

José Eduardo Lobato de Siqueira

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE
SONICAÇÃO EM NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZADOS
EM PASTAS CIMENTÍCIAS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Siqueira, José Eduardo Lobato de
Avaliação da influência do processo de sonicacão
em nanotubos de carbono utilizados em pastas
cimentícias / José Eduardo Lobato de Siqueira ;
orientador, Philippe Jean Paul Gleize, 2018.
194 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós
Graduação em Engenharia Civil, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Civil. 2. Nanotubo de carbono. 3.
Sonicacão. 4. Pasta de cimento. I. Gleize, Philippe
Jean Paul. II. Universidade Federal de Santa
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Civil. III. Título.

JOSÉ EDUARDO LOBATO DE SIQUEIRA

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO PROCESSO DE
SONICAÇÃO EM NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZADOS
EM PASTAS CIMENTÍCIAS**

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do Título de DOUTOR em
Engenharia Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 21 de março de 2018

Prof. Dr. Glicério Trichês – Coordenador do curso

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize – Orientador (UFSC)

Dr. José Márcio Fonseca Calixto (UFMG)
(Videoconferência)

Dr. João Henrique da Silva Rêgo (UnB)
(Videoconferência)

Dr. Fernando Pelisser (UFSC)

Dra. Janaíde Cavalcante Rocha (UFSC)

Dr. João Victor Staub de Melo (UFSC)

À Júlia

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a toda a minha família que sempre me deu apoio em todos os momentos dessa empreitada.

Ao meu orientador, professor Philippe Gleize, pela oportunidade, orientação e tempo dedicado a esse trabalho.

Aos membros da banca por aceitarem o convite e contribuírem no enriquecimento do tema abordado.

Aos amigos e colegas do GDA e Nanotec que sempre estiveram à disposição para ajudar no que fosse necessário nas longas horas passadas no laboratório.

À empresa Grace Brasil Ltda, em especial ao engenheiro Denis Weidmann, que cedeu gentilmente o aditivo utilizado no trabalho.

Ao professor Guilherme Barra e a Débora Schmitz do POLICOM pelo auxílio nos ensaios iniciais de espectrofotometria das soluções.

À Universidade Federal de Santa Catarina, pela formação e infraestrutura disponibilizada e ao CNPq, CAPES E FAPESC, pelo apoio financeiro concedido.

Por fim, a todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

RESUMO

A constante evolução na indústria da construção civil vem exigindo cada vez mais a pesquisa de novos materiais com o intuito de desenvolvimento de novos produtos para o mercado e melhoramento das técnicas construtivas já existentes. Um dos produtos revolucionários e que pode ser utilizado é o nanotubo de carbono. Esse material apresenta extraordinárias propriedades mecânicas que podem influenciar o comportamento de compósitos cimentícios. Sabe-se, entretanto, que os nanotubos apresentam grandes problemas de dispersão quando inseridos em matrizes cimentícias, o que pode levar ao surgimento de aglomerações do nanomaterial e, conseqüentemente, ineficiência em sua ação. A fim de facilitar essa dispersão, geralmente é utilizado um aditivo superplastificante em conjunto com a utilização de sonicação. No entanto, não há consenso na literatura sobre quais são os parâmetros de sonicação mais adequados. Dessa forma, fez-se o estudo da influência de diferentes parâmetros de sonicação no comportamento físico-mecânico de pastas cimentícias com nanotubos de carbono. Foram realizados ensaios para verificar a dispersão dos NTC em solução aquosa, bem como sua influência no comportamento físico e mecânico dos compósitos. Verificou-se que é essencial a sonicação dos nanotubos juntamente com o aditivo para que haja uma dispersão eficiente. No que diz respeito aos compósitos cimentícios, observou-se que a utilização de alta energia combinada com menor tempo de sonicação é a ideal para melhora do comportamento mecânico quando comparado com a pasta referência sem o auxílio da sonicação.

Palavras-chave: nanotubo de carbono, sonicação, espectroscopia UV-Visível, pasta de cimento.

ABSTRACT

The constant evolution in the civil construction industry has been increasingly demanding the research of new materials in order to develop new products for the market and to improve existing construction techniques. One of the revolutionary products that can be used is the carbon nanotube. This material presents extraordinary mechanical properties that can influence the behavior of cementitious composites. It is known, however, that the nanotubes present great problems of dispersion when inserted in cementitious matrix, which can lead to the appearance of clusters of the nanomaterial and, consequently, inefficiency in its action. In order to facilitate such dispersion, a superplasticizer admixture is generally used with the use of sonication process. However, there is no consensus in the literature on which are the most appropriate sonication parameters. Thus, the influence of different sonication parameters on the physical-mechanical behavior of cement pastes with carbon nanotubes was studied. Tests were carried out to verify the dispersion of NTC in aqueous solution, as well as their influence on the physical and mechanical behavior of the composites. It has been found that sonication of the nanotubes with the admixture is essential for efficient dispersion. With regard to cementitious composites, it was observed that the use of high energy combined with a shorter sonication time is ideal for improving mechanical behavior when compared to the reference paste without the aid of sonication.

Keywords: carbon nanotube, sonication, UV-Visible spectroscopy, cement paste.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Imagem de MEV sobre estruturas de C-S-H (pequenas agulhas) e CH (formato hexagonal) nas primeiras idades de uma mistura de sílica e hidróxido de cálcio (COLLODETTI, 2014).....	9
Figura 2.2 - Curva de desenvolvimento de calor de hidratação de um cimento Portland comum (JOLICOEUR; SIMARD, 1998).....	11
Figura 2.3 - Modelo de <i>Feldman-Sereda</i> do C-S-H (REGOURD, 1982)	15
Figura 2.4 - Representação da organização atômica das folhas de C-S-H e suas ligações (RAMACHANDRAN <i>et al.</i> , 2002).....	16
Figura 2.5 - Modelo molecular do C-S-H: as esferas azuis e brancas são os átomos de oxigênio e hidrogênio das moléculas de água, respectivamente; as esferas verdes e cinzas são os íons de cálcio entre as camadas e nas camadas, respectivamente; as barras amarelas e vermelhas são os átomos de silício e oxigênio na sílica tetraédrica (PELLENQ <i>et al.</i> , 2009)	17
Figura 2.6 - (a) " <i>Buckyball</i> "; (b) SWNT e MWNT	20
Figura 2.7 - A linha em negrito representa o vetor quiral, na direção perpendicular ao eixo do tubo. As linhas paralelas (BO) e (B'A) representam as linhas que se unem para formar o nanotubo (FERNANDES, 2008).....	21
Figura 2.8 - Geometria de NTC perfeitos: (a) <i>armchair</i> ou poltrona, (b) <i>zig-zag</i> , (c) <i>chiral</i> (HERBST, 2004)	22
Figura 2.9 - Enrolamento de uma folha de grafeno (CAPAZ; CHACHAM, 2003).....	22
Figura 2.10 - MEV de MWNT com baixa dispersão (KONSTAGDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010)	27
Figura 2.11 – Sedimentação/aglomeração de NTC após 24 horas (STYNOSKI <i>et al.</i> , 2013)	31
Figura 2.12 – Processo de cavitação (POKHREL; VABBINA; PALA, 2016)	34
Figura 2.13 – Surgimento de micro-jato no interior de uma bolha de cavitação (CRUM, 1995)	35
Figura 2.14 – Desenho esquemático da produção de NTC por sonicação (JEONG <i>et al.</i> , 2004).....	37

Figura 2.15 – Ensaio de mini-slump em função de energia de sonicação (UE) (ZOU <i>et al.</i> , 2015).....	39
Figura 2.16 - Efeito da concentração de surfactante na dispersão de nanotubos de carbono: (a)-(d) representam, respectivamente, a relação surfactante/MWNTC's de 0, 1,5, 4,0 e 6,25 (KONSTA-GDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010)	44
Figura 2.17 - Representação esquemática de como tensoativos podem adsorver na superfície de nanotubos (ISLAM <i>et al.</i> , 2003)	46
Figura 2.18 – MEV de microfissura com NTC (AL-RUB; ASHOUR; TYSON, 2012).....	47
Figura 2.19 - Modificação química de nanotubos através de oxidação, seguida por subsequente esterificação ou amidação dos grupos carboxilas (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005).....	52
Figura 2.20 - Esquema descritivo de várias reações de funcionalizações covalentes de SWNTC (BANERJEE; HEMRAJ-BENNY; WONG, 2005)	54
Figura 2.21 - Representação esquemática do método de síntese direta de nanomateriais no cimento (NASIBULIN <i>et al.</i> , 2009)	55
Figura 2.22 - Imagens de MEV: (a) cobertura total de partículas de cimento por nanomateriais; (b) NTC e (c) CNF de múltiplas paredes (NASIBULIN <i>et al.</i> , 2009)	56
Figura 3.1 - MET dos nanotubos de carbono.....	77
Figura 3.2 – Organograma das soluções com NTC	79
Figura 3.3 – Gráfico da curva de taxa de calor de hidratação e parâmetros a serem obtidos (BETIOLI, 2007)	85
Figura 4.1 – Absorbância de soluções para sonicação por 6 minutos e amplitude de 20%	89
Figura 4.2 – Máxima absorbância das soluções sujeitas a sonicação ...	90
Figura 4.3 – Mecanismo de desaglomeração de NTC com o auxílio de surfactante e sonicação (GEORGE <i>et al.</i> , 2017).....	91
Figura 4.4 – Absorbância em função da energia de sonicação	92
Figura 4.5 – Imagens de MET de nanotubo de carbono sob energia de 6.480J/ml.....	92
Figura 4.6 – Imagens de MET de nanotubo de carbono sob a energia de 648J/ml.....	93

Figura 4.7 - Imagens de MET de nanotubo de carbono sob energia de 1.200J/ml.....	94
Figura 4.8 - Imagens de MET de nanotubo de carbono sob a energia de 1.620J/ml.....	94
Figura 4.9 – Soluções aquosas de NTC: (a) apenas NTC; (b) NTC sonificado a 648J/ml mais aditivo; (c) NTC e aditivo sonificados a 648J/ml.....	95
Figura 4.10 – Soluções aquosas de NTC com o aditivo adicionado após a sonicação (esquerda) e antes da sonicação (direita) com energia de 648J/ml e após o período de 24 horas	96
Figura 4.11 – Valores de mini-slump para as pastas referências P0, PI, PII e PIII.....	97
Figura 4.12 – Valores de mini-slump para as pastas sonicadas.....	98
Figura 4.13 – Relação entre energia de sonicação e abertura de mini-slump	99
Figura 4.14 – Fluxo de calor normalizado para as pastas referências P0, PI, PII e PIII	100
Figura 4.15 – Calor total liberado até 72 horas pelas pastas referências P0, PI, PII e PIII	100
Figura 4.16 – Tempo de indução, calor total acumulado e pico máximo de calor das pastas referências.....	101
Figura 4.17 – Coeficiente angular das pastas referências.....	103
Figura 4.18 – Calor acumulado em 1 hora e entre 3 e 24 horas das pastas referências	104
Figura 4.19 – Tempo de indução das pastas sob sonicação.....	106
Figura 4.20 – Coeficiente angular das pastas sob sonicação.....	107
Figura 4.21 – Relação entre energia de sonicação e coeficiente angular para as pastas com aditivo sonificado.....	108
Figura 4.22 – Pico máximo de calor para as pastas sob sonicação	109
Figura 4.23 – Calor acumulado em 72 horas para as pastas sob sonicação	110
Figura 4.24 – Relação entre calor acumulado para 1 hora de hidratação para as pastas com aditivo pós-sonicação e a energia de sonicação....	111
Figura 4.25 – Relação entre calor acumulado para 1 hora de hidratação para as pastas com aditivo pré-sonicação e a energia de sonicação	111

Figura 4.26 – Relação entre calor acumulado entre 3 e 24 horas de hidratação para as pastas com aditivo pós-sonicação e a energia de sonicação.....	112
Figura 4.27 – Relação entre calor acumulado entre 3 e 24 horas de hidratação para as pastas com aditivo pré-sonicação e a energia de sonicação.....	113
Figura 4.28 – Resistência a compressão das pastas referências.....	114
Figura 4.29 – Resistência a compressão para as pastas sob sonicação para 7 dias de idade.....	115
Figura 4.30 - Resistência a compressão para as pastas sob sonicação para 28 dias de idade.....	116
Figura 4.31 – Relação entre a resistência a compressão aos 28 dias para as pastas com aditivo pós-sonicação e a energia de sonicação	118
Figura 4.32 – Relação entre a resistência a compressão aos 28 dias para as pastas com aditivo pré-sonicação e a energia de sonicação	118
Figura 4.33 – Resistência a tração na flexão das pastas referências ...	120
Figura 4.34 - Resistência a tração para as pastas sob sonicação para 7 dias de idade.....	121
Figura 4.35 - Resistência a tração para as pastas sob sonicação para 28 dias de idade.....	122
Figura 4.36 – Relação entre a resistência a tração na flexão aos 28 dias para as pastas com aditivo pós-sonicação e a energia de sonicação ...	124
Figura 4.37 – Relação entre a resistência a tração na flexão aos 28 dias para as pastas com aditivo pré-sonicação e a energia de sonicação	124
Figura 4.38 – Módulos de elasticidade das pastas referências.....	125
Figura 4.39 – Módulo de elasticidade para as pastas sob sonicação para 7 dias de idade.....	126
Figura 4.40 – Módulo de elasticidade para as pastas sob sonicação para 28 dias de idade.....	126
Figura 4.41 – Relação entre módulos de elasticidade aos 28 dias para as pastas com aditivo pós-sonicação e a energia de sonicação.....	128
Figura 4.42 – Relação entre módulos de elasticidade aos 28 dias para as pastas com aditivo pré-sonicação e a energia de sonicação	128
Figura A.1 – Amplitude de 20% para o tempo de 6 minutos.....	150
Figura A.2 – Amplitude de 50% para o tempo de 6 minutos.....	150

