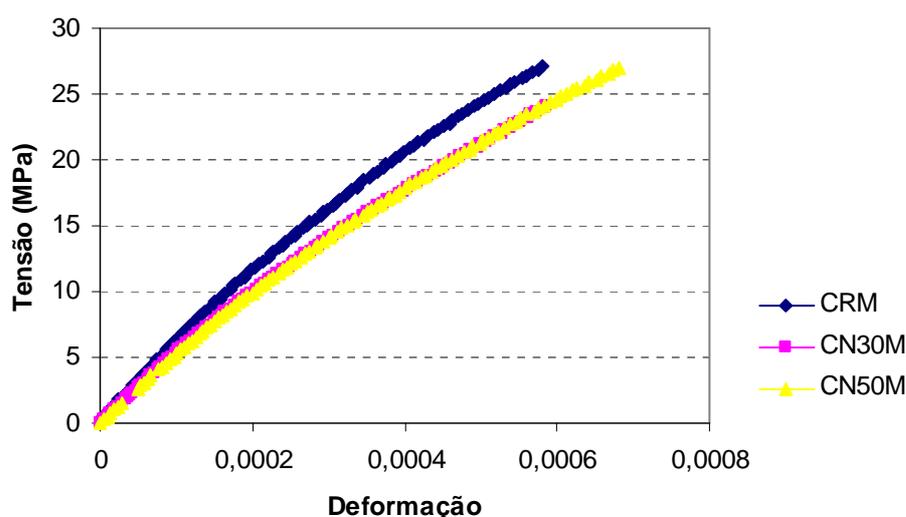
Os resultados de módulo de deformação encontrados para as amostras da segunda etapa encontram-se na tabela 4.6.

TABELA 4.6 – Módulo de deformação secante – Segunda etapa

Idade	Parâmetros	CRM	CN30M	CN50M
3 dias	Módulo médio (GPa)	37,661	39,859	41,702
	% ganho/redução	-	5,84	10,73
7 dias	Módulo médio (GPa)	48,268	44,827	43,368
	% ganho/redução	-	-7,13	-10,15
28 dias	Módulo médio (GPa)	50,065	47,344	46,171
	% ganho/redução	-	-5,44	-7,78

Nota-se que as argamassas com nanotubos não apresentaram ganhos no valor do módulo, exceto para a idade inicial de 3 dias. Diferentemente do ocorrido na primeira etapa, que foram conseguidos melhores resultados para a idade de 28 dias, as argamassas fabricadas na segunda etapa apresentaram melhor desempenho na idade de 3 dias e não conseguiram melhoria na propriedade aos 28 dias. Aos 3 dias, a amostra CN50M obteve o melhor resultado, com ganho em torno de 11%, ao contrário do que ocorreu na primeira etapa, em que o melhor desempenho se deu no traço CN30, tanto na idade de 7 dias quanto na idade de 28 dias.

A figura 4.7 apresenta a relação tensão *versus* deformação, na idade de 28 dias, para as amostras desta segunda etapa.

FIGURA 4.7 – Relação tensão *versus* deformação para as argamassas da segunda etapa – 28 dias

Portanto, as amostras fabricadas com melamina apresentaram os maiores valores para o módulo de deformação. Porém, em termos de ganho em relação à argamassa de referência, o melhor desempenho encontrado foi, aos 28 dias, para a amostra CN30 fabricada com policarboxilato.

4.3 Microestrutura

4.3.1 Área superficial específica (Método de BET)

Os resultados obtidos, na idade de 28 dias, pelo ensaio de BET, tanto para a primeira etapa quanto para a segunda, encontram-se no ANEXO B e estão resumidos na tabela 4.7.

TABELA 4.7 – Resultados do ensaio de área superficial específica (BET)

Etapa	Argamassa	Resultados	
		Área superficial total na célula (m ²)	Área superficial específica (m ² /g)
Primeira	CR	10,64	4,22
	CN30	9,47	4,68
	CN50	10,89	4,57
	CN75	8,34	3,98
Segunda	CRM	23,76	3,41
	CN30M	27,22	5,41
	CN50M	25,80	4,49

A área superficial total na célula indica a quantidade de material presente no interior do porta-amostra, cujo valor ótimo fica em torno de 25 m², mas que, acima de 8 m², já é satisfatório para bons resultados. As amostras realizadas na segunda etapa apresentaram valores mais próximos ao valor ideal do que as amostras da primeira etapa.

Os valores de área superficial específica, obtidos para as quatro argamassas da primeira etapa, foram bem próximos, sendo que o maior foi da amostra CN30. Isso revela que esta amostra possui grãos mais finos comparados aos das demais,

resultado este que pode ter sido influenciado pela faixa ótima de nanotubos, a qual pode ter propiciado um processo de hidratação melhor, fazendo com que houvesse mais produtos de hidratação (como o silicato de cálcio hidratado) e, conseqüentemente, menores grãos. O valor menor, obtido para o traço CN75, pode ter acontecido devido a impurezas restantes após o processo de desgaseificação.

Para as amostras da segunda etapa, o melhor valor encontrado para a área superficial foi também para a argamassa com 0,30% de nanotubos (CN30M). Além disso, as amostras desta etapa seguiram a mesma ordem obtida na primeira, com valores de área superficial específica menores para as amostras de referência, intermediários para amostras com 0,50% de NTC e maiores para amostras com 0,30% de NTC.

As isotermas presentes no ANEXO B, para os diferentes traços, foram bastante próximas e apresentaram a mesma configuração de adsorção e dessorção, fato este indicativo de homogeneidade entre as amostras. Tais curvas, denominadas histereses, possuem cinco tipos de classificação e, de acordo com o tipo obtido, pode-se correlacionar a forma dos poros existentes. As curvas apresentadas enquadram-se na classificação do tipo A, que, de acordo com Lowell e Shields (1991), representa amostras com poros cilíndricos abertos em ambas as extremidades.

4.3.2 Picnometria a hélio

Realizado o ensaio de picnometria a hélio, também para a idade de 28 dias, para as diferentes argamassas, foram obtidas as informações constantes no ANEXO C, resumidas conforme a tabela 4.8.

TABELA 4.8 – Características das amostras pelo ensaio de picnometria a hélio

Etapa	Traços	Características	
		Densidade teórica média (g/cm ³)	Coefficiente de variação (%)
Primeira	CR	2,49	0,04
	CN30	2,53	0,03
	CN50	2,49	0,05
	CN75	2,48	0,05
Segunda	CRM	2,54	0,05
	CN30M	2,50	0,07
	CN50M	2,32	0,01

Observa-se que os valores de densidade teórica para as quatro amostras da primeira etapa foram muito próximos, sendo que o menor valor encontrado foi o da amostra CN75. A argamassa que se sobressaiu foi a CN30, que obteve o melhor valor, indicando uma estrutura mais densa, ocasionada, provavelmente, pelo preenchimento dos poros e pela melhor interligação entre os grãos, através da presença dos nanotubos com o aditivo à base de policarboxilato.

Pelos resultados da segunda etapa, nota-se que a amostra CN50 apresentou o valor mais baixo dentre as três argamassas. A amostra CN30M apresentou uma densidade maior comparada à amostra CN50M, indicando, assim como ocorreu na primeira etapa, que o teor de 0,30% de NTC apresentou melhor desempenho.

Para se conhecer algumas características microscópicas de um material qualquer, foi desenvolvido um programa por REIS *et al.* (2006), em que são usados, como dados de entrada, a área superficial específica (S_g), o volume específico (V_g) e a densidade teórica (ρ_t), dados estes obtidos pelas técnicas de adsorção de nitrogênio (BET) e picnometria a hélio. O programa calcula os dados referentes à densidade verdadeira (ρ_v), à porosidade e ao diâmetro médio dos poros. A diferença entre a densidade teórica e a verdadeira é que a primeira não leva em consideração os poros abertos da amostra, uma vez que o nitrogênio é capaz de penetrar em tais locais.

A densidade verdadeira, a porosidade e o diâmetro médio dos poros para as amostras da primeira e da segunda etapa podem ser vistos na tabela 4.9.

TABELA 4.9 – Resultados de microestrutura baseados na ASE e picnometria a hélio

Etapa	Argamassa	Resultados					
		Área superficial específica (m ² /g)	Volume específico (cm ³ /g)	Densidade teórica (g/cm ³)	Densidade verdadeira (g/cm ³)	Porosidade (%)	Diâmetro médio dos poros (10 ⁻⁸ m)
Primeira	CR	4,22	0,024	2,49	2,35	5,70	2,30
	CN30	4,68	0,019	2,53	2,42	4,47	1,58
	CN50	4,57	0,024	2,49	2,35	5,70	2,12
	CN75	3,98	0,022	2,48	2,36	5,17	2,21
Segunda	CRM	3,41	0,015	2,54	2,44	3,71	1,78
	CN30M	5,41	0,020	2,50	2,38	4,78	1,48
	CN50M	4,49	0,018	2,32	2,40	4,23	1,57

Com relação aos dados calculados para a primeira etapa, nota-se que a amostra CN30 se sobressaiu em relação às demais, principalmente no parâmetro densidade verdadeira, uma vez que tal argamassa apresentou o maior valor. Paralelo a isso, sua porosidade e o diâmetro médio dos poros também foram menores, indicando uma estrutura mais densa, não só pelo preenchimento de poros, mas também pela formação de mais produtos de hidratação, ocasionando, assim, poros com diâmetros menores.

Nas argamassas fabricadas com melamina, ambos os teores (0,30% e 0,50%) apresentaram resultados muito similares, sendo difícil avaliar qual teor teve o melhor comportamento.

A diminuição do tamanho médio dos poros, observada com ambos os aditivos e nas amostras com inserção de nanotubos, representa um fator positivo para a durabilidade de estruturas de concreto, uma vez que, com tal redução, a movimentação dos agentes agressivos dentro do concreto torna-se mais difícil.

Quanto à eficiência dos aditivos, percebe-se que, para o teor de 0,30%, o policarboxilato apresentou melhor desempenho, pois a amostra CN30, comparada à amostra CN30M, obteve maior densidade verdadeira e menor porosidade. Para o teor de 0,50%, o melhor comportamento ficou com o aditivo à base de melamina, uma vez que a amostra CN50M obteve maior densidade verdadeira, menor porosidade e menor diâmetro médio dos poros do que a amostra CN50. Sendo assim, pode-se verificar que o mesmo aditivo apresenta comportamento diferente para teores diferentes de nanotubos.

No geral, a argamassa com melhor desempenho quanto aos aspectos de microestrutura analisados foi a CN30, fabricada com o aditivo de policarboxilato.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

Essa técnica fornece imagens microscópicas da estrutura do produto estudado, além de indicar a topografia existente no material. Através dela, é possível identificar os materiais presentes, desde a morfologia da pasta até o detalhe dos produtos formados pela hidratação do cimento.

A figura 4.8 indica os cristais hexagonais típicos do monossulfato hidratado e os cristais aciculares de etringita da pasta de cimento Portland.