Figura A.3 – Amplitude de 80% para o tempo de 6 minutos	151
Figura A.4 – Amplitude de 20% para o tempo de 30 minutos	151
Figura A.5 – Amplitude de 50% para o tempo de 30 minutos	152
Figura A.6 – Amplitude de 80% para o tempo de 30 minutos	152
Figura A.7 – Amplitude de 20% para o tempo de 60 minutos	153
Figura A.8 – Amplitude de 50% para o tempo de 60 minutos	153
Figura A.9 – Amplitude de 80% para o tempo de 60 minutos	154
Figura B.1 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 20% de amplitude e 6 minutos de sonicação.....	155
Figura B.2 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 20% de amplitude e 6 minutos de sonicação.....	156
Figura B.3 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 20% de amplitude e 30 minutos de sonicação.....	157
Figura B.4 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 20% de amplitude e 30 minutos de sonicação.....	158
Figura B.5 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 20% de amplitude e 60 minutos de sonicação.....	159
Figura B.6 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 20% de amplitude e 60 minutos de sonicação.....	160
Figura B.7 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 50% de amplitude e 6 minutos de sonicação.....	161
Figura B.8 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 50% de amplitude e 6 minutos de sonicação.....	162
Figura B.9 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 50% de amplitude e 30 minutos de sonicação.....	163
Figura B.10 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 50% de amplitude e 30 minutos de sonicação.....	164
Figura B.11 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 50% de amplitude e 60 minutos de sonicação.....	165
Figura B.12 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 50% de amplitude e 60 minutos de sonicação.....	166
Figura B.13 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 80% de amplitude e 6 minutos de sonicação.....	167
Figura B.14 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 80% de amplitude e 6 minutos de sonicação.....	168

Figura B.15 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 80% de amplitude e 30 minutos de sonicação.....	169
Figura B.16 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 80% de amplitude e 30 minutos de sonicação.....	170
Figura B.17 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 80% de amplitude e 60 minutos de sonicação.....	171
Figura B.18 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 80% de amplitude e 60 minutos de sonicação.....	172

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Compostos principais do clínquer (NEVILLE, 1997)	7
Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas dos NTC (MORAIS, 2012)	26
Tabela 2.3 – Parâmetros de sonicação da literatura (CARLESSO, 2015) (continua)	41
Tabela 2.4 – Mistura de materiais e métodos utilizados em pesquisas com NTC em compósitos cimentícios (continua)	64
Tabela 2.5 – Mistura de materiais e métodos utilizados em pesquisas com NTC e sua influência no comportamento físico-mecânico de compósitos (continua)	68
Tabela 3.1 – Características químicas do cimento (CIMENTO ITAMBÉ, 2016)	75
Tabela 3.2 – Características físicas do cimento (CIMENTO ITAMBÉ, 2016)	75
Tabela 3.3 – Características mecânicas do cimento (CIMENTO ITAMBÉ, 2016)	75
Tabela 3.4 – Características do superplastificante (GRACE, 2016)	76
Tabela 3.5 – Características dos nanotubos de carbono (CHEAP TUBES, 2013)	76
Tabela 3.6 – Pastas referências e pastas sob efeito da sonicação	83
Tabela 4.1 – Valores de energia total e temperatura máxima para os diferentes parâmetros de sonicação	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- a/c – Relação água cimento
AG – Goma arábica natural
 Al_2O_3 – Óxido de alumínio ou alumina
 C_2S – Silicato dicálcico
 C_3A – Aluminato tricálcico
 C_3S – Silicato tricálcico
 C_4AF – Ferroaluminato tetracálcico
CaO – Óxido de cálcio
CH e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de cálcio
CNF – Nanofibras de carbono
NTC – Nanotubos de carbono
-COOH – Grupo funcional carboxila
CP II-F – Cimento Portland composto com filer calcário
C-S-H – Silicato de cálcio hidratado
CTAB – Brometo de cetil trimetil amônio
CVD – Deposição química de vapor
 Fe_2O_3 – Óxido de ferro ou óxido férrico
 H_2O_2 – Peróxido de hidrogênio
 H_2SO_4 – Ácido sulfúrico
HCl – Ácido clorídrico
 HNO_3 – Ácido nítrico
 K_2O – Óxido de potássio
l/d – Relação comprimento diâmetro ou fator de forma
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MgO – Óxido de magnésio
 MnO_2 – Dióxido de manganês
MWCNT – Nanotubos de carbono com parede de múltiplas camadas
 Na_2O – Óxido de sódio
NaDC – Deoxicolato de sódio
NBR – Norma Brasileira
nm – nanômetro
-OH – Grupo funcional hidroxila
Pa – Pascal
SDBS – Dodecilbenzeno sulfonato de sódio

SDS – Dodecil sulfato de sódio

SiO₂ – Dióxido de silício

SP – Aditivo superplastificante

SWCNT – Nanotubos de carbono com parede de simples camada

TiO₂ – Dióxido de titânio

W - Watts

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
1.1. Objetivos.....	4
1.2. Estrutura da tese.....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1. CIMENTO PORTLAND.....	7
2.1.1. Hidratação do cimento Portland	7
2.1.2. Silicato de cálcio hidratado (C-S-H).....	14
2.2. NANOTUBOS DE CARBONO.....	18
2.2.1. Definição e tipos de NTC	18
2.2.2. Propriedades e características dos NTC.....	24
2.2.3. Dispersão de nanotubos de carbono.....	28
2.2.3.1. Sonicação	31
2.2.3.2 – Surfactantes/tensoativos e aditivos/adições cimentícios	42
2.2.3.3 - Funcionalização covalente e não-covalente	50
2.2.3.4 - Novos métodos de dispersão de nanotubos de carbono	55
2.3 – Compósitos cimentícios com NTC	58
2.4 – Síntese da bibliografia	72
3. METODOLOGIA.....	74
3.1. MATERIAIS.....	74
3.1.1 Cimento	74
3.1.2 Aditivo superplastificante	76
3.1.3 Nanotubos de carbono	76
3.2. ESTUDO PRELIMINAR	77

3.3. ENSAIOS EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS.....	81
3.3.1. Ensaios no estado fresco	84
3.3.2. Ensaios no estado endurecido	86
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	88
4.1 DISPERSÃO DOS NANOMATERIAIS.....	88
4.2 COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS.....	97
4.2.1 Ensaio de mini-slump	97
4.2.2 Ensaio de calorimetria.....	99
4.2.3 Ensaio de resistência a compressão.....	113
4.2.3 Ensaio de resistência a tração na flexão.....	119
4.2.4 Ensaio de módulo de elasticidade	125
5. CONCLUSÕES.....	129
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	131
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
APÊNDICE A – GRÁFICOS DOS ENSAIOS DE ABSORBÂNCIA	150
APÊNDICE B – GRÁFICOS DOS ENSAIOS DE CALORIMETRIA	155

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Nas últimas décadas constatou-se a acentuada evolução da engenharia civil, notadamente nos materiais cimentícios. A constante busca de melhorias na indústria da construção civil vem exigindo cada vez mais a pesquisa de novos materiais, com o intuito de desenvolvimento de novos produtos para o mercado e melhoramento das técnicas construtivas já existentes.

A fim de buscar avanços nas propriedades dos materiais a base de cimento, muitas vezes é necessário que se faça modificações de ordem microscópicas ou até nanoscópicas em suas estruturas. Dessa forma, observa-se a essencial importância da aplicação da nanotecnologia na construção civil.

A abordagem nanotecnológica em materiais cimentícios permite aos pesquisadores a manipulação de suas estruturas, com o intuito de modificar propriedades não inerentes a esses materiais. Através da aplicação da nanociência, é possível que o concreto, por exemplo, se torne “ativo” ou “adaptativo”, podendo apresentar características de autolimpeza, translucidez, autoregeneração, isolamento termo-acústico, entre outras (GLEIZE, 2007).

Os nanotubos de carbono (NTC) apresentam-se como novos materiais com grande potencialidade para serem incorporados em matrizes de cimento. Os NTC possuem extraordinárias propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Sua utilização como material de reforço é atraente devido ao seu alto módulo de elasticidade e resistência, chegando a valores 10 e 3 vezes superiores ao do aço (YU *et al*, 2000), o que proporcionaria uma melhoria significativa de desempenho mecânico dos compósitos com a sua incorporação.

No que diz respeito aos NTC, apesar da escala nanométrica, acredita-se que o seu comportamento quando incorporado a matriz cimentícia assemelhe-se as macrofibras de alto módulo de elasticidade. Ou seja, parte das tensões impostas ao compósito será absorvida pelos nanotubos e, conseqüentemente, melhorará seu comportamento mecânico.

Johnston (2001) ressalta que o propósito da utilização de fibras em compósitos é a melhoria das propriedades de uma matriz cimentícia inerentemente frágil e propensa à fissuração. Dependendo do tipo e teor de fibra utilizado, essas melhorias podem ser notadas em vários aspectos: resistência à tração ou flexão, ductilidade, tenacidade ou capacidade de absorção de energia, resistência ao impacto, resistência à fadiga, resistência à fissuração e durabilidade.

Accetti e Pinheiro (2000) ressaltam, entretanto, que a escolha das fibras utilizadas depende das características desejadas ao compósito. As fibras de elevado módulo de elasticidade (aço, vidro e carbono, por exemplo) resultam em compósitos com elevada resistência à tração, rigidez e absorção de cargas dinâmicas. Já as fibras de baixo módulo de elasticidade e alongamento maior (polipropileno e polietileno, por exemplo) conseguem absorver grandes energias, tendo seus compósitos elevada resistência ao impacto e tenacidade, embora não haja grande contribuição à sua resistência.

O diâmetro da fibra também é de fundamental importância para o desenvolvimento das resistências ao cisalhamento e à tração. A relação l/d (relação entre comprimento e diâmetro) – fator de forma – é proporcional ao quociente entre a resistência à tração da fibra e a resistência de aderência fibra/matriz na ruptura. Ou seja, se a resistência à tração da fibra for alta (fibra de aço, por exemplo), então ou a resistência

de aderência necessária deverá ser alta para impedir o arrancamento antes que a resistência à tração seja totalmente mobilizada, ou fibras de alta relação l/d deverão ser empregadas. Por este motivo, fibras de aço são, geralmente, produzidas com seções transversais variáveis ou extremidades fletidas para promover ancoragem (ACCETTI; PINHEIRO, 2000).

A incorporação de fibras em compósitos cimentícios também pode afetar a sua trabalhabilidade. As fibras, geralmente, tendem a diminuir a consistência e aumentar a coesão das misturas, resultando na obtenção de menores valores de espalhamento para ensaios de compósitos no estado fresco (*slump test*, *flow table*, mini abatimento), quando comparados a misturas referências com a mesma relação água/cimento (BENTUR; MINDESS, 1990; OLIVEIRA; GLEIZE; ROMAN, 2003). Devido a isso, é usual a utilização de aditivos plastificantes com o objetivo de melhorar a trabalhabilidade dos compósitos cimentícios.

Mehta e Monteiro (2014) ressaltam, ainda, que devido a uma velocidade maior na hidratação em um sistema bem disperso, as misturas cimentícias contendo superplastificante podem apresentar resistências superiores quando comparados às misturas referências com a mesma relação água/cimento.

Em se tratando de nanotubos de carbono, o grande desafio em sua utilização é a compreensão da sua interação com a matriz cimentícia. Devido às suas propriedades físicas e químicas, a tendência desses materiais é de se aglutinar, sendo necessária a utilização de métodos físicos (sonicação) e químicos (aditivos plastificantes, funcionalização, etc.) com o intuito de conferir sua melhor dispersão na matriz cimentícia (MA *et al.*, 2010; BATISTON, 2012).

Apesar de vários pesquisadores terem constatado uma melhora considerável em propriedades físico-mecânicas de compósitos cimentícios com a incorporação de nanotubos de carbono (KONSTAGDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010; PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013; YAKOVLEV *et al.*, 2013; MELO *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2013; HAN *et al.*, 2015), não se consegue mensurar se essa influência é realmente causada apenas pela incorporação dos nanomateriais, pela ação isolada do superplastificante (SP) normalmente utilizado ou pela ação conjunta dos dois materiais.

Além disso, existem indícios que o desempenho do SP possa ser prejudicado pelo aparecimento de falhas em sua estrutura molecular causadas por eventual sonicação desse material em conjunto com os NTC (CARLESSO, 2015). Nesse caso, pode haver falta de dispersão ou reaglomeração dos nanomateriais no compósito cimentício pela baixa atuação do SP.

Dessa forma, propõe-se, no presente trabalho, avaliar se a sonicação prejudica o comportamento do aditivo superplastificante em compósitos cimentícios com NTC e a real parcela de influência do aditivo superplastificante nas propriedades dos compósitos cimentícios contendo nanotubos de carbono.

1.1. Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é a verificação da influência do processo de sonicação em soluções contendo nanotubos de carbono nas propriedades físico-mecânicas de pastas cimentícias.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a influência de diferentes parâmetros de sonicação na dispersão de NTC;
- Avaliar a influência de diferentes parâmetros de sonicação em possíveis danos causados a estrutura dos NTC;
- Avaliar a influência de diferentes parâmetros de sonicação nas propriedades do estado fresco e endurecido de compósitos cimentícios.

1.2. Estrutura da tese

A presente pesquisa está organizada em cinco capítulos e apêndices que serão descritos abaixo.

O capítulo 1 apresenta uma introdução ao tema da pesquisa, bem como a sua justificativa, limitações e respectivos objetivos geral e específicos.

O segundo capítulo apresenta a revisão de literatura necessária para dar embasamento aos objetivos propostos, bem como nortear os ensaios que foram realizados.

A metodologia do programa experimental é descrita no capítulo 3. Nele são descritos os materiais utilizados na pesquisa, os ensaios propostos e a forma como os mesmos foram conduzidos.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos pelos ensaios descritos no capítulo anterior, assim como discussões relacionadas aos resultados obtidos pela literatura apresentada no segundo capítulo.

O último capítulo apresenta as principais conclusões obtidas por essa tese, assim como sugestões para trabalhos futuros que possam contribuir complementando os resultados obtidos.

Nos apêndices são apresentados os gráficos de absorvância obtidos pelos ensaios de espectroscopia das soluções aquosas de NTC e os gráficos dos ensaios de calorimetria das pastas estudadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CIMENTO PORTLAND

2.1.1. Hidratação do cimento Portland

Cimento Portland é um aglomerante hidráulico produzido pela moagem do clínquer, que é composto essencialmente de silicatos de cálcio hidráulicos com uma ou mais formas de sulfato de cálcio como um produto de adição. O clínquer é um material sinterizado produzido pelo aquecimento de uma mistura de matérias-primas de composição pré-determinada (CINCOTTO, 2011).

Como já visto no parágrafo anterior, além da sílica e do cálcio, a composição do clínquer também apresenta a presença de alumina e óxido de ferro. Dessa forma, quatro compostos são usualmente considerados como os principais constituintes do clínquer, conforme apresentado na tabela 2.1. Para efeito de simplificação, cada óxido é representado por uma letra, como: $\text{CaO} = \text{C}$; $\text{SiO}_2 = \text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$ (NEVILLE, 1997). Vale ressaltar, ainda, que dependendo da matéria-prima originária do clínquer, podem existir outros óxidos em sua composição em pequena quantidade (MgO , TiO_2 , MnO_2 , K_2O , Na_2O , etc.).

Tabela 2.1 - Compostos principais do clínquer (NEVILLE, 1997)

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

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

As reações que proporcionam o efeito ligante do cimento ocorrem quando o mesmo é colocado em contato com a água. A hidratação dos silicatos e aluminatos dão origem a produtos que, com o decorrer do tempo, proporcionam uma pasta de cimento firme e resistente.

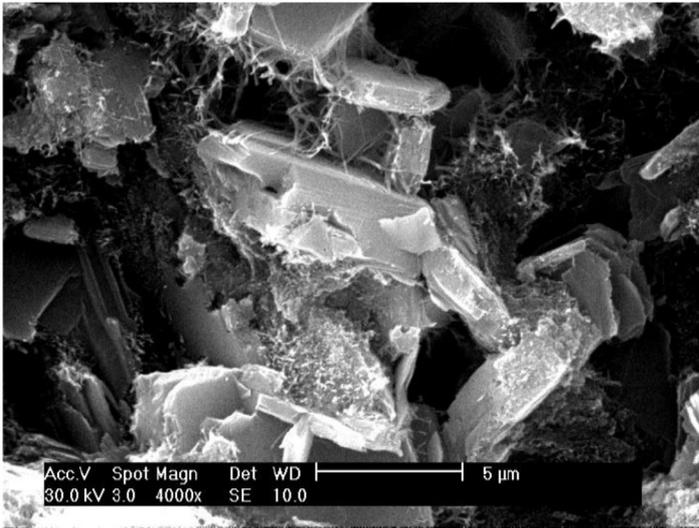
Os principais compostos hidratados formados são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio (CH), os sulfo-aluminatos de cálcio hidratado (etringita e monossulfato) e os aluminatos hidratados. Geralmente a reação de hidratação dos aluminatos culmina no enrijecimento da pasta, enquanto que a hidratação dos silicatos resulta em um aumento na resistência mecânica.

Segundo Taylor (1990), o hidróxido de cálcio apresenta a menor resistência mecânica dos hidratos, apesar de conferir um pH elevado a pasta, o que é interessante quando se pensa no uso do cimento em concreto armado, devido ao ambiente alcalino que acaba passivando a armadura. Esse hidrato é conhecido por possuir uma cristalinidade hexagonal e aparência mais densa, o que o faz se destacar em imagens de microscopia.

De acordo com o pesquisador citado anteriormente, o C-S-H representa 70% da pasta de cimento hidratado e é o principal responsável pelas características mecânicas. Dessa forma, ele passa a desempenhar o papel mais importante na pasta de cimento hidratado.

Na figura 2.1, apresenta-se uma imagem de MEV de estruturas típicas de C-S-H e CH nas primeiras idades.

Figura 2.1 - Imagem de MEV sobre estruturas de C-S-H (pequenas agulhas) e CH (formato hexagonal) nas primeiras idades de uma mistura de sílica e hidróxido de cálcio (COLLODETTI, 2014)



Segundo Mehta e Monteiro (2014), são dois os mecanismos de hidratação propostos do cimento Portland. Na hidratação por dissolução-precipitação ocorre a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, formação de hidratos na solução e eventual precipitação de hidratos provenientes da solução supersaturada, devido à sua baixa solubilidade. Logo, os autores afirmam que esse mecanismo visa uma completa reorganização dos constituintes dos componentes originais durante o processo de hidratação.

Já no mecanismo denominado topoquímico ou hidratação no estado sólido do cimento, as reações acabam por ocorrer diretamente na superfície dos componentes do cimento anidro sem entrarem em solução.

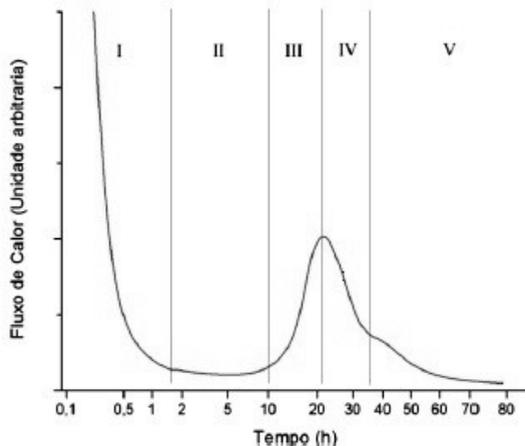
De acordo com os autores citados anteriormente, acredita-se que o mecanismo dissolução-precipitação ocorra nos estágios iniciais de hidratação do cimento. A hidratação da partícula residual de cimento pode ocorrer por reações no estado sólido em estágios posteriores, quando a mobilidade iônica na solução se torna restrita.

Vale ressaltar, ainda, que todos os compostos do cimento não reagem ao mesmo tempo. Os aluminatos hidratam a uma velocidade muito maior que os silicatos. O enrijecimento (perda de consistência) e a pega (solidificação) são causados pelo processo de hidratação dos aluminatos. Já a hidratação dos silicatos é a responsável pelo desenvolvimento da resistência do cimento Portland.

Assim como muitas outras reações químicas, a hidratação dos compostos do cimento libera calor, ou seja, é exotérmica, chegando a emitir uma energia de até 500J/g de cimento. O calor de hidratação consiste do calor químico das reações de hidratação e do calor de adsorção da água na superfície do gel formado no processo (NEVILLE, 1997).

O mecanismo de hidratação do cimento pode ser dividido, didaticamente, em cinco etapas: estágio inicial (I), período de indução (II), período de aceleração (III), período de desaceleração (IV), estágio final ou período de reação lenta (V) (QUARCIONI; CINCOTTO, 2008). Essas etapas podem ser visualizadas na figura 2.2 que apresenta uma curva de desenvolvimento de calor de hidratação de um cimento Portland comum (JOLICOEUR; SIMARD, 1998). A seguir, descreve-se, sucintamente, o que acontece em cada fase mostrada.

Figura 2.2 - Curva de desenvolvimento de calor de hidratação de um cimento Portland comum (JOLICOEUR; SIMARD, 1998)



No estágio inicial (fase I), assim que o cimento é colocado em contato com a água, a dissolução de uma parte dos componentes mais facilmente solúveis (KSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) liberam elevada quantidade de calor na solução. Simultaneamente, ocorre a hidrólise dos silicatos e aluminatos mais reativos (C_3S e C_3A) liberando íons Ca^{2+} e OH^- . A medida que a concentração dos íons aumenta, o pH da solução aumenta também. Observa-se, ainda, que apesar da liberação de calor ser elevada, a mesma decresce rapidamente para valores muito baixos em poucos minutos (JOLICOEUR; SIMARD, 1998).

Na fase II, apesar da redução da taxa de liberação de calor, a solução continua hidratando os grãos de cimento de forma lenta. A baixa reatividade dos componentes permite que o material cimentício possa ser trabalhado e aplicado nesse período. A fim de possibilitar a aplicação desse tipo de produto, as normas NBR 11578:1997 e NBR 5732:1991 determinam que esse tempo deve ser superior a uma hora.

Nesse período as reações da fase aluminato com a gipsita são predominantes, com o crescimento das agulhas de etringita e formação de uma camada mais espessa sobre os grãos de cimento ainda não hidratados (JOLICOEUR; SIMARD, 1998).

No entanto, Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) argumentam que a teoria da formação de uma camada protetora ao redor dos grãos de cimento que inibe o processo de hidratação não está de acordo com alguns resultados obtidos experimentalmente. De acordo com os autores, a teoria “geoquímica” de dissolução, em que a taxa de dissolução é dependente da subsaturação da solução em relação a fase de dissolução, pode explicar melhor as observações experimentais.

Segundo os autores citados anteriormente, durante o 13º Congresso Internacional da Química do Cimento realizado em Madri, vários pesquisadores chegaram a um consenso geral em relação aos mecanismos que controlam o período de indução. Seriam eles:

- “A superfície hidrata-se”. Isso provavelmente ocorre antes da adição da água de mistura devido a exposição do cimento a umidade do ambiente. A espessura dessa camada hidratada é de cerca de 10 a 100 nm. A estrutura cristalina é basicamente uma modificação da estrutura do material anidro e não uma fase hidratada como o C-S-H;
- “Essa camada inicial hidratada se mantém durante todo o processo de hidratação”.
- “O mecanismo primário que controla a cinética da hidratação até o final do período de indução é a subsaturação em relação a essa camada superficial”;

- “O C-S-H nucleia rapidamente (em uma escala de segundos a minutos)”. Há várias razões para que haja um pequeno crescimento de hidratos durante o período de indução. Assim que a precipitação de C-S-H ocorre, a concentração de cálcio na solução aumenta (cerca de 35 a 40 mmol) no final do período de indução. Em paralelo, a concentração de silicatos cai dramaticamente a escala de μmol . Conseqüentemente, a taxa de dissolução do C_3S torna-se mais lenta enquanto a solução fica supersaturada em relação ao CH. Além disso, enquanto a quantidade de produtos hidratados é pequena, é necessário tempo para o aumento de produtos já que ele é proporcional aos pontos de crescimento na superfície.

Após o período de indução, ocorre a aceleração (III) das reações de hidratação novamente, havendo o aumento da geração de calor e da precipitação de compostos sólidos. Ocorre uma grande formação de C-S-H e CH provenientes do C_3S , etringita, consumo de água da mistura e aumento da viscosidade da pasta devido ao aumento da relação sólido/líquido (TAYLOR, 1990; JOLICOEUR; SIMARD, 1998). Essa fase é marcada pelo início da pega do cimento.

Ainda há uma controvérsia considerável a respeito do que desencadeia o aumento na taxa de reação. Em pastas, acredita-se que a precipitação do hidróxido de cálcio é o motivo (SCRIVENER; JULLIAND; MONTEIRO, 2015).

A fase IV é caracterizada pela desaceleração das reações e endurecimento do cimento. Nessa fase os hidratos formados impedem a dissolução dos compostos anidros, há uma diminuição da taxa de hidratação mas ocorre a evolução da resistência mecânica pela continuação das reações internas.

Segundo Quarcioni (2008), alguns tipos de cimento com teor de C_3A acima de 12%, podem exibir um "ombro" característico nessa fase. Esse patamar estaria associado a uma nova formação de etringita (fase AFt – $C_6AS_3H_{32}$).

Na fase V a maioria dos grãos de cimento já está completamente coberta por produtos hidratados. As reações de hidratação passam a ser predominantemente de origem topoquímica e a estrutura passa a ganhar resistência mecânica significativa. Nessa fase também pode ocorrer a formação de um "ombro" associado à hidratação da fase ferrita ou a conversão da fase AFt para AFm (monossulfato – $3C_4ASH_{12}$) (QUARCIONI, 2008).

Como mostrado na figura 2.5, uma forma simples e eficiente de avaliar a cinética de hidratação de um determinado material cimentício é acompanhar o desenvolvimento das reações por meio de curvas de evolução de calor.

2.1.2. Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)

O C-S-H é a fase hidratada mais influente nas propriedades da pasta de cimento, principalmente no que corresponde a seu desempenho mecânico. O termo é hifenizado pois o composto ainda não foi bem definido; apresenta teor de água estrutural e relação cálcio/sílica (de 1,5 a 2,0) variáveis. Além disso, sua composição química varia de acordo com a relação água/cimento, temperatura e idade de hidratação. Sua morfologia apresenta as formas de fibras pouco cristalinas a um reticulado cristalino (MEHTA; MONTEIRO, 2014; CINCOTTO, 2011).

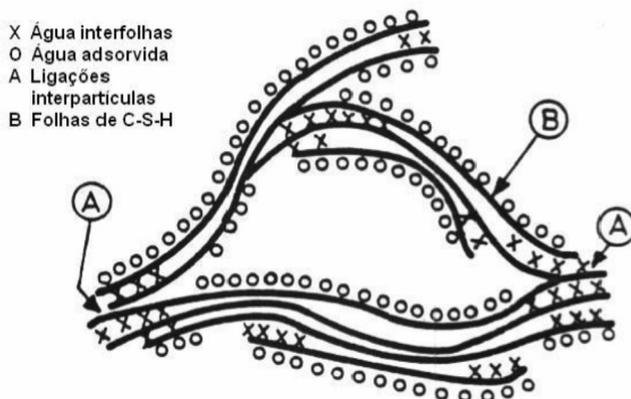
Os primeiros autores, citados anteriormente, afirmam que, nas primeiras análises, sua estrutura foi denominada como gel de torbemorita devido a

sua semelhança com o mineral natural. No entanto, após o aparecimento de técnicas de análise de imagens mais modernas, o uso desse nome passou a não ser mais aceito pois a similaridade das estruturas cristalinas é muito pobre.

Apesar da estrutura exata do C-S-H não ser totalmente conhecida, alguns modelos foram propostos por pesquisadores a fim de explicar as propriedades dos materiais. No modelo de *Powers-Brunauer*, o material tem uma estrutura em camada com uma elevada área específica que, dependendo da técnica de medida utilizada, varia de 100 a 700m²/g. Nesse modelo a resistência é atribuída, principalmente, a forças de Van der Waals, sendo a distância sólido-sólido ou o tamanho dos poros do gel ao redor de 18Å (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

No modelo de *Feldman-Sereda* a estrutura do C-S-H é representada como sendo composta de um arranjo irregular e dobrado de camadas ao acaso, formando espaços entre as lamelas de forma e tamanhos diferentes (5 a 25Å), conforme ilustrado na figura 2.3. Neste modelo evidencia-se a morfologia e a forma como a água está presente na estrutura.

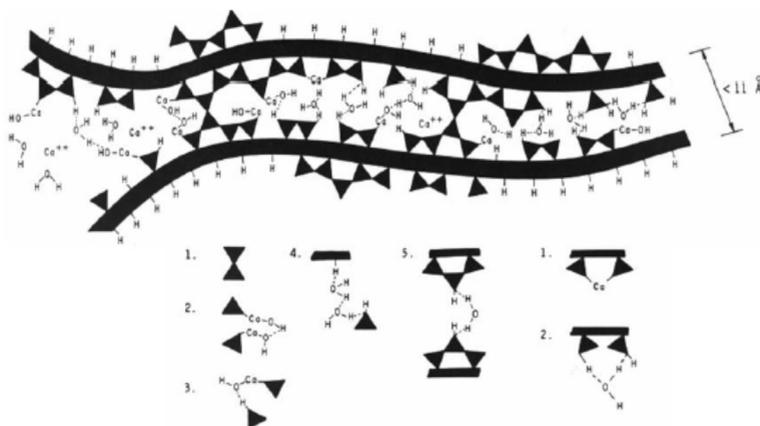
Figura 2.3 - Modelo de *Feldman-Sereda* do C-S-H (REGOURD, 1982)



De acordo com Sierra *apud* Regourd (1982), a manutenção da coesão do C-S-H nesse modelo é atribuída a dois fatores principais:

- Fortes ligações químicas entre as camadas, responsáveis pelas ligações de uma pequena parte da superfície das partículas. Interações do tipo *Van der Waals* fariam as ligações restantes entre as partículas;
- Estruturação da água intersticial, conforme pode ser observado na figura 2.4.