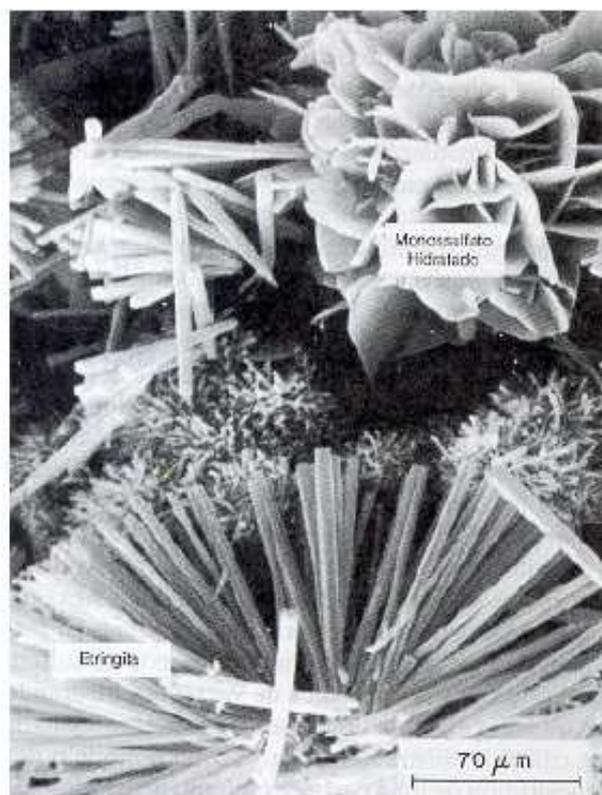


FIGURA 4.8 – Microscopia da pasta de cimento Portland hidratada
Fonte: MEHTA e MONTEIRO, 1994.

Neste estudo, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura para as pastas das argamassas de referência e com nanotubos. As imagens obtidas para a primeira etapa encontram-se nas figuras 4.9 a 4.12.

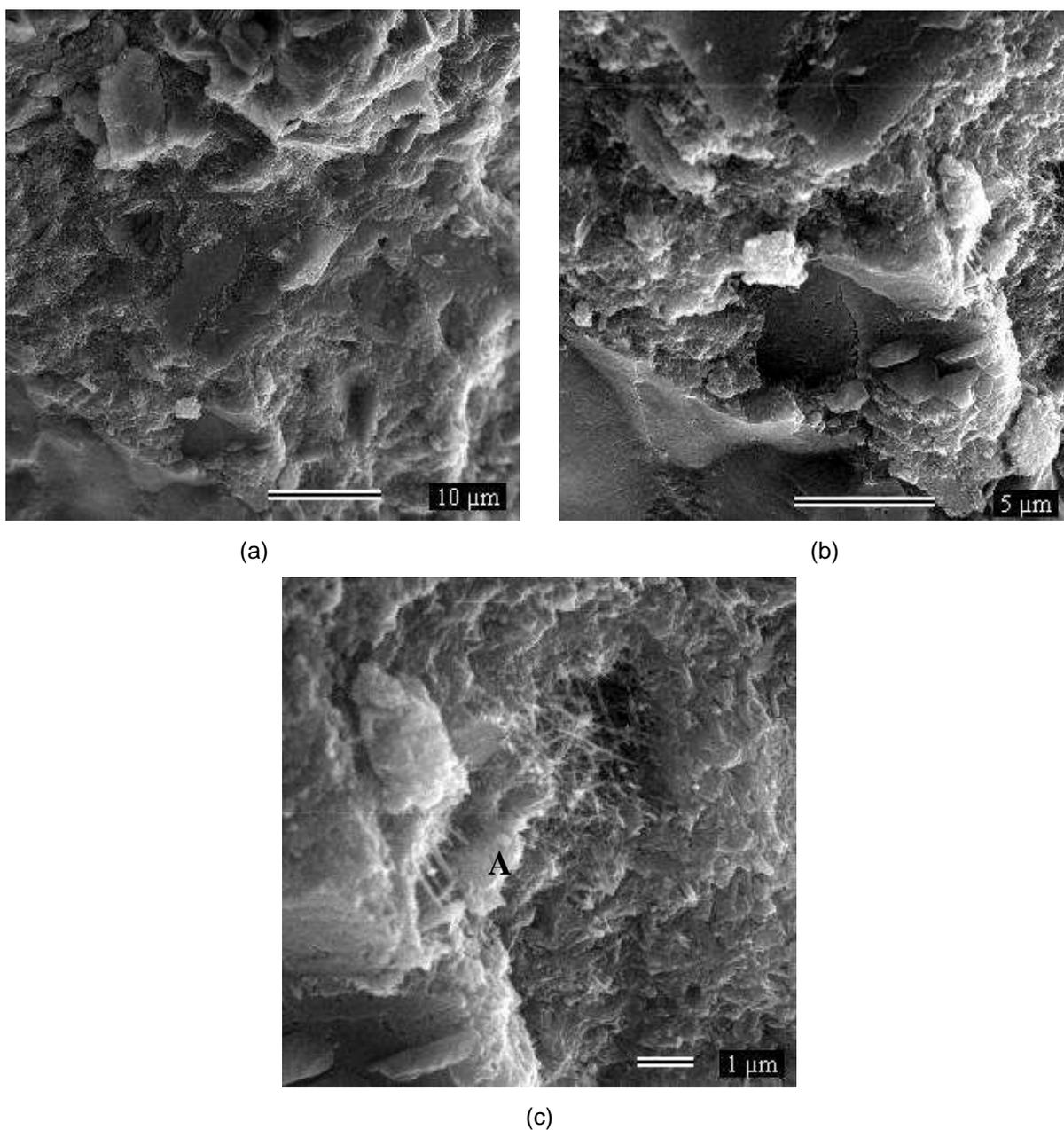


FIGURA 4.9 – Microscopia da amostra de referência CR aos 28 dias. (a) Ampliação de 2.000x. (b) Ampliação de 5.000x. (c) Ampliação de 10.000x

As imagens obtidas para a amostra CR (figura 4.9) conferem com o exposto na literatura, uma vez que há formação de cristais aciculares, individuais ou aglomerados, que representam um dos produtos da hidratação do cimento: a etringita. Além dela, é possível notar a formação de algumas placas, próximas ao aglomerado de etringita (ponto A na figura 4.9c), que indicam a presença do hidróxido de cálcio.

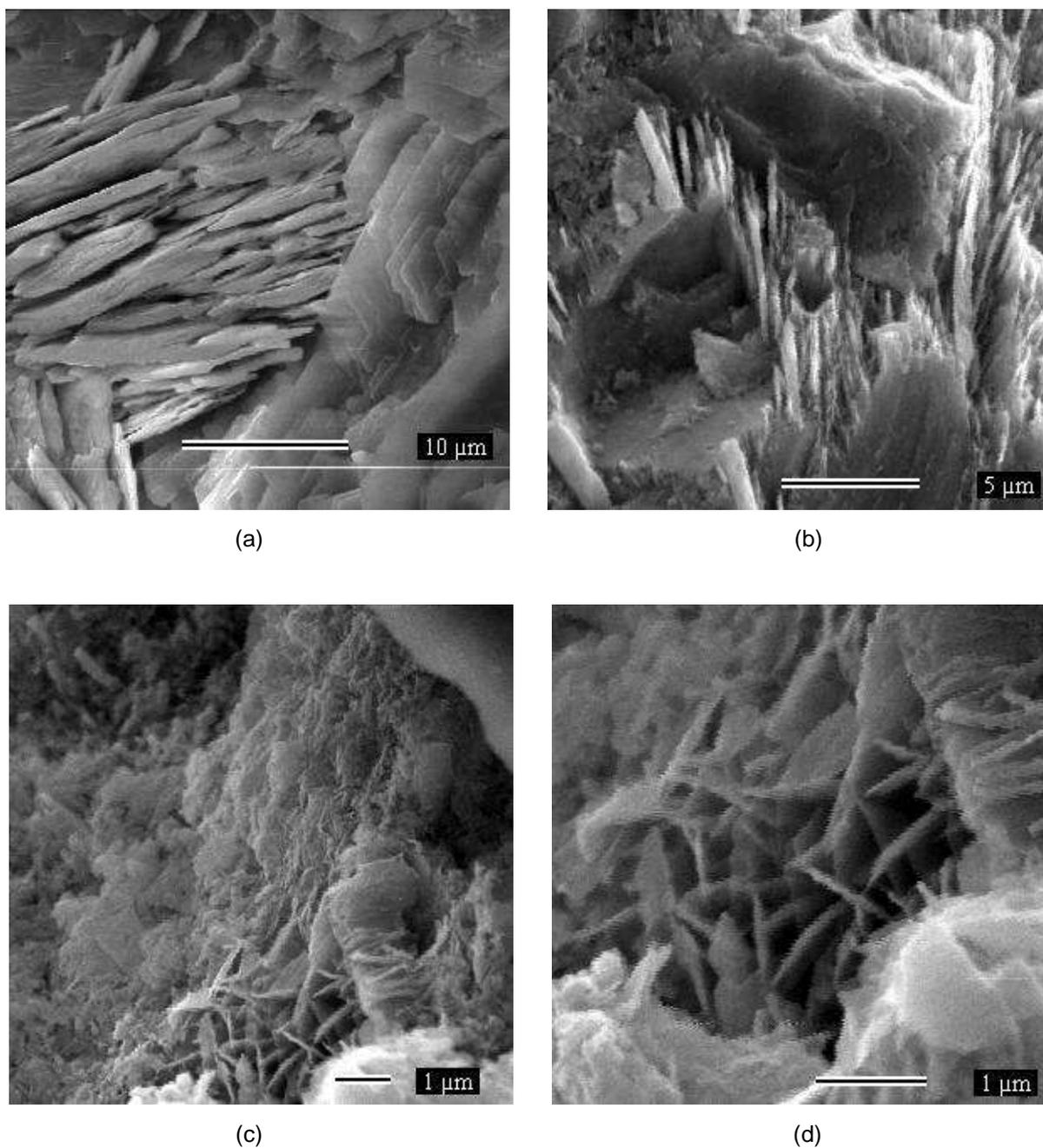


FIGURA 4.10 – Microscopia da amostra CN30 aos 28 dias. (a) Ampliação de 3.000x. (b) Ampliação de 5.000x. (c) Ampliação de 10.000x. (d) Ampliação de 20.000x

A figura 4.10a mostra a formação de várias placas de hidróxido de cálcio na amostra CN30. Em 4.10b, pode-se observar a ocorrência de vários cristais pontiagudos, indicativos da presença de etringita. Ao se comparar a figura 4.10c com a figura 4.9c, ambas com ampliação de 10.000 x, nota-se que a incorporação de nanotubos na matriz alterou a sua morfologia, uma vez que a amostra CN30 apresentou cristais aciculares menores do que os formados na amostra de referência.