Figura 2.4 - Representação da organização atômica das folhas de C-S-H e suas ligações (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002)

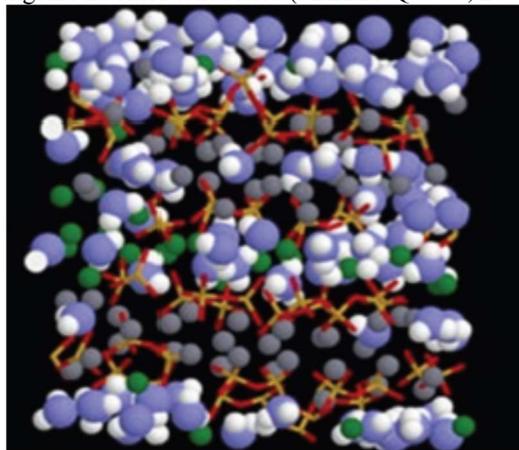


Pellenq *et al.* (2009) propuseram, baseados em uma abordagem atômica de baixo para cima (*bottom-up*), um modelo molecular do C-S-H. De acordo com esse modelo, apresentado na figura 2.5, o hidrato de cimento é composto de uma cadeia longa tetraédrica de sílica e óxido de cálcio, em que a água causa distorções nas camadas onde havia geometria regular. A distorção causada na estrutura pela adição de água torna o hidrato de cimento mais volumoso.

Além desses modelos propostos, pode-se citar ainda as estruturas observadas por Williamson (1968) em que o C-S-H assemelha-se a feixes

de trigo, composto por fitas em vez de lamelas; e a chamada grão de Hadley (1972), que apresenta uma estrutura de hidratos formada ao redor de uma única partícula de cimento que foi consumida com o tempo e onde ficou um vazio.

Figura 2.5 - Modelo molecular do C-S-H: as esferas azuis e brancas são os átomos de oxigênio e hidrogênio das moléculas de água, respectivamente; as esferas verdes e cinzas são os íons de cálcio entre as camadas e nas camadas, respectivamente; as barras amarelas e vermelhas são os átomos de silício e oxigênio na sílica tetraédrica (PELLENQ *et al.*, 2009)



Richardson (2008) fez uma síntese de diversos modelos da nanoestrutura do C-S-H em pastas endurecidas de cimento Portland ou de C_3S . De acordo com o pesquisador, vários desses modelos são muito similares entre si, ou seja, há muito mais consenso entre as proposições do que se presumia anteriormente.

O trabalho de Pelisser, Gleize e Mikowski (2009), descreve a intrínseca complexidade da estrutura do C-S-H:

- Apresenta uma forma de organização estrutural multiescala composta por aglomerações de partículas ou nanocristais (nanocristalitos) formados por um empilhamento de folhas

constituída por uma dupla camada central de octaedros de CaO inserida entre duas camadas de tetraedros de SiO₄ (MINET, 2003);

- Essa propriedade acaba por proporcionar uma elevada afinidade do C-S-H com a água, que interage de maneira diferenciada com as superfícies do C-S-H em função de seu grau de confinamento na estrutura. Dessa forma, ela pode se apresentar nos nanoporos, adsorvida nos nanocristais e intercalada no espaço interfolha (ALLEN; THOMAS; JENNINGS, 2007);
- É um composto não estequiométrico. A relação média entre Ca/Si do C-S-H, em pastas de cimento Portland comuns no estado endurecido, é cerca de 1,7. Todavia, há grandes variações locais de composição, variando de 0,6 a 2,3 ou mais (PELLENQ; VAN DAMME, 2004; ZHANG *et al.*, 2000; RICHARDSON, 1999).

2.2. NANOTUBOS DE CARBONO

2.2.1. Definição e tipos de NTC

O carbono é considerado o elemento químico mais versátil que se encontra na natureza. Ele é formador de tecidos biológicos, está presente em várias moléculas e compostos conhecidos com estrutura e propriedades muito diferentes entre si. O carbono tem a capacidade de assumir ligações químicas de natureza distintas e com hibridizações diferentes (sp, sp², sp³), o que possibilita a formação de até quatro ligações covalentes (FERNANDES, 2008).

Até a metade da década de 80, acreditava-se que existiam apenas duas formas de carbono sólido puro: o diamante e a grafite. Esses alótropos, apesar de apresentarem estruturas físicas e propriedades diferentes, possuem uma rede molecular composta por ligações covalentes (SIDDIQUE; MEHTA, 2014). Em 1985, um grupo de pesquisadores das universidades de Houston e de Sussex desenvolveu uma estrutura composta por 60 átomos de carbono, que ficou conhecida como "*buckminsterfullerene*" ou simplesmente "*buckyball*" (figura 2.6a). Posteriormente, foi observado que era possível formar, também, longos tubos cilíndricos com átomos de carbono. Dessa forma, em 1991, Sumio Ijima nomeou essas estruturas como nanotubos de carbono (NTC) que apresentavam múltiplas camadas concêntricas de átomos de carbono (MWNTC). Aproximadamente 2 anos depois, foi desenvolvido experimentalmente, pelo mesmo grupo de pesquisadores, o nanotubo de carbono de simples camada (SWNTC), apresentados na figura 2.6b.

Para os autores citados os MWNTC apresentam, normalmente, mais defeitos em sua estrutura quando comparados aos SWNTC, o que pode afetar suas propriedades e comportamento mecânico. No entanto, a sua produção em larga escala é mais fácil e mais barata.

No que diz respeito ao ponto de vista estrutural, os SWNTC são definidos pelo seu diâmetro, comprimento e simetria axial. A simetria axial depende da orientação do plano cristalino do grafeno sobre a superfície tubular. A estrutura geométrica dos nanotubos de carbono é definida por meio do seu vetor quiral, como mostrado na figura 2.7. O vetor quiral é definido a partir dos vetores de base a_1 e a_2 que irão definir a célula unitária da estrutura hexagonal do grafeno e é dado por $C = na_1 + ma_2$ (FERNANDES, 2008).

Figura 2.6 - (a) "Buckyball"; (b) SWNT e MWNT



Fonte: (a) Galeria da Arizona State University¹; (b) Página da Academic Technology²

De acordo com o autor, um nanotubo de carbono SWNTC é inteiramente definido pelo seu vetor quiral ou analogamente pelo par de índices inteiros (n, m). A determinação do diâmetro d e do ângulo quiral θ é feita em função do comprimento a ($a = 1,44\text{Å}$) da ligação C-C e dos índices (n, m), segundo as seguintes equações:

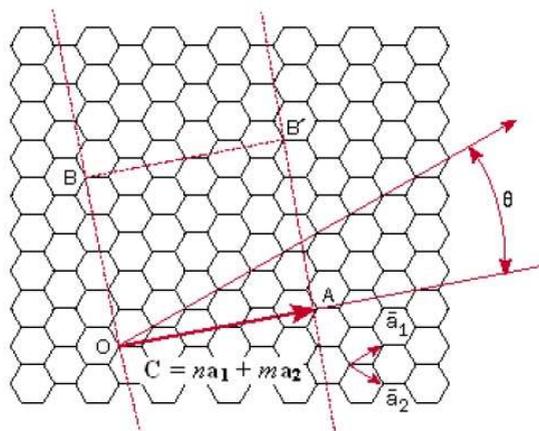
$$d = \sqrt{3} \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm}$$

$$\tan \theta = \frac{m\sqrt{3}}{2n + m}$$

1 Disponível em < <https://www.asu.edu/clas/csss/NUE/gallery.html> > Acesso em fev. 2015

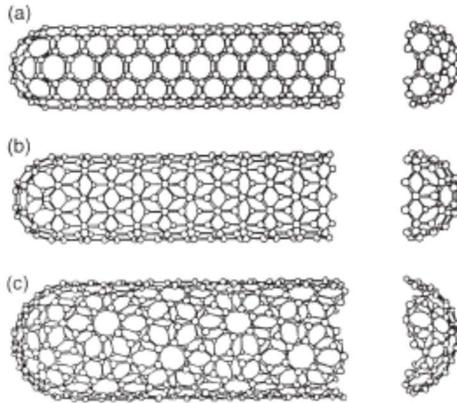
2 Disponível em < <http://itech.dickinson.edu/chemistry/?p=422> > Acesso em fev. 2015

Figura 2.7 - A linha em negrito representa o vetor quiral, na direção perpendicular ao eixo do tubo. As linhas paralelas (BO) e (B'A) representam as linhas que se unem para formar o nanotubo (FERNANDES, 2008)



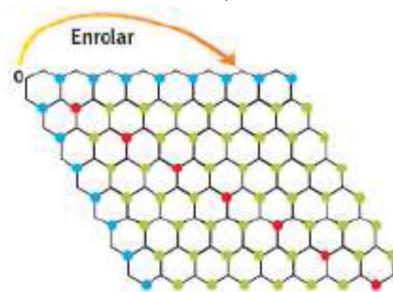
Um nanotubo de carbono pode ser construído a partir de uma folha de grafeno enrolada de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. Dependendo dos valores relativos dos índices (n, m) , os NTC podem ser: *armchair* ou poltrona ($n = m$), *zig-zag* ($n, m = 0$) ou *chiral* ($n \neq m \neq 0$) e são definidos pelo ângulo quiral θ , conforme ilustrado na figura 2.8 (HERBST *et al.*, 2004). O ângulo θ pode variar de 0 para tubo perfeitamente enrolado (tipo *zig-zag*) a 30° para o tipo *armchair*. Dessa forma, a quiralidade, que determina o enrolamento intrínseco da folha de grafeno, é a principal responsável pelo mecanismo de quebra de um NTC (MORAIS, 2012).

Figura 2.8 - Geometria de NTC perfeitos: (a) *armchair* ou poltrona, (b) *zig-zag*, (c) *chiral* (HERBST, 2004)



A figura 2.9 explica, de uma maneira mais clara, as várias formas de se enrolar uma folha de grafeno e se formar um NTC. Dessa forma, pela união do átomo 0 (zero) a qualquer um dos átomos azuis, tem-se o nanotubo *zig-zag*, cujo nome se dá pela formação de uma linha sinuosa das ligações químicas entre os átomos, ao longo da circunferência do tubo. Se o átomo inicial for unido a qualquer dos átomos vermelhos, tem-se o do tipo *armchair* ou poltrona. Finalmente, a união do átomo 0 (zero) a qualquer átomo verde, tem-se o NTC *chiral* (CAPAZ; CHACHAM, 2003).

Figura 2.9 - Enrolamento de uma folha de grafeno (CAPAZ; CHACHAM, 2003)



Para a fabricação dos NTC, atualmente existem várias técnicas disponíveis, como a descarga por arco, ablação por laser, deposição química de vapor (CVD), entre outras. Cada um desses métodos confere características e pureza diferentes aos nanotubos.

O princípio do método de descarga por arco consiste na geração de uma descarga por arco elétrico entre dois eletrodos de grafite cilíndricos, em uma câmara de aço, na presença de um gás inerte. A distância entre os eletrodos é muito pequena para que ocorra a passagem de uma corrente e, conseqüentemente, a geração de um plasma entre eles. A temperatura alcançada é muito alta (3000 a 4000°C) e vaporiza o carbono dos componentes. Dessa forma, o grafite é sublimado e é depositado no cátodo ou nas paredes da câmara, gerando os nanotubos (FERREIRA, 2003). Os nanotubos obtidos por esse método apresentam excelente qualidade estrutural devido a presença de poucos defeitos em sua extensão. No entanto, várias impurezas são geradas o que leva a necessidade de processos de purificação onerosos.

De acordo com o autor o processo de ablação por laser assemelha-se ao processo de descarga por arco, em alguns aspectos. Neste processo o eletrodo de grafite é vaporizado com um laser de alta potência, também na presença de um gás inerte, em um tubo de quartzo aquecido. Os NTC gerados se depositam nas paredes do tubo ou em um coletor resfriado que fica na extremidade oposta. O produto gerado, geralmente, possui alto grau de pureza (superior ao da descarga por arco) mas, ainda assim, precisa passar por processos de purificação.

Segundo Ferreira (2003), o método de CVD é um dos mais utilizados na fabricação de nanotubos. Isso é devido ao melhor controle dos principais parâmetros envolvidos no processo e, também, a uma maior

produtividade e menor necessidade de purificações posteriores. Nesse método é feita a decomposição de um vapor ou gás contendo carbono na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte, a temperaturas em torno de 500°C. Apesar da pureza dos NTC produzidos por esse processo ser superior aos outros já citados, a baixa temperatura empregada tende a causar defeitos estruturais em suas pontas e paredes, o que pode restringir potenciais aplicações.

Como já relatado nos parágrafos anteriores, após a produção dos NTC é necessário que os mesmos passem por processos de purificação, a fim de retirar ou reduzir a quantidade de partículas indesejáveis. Para a remoção de catalisadores utiliza-se o tratamento com ácidos, oxidação térmica ou separação magnética. Para pequenos fulerenos, pode-se utilizar a microfiltração ou a extração com dissulfeto de carbono (CS₂). Já para retirada de carbono amorfo procede-se a tratamentos ou oxidação térmicos (SOUZA, 2014).

2.2.2. Propriedades e características dos NTC

De acordo com Chan e Andrawes (2009) os nanotubos de simples camada (SWNTC) apresentam uma espessura de um único átomo de carbono e diâmetro variando de 0,4 a 5,6nm. Já os nanotubos de múltiplas camadas (MWNTC) possuem um diâmetro que varia de 0,3 a 100nm. Com um comprimento que pode chegar a centímetros, a razão de aspecto (comprimento/diâmetro) pode, teoricamente, exceder a 10⁶. A sua densidade é considerada baixa (aproximadamente 1500kg/m³) e a resistência química alta. Essas propriedades fazem dos nanotubos de carbono um material de reforço ideal para vários tipos de matrizes (SOBOLKINA *et al.*, 2014).

Além disso, os NTC apresentam impressionantes propriedades mecânicas: são as fibras mais rígidas conhecidas, com um módulo de Young de 1,4TPa e deformação na ruptura de 20 a 30%, o que leva a prever uma resistência a tração possivelmente superior a 100GPa. Apenas para comparação, o módulo de Young e a resistência a tração de um aço de alta resistência é de cerca de 200GPa e 1 a 2GPa, respectivamente (SIDDIQUE; MEHTA, 2014).

Através de métodos de elementos finitos e simulação computacional, Sindu, Sasmal e Gopinath (2014) avaliaram a influência da quiralidade, fator de forma e raio na tenacidade dos NTC. Segundo a sua pesquisa, a tenacidade é influenciada pela quiralidade e raio do NTC, mas é pouco afetada pelo fator de forma. A tenacidade do nanotubo *zig-zag* é superior ao do tipo *armchair* até um raio limite de 0,8nm. Acima desse valor, a tenacidade não é afetada nem pelo raio do tubo e nem pela quiralidade. Para efeito de comparação, a tabela 2.2 apresenta valores de algumas propriedades mecânicas do nanotubo de carbono comparando-o com o aço inoxidável e o *kevlar*.

Siddique e Mehta (2014) afirmam, ainda, que os nanotubos de carbono possuem resistência elétrica extremamente baixa e condutividade térmica extremamente alta, sendo inclusive duas vezes superior ao do diamante (~1000W/mK). Além disso, referindo-se a sua estrutura eletrônica, apresentam comportamento metálico ou semi-condutor dependendo de sua quiralidade (KUZMANY *et al.*, 2004; LARA; ZANELLA; FAGAN, 2014).

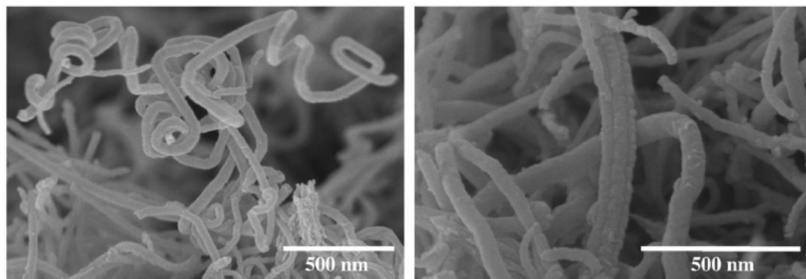
Tabela 2.2 - Propriedades mecânicas dos NTC (MORAIS, 2012)

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

Muitos pesquisadores descrevem uma característica peculiar dos nanotubos de carbono que é a sua péssima dispersão em uma matriz qualquer. Essa tendência a se aglomerar quando utilizado como parte de um nanocompósito pode, inclusive, influenciar as propriedades do mesmo. Esta característica é causada pela presença de forças atrativas (*Van der Waals*) provenientes de seus sistemas de elétrons- π polares (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013; MENG; FU; LU, 2009; OSORIO *et al.*, 2008; SHEN *et al.*, 2007). A pobre dispersão dos nanotubos de carbono pode levar a formação de muitos defeitos no nanocompósito e limitar, dessa forma, a sua eficiência de reforço (KONSTA-GDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010). Na figura 2.10

apresenta-se uma micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de MWNT com problemas de dispersão em uma matriz cimentícia.

Figura 2.10 - MEV de MWNT com baixa dispersão (KONSTA-GDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010)



Parveen, Rana e Fangueiro (2013) afirmam, ainda, que o comportamento da dispersão depende de alguns fatores críticos como o comprimento dos NTC, a densidade de empacotamento, a fração de volume, a viscosidade da matriz e as forças atrativas entre os componentes do compósito.

Um dos procedimentos básicos usados para a dispersão de nanotubos de carbono é a ultrasonicação que, normalmente, é combinado com outras técnicas, tais como: uso de solventes, surfactantes, funcionalização covalente, funcionalização não-covalente, entre outras (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013). Algumas dessas técnicas serão discutidas posteriormente no subitem 2.2.3.

Embora o uso de nanopartículas seja recente, alguns pesquisadores vêm alertando sobre um possível risco tóxico em seu manuseio. De acordo com Pacheco-Torgal e Jalali (2011), algumas pesquisas demonstraram que nanopartículas podem causar sintomas semelhantes aos causados por fibras de amianto. No caso de nanotubos de carbono, parâmetros como a sua estrutura, distribuição de tamanho, área superficial, química da

superfície, carregamento da superfície, aglomeração e pureza podem causar considerável impacto em sua reatividade. NTC ultrapassam barreiras de membranas, o que pode levar a inflamações, nódulos microscópicos, fibrose e mudanças bioquímicas/toxicológicas nos pulmões. Dessa forma, é recomendado no manuseio de nanotubos que se utilizem aparelhos de limpeza do ar a fim de prevenir a inalação e luvas para prevenir o contato com a pele (SIDDIQUE; MEHTA, 2014).

2.2.3. Dispersão de nanotubos de carbono

Como já relatado no subitem anterior, para uma melhor eficiência no reforço de compósitos é necessário que se obtenha uma boa dispersão dos NTC na matriz. Dessa forma, vários são os métodos utilizados pelos pesquisadores para se alcançar esse objetivo.

De forma similar na matriz polimérica, a dispersão de NTC em matrizes cimentícias pode influenciar negativamente as propriedades de nanocompósitos. Não é muito viável que se tente dispersar os nanomateriais diretamente na pasta de cimento, já que a mesma tende a perder plasticidade em um período curto após a adição de água devido ao processo de hidratação. A fim de evitar que isso aconteça, a estratégia normalmente utilizada para nanocompósitos cimentícios é a de dispersar os nanomateriais primeiramente na água de mistura, seguida da adição da dispersão no cimento a ser utilizado. No entanto, deve-se selecionar atentamente o método utilizado para dispersão dos NTC no meio aquoso para que não haja interferência no processo de hidratação do cimento e/ou traga problemas para as propriedades do nanocompósito (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013).

Assim, os pesquisadores citados anteriormente classificam as formas de dispersão dos nanotubos de carbono em métodos físicos e métodos químicos, de acordo com as técnicas utilizadas. Entretanto, é necessário ressaltar que os vários métodos químicos que serão citados não conseguem dispersar completamente os nanomateriais em meio aquoso. Em vez disso, eles auxiliam o processo diminuindo a hidrofobicidade dos NTC e melhorando, conseqüentemente, a sua dispersão. Portanto, os métodos químicos sempre devem ser utilizados em conjunto com os métodos físicos.

No que diz respeito a molhabilidade entre um sólido e um fluido, pode-se afirmar que ela é determinada, principalmente, pela energia interfacial entre os dois. Isso significa que para o comportamento hidrófobo característico do NTC ser alterado, há a necessidade de alterar a química superficial do nanomaterial com o intuito de melhorar sua afinidade com a água. Isso pode ser feito, por exemplo, por meio de funcionalização que introduza grupos que contêm oxigênio e/ou hidrogênio no nanomaterial (KARUMURI; HE; MUKHOPADHYAY, 2015; KOTSALIS *et al.*, 2005; MATTIA; GOGOTSI, 2008).

Pode-se evidenciar mudanças na energia interfacial entre sólido e fluido pelo ângulo de contato formado entre eles. De acordo com Bhusan e Jung (2011), se a superfície é considerada hidrofílica o valor do ângulo de contato é de $0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$, enquanto que para superfícies hidrofóbicas o valor do ângulo é de $90^\circ < \theta \leq 180^\circ$.

Kotsalis *et al.* (2005) observaram, através de simulações moleculares dinâmicas, a influência de adsorção química de átomos de hidrogênio em nanotubos de carbono de paredes simples e múltiplas. Segundo a pesquisa, é evidente que o ângulo de contato diminui monotonicamente

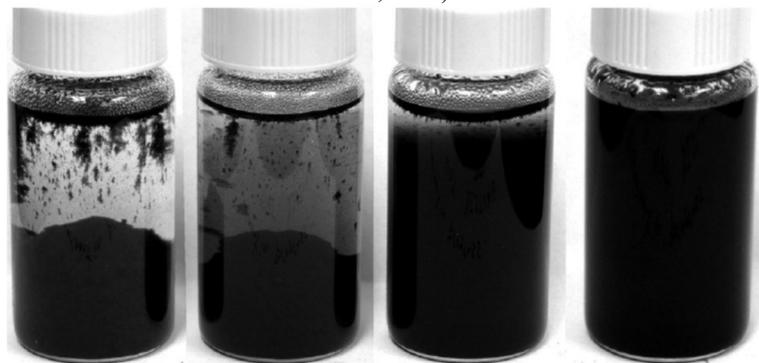
com a força do dipolo formado pela inclusão desses átomos na superfície, chegando ao valor mínimo de 62° para uma cobertura de 15%.

Segundo Karumuri, He e Mukhopadhyay (2015), matrizes compostas de nanotubos de carbono apresentam comportamento super hidrofóbico ($\theta > 160^\circ$). Em sua pesquisa, observou-se uma redução considerável no ângulo de contato para $45 \pm 5,5^\circ$ com a deposição de uma camada de sílica na matriz. Esse comportamento, inclusive, foi diretamente proporcional a espessura do revestimento de sílica introduzido.

Existem algumas maneiras de medir a efetividade do método de dispersão utilizado, bem como o grau de dispersão dos NCT, principalmente em meio aquoso.

Stynoski *et al.* (2013) tiraram fotografias digitais de soluções aquosas contendo NTC, sob diferentes tratamentos, logo após a utilização do método de dispersão. As soluções foram deixadas em repouso e as fotos foram repetidas após 24 horas, com o intuito de verificar se houve sedimentação/aglomeração de nanomateriais no fundo do recipiente, conforme pode ser observado na figura 2.11. Esse mesmo método de verificação foi utilizado por Mendoza, Sierra e Tobón (2013) e por Collins, Lambert e Duan (2012), para diferentes formas de dispersão e períodos de repouso.

Figura 2.11 – Sedimentação/aglomeração de NTC após 24 horas (STYNOSKI *et al.*, 2013)



Outra forma para analisar a dispersão de nanomateriais em soluções é o método da análise por espectroscopia UV-Vis (ultravioleta-visível). Todos os tipos de NTC são ativos na região UV-Vis e apresentam bandas características que correspondem a absorção adicional devido a singularidades 1D van Hove. Diferentemente dos NTC completamente dispersos, aglomerados de NTC não são ativos para os comprimentos de onda entre 200 e 1200nm. Dessa forma, é possível detectar nanotubos de carbono via essa técnica, o que implica que há uma relação entre a concentração de NTC individuais dispersos na solução e a intensidade da absorção correspondente do espectro (JIAMG; GAO; SUN, 2003; GROSSIORD *et al.*, 2005; YU *et al.*, 2007; METAXA *et al.*, 2012; ZOU *et al.*, 2015).

2.2.3.1. Sonicação

O mais utilizado dos métodos físicos de dispersão é o da sonicação. Esse método é baseado na conversão de voltagem elétrica em vibrações mecânicas que são transferidas para o meio líquido e levam a formação e colapso de bolhas microscópicas. Durante esse processo, também

conhecido como cavitação, milhões de ondas de choques são criadas e um alto nível de energia é liberado (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013).

A cavitação acústica foi estudada, primeiramente, por Lord Rayleigh com o intuito de investigar danos causados ao propulsor do navio da marinha inglesa HMS Daring (1893). Com a ideia da cavitação associada a ondas sônicas, ele deduziu um modelo matemático para a formação de bolhas dentro de um líquido e previu a existência de *hot spots* no interior das bolhas ainda no século XIX (PLESSET; PROSPERETTI, 1977). Segundo a equação de Rayleigh, o tamanho e crescimento da bolha deve corresponder a mudança de pressão, conforme mostrado na equação abaixo:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}(\dot{R})^2 = \frac{(p - p_o)}{\rho}$$

onde R é o raio da bolha em função do tempo, ρ é a densidade e $(p - p_o)$ é a diferença de pressão entre o ciclo de compressão e descompressão.

Embora essa equação sirva como um modelo teórico básico para a cavitação, a mesma foi corrigida pela equação Rayleigh-Plesset que leva em consideração a viscosidade e tensão superficial do líquido:

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}(\dot{R})^2 + \frac{4\sigma R}{R} + \frac{2S}{\rho R} = \frac{(p - p_o)}{\rho}$$

onde, σ é a viscosidade e S é a tensão superficial do líquido.

A diferença de pressão, por sua vez, pode ser calculada usando uma simples equação de onda da seguinte maneira:

$$P(x, t) = A \cos(\omega t - \beta x + \varphi)$$

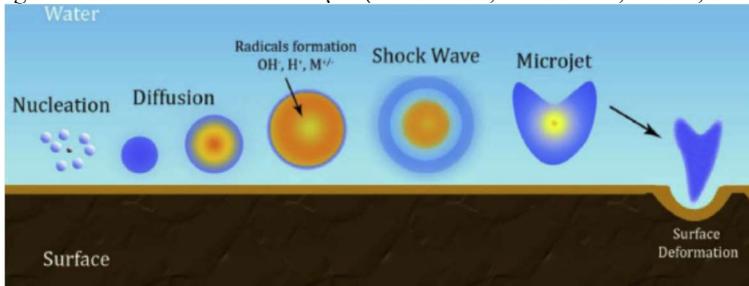
onde, A é a amplitude, ω é a frequência, β é o número da onda e φ é a fase referência da onda sonora.

Segundo Suslick (1994), o som não é nada mais do que ondas de compressão e expansão que passam através de gases, líquidos e sólidos. Essas ondas podem ser ouvidas por pessoas quando estiverem em um intervalo de frequência de 20Hz a 20kHz. Abaixo e acima desse intervalo de frequência estão infrassom e ultrassom, respectivamente.

O ultrassom caracteriza-se por ter comprimentos de onda, entre zonas de compressão, de aproximadamente 10 a 10^{-3} cm. Apesar desse valor não ser comparável a dimensões moleculares, a irradiação de ultrassom em líquidos pode produzir uma grande quantidade de reações químicas de alta energia a nível molecular. Isso ocorre porque o ultrassom causa outros fenômenos físicos em líquidos que criam as condições necessárias para gerar reações químicas. O mais importante é a cavitação: a formação, o crescimento e o colapso implosivo de bolhas em um líquido. Vale ressaltar, entretanto, que o colapso da bolha em um líquido homogêneo é muito diferente da cavitação perto de uma interface líquido-sólido (SUSLICK, 1994).

Quando o ultrassom passa através de uma solução são criadas regiões de alta e baixa pressão. Essa mudança de pressão precede o início do processo de cavitação, isto é, a formação, crescimento e colapso de microbolhas. Moléculas de ar dissolvidas na solução formam essas bolhas no ciclo de baixa pressão. A amplitude e a frequência determinam a magnitude e a razão de oscilação do campo de pressão e são críticas para a formação e sustentação das bolhas. Ao chegar no próximo ciclo, a alta pressão externa comprime a bolha violentamente. Esse processo de crescimento da bolha e compressão continua até que a pressão externa vença e a bolha colapse abruptamente, como mostrado na figura 2.12 (POKHREL; VABBINA; PALA, 2016).