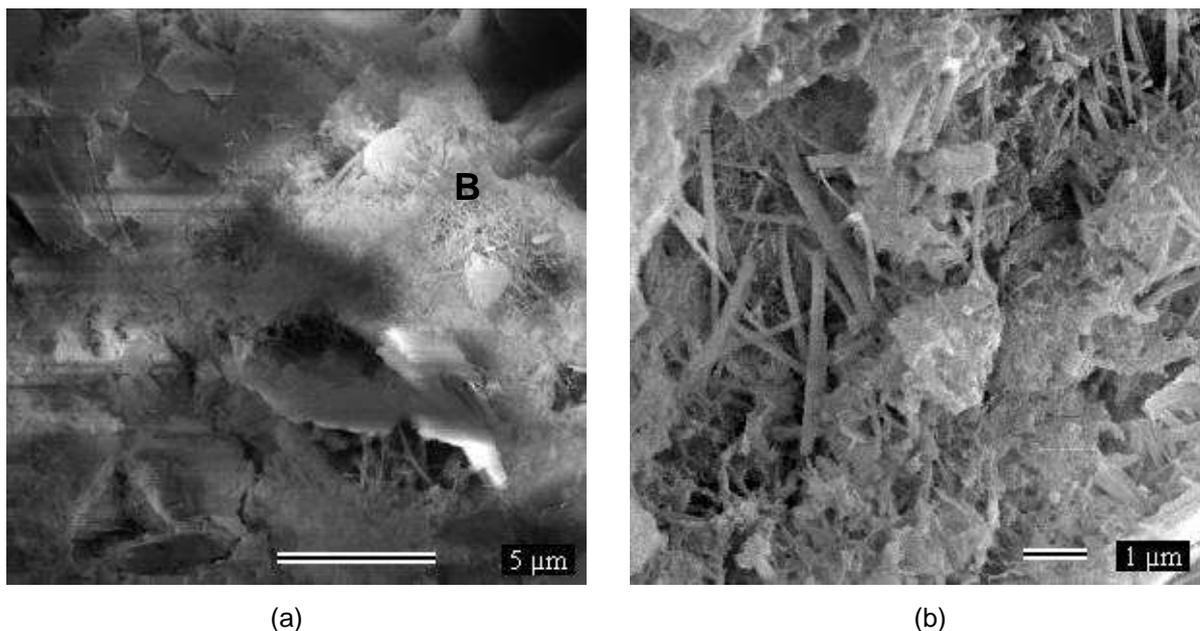


FIGURA 4.11 – Microscopia da amostra CN50 aos 28 dias. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x

A argamassa CN50 apresenta algumas linhas finas na superfície do grão indicativas da presença de nanotubos de carbono, como mostra a figura 4.11a (ponto B). Ao se comparar esta imagem, de ampliação 5.000x, com a da amostra CR de mesma ampliação (figura 4.9b), observa-se que nesta última não há a presença de feixes finos na superfície. Outra diferença encontrada entre as amostras é uma hidratação mais homogênea na amostra CN50, pois, na figura 4.11b, vários cristais aciculares podem ser vistos na pasta, ao passo que, na imagem da amostra CR (figura 4.9c), esses cristais estão em pontos localizados.

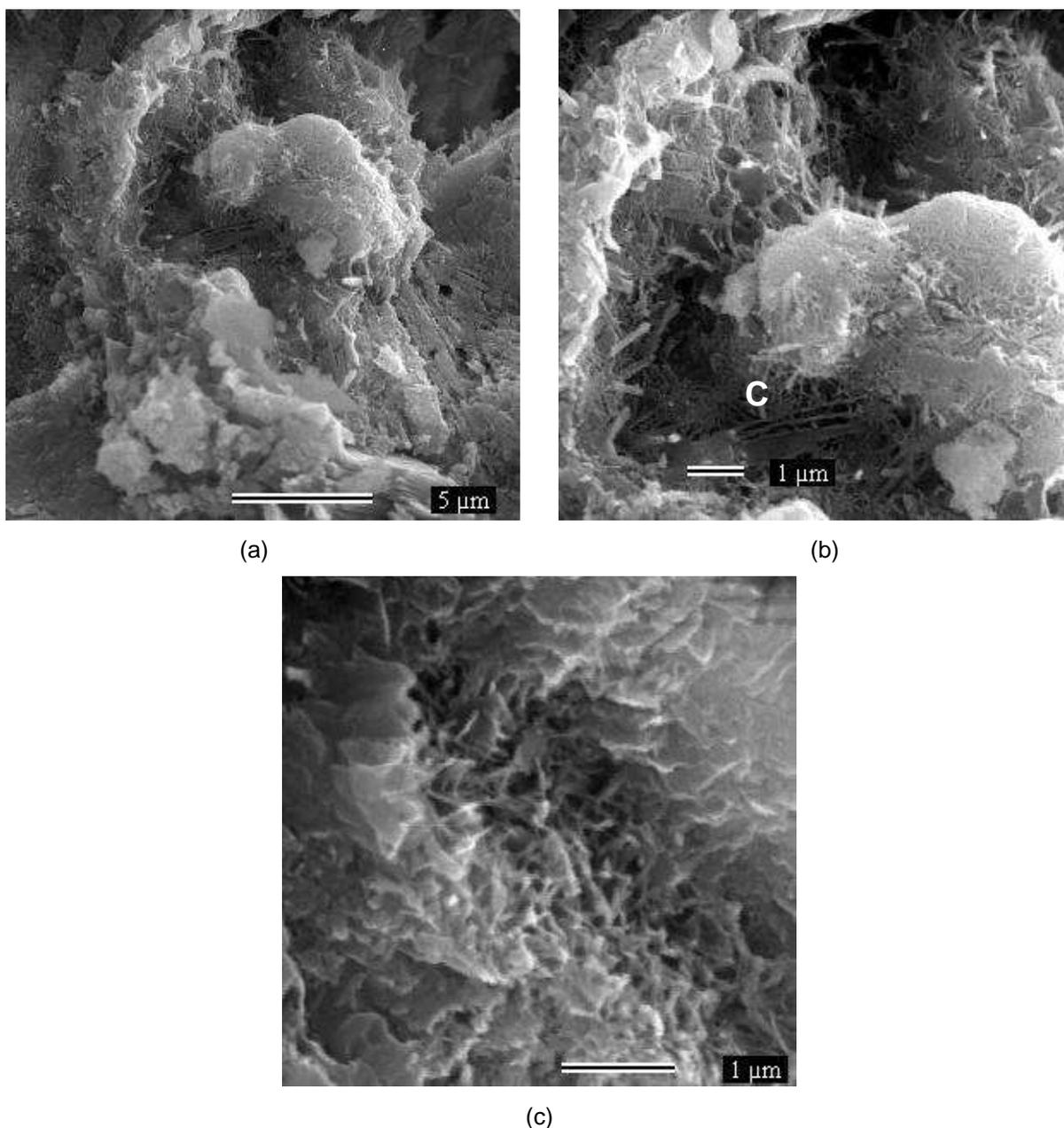


FIGURA 4.12 – Microscopia da amostra CN75 aos 28 dias. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x. (c) Ampliação de 20.000x

A amostra CN75, aparentemente, também apresentou uma hidratação melhor do que a amostra de referência CR, uma vez que, conforme mostrado na figura 4.12b, os cristais aciculares encontram-se mais dispersos na matriz. Pode-se observar, nesta mesma figura, a presença de dois filamentos pouco curvos e mais finos que os demais, que, possivelmente, são os nanotubos utilizados (ponto C). A figura 4.12c mostra uma malha formada entre os grãos da matriz, que pode ter sido gerada não só pelos produtos de hidratação do cimento, mas também pelos nanotubos de carbono presentes, porém, revestidos por outro material.

As imagens obtidas para as argamassas fabricadas na segunda etapa encontram-se nas figuras 4.13 a 4.15.

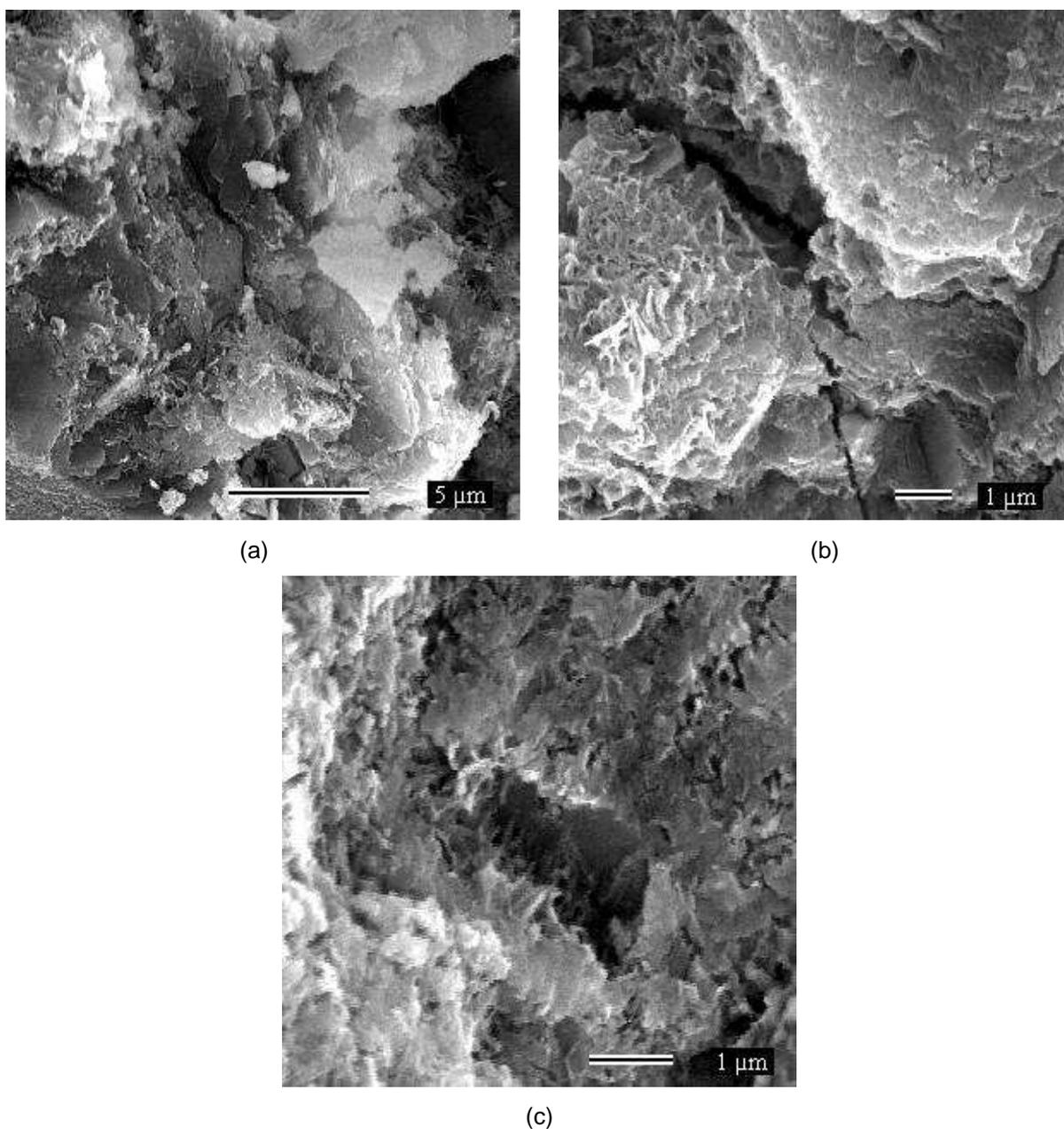


FIGURA 4.13 – Microscopia da amostra CRM aos 28 dias. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x. (c) Ampliação de 15.000x

A pasta da argamassa CRM apresentou uma morfologia semelhante à da amostra CR, diferindo apenas na formação de etringita. Enquanto na amostra CR houve pontos localizados com concentração de etringita maiores, a amostra CRM apresentou cristais aciculares menores e, aparentemente, concentrados de forma

mais discreta. Os grãos mostraram uma superfície texturizada diferente daquela formada na amostra CR.