Figura 2.12 – Processo de cavitação (POKHREL; VABBINA; PALA, 2016)

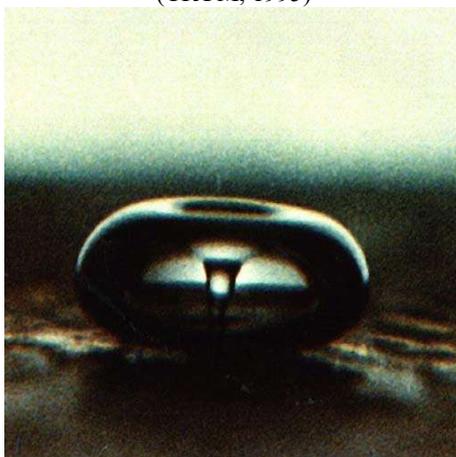


É importante ressaltar que para que as bolhas se formem, é necessário que a associação de uma pressão negativa alta com o ciclo de expansão da onda de som seja suficientemente forte a fim de superar a tensão superficial do líquido. A quantidade de pressão negativa depende do tipo e pureza do líquido em questão. Para líquidos realmente puros, a tensão superficial é tão alta que os aparelhos de ultrassom não conseguem gerar o nível de pressão negativa suficiente para criar vazios. A tensão superficial de líquidos é severamente reduzida, no entanto, quando há gases presos em fissuras de pequenas partículas que estão em seu interior. Quando esses gases são expostos a pressão negativa, os mesmos expandem até formar uma pequena bolha dentro da solução. A maioria dos líquidos estão suficientemente “contaminados” por pequenas quantidades de partículas que levam ao início do processo de cavitação (SUSLICK, 1989).

A pressão e temperatura dentro da bolha pode chegar a 1.000 atm e 5.000k, respectivamente. A região central da bolha, conhecida como *hot spot*, pode chegar a gerar uma energia de cerca de 13eV. Vale ressaltar, entretanto, que apesar da alta temperatura gerada no momento de

implosão da bolha, a região é tão pequena que o calor é dissipado rapidamente (POKHREL; VABBINA; PALA, 2016; SUSLICK, 1989). Quando o processo de cavitação ocorre em um líquido próximo de uma superfície sólida, a dinâmica do colapso das microbolhas muda drasticamente. Em líquidos puros, as bolhas permanecem esféricas durante o colapso porque o seu entorno é uniforme. Perto de uma superfície sólida, no entanto, o colapso da bolha é muito assimétrico e gera micro-jatos de alta velocidade, conforme pode ser observado na figura 2.13. A energia potencial da bolha é convertida em energia cinética de um jato líquido que se move através da bolha e penetra na parede oposta. Esse processo pode causar severos danos no ponto de impacto e expor superfícies altamente reativas. É de grande importância o entendimento desse fenômeno para compreender os mecanismos de corrosão e erosão de metais observados em hélices, turbinas e bombas, onde a cavitação é um problema tecnológico contínuo (SUSLICK, 1994; CRUM, 1995).

Figura 2.13 – Surgimento de micro-jato no interior de uma bolha de cavitação (CRUM, 1995)



No que diz respeito aos parâmetros da utilização do ultrassom, Hilding *et al.* (2003) afirmam que a frequência determina o tamanho máximo das bolhas no fluido. Baixas frequências (em torno de 20kHz) produzem grandes bolhas e geram alta energia resultante do seu colapso. Aumentando-se a frequência, há a redução no tamanho das bolhas e na sua nucleação, levando a uma redução na cavitação. Segundo Pokhrel, Vabbina e Pala (2016), com o aumento da frequência, a pressão é alterada abruptamente, causando alta turbulência no líquido. Esse efeito, conhecido como transmissão acústica, influencia na cavitação submetida a altas frequências e amplitudes. Cálculos teóricos, simulações e estudos de sonoluminescência demonstram que o processo de cavitação é melhorado dentro de um intervalo de frequência que depende, principalmente, do tipo de solução que está sendo sonicada.

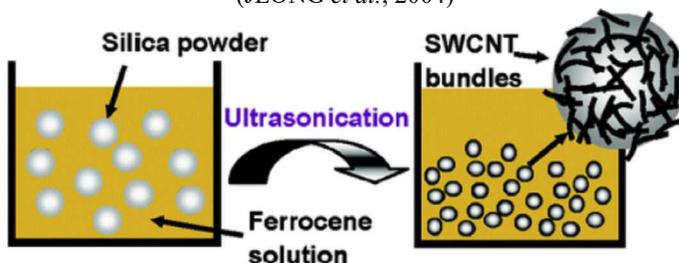
Os autores previamente citados afirmam, também, que a potência aplicada deve suprir a pressão necessária para o processo de cavitação. O aumento abrupto da potência pode danificar a dinâmica da formação das bolhas, já que ocorre o aumento desordenado das bolhas durante o processo de expansão. Dessa forma, a potência e a frequência aplicadas devem ser compatíveis para que ocorra um equilíbrio no crescimento das bolhas de cavitação.

Além disso, o tipo de solvente utilizado também pode influenciar na sonicação. Ele traz o efeito combinado de viscosidade, pressão de vapor e tensão superficial que pode estar associado com cada estágio da sonicação. Solventes com tensões superficiais menores ajudam na estabilização das bolhas, apesar de acarretarem em uma redução da intensidade de cavitação pelo aumento de densidade local. A adição de soluto concomitantemente reduz a tensão superficial que poderia ser

diminuída pela inclusão posterior de surfactantes (POKHREL; VABBINA; PALA, 2016).

O processo de sonicação também pode ser utilizado para fabricação de NTC. Jeong *et al.* (2004) utilizaram paraxileno (fonte de carbono), ferroceno (catalisador) e pó de sílica (suporte) para produção de nanotubos de carbono com parede de simples camada (figura 2.14). Esses materiais foram sonicados por 20 minutos e originaram SWCNT aderidos a superfície dos grãos de sílica. Posteriormente, a solução sonicada foi lavada com ácido fluorídrico para remoção da sílica que serviu de suporte. Foi obtida uma estrutura similar a uma fibra composta de feixes de SWCNT.

Figura 2.14 – Desenho esquemático da produção de NTC por sonicação (JEONG *et al.*, 2004)



Basicamente são duas as principais formas utilizadas de promover a sonicação de nanomateriais em fluidos: banho de ultrassom e ultrassom de ponteira. Esse último, é caracterizado por oscilar a uma frequência fixa com uma potência variável que é aplicada a fase fluida. A rápida oscilação da ponteira produz um campo cônico de alta energia no fluido. O solvente dentro desse campo sofre uma ebulição localizada e colapso de bolhas, que é o mecanismo principal causador da dispersão dos nanomateriais. As vibrações da ponteira, em conjunto com a rápida geração e colapso das bolhas, induzem a formação de um fluxo contínuo que se afasta da

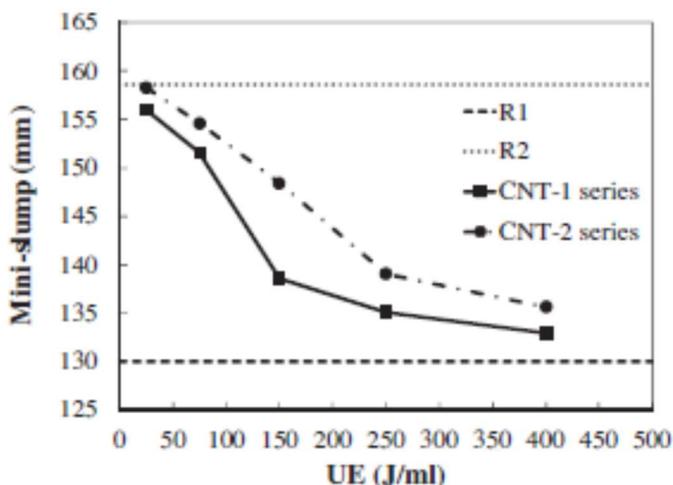
ponteira e recircula através da zona cônica novamente. O tamanho dessa zona e as velocidades locais do fluxo dependem do ponto de ebulição e da viscosidade do fluido, da energia aplicada, da geometria do recipiente e do posicionamento da ponteira (HILDING *et al.*, 2003).

Segundo Chen *et al.* (2014), a sonicação de nanotubos de carbono pode agir como forças de separação e forças de cisalhamento. As primeiras, separam individualmente nanotubos de aglomerados ou feixes e aumentam a concentração de NTC dispersos no meio em função da energia de sonicação. Simultaneamente, as forças cisalhantes cortam nanotubos individuais em vários outros menores e reduzem o comprimento médio dos NTC. A distribuição do comprimento e da concentração dos nanotubos são dois fatores primordiais que podem afetar a eficiência do seu reforço em nanocompósitos. Nanotubos mais longos melhoram a ancoragem na matriz e melhor dispersão significa menor existência de aglomeração de NTC, os quais não são eficientes em termo de reforço devido a sua menor razão de aspecto. Dessa forma, os pesquisadores apontam que é importante a utilização de uma energia de sonicação ótima que balanceie os efeitos da dispersão e da diminuição de comprimento dos NTC.

Zou *et al.* (2015) estudaram a dispersão de NTC em pastas de cimento com diferentes energias de sonicação. Nessa pesquisa o aditivo dispersante foi sonicado, sob uma potência de 150W, juntamente com os nanotubos em água e, posteriormente, a solução foi misturada com o cimento. Para ensaios de mini-slump observou-se que os resultados de espalhamento são inversamente proporcionais as energias de sonicação, conforme pode ser observado na figura 2.15 para as pastas contendo nanotubos de carbono (CNT-1 e CNT-2). Os pesquisadores afirmam que

isso é causado pela maior dispersão dos NTC na solução que acabam por adsorver maior quantidade de moléculas de dispersante, diminuindo a quantidade disponível para interagir posteriormente com as partículas de cimento, resultando em uma menor trabalhabilidade. Constatou-se, também, que para pastas de cimento referência, sem a adição de nanomateriais (R1 e R2), a energia de sonicação não altera de maneira significativa os resultados de mini-slump.

Figura 2.15 – Ensaios de mini-slump em função de energia de sonicação (UE) (ZOU *et al.*, 2015)



Na pesquisa de Collins, Lambert e Duan (2012), constatou-se o efeito contrário para as misturas referências (sem NTC) com aditivo dispersante a base de policarboxilato. Houve um aumento considerável nos valores de mini-slump de 123,9mm para 136,3mm quando da utilização da sonicação. Já quando houve a incorporação de nanotubos de carbono, ocorre a diminuição do espalhamento, tanto para as misturas não submetidas a sonicação (de 123,9mm para 118,4mm) quanto para as submetidas a sonicação (de 136,3mm para 121,3mm). Vale ressaltar,

ainda, que a sonicação não influenciou de maneira significativa na resistência a compressão das pastas.

Outro fator a ser considerado quando da sonicação de NTC, diz respeito aos possíveis danos que podem ser causados a sua estrutura. Lu *et al* (1996) sonicaram NTC em uma solução de diclorometano (CH_2Cl_2) por 5 a 20 minutos a uma potência de 17W. Com base em imagens de MET, os autores constataram a aparição de defeitos e encurvamento nos NTC proporcionais ao aumento de tempo de sonicação. Além disso, foi observado a remoção de camadas gráficas externas causando um afinamento dos nanotubos e, eventualmente, a quebra do nanomaterial. Os autores afirmam, ainda, que as deformações estruturais são dependentes do tipo de solvente utilizado e menores danos foram observados quando a sonicação foi realizada em água e etanol.

Ma *et al.* (2010) afirmam que se o processo de sonicação for muito agressivo e/ou muito longo, os NTC podem ser seriamente danificados, especialmente se um sonicador de ponteira for utilizado. Mukhopadhyay, Dwivedi e Mathur (2002), inclusive, observaram a conversão de nanotubos de carbono em nanofibras de carbono amorfas após um prolongado período de sonicação (24 horas).

Segundo Carlesso (2015) não há um consenso na literatura de qual seriam os parâmetros mais adequados de sonicação (energia, tempo, amplitude, etc.) para realizar a dispersão de nanomateriais. A pesquisadora ressalta, inclusive, a ausência de estudos sobre a possível degradação do aditivo superplastificante, usualmente utilizado para auxiliar na dispersão, pelo processo de sonicação. Apresenta-se na tabela 2.3 uma compilação dos principais parâmetros de sonicação utilizados.