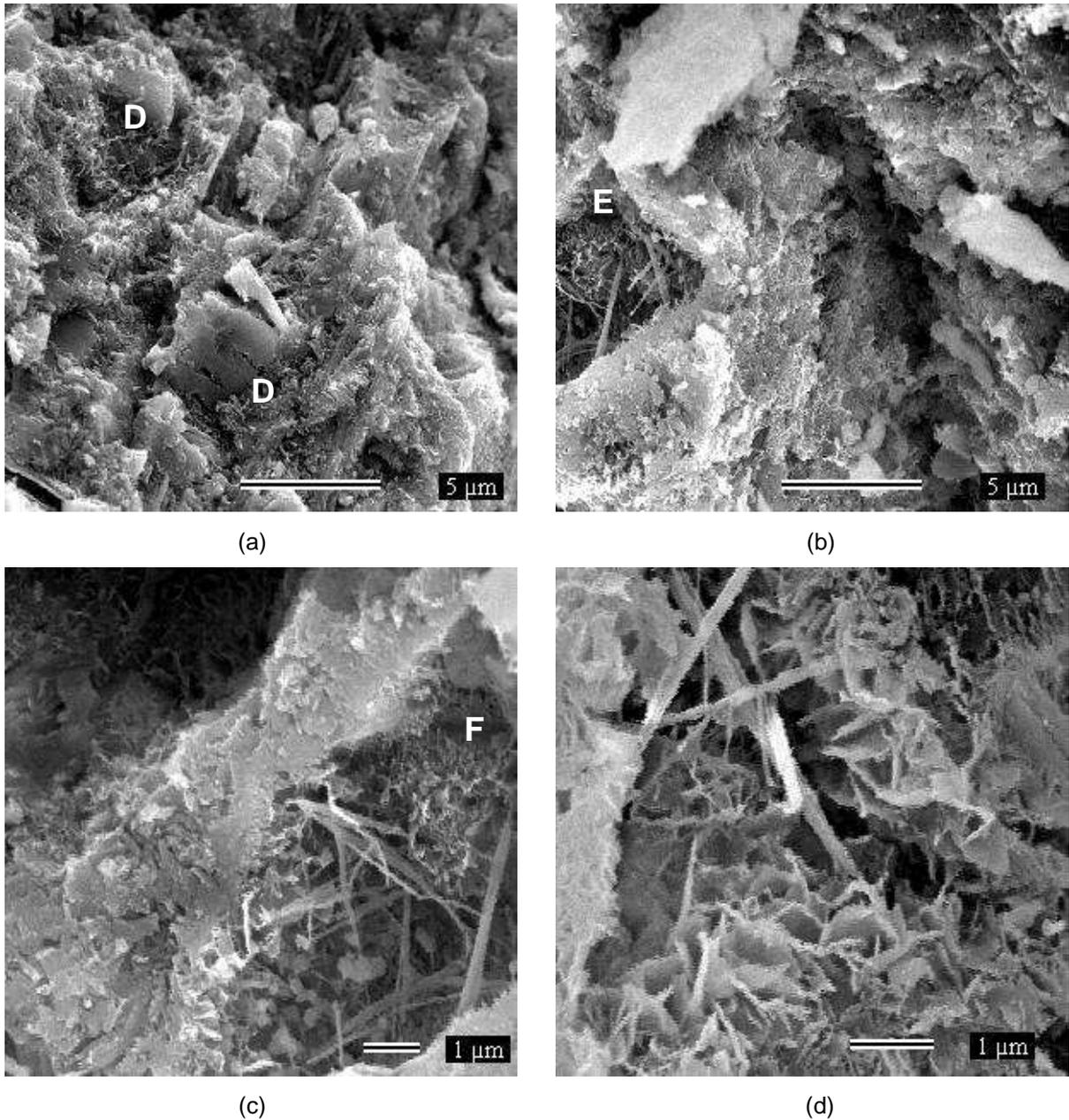


FIGURA 4.14 – Microscopia da amostra CN30M aos 28 dias. (a) e (b) Ampliação de 5.000x. (c) Ampliação de 10.000x. (d) Ampliação de 15.000x

Comparada à amostra CRM, a pasta da argamassa CN30M apresentou uma morfologia diferente: vários pontos com pequenos fios entrelaçados, formando uma malha em pequena escala, podem ser vistos nos pontos D, E e F das figuras 4.14a, b e c, respectivamente. Em 4.14c e d, observam-se feixes mais grossos interligando os grãos, que podem ser a etringita ou mesmo os nanotubos revestidos com

produtos de hidratação do cimento. Nota-se que a referida amostra possui uma estrutura mais densa do que a apresentada pela pasta da argamassa CRM. Além disso, pode-se perceber que o tipo de aditivo causou mudança na morfologia da matriz, uma vez que, ao se compararem as imagens das duas amostras – CN30 e CN30M, observa-se que a CN30 não apresentou pontos distribuídos com aspecto de uma malha, como ocorreu com a CN30M.

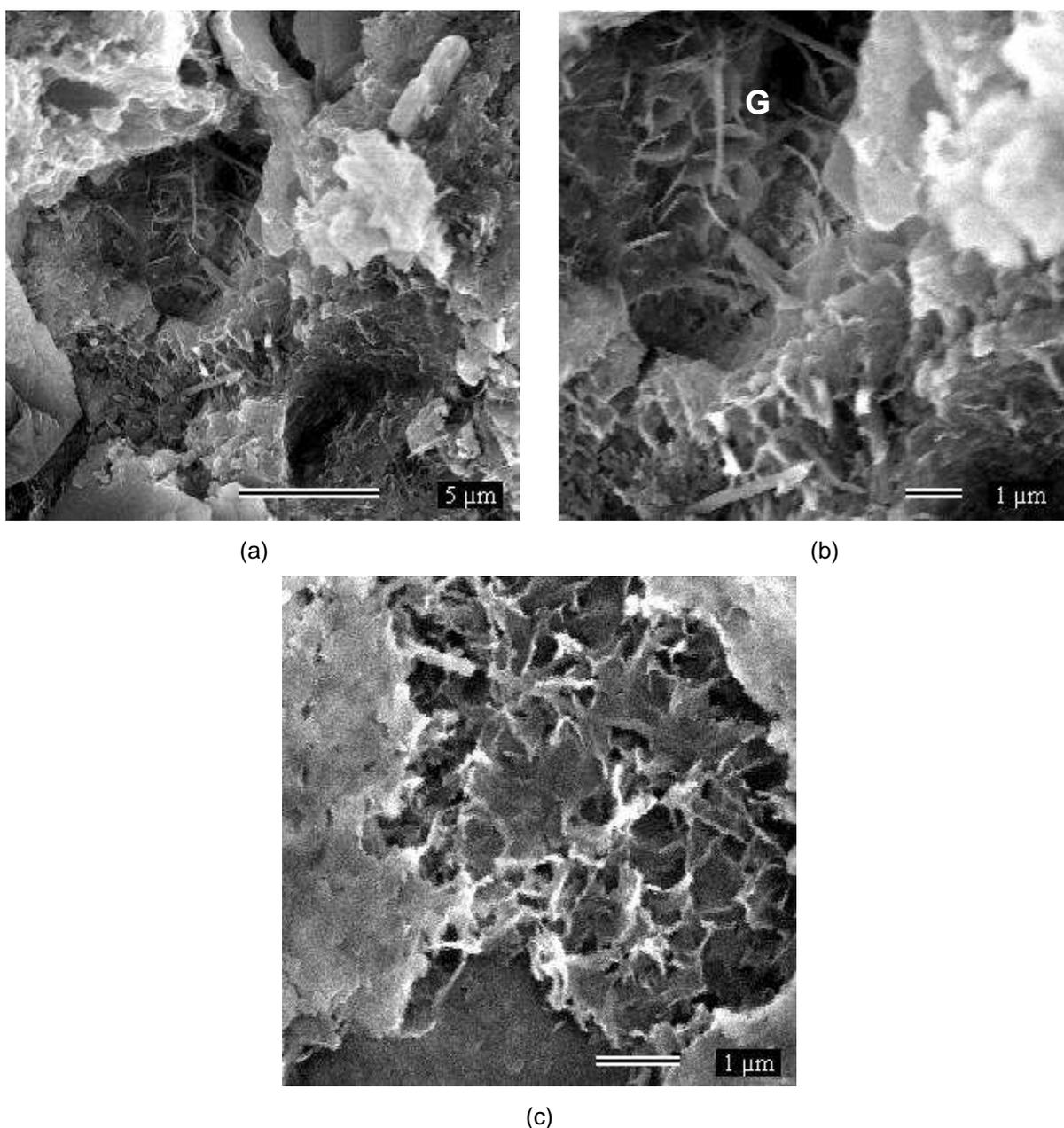


FIGURA 4.15 – Microscopia da amostra CN50M aos 28 dias. (a) Ampliação de 5.000x. (b) Ampliação de 10.000x. (c) Ampliação de 15.000x

A pasta da argamassa CN50M não apresentou as pequenas malhas existentes na amostra CN30M, mas obteve, também, uma morfologia diferente da CRM, pois a estrutura formada na CN50M se mostra mais densa do que na CRM. Além disso, houve a formação de produtos diferenciados, assim como ocorreu na amostra CN30M, similares a pequenas pétalas, como mostrado no ponto G da figura 4.15b. A argamassa fabricada na primeira etapa, CN50, não apresentou tal configuração. A figura 4.15c revelou uma configuração diferente das demais, com a formação de uma grande malha espalhada entre os grãos.

Portanto, pelas imagens obtidas, pode-se concluir que as pastas das argamassas com nanotubos, fabricadas na segunda etapa, utilizando-se o aditivo à base de melamina-formaldeído, apresentaram uma microestrutura mais densa, além da formação de produtos diferenciados, como as “pétalas” geradas nas amostras CN30M e CN50M.

5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Introdução

Este capítulo apresenta as conclusões referentes ao estudo da mistura física de nanotubos de carbono (NTC) funcionalizados em matrizes de cimento, além de sugestões para trabalhos futuros.

A mistura física de nanotubos com cimento é um procedimento inicial para o estudo do comportamento dos NTC. Por ser um material de custo elevado, o presente estudo limitou-se a porcentagens pequenas do material, seguindo a faixa de valores já testada, como subsídio para a comparação de resultados.

As propriedades mecânicas estudadas são as mais empregadas na área de materiais à base de cimento e servem como um parâmetro de avaliação da qualidade de argamassas (ou concretos). As imagens de MEV e os ensaios de BET e picnometria a hélio foram realizados a fim de se obterem informações complementares sobre a microestrutura do novo compósito.

5.2 Conclusões

Inicialmente, a expectativa de melhoria de desempenho era maior para a resistência à tração, uma vez que os nanotubos têm bom desempenho nesse aspecto. Embora tanto as argamassas fabricadas com policarboxilato quanto com melamina tenham tido ganhos nesta resistência, observou-se significativas melhorias na resistência à compressão e na microestrutura do material com a inserção dos nanotubos de carbono.

Para as argamassas fabricadas com o aditivo superplastificante à base de policarboxilato, aquela com melhor desempenho, na resistência à compressão, ao longo das idades, foi a CN30, que demonstrou sempre ganho na referida propriedade, chegando a 12% aos 28 dias. As argamassas fabricadas com aditivo melamina-formaldeído não apresentaram ganho significativo nesta propriedade.