Tabela 2.3 – Parâmetros de sonicação da literatura (CARLESSO, 2015)
(continua)

Autores	Material em estudo	Teor de aditivo (% massa de cimento)	Amplitude	Tempo	Energia
Poinot et al., 2013	Argamassa a/c = 0,3	0,3%	50%	120 min	-
Metaxa et al., 2012	Pasta de cimento a/c = 0,3	1,0%	50%	140 min ²	280.000 J
Abu Al-Rub; Ashour; Tyson, 2012	Pasta de cimento a/c = 0,4	0,4%	70%	30min	141.522 J
Zou et al., 2015	Pasta de cimento a/c = 0,4	até 1,2%	100%	0, 5, 8, 11 e 14 min ²	8.000, 24.000, 48.000, 80.000 e 128.000 J
Shah et al., 2010	Pasta de cimento a/c = 0,5	-	-	140 min ²	280.000 J
Sobolkina et al., 2012	Pasta de cimento a/c = 0,5	1,0%	70%	até 210 min	-
Konsta-Gdoutos; Metaxa; Shah, 2010	Pasta de cimento a/c = 0,5	até 1%	50%	140 min ²	280.000 J
Collins; Lambert; Duan, 2012	Pasta de cimento a/c = 0,4; 0,5; 0,6	0,8%	-	12 min	108.000 J
Mendoza; Sierra; Tobón, 2013	Pasta de cimento	1,0%	20%	360 min ²	170.000 J

Tabela 2.3 (continuação) – Parâmetros de sonicação da literatura (CARLESSO, 2015)

Autores	Material em estudo	Teor de aditivo (% massa de água)	Amplitude	Tempo	Energia
Chen et al., 2014	Solução aquosa + NTC	2,1%	100%	0, 5, 8, 11 e 14 min	8.000, 24.000, 48.000, 80.000 e 128.000 J ²
Blanch; Lenehen; Quinton, 2011	Solução aquosa	0,5%	20%	até 300 min	22.500 J
Rausch; Zhuang; Maeder, 2010	Solução aquosa	0,1%	-	100 min	-
Rastogi et al., 2008	Solução aquosa	1,0%	-	120 min	-

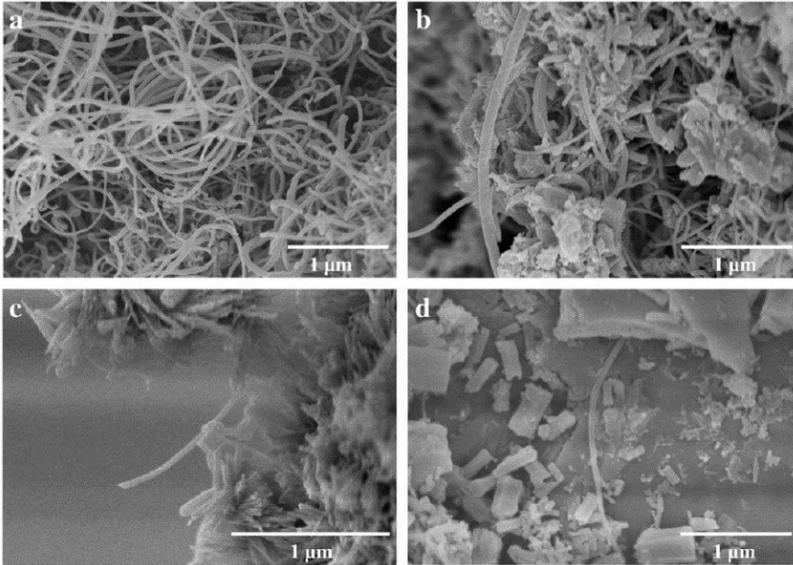
² Informações obtidas pela autora junto aos pesquisadores

2.2.3.2 – Surfactantes/tensoativos e aditivos/adições cimentícios

Um dos métodos químicos que pode ser utilizado na dispersão em meio aquoso de NTC é o uso de surfactante, também conhecido como tensoativo. Esse tipo de produto reduz a tensão superficial da água e causa uma dispersão estável devido a repulsão eletrostática e/ou estérica entre as moléculas adsorvidas do tensoativo na superfície do nanomaterial. No entanto, a capacidade de dispersão do surfactante depende fortemente da sua concentração e uma relação ótima de surfactante/nanomateriais deve ser utilizada para compósitos cimentícios (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013).

Na pesquisa de Konsta-Goutos, Metaxa e Shah (2010) observou-se a influência de concentrações diferentes de surfactante na dispersão de MWNTC em amostras de pasta de cimento. Conforme pode ser observado nas imagens de MEV da figura 2.16, há um aumento na dispersão dos nanotubos com o aumento da concentração de surfactante. Nas amostras em que a relação surfactante/MWNTC varia de 4,0 a 6,25 pode-se identificar apenas nanotubos individuais na superfície da fratura. No entanto, no que diz respeito aos valores de resistência a flexão das amostras, constatou-se que relações de surfactante/MWNTC inferiores ou superiores a 4,0 (dosagem ótima) não foram benéficas ao compósito. Os pesquisadores acreditam que, nas relações menores, menos moléculas de tensoativo são adsorvidas pela superfície de carbono e a proteção contra a formação de aglomerados é reduzida. Já para as altas relações, a grande quantidade de tensoativo estaria causando uma redução das forças de repulsão eletrostáticas entre os nanotubos.

Figura 2.16 - Efeito da concentração de surfactante na dispersão de nanotubos de carbono: (a)-(d) representam, respectivamente, a relação surfactante/MWNTC's de 0, 1,5, 4,0 e 6,25 (KONSTA-GDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010)



Várias pesquisas (CLARK; SUBRAMANIAN; KRISHNAMOORTI, 2011; YU *et al.*, 2007; METAXA *et al.*, 2012; METAXA; KONSTA-GDOUTOS; SHAH, 2013), também demonstraram que o aumento na concentração de surfactante na solução aumenta a dispersão dos nanomateriais até um determinado patamar, levando a conclusão de que há, provavelmente, um teor ótimo de surfactante a ser utilizado.

Além da concentração, pode-se observar que o tipo e estrutura do tensoativo influencia de maneira expressiva na dispersão dos nanomateriais na água e, posteriormente, nos compósitos cimentícios (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013).

Luo, Duan e Li (2009) utilizaram cinco diferentes tensoativos para verificar a dispersão de MWNTC em meio aquoso e em compósitos de

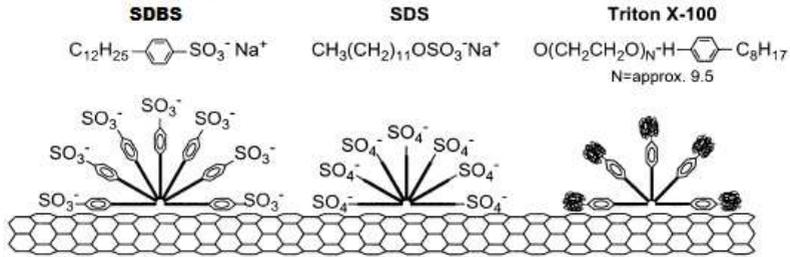
pasta de cimento. Foram eles: o surfactante aniônico a base de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), o biológico deoxicolato de sódio (NaDC), o não-iônico Triton X-100 (TX10), a goma arábica natural (AG) e o catiônico brometo de cetil trimetil amônio (CTAB). Em seu estudo, através de centrifugação e análises visuais das dispersões após 60 dias em repouso, constatou-se o melhor desempenho isolado do SDBS no meio aquoso e um desempenho ainda maior quando o mesmo foi utilizado em conjunto com o TX10 na proporção de 3:1 (SDBS:TX10) em massa. No que diz respeito ao comportamento dos compósitos cimentícios, verificou-se uma melhora considerável no comportamento mecânico e elétrico quando da utilização dos tensoativos, especialmente no caso da combinação do SDBS com o TX10.

Assim como no parágrafo anterior, Madni *et al.* (2010) verificaram a maior eficiência de dois surfactantes (um catiônico e outro aniônico) quando utilizados em conjunto, em detrimento a sua utilização de maneira isolada. Constatou-se, inclusive, a obtenção de dispersões estáveis com uma concentração menor total de surfactante.

Na pesquisa de Islam *et al.* (2003) também foi constatado um melhor desempenho do SDBS e do TX10 na dispersão de nanotubos em meio aquoso. Os pesquisadores acreditam que isso se deva a presença do anel de benzeno em suas estruturas moleculares, conforme pode ser observado na figura 2.14. Além disso, o SDBS seria superior ao TX10 devido a sua cadeia alquila hidrofóbica relativamente maior e ao seu menor grupo SO_3^- . A figura 2.17 apresenta, ainda, o tensoativo dodecil sulfato de sódio (SDS) que propiciou baixa dispersão dos nanomateriais. Os pesquisadores justificam esse comportamento a inexistência do anel de

benzeno, o que poderia explicar, também, o ocorrido com o CTAB na pesquisa de Luo, Duan e Li (2009), citada anteriormente.

Figura 2.17 - Representação esquemática de como tensoativos podem adsorver na superfície de nanotubos (ISLAM *et al.*, 2003)

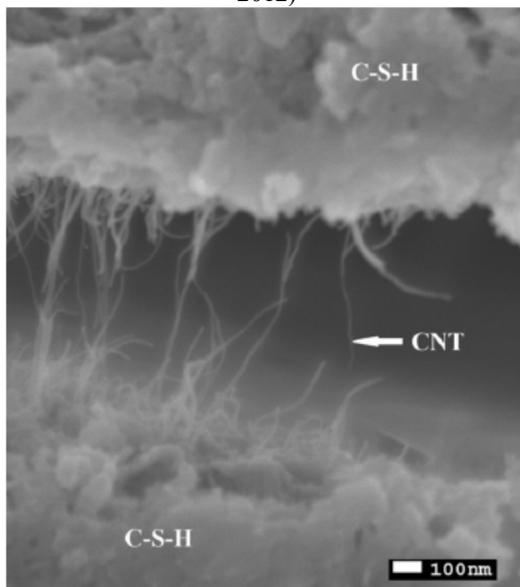


Wang *et al.* (2013) utilizaram como surfactante a goma arábica aniônica para a produção de compósitos cimentícios com MWNTC. Além da melhora significativa no comportamento mecânico das amostras, os pesquisadores puderam observar, através de ensaios de microscopia e porosimetria por intrusão de mercúrio, uma satisfatória dispersão dos nanomateriais, menor porosidade e distribuição uniforme de tamanhos de poros. Pôde-se observar na estrutura morfológica das amostras, obtida em imagens de MEV, a formação de redes bem distribuídas de MWNTC sobre as fissuras e vazios da pasta, atuando como pontes de transferência de tensão.

Essa formação de pontes de transferência de tensões também pôde ser observada na pesquisa de Al-Rub, Ashour e Tyson (2012), conforme ilustrado na figura 2.18. Nela pode-se constatar duas aglomerações de C-S-H sendo ligadas por “pontes” de NTC, além do arrancamento e ruptura de nanotubos individuais, provavelmente causado pela evolução da abertura da microfissura durante o ensaio de resistência a flexão.

Clark, Subramanian e Krishnamoorti (2011) relatam que a capacidade de dispersão por um determinado surfactante em meio aquoso é extremamente dependente do diâmetro dos MWNTC. Dessa forma, os pesquisadores afirmam que testes realizados em dispersões com SWNTC não devem ser replicadas para as dispersões com MWNTC. No entanto, Pang *et al.* (2009) conseguiram alcançar uma boa dispersão com um surfactante a base de silício para os dois tipos de nanotubos em solução aquosa.

Figura 2.18 – MEV de microfissura com NTC (AL-RUB; ASHOUR; TYSON, 2012)



Ainda na pesquisa de Clark, Subramanian e Kishnamoorti (2011), pôde-se verificar que o pH da solução pode influenciar na dispersão dos nanotubos. Segundo a pesquisa, tensoativos a base de SDBS apresentaram baixa solubilidade em soluções com pH extremamente ácidos ou básicos, enquanto que os a base de CTAB apresentaram baixo

rendimento apenas em soluções altamente ácidas. Essa informação é de suma importância quando se trata de compósitos cimentícios, pois os mesmos são caracterizados por possuírem um pH básico.

Yu e Kwon (2009) apontam, no entanto, uma desvantagem na utilização de surfactantes. Segundo os pesquisadores, o seu uso pode bloquear o contato dos nanotubos de carbono com a matriz cimentícia e isso pode afetar as propriedades elétricas e piezoresistivas dos nanocompósitos.

É de suma importância ressaltar, ainda, que alguns aditivos e/ou adições comumente utilizados em materiais a base de cimento também podem ser utilizados com o objetivo de dispersar nanomateriais. Segundo alguns estudos, os aditivos plastificantes a base de policarboxilato promovem uma ótima dispersão de nanotubos de carbono tanto na água de amassamento como na pasta endurecida (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013; WANG *et al.*, 2013; MENDOZA; SIERRA; TOBÓN, 2013).

A função dos aditivos é dispersar as partículas de cimento em hidratação, liberando a água presa entre os grãos e aumentando, conseqüentemente, a fluidez da mistura. Para aditivos a base de policarboxilato, os efeitos estéricos são as principais forças de repulsão. Esse tipo de repulsão é resultado da adsorção da cadeia do polímero na superfície do cimento e da extensão das cadeias laterais do polímero a partir da superfície do cimento, promovendo um forte efeito dispersante. As propriedades do aditivo são determinadas pelo comprimento das cadeias moleculares e pela frequência, tamanho e composição das cadeias laterais anexadas a cadeia principal. A mudança do comprimento dessas cadeias, bem como a mudança no comprimento da cadeia central desses polímeros, pode

controlar a dispersão e defloculação das partículas de cimento (HARTMANN *et al.*, 2011)

No estudo de Collins, Lambert e Duan (2012) foram testados 8 tipos de dispersantes com diferentes bases, usualmente utilizados com o intuito de melhorar a plasticidade de matrizes cimentícias: incorporador de ar a base de ácido sulfônico de alquilbenzeno, có-polímero látex a base de estireno butadieno, aditivo a base de lignosulfonato, dois tipos de policarboxilatos, naftaleno sulfonado de cálcio, ácido naftaleno sulfonado derivativo e éter alifático propileno glicol. Dentre todos os analisados, os aditivos a base de policarboxilato apresentaram os melhores resultados referentes a promoção e estabilização da dispersão dos NTC em meio aquoso, além de melhorar o desempenho nas propriedades físico-mecânicas dos compósitos cimentícios.

Outras pesquisas avaliaram a influência de outros tipos de aditivos plastificantes na dispersão de nanotubos: a base de melamina-formaldeído (MELO *et al.*, 2011), de carboximetil celulose (YAKOVLEV *et al.*, 2013) e de polímero acrílico (MUSSO *et al.*, 2009). Vale ressaltar, entretanto, que é recomendável sua utilização em conjunto com outras técnicas, como o da ultrasonicação. Wang, Han e Liu (2013) utilizaram, ainda, um antiespumante a fim de eliminar o surgimento de possíveis bolhas de ar nos compósitos.

Na pesquisa de Sanchez e Ince (2009) constatou-se que a adição de microsílca melhorou a dispersão de nanofibras de carbono nos compósitos cimentícios. De acordo com os pesquisadores, a dispersão se deve ao menor tamanho das partículas de microsílca (100 vezes menor que as partículas de cimento anidra), que diminuem as forças de atração

dos nanomateriais e melhoram a interação interfacial entre as fases cimentícias e as nanofibras.

Mendoza, Sierra e Tobón (2014) verificaram a influência da incorporação de MWNTC em compósitos cimentícios com adição de nanosílica. Os pesquisadores chegaram a conclusão que o efeito pode ser negativo ou positivo, dependendo da quantidade de nanotubos a ser incorporada a matriz. Pequenas quantidades de MWNTC irão melhorar a reatividade inicial da nanosílica, agindo como pontos extras de nucleação, o que aumenta a liberação de calor e a produção dos hidratos. Já quantidades maiores de MWNTC irão afetar negativamente a reatividade inicial da nanosílica devido ao processo de reaglomeração das dispersões de nanotubos que diminui a área superficial disponível para funcionar como pontos de nucleação e diminui, também, a disponibilidade de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que reage com a nanosílica para formação de C-S-H em idades mais avançadas.