No tocante à resistência à tração, os ganhos obtidos foram muito bons para as argamassas fabricadas com ambos os tipos de aditivos. As argamassas fabricadas com melamina, porém, apresentaram valores maiores de resistência. Também para esta propriedade, o melhor desempenho obtido foi para as argamassas com teor de 0,30% de nanotubos.

As amostras fabricadas com melamina apresentaram os maiores valores para o módulo de deformação. Em termos de ganho em relação à argamassa de referência, o melhor desempenho encontrado foi para a amostra CN30 aos 28 dias.

A análise dos parâmetros avaliados da microestrutura – densidade verdadeira, porosidade e diâmetro médio dos poros – indica um melhor desempenho da argamassa fabricada com 0,30% de nanotubos e aditivo de policarboxilato.

Em todas as amostras com inserção de nanotubos, em ambas as etapas, verificou-se redução no tamanho médio dos poros. Isso representa um fator positivo para a durabilidade de estruturas de concreto, uma vez que os diâmetros menores dificultam a movimentação dos agentes agressivos dentro do concreto.

A microestrutura observada foi diferente para as amostras com nanotubos. Para ambos os aditivos utilizados, notou-se uma formação mais densa dos produtos de hidratação, evidenciada pela distribuição mais homogênea dos cristais aciculares (etringita). Além disso, foi possível observar, nas amostras com nanotubos, a ligação entre os grãos da matriz através de feixes, que podem ser a própria etringita ou os nanotubos de carbono agindo como pontes, porém revestidos com produtos de hidratação. Para as argamassas com melamina, essa diferenciação foi ainda maior devido à formação de novos produtos na matriz – como as pétalas encontradas nas amostras CN30M e CN50M.

Os resultados obtidos, tanto para as propriedades mecânicas quanto para a microestrutura, indicaram o melhor desempenho para as argamassas fabricadas com 0,30% de nanotubos e aditivo de policarboxilato. Tal fato pode ser indicativo de que há uma faixa ótima para incorporação de nanopartículas.

5.3 Sugestões para trabalhos futuros

Por ser um material novo, o campo para a utilização de nanotubos em matrizes de cimento é muito amplo. São colocadas, a seguir, algumas sugestões para trabalhos futuros:

- alterar o procedimento de incorporação dos NTC à matriz, fazendo com que ela seja produzida com cimento fabricado com diferentes teores de nanotubos de carbono. Vale lembrar que, como o cimento contém óxidos de ferro em sua composição, estes podem contribuir como catalisadores no processo de formação química do nanotubo;
- avaliar o desempenho (processo de cura, propriedades mecânicas, microestrutura e durabilidade) de argamassas e concretos produzidos com cimento fabricado com nanotubos de carbono;

- verificar o comportamento dessas argamassas e desses concretos em idades mais avançadas, para conhecimento mais amplo do desempenho do material ao longo do tempo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

_____. *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, 2003.

_____. *NBR NM 15: Cimento Portland – Análise química – Determinação de resíduo insolúvel*. Rio de Janeiro, 2004.

_____. *NBR NM 18: Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo*. Rio de Janeiro, 2004.

_____. *NBR NM 65: Cimento Portland – Determinação do tempo de pega*. Rio de Janeiro, 2003.

_____. *NBR NM 76: Cimento Portland – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (Método de Blaine)*. Rio de Janeiro, 1998.

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

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

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

BELISÁRIO, Roberto. *A fabricação de nanoestruturas*. 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia>>. Acesso em: 20 abr. 2008.

BERTHOLDO, R. Síntese e caracterização de novas formas de carbono obtidas a partir da pirólise de precursores poliméricos incorporados em vidros porosos. 2001. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2001.

BRANDÃO, P. R. G. *Métodos de Instrumentação e Análise*. Notas de aula. Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.

CAPAZ, Rodrigo B. e CHACHAM, Hélio. Nanotubos e a nova era do carbono. *Ciência Hoje*, vol. 33, n. 198, out. 2003. Disponível em: <<http://www.fisica.ufc.br/redenano>>. Acesso em: 20 abr. 2008.

CHAE, Han Gi; LIU, Jing; KUMAR, Satish. *Carbon nanotube-enabled materials*. In: O'CONNELL, Michael J. (Ed.). *Carbon nanotubes – Properties and applications*. United States of America: CRC Taylor & Francis Group, 2006. cap. 8, p. 213-274.

CHAVES, Alaor. *Nanociência e nanotecnologia*. 2002. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano17.htm>>. Acesso em: 20 abr. 2008.

CHEN, Bing; WU, Keru; YAO, Wu. Conductivity of carbon fiber reinforced cement-based composites. *Cement & Concrete Composites*, n. 26, p. 291-297, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 27 mar. 2008.

CHIANG, I. W.; BRINSON, B.E.; HUANG, A. Y.; WILLIS, P. A.; BRONIKOWSKI, M. J.; MARGRAVE, J. L.; SMALLEY, R. E.; HAUGE, R. H. Purification and characterization of single-wall carbon nanotubes (SWNTs) obtained from the gas-phase decomposition of CO (HiPCO Process). *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 8297-8301, 2001. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp0114891>>. Acesso em: 25 abr. 2008.

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

DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. *Técnicas experimentais para estudo da microestrutura*. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. São Paulo: IBRACON, 2007. v. 1. cap. 14, p. 403-436.

DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A. Unusual properties and structure of carbon nanotubos. *Annual Review of Materials Research*, v. 34, p. 247-278, 2004. Disponível em: <<http://arjournals.annualreviews.org/doi/pdf/10.1146>>. Acesso em: 25 abr. 2008.

DUPUIS, A. C. The catalyst in the CVD of carbon nanotubes – a review. *Progress in Materials Science*, v. 50, p. 929-961, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 abr. 2008.

DURÁN, Nelson; MATTOSO, Luiz Henrique Capparelli; MORAIS, Paulo Cezar de. *Nanotecnologia – Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 208 p.

DYKE, Christopher A.; TOUR, James M. *Functionalized carbon nanotubes in composites*. In: O'CONNELL, Michael J. (Ed.). *Carbon nanotubes – Properties and applications*. United States of America: CRC Taylor & Francis Group, 2006. cap. 9, p. 275-294.

ENDO, M.; TAKEUCHE, K.; IGARASHI, S.; KOBORI, K.; SHIRAISHI, M.; KROTO, H.W. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 54, n. 12, p. 1841-1848, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 abr. 2008.

GLEIZE, Philippe J. P. *Nanotecnologia e materiais de construção*. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. São Paulo: IBRACON, 2007. v. 2. cap. 50, p. 1659-1685.

HINOJOSA, Paola A. Ayala. *Efeitos de fonte precursora no controle da dopagem e ambiente químico em nanotubos de carbono dopados com nitrogênio*. 2007. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0321141_07_cap_02.pdf>. Acesso em: 14 abr. 2008.

HU, Yanhong; SHENDEROVA, Olga A.; HU, Zushou; PADGETT, Clifford W.; BRENNER, Donald W. Carbon nanostructures for advanced composites. *Reports on Progress in Physics*, n. 69, p. 1847-1895, 2006. Disponível em: <<http://www.iop.org/ej>>. Acesso em: 20 abr. 2008.

HUH, Yoon; GREEN, Malcolm L. H.; LEE, Cheol Jin. Cross-sectional transmission electron microscopic study on the initial stage growth of carbon nanotubes. *Diamond and Related Materials*, n. 15, p. 239-243, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 mar. 2008.

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. *Nanotubos de carbono são fortes, mas não inquebráveis*. 2006. Disponível em: <<http://www.inovacaotecnologica.com.br>>. Acesso em: 20 abr. 2008.

JACINTHO, Ana Elisabete P. G. de Ávila; GIONGO, José Samuel. *Resistência mecânica do concreto*. In: ISAIA, Geraldo C. (Ed.). *Concreto: ensino, pesquisa e realizações*. São Paulo: IBRACON, 2005. v. 1, cap. 20, p. 605-632.

KESTENBACH, Hans-Jürgen; BOTTA FILHO, Walter José. *Microscopia eletrônica: transmissão e varredura*. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1994. 104 p.

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

LI, Geng Ying. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂. *Cement and Concrete Research*, n. 34, p. 1043-1049, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 mar. 2008.

LI, Geng Ying; WANG, Pei Ming; ZHAO, Xiaohua. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubos. *Carbon*, n. 43, p. 1239-1245, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 mar. 2008.

LI, Geng Ying; WANG, Pei Ming; ZHAO, Xiaohua. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. *Cement & Concrete Composites*, n. 29, p. 377-382, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 28 abr. 2008.

LI, Hui; XIAO, Hui-gang; OU, Jin-ping. A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials. *Cement and Concrete Research*, n. 34, p. 435-438, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 mar. 2008.

LOWELL, S.; SHIELDS, Joan E. *Powder surface area and porosity*. Third edition. Chapman & Hall, 1991. 250 p.

MAKAR, J. M.; BEAUDOIN, J. J. *Carbon nanotubes and their application in the construction industry*. In: 1st INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON NANOTECHNOLOGY IN CONSTRUCTION, 2003, Paisley, Scotland. Disponível em: <<http://www.irc.nrc-cnrc.gc.ca/ircpubs>>. Acesso em: 25 abr. 2008.

MAKAR, J.; MARGESON, J.; LUH, J. *Carbon nanotube / cement composites – early results and potential applications*. In: 3rd INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONSTRUCTION MATERIALS: PERFORMANCE, INNOVATIONS AND STRUCTURAL IMPLICATIONS, 2005, Vancouver, B.C. Disponível em: <<http://www.irc.nrc-cnrc.gc.ca/ircpubs>>. Acesso em: 19 mar. 2008.

MEHTA, P. Kumar; MONTEIRO, Paulo J. M. *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*. Tradução: Paulo Helene et al. São Paulo: PINI, 1994. 573 p.

MOSHKALYOV, S. A.; MOREAU, A. L. D.; GUTTIÉRREZ, H. R.; COTTA, M. A.; SWART, J. W. Carbon nanotubes growth by chemical vapor deposition using thin film nickel catalyst. *Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, v. 112, p. 147-153, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 27 abr. 2008.

MOURA, Elisângela C; COSTA JÚNIOR, Milton Paulino da; FRANCO, Andréia; CAMARINI, Gladis. Influência da adição de nano-SiO₂ nas propriedades mecânicas e físicas do concreto. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 50, 2008, Salvador. *Anais...* São Paulo: IBRACON, 2008. 1 CD-ROM.

PADILHA, Ângelo Fernando e AMBROZIO FILHO, Francisco. *Técnicas de Análise Microestrutural*. São Paulo: Hemus Livraria, Distribuidora e Editora, 2004. 190 p.

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

REIS, Sérgio. C. dos; SANTOS, A. M. M. dos; C. JÚNIOR, Ronaldo. Modelagem computacional no estudo da conectividade de materiais a base de sílica-tungstênio obtidos com Teos. In: CBECIMAT – CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. *Anais...* 1 CD-ROM.

SINOTT, S. B.; ANDREWS, R.; QIAN, D.; RAO, A. M.; MAO, Z.; DICKEY, E. C.; DERBYSHIRE, F. Model of carbon nanotube growth through chemical vapour deposition. *Chemical Physical Letters*, v. 315, p.25-30, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 abr. 2008.

SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A. *Princípios de análise instrumental*. Trad. Ignez Caracelli et al. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

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

WAGNER, H. D. et al. Stress-induced fragmentation of multi-walled carbon nanotubes in a polymer matrix. *Appl Phys Lett*, n.72, 1998. Disponível em: <<http://www.weizmann.ac.il/wagner/nanotubes/pdf/APL98FRAG.pdf>>. Acesso em: 27 abr. 2008.

WIKIPEDIA – A enciclopédia livre. Desenvolvido por Wikimedia Foundation, Inc. Apresenta conceitos, artigos e informações sobre variados assuntos. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube>. Acesso em: 14 fev. 2009.

YAKOVLEV, Grigorij; KERIENÉ, Jadvyga; GAILIUS, Albinas; GIRNIENÉ, Ingrida. Cement based foam concrete reinforced by carbon nanotubes. *Materials Science*, v. 12, n. 2, p.147-151, 2006. Disponível em: <[http://www.ktu.lt/lt/mokslas/zurnalai/medz/medz0-85/12%20Ceramics...\(pp.147-151\).pdf](http://www.ktu.lt/lt/mokslas/zurnalai/medz/medz0-85/12%20Ceramics...(pp.147-151).pdf)>. Acesso em: 12 fev. 2009.

ANEXOS

ANEXO A

Gráficos de módulo de deformação - Idades de 3 e 7 dias

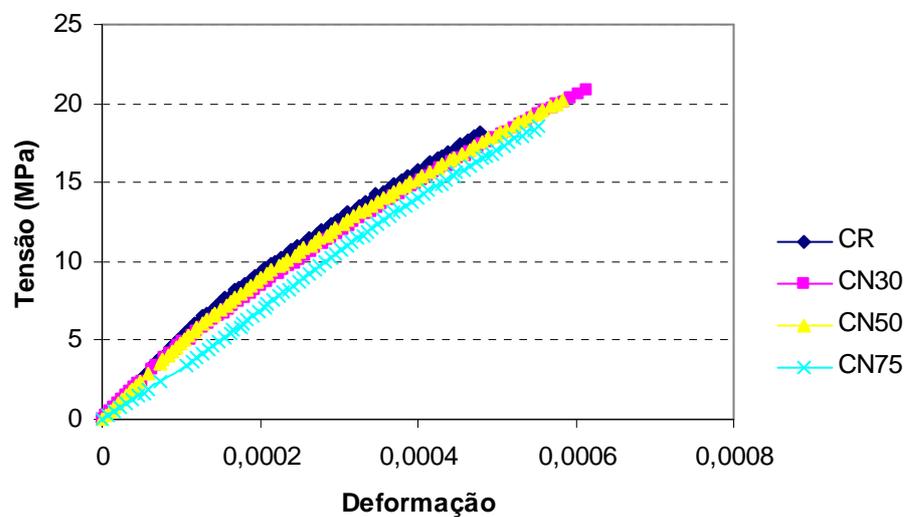


FIGURA A.1 – Relação tensão *versus* deformação para as argamassas da primeira etapa – 3 dias

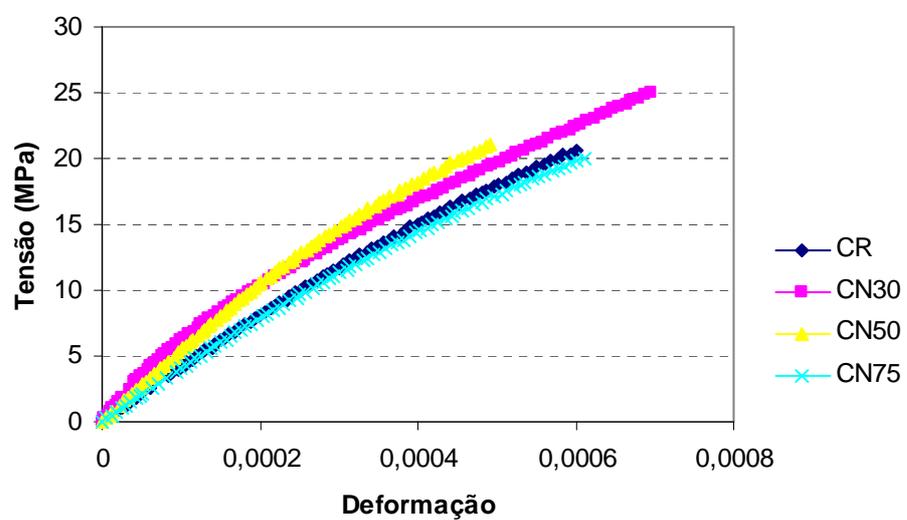
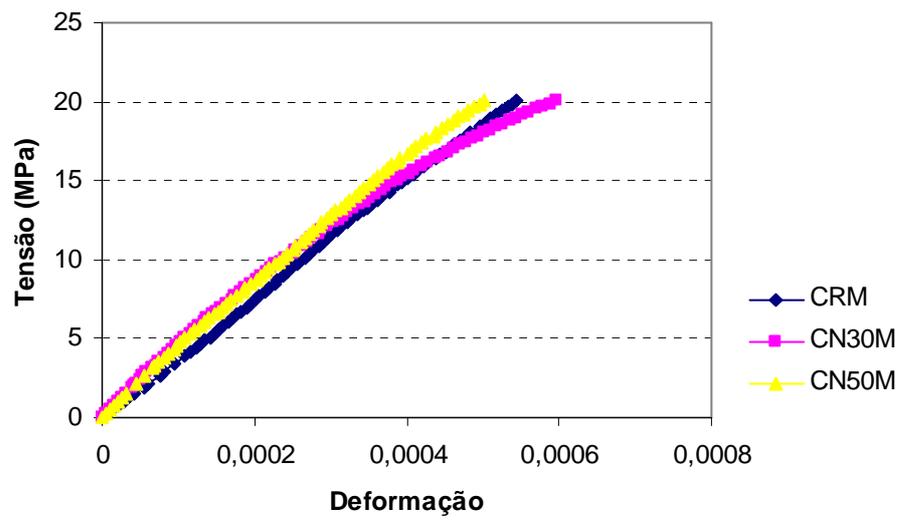
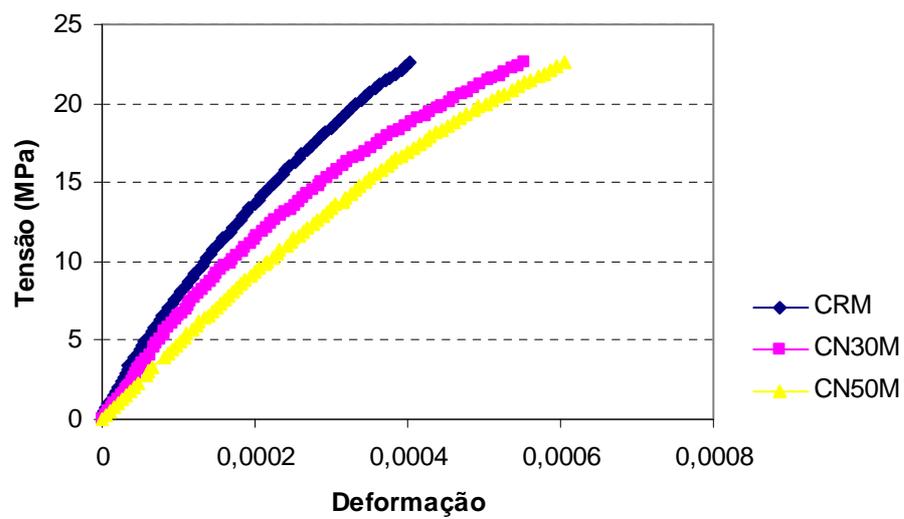


FIGURA A.2 – Relação tensão *versus* deformação para as argamassas da primeira etapa – 7 dias

FIGURA A.3 – Relação tensão *versus* deformação para as argamassas da segunda etapa – 3 diasFIGURA A.4 – Relação tensão *versus* deformação para as argamassas da segunda etapa – 7 dias

ANEXO B

Resultados dos ensaios de área superficial específica (BET)

Amostra CR

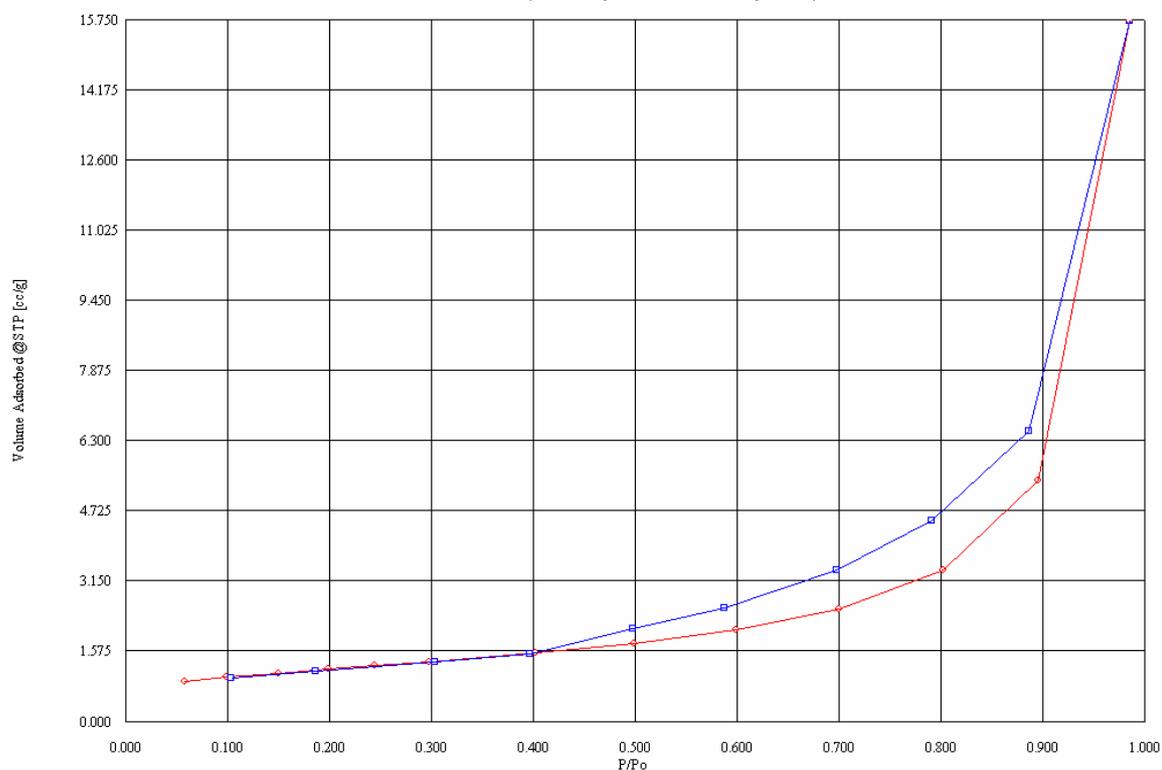
Multi Point BET (Adsorption)

P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P-1]}]
0.058756	55.634663
0.099692	89.842438
0.150164	130.806297
0.199535	170.897343
0.245391	208.560844

Slope = 817.671398
Intercept = 7.919087
Correlation Coefficient = 0.999989
BET C = 104.253238

Total Surface Area in Cell = 10.6392 m²
Specific Surface Area = 4.2182 m²/g

Isotherm (Adsorption / Desorption)



— Adsorção
— Dessorção

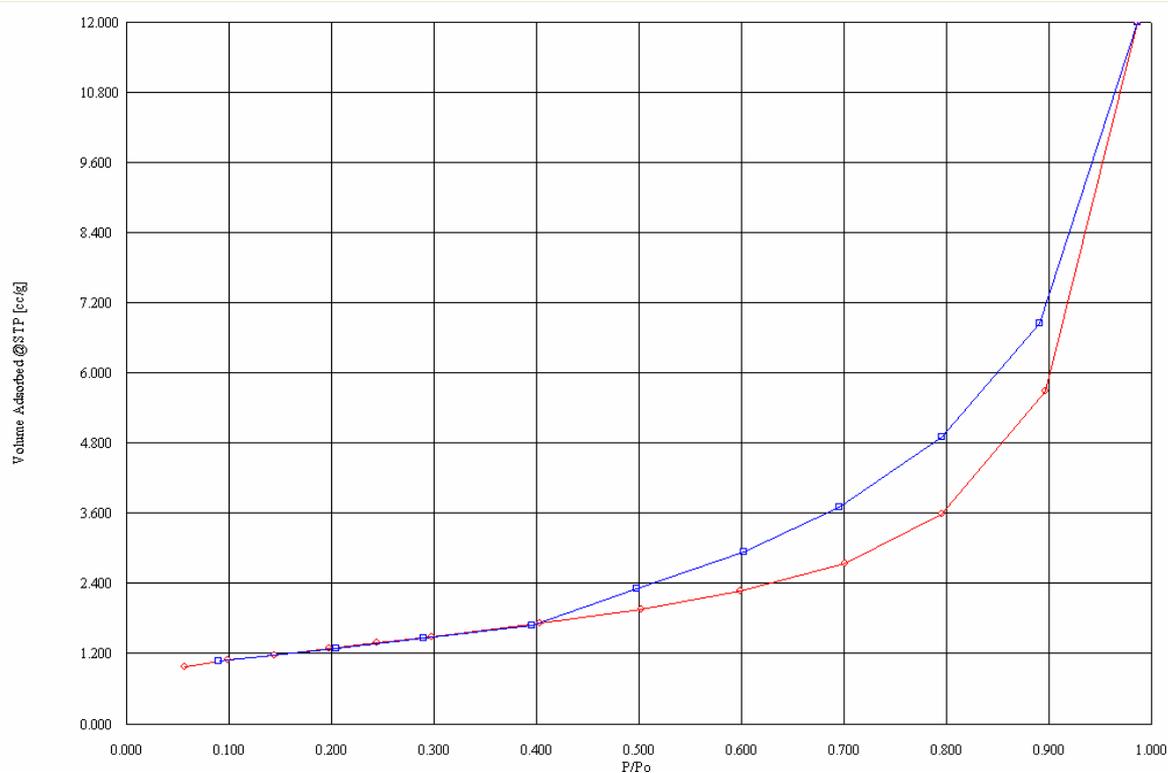
Amostra CN30

Multi Point BET (Adsorption)

P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P-1]}]
0.057929	50.436767
0.099745	81.950611
0.145286	115.498705
0.198385	154.095576
0.245176	188.528428

Slope = 736.041056
 Intercept = 8.208206
 Correlation Coefficient = 0.999982
 BET C = 90.671367
 Total Surface Area in Cell = 9.4717 m²
 Specific Surface Area = 4.6792 m²/g

Isotherm (Adsorption / Desorption)



— Adsorção

— Dessorção

Amostra CN50

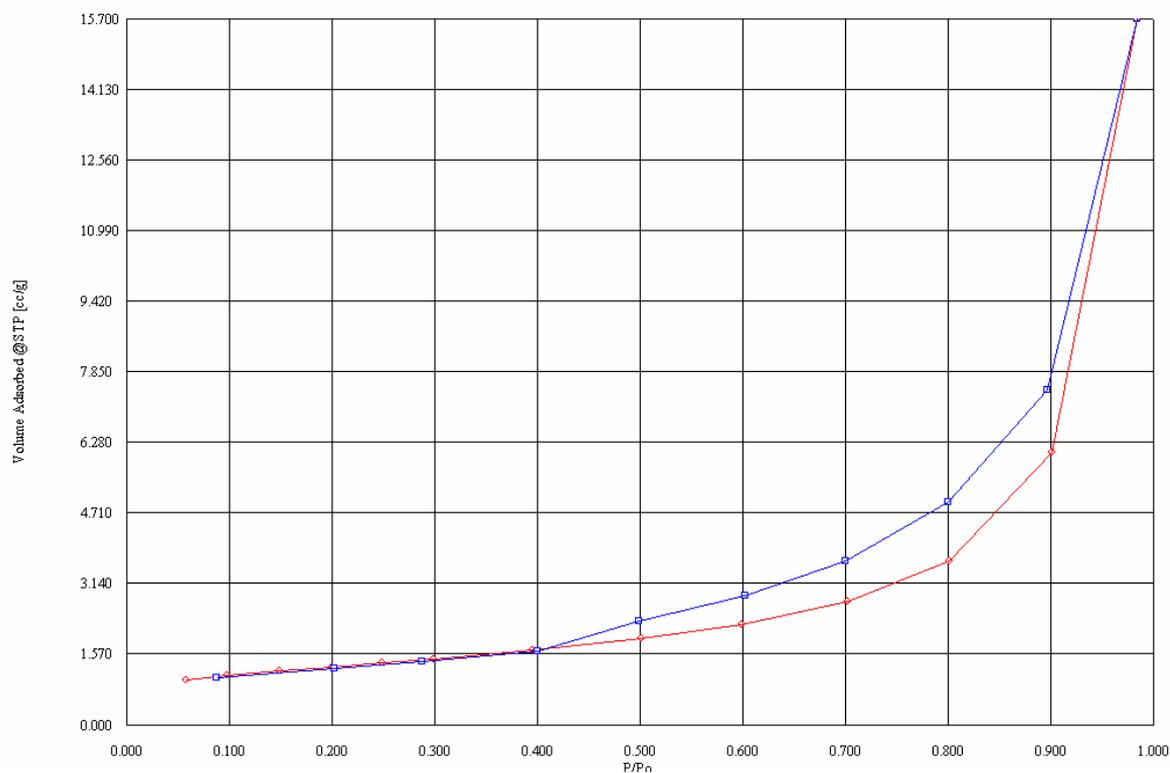
Multi Point BET (Adsorption)

P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P-1]}]
0.058633	50.486379
0.098604	80.392977
0.149403	118.518098
0.200135	156.805546
0.249258	194.618737

Slope = 755.453990
 Intercept = 5.934657
 Correlation Coefficient = 0.999985
 BET C = 128.295311

 Total Surface Area in Cell = 10.8850 m²
 Specific Surface Area = 4.5739 m²/g

Isotherm (Adsorption / Desorption)



— Adsorção

— Dessorção

Amostra CN75

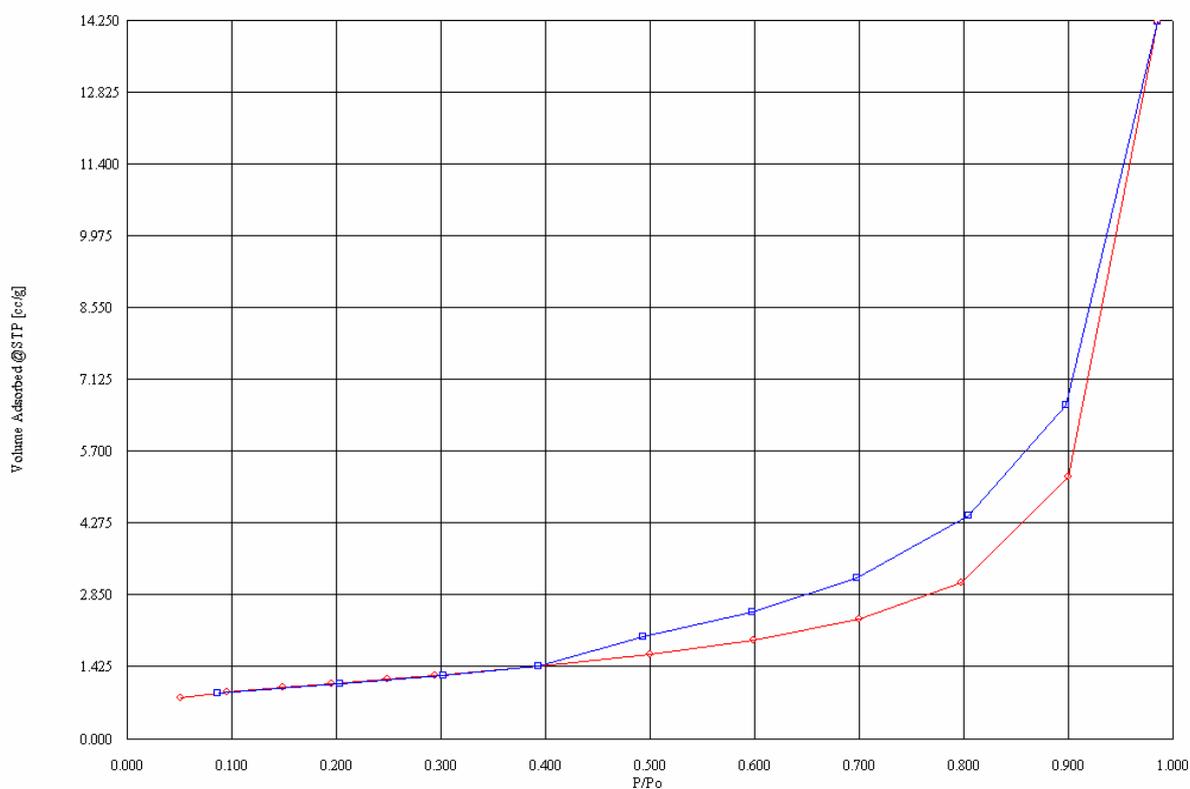
Multi Point BET (Adsorption)

P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P-1]}]
0.052204	54.383773
0.095736	91.571571
0.149245	137.876454
0.195617	178.024483
0.248937	224.936494

Slope = 866.756360
 Intercept = 8.777379
 Correlation Coefficient = 0.999987
 BET C = 99.748883

 Total Surface Area in Cell = 8.3362 m²
 Specific Surface Area = 3.9776 m²/g

Isotherm (Adsorption / Desorption)