2.2.3.3 - Funcionalização covalente e não-covalente

Como já relatado nos subitens anteriores, muitos são as técnicas utilizadas para promover a dispersão dos nanotubos de carbono, incluindo as modificações covalentes e não-covalentes (aditivos cimentícios, por exemplo). Dependendo dos métodos utilizados, grupos funcionais podem ser enxertados na superfície dos NTC (MENG, FU, LU, 2009). A vantagem da modificação não-covalente é que ela não causa defeitos nas paredes dos nanotubos, apenas adsorve fisicamente e/ou envolve a sua superfície. Já a interação covalente afeta a estrutura final do material, resultando em interações fortes entre o nanotubo e o grupo funcional utilizado. Esse processo é irreversível e promove a estabilidade da

solução por um longo período de tempo (SPITALSKY *et al.*, 2010; BATISTON, 2012; WANG, 2009).

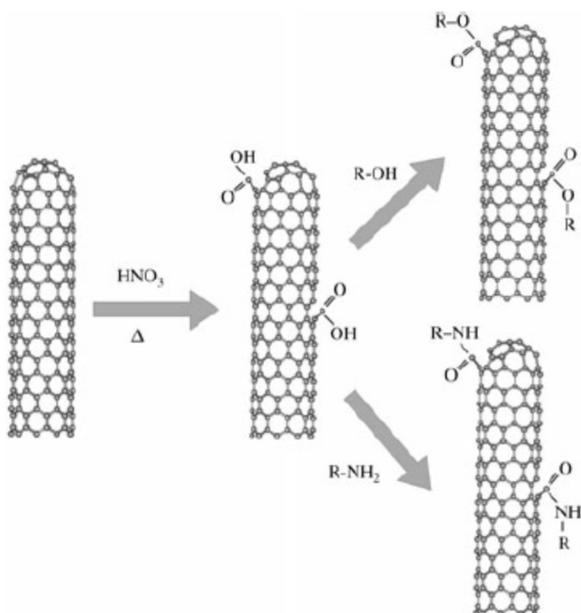
De acordo com Parveen, Rana e Fangueiro (2013), a funcionalização covalente é a forma mais comum de melhorar a dispersão de NTC em matrizes aquosas ou poliméricas. Comumente, nanomateriais de carbono são tratados com ácidos fortes, como o ácido nítrico ou uma mistura de ácidos sulfúrico e nítrico (3:1), com o objetivo de oxidar a sua superfície e criar grupos funcionais como os carboxílicos. Os pesquisadores afirmam, ainda, que quando em matrizes cimentícias, os NTC são firmemente envolvidos pela fase C-S-H do cimento devido a sua ligação covalente com os grupos COOH ou C-OH provenientes da funcionalização.

Niyogi *et al.* (2002) relatam que a diferença de estabilidade química dos NTC ocasiona o aparecimento de duas zonas reativas distintas: as extremidades com reatividade mais alta e o corpo que é mais estável. Consequentemente, durante o processo de funcionalização pode ocorrer a concentração de grupos funcionais nas extremidades dos nanotubos. Deve-se, dessa forma, adequar os tratamentos e os tipos de compostos utilizados para que não haja má distribuição de grupos funcionais ao longo do nanotubo, tornando a funcionalização mais eficiente.

A oxidação de NTC causa uma abertura na extremidade dos tubos assim como a formação de buracos em suas paredes laterais, seguido de um ataque por oxidação ao longo das paredes e liberação de dióxido de carbono simultaneamente. Os produtos finais dessa reação são de nanotubos com comprimentos variando de 100 a 300nm, em que as pontas e paredes laterais estão preenchidos com uma alta densidade de vários grupos contendo oxigênio, principalmente grupos carboxilas. Esses

grupos introduzidos representam sítios úteis para outras modificações, já que permitem o acoplamento covalente de outras moléculas através da criação de ligações do tipo amida e éster, como pode ser observado na figura 2.19 (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005).

Figura 2.19 - Modificação química de nanotubos através de oxidação, seguida por subsequente esterificação ou amidação dos grupos carboxilas (BALASUBRAMANIAN; BURGHARD, 2005)



Deve-se atentar para a agressividade e para o tempo do tratamento dado aos NTC pois a reatividade dos tubos é inversamente proporcional ao seu diâmetro. Dessa forma, quanto maior for o diâmetro do nanotubo, mais agressivo deve ser o tratamento para a obtenção de um maior número de sítios reativos adequados. Uma forte oxidação pode retirar os átomos de carbono e criar valências na parede lateral e, em situações mais agressivas, o NTC pode ser totalmente destruído pelo ataque ácido. Em

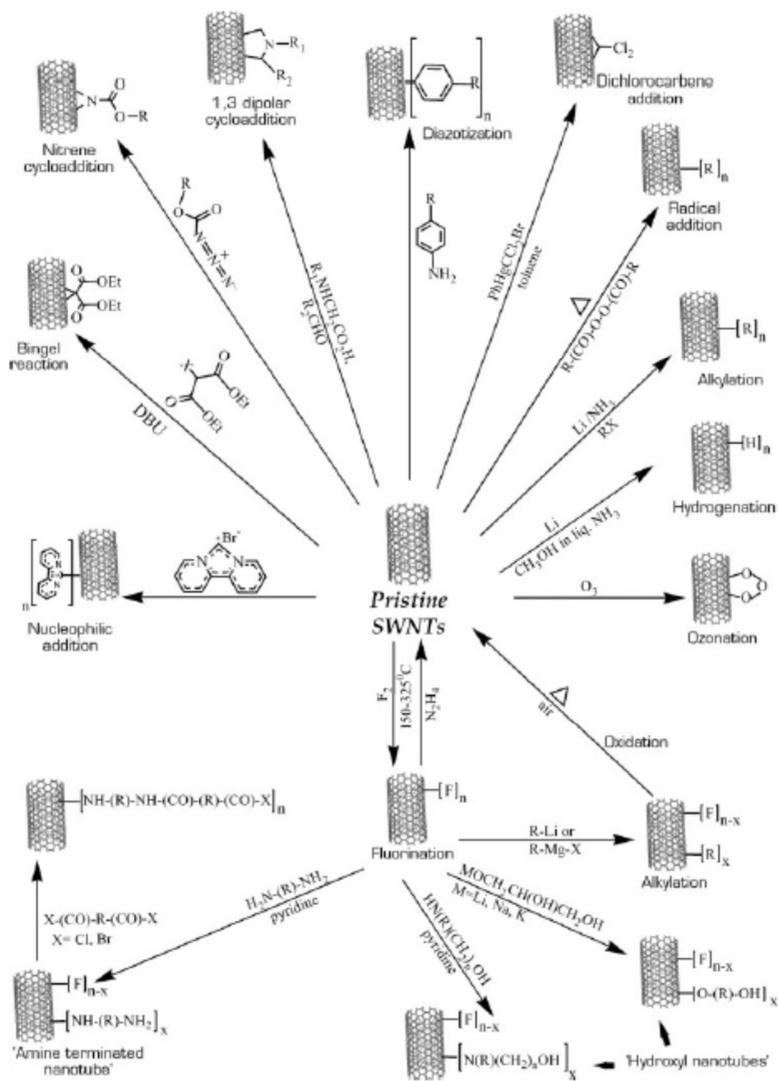
resumo, o ideal é que a funcionalização contrabalanceie os seus efeitos benéficos e maléficos nos nanotubos (LIU *et al.*, 2007; WANG, 2009).

Para enxertar nanotubos com grupos aminos, Shen *et al.* (2007) utilizaram uma mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e de HNO_3 (3:1) com o objetivo de oxidar os nanomateriais e fazer a sua funcionalização. No entanto, dependendo do grupo amino enxertado, houve problema de dispersão nos solventes (água, metanol e acetona) testados. Supõe-se que isso se deva a ocorrência de outras reações que culminaram nas ligações de nanotubos entre si, formando aglomerados não dispersíveis.

Osório *et al.* (2008), por sua vez, realizaram um estudo a fim de comparar a eficiência da utilização de três tipos de ácidos comumente usados na funcionalização de nanotubos de carbono. Para isso, os NTC foram oxidados de três formas diferentes: na presença de HNO_3 , na presença de H_2SO_4/HNO_3 (3:1) e na presença de H_2SO_4/HNO_3 e HCl . Foram feitas as análises das dispersões em meio aquoso e, apesar de todas as metodologias terem apresentado um bom desempenho, constatou-se uma melhor atuação na funcionalização realizada com os três tipos de ácidos em conjunto, a qual manteve boa estabilidade mesmo após 20 dias de mistura.

Várias outras funcionalizações podem ser realizadas em nanotubos de carbono. Banerjee, Hemraj-Benny e Wong (2005) representaram algumas conforme pode ser observado na figura 2.20.

Figura 2.20 - Esquema descritivo de várias reações de funcionalizações covalentes de SWNTC (BANERJEE; HEMRAJ-BENNY; WONG, 2005)



2.2.3.4 - Novos métodos de dispersão de nanotubos de carbono

Com o objetivo de evitar os problemas de aglomeração já citados anteriormente, outra técnica inovadora vem sendo desenvolvida. Trata-se da síntese de NTC diretamente em partículas cimentícias (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013).

Segundo Nasibulin *et al.* (2009), esse método é baseado no CVD utilizando os óxidos presentes no próprio cimento (Fe_2O_3) como catalisadores para o crescimento dos nanotubos ou nanofibras, sem a necessidade de um catalisador adicional que normalmente é imprescindível no CVD tradicional. A representação esquemática desse processo e as imagens de MEV do produto obtido são mostradas, respectivamente, nas figuras 2.21 e 2.22. Nessa pesquisa, os compósitos cimentícios com a sintetização direta de nanomateriais apresentaram o dobro da resistência a compressão e condutividade elétrica 40 vezes superior quando comparados as pastas de referência.

Figura 2.21 - Representação esquemática do método de síntese direta de nanomateriais no cimento (NASIBULIN *et al.*, 2009)

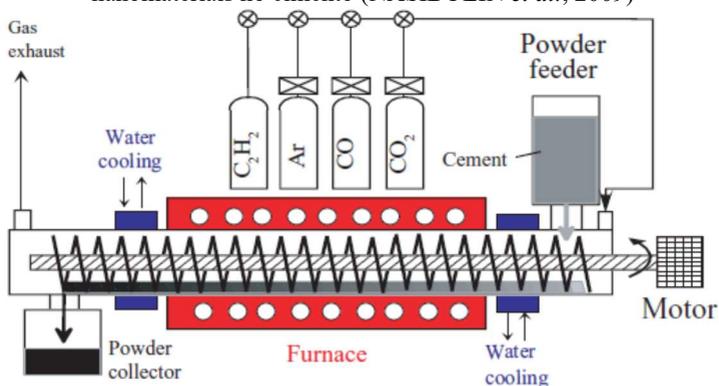
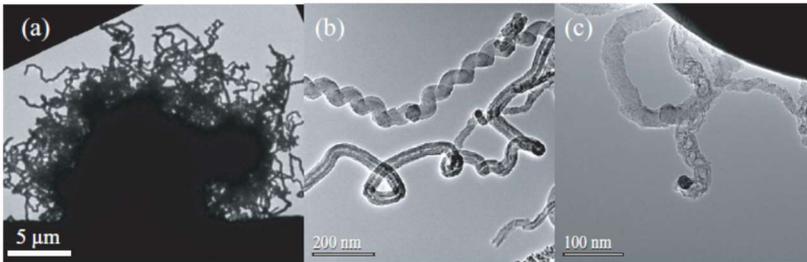


Figura 2.22 - Imagens de MEV: (a) cobrimento total de partículas de cimento por nanomateriais; (b) NTC e (c) CNF de múltiplas paredes (NASIBULIN *et al.*, 2009)



Cwirzen *et al.* (2009) utilizaram método semelhante e obtiveram um compósito contendo quantidade superior a 20% de nanofibras e que apresentou, novamente, um aumento considerável na condutividade elétrica. Os autores, inclusive, classificaram o material como sendo um semicondutor.

Paula *et al.* (2014) sintetizaram NTC diretamente em clínquer de cimento moído, que foi utilizado em pastas de cimento destinadas a cimentação de poços petrolíferos. Com duas concentrações diferentes de NTC (0,1% e 0,3%), os pesquisadores constaram que os nanomateriais não interferem no comportamento reológico e na resistência a compressão dos compósitos. No entanto, foi observado um ganho significativo de resistência a tração de 15% para os corpos de prova com 0,1% de nanotubos para 48 horas e 07 dias de idade.

Já foram realizados estudos onde foi possível fazer a sintetização de nanomateriais diretamente em sílica ativa (MUDIMELA *et al.*, 2009) e, mais recentemente, em partículas de cinza volante, solo calcinado e areia (NASIBULIN *et al.*, 2013). Essa abordagem é interessante pois permite a incorporação de NTC diretamente em matrizes cimentícias.

Ludvig (2012) sintetizou NTC e CNF em clínquer de cimento Portland e em sílica pelo método CVD. O pesquisador adicionou, também, resíduos industriais de ferro como partículas catalisadoras. Segundo o pesquisador, essas adições resultaram em crescimento de NTC/CNF com melhores morfologias. Não houveram alterações na finura Blaine, composição química e tempos de pega nos cimentos CP-III e CP-V com a adição de clínquer nano-estruturado na concentração de 0,3% de NTC. No que diz respeito ao comportamento mecânico de argamassas nano-estruturadas com dosagem ótima de 0,1 a 0,3%, houve um aumento de 14% na resistência a tração (com plastificante a base de lignosulfonato) e 43% na resistência a compressão (com plastificante a base de polinaftaleno e policarboxilato).

Vale ressaltar, também, o método de irradiação de micro-ondas por polímero condutor que apresenta uma alta eficiência no processo de aquecimento, simplicidade na instrumentalização e reações rápidas de carbonização. Em outras palavras, aumenta a rapidez e diminui a energia e o custo na sintetização direta. No entanto, a escala de produção e a uniformidade no tamanho e formato dos nanotubos ainda precisa ser melhor controlada (ZHANG; MANOHAR, 2004; LIU *et al.*, 2011; ZHANG; LIU, 2012).

Sun *et al.* (2013) afirmam que o processo de crescimento *in loco* de NTC/CNF nas partículas de cimento ou de adições se apresenta como uma provável revolução na forma de reforço de compósitos cimentícios com nanofibras.

2.3 – Compósitos cimentícios com NTC

Como já visto nos subitens anteriores, muitos pesquisadores já utilizaram os nanotubos de carbono como material de adição a fim de melhorar o comportamento físico-mecânico de compósitos cimentícios.

De acordo com Makar e Beaudoin (2003), a utilização de 2 a 10% de nanotubos de carbono seria a quantidade necessária para uma atuação eficiente nos compósitos cimentícios. Os autores baseiam-se em sua experiência com fibras como reforço para citar esses números.

Cwirzen, Habermehl-Cwirzen e Penttala (2008) obtiveram um aumento