— Adsorção
— Dessorção

Amostra CRM

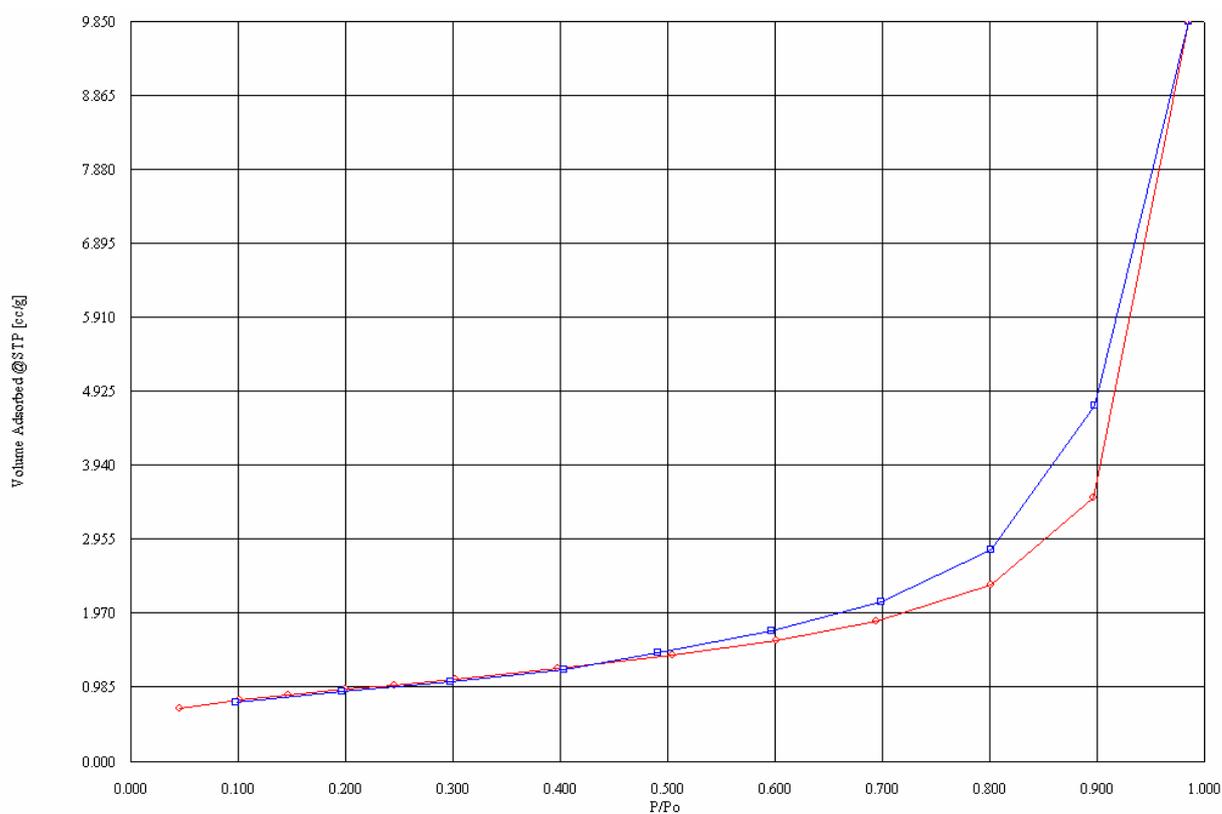
Multi Point BET (Adsorption)

P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P-1]}]
0.045616	54.236037
0.101380	110.588230
0.146593	155.883520
0.200455	210.355568
0.246428	258.004234

Slope = 1013.118977
 Intercept = 7.776281
 Correlation Coefficient = 0.999984
 BET C = 131.283222

 Total Surface Area in Cell = 23.7606 m²
 Specific Surface Area = 3.4112 m²/g

Isotherm (Adsorption / Desorption)



— Adsorção
— Dessorção

Amostra CN30M

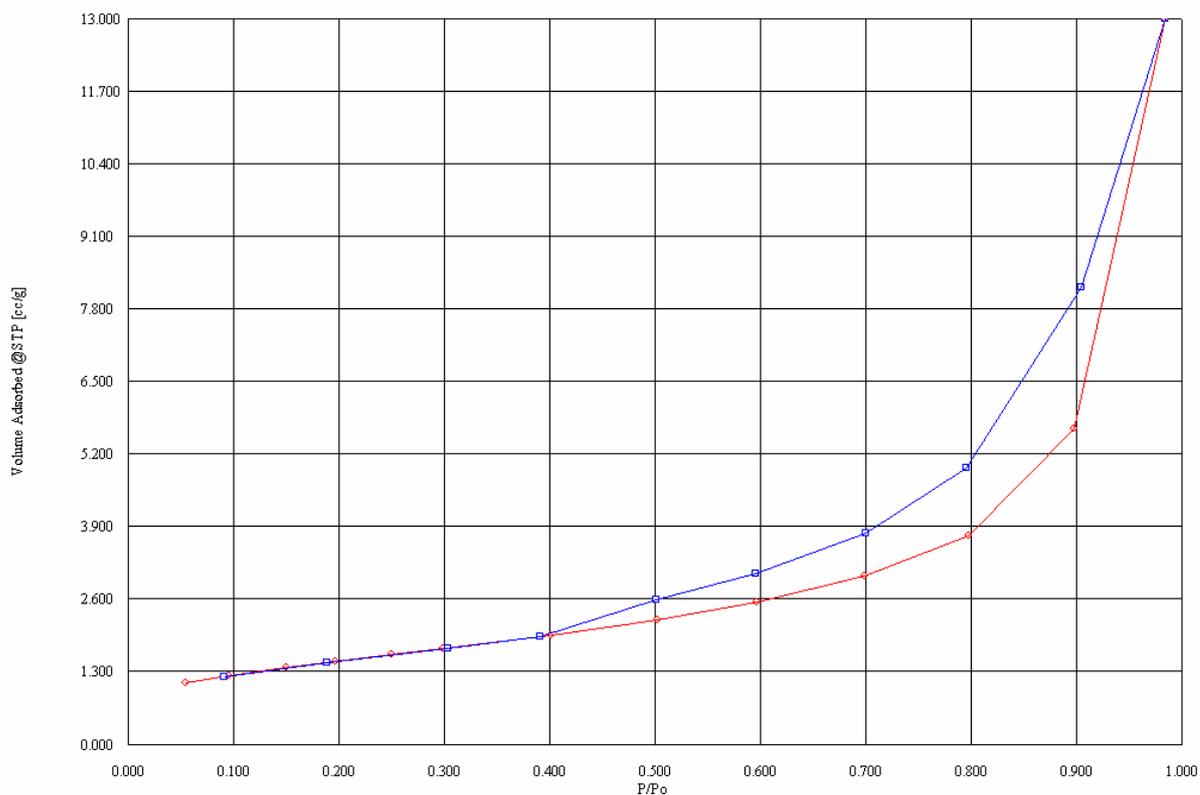
Multi Point BET (Adsorption)

P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P-1]}]
0.055339	42.824371
0.095467	68.834962
0.150344	103.419592
0.197126	132.917053
0.250744	167.535361

Slope = 636.545429
 Intercept = 7.749258
 Correlation Coefficient = 0.999987
 BET C = 83.142756

Total Surface Area in Cell = 27.2150 m²
 Specific Surface Area = 5.4052 m²/g

Isotherm (Adsorption / Desorption)



— Adsorção

— Dessorção

Amostra CN50M

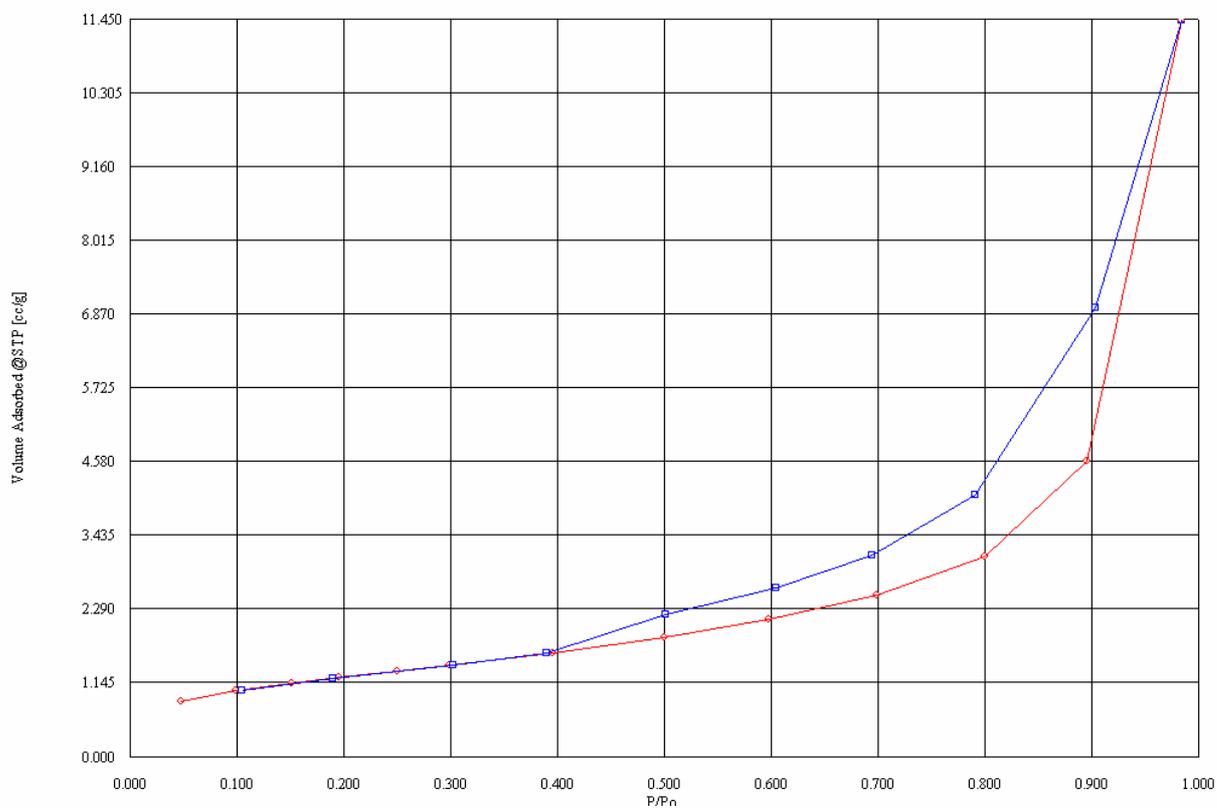
Multi Point BET (Adsorption)

P/Po	BET Transform [1/{W[Po/P-1]}]
0.047813	46.682554
0.099529	87.168318
0.152268	127.030895
0.196027	160.080724
0.250805	202.329011

Slope = 764.698530
 Intercept = 10.497538
 Correlation Coefficient = 0.999981
 BET C = 73.845514

 Total Surface Area in Cell = 25.7965 m²
 Specific Surface Area = 4.4924 m²/g

Isotherm (Adsorption / Desorption)



— Adsorção

— Dessorção

ANEXO C

Resultados dos ensaios de picnometria a hélio

TABELA C.1 – Resultados dos ensaios de picnometria a hélio

Resultados	Traços						
	CR	CN30	CN50	CN75	CRM	CN30M	CN50M
Varição requerida (%)	0.050	0.003	0.050	0.050	0.003	0.003	0.003
Varição encontrada (%)	0.0158	0.0135	0.0204	0.0242	0.0213	0.0340	0.0068
Volume médio (cm ³)	3.1035	2.6220	3.5448	3.1155	2.8500	2.0766	2.3232
Desvio do volume (cm ³)	0.0011	0.0008	0.0017	0.0016	0.0015	0.0015	0.0003
Densidade média (g/cm ³)	2.4928	2.5294	2.4945	2.4849	2.5373	2.5038	2.5030
Desvio da densidade (g/cm ³)	0.0009	0.0007	0.0012	0.0013	0.0013	0.0018	0.0004
Coefficiente de variação (%)	0.0363	0.0294	0.0484	0.0513	0.0513	0.0722	0.0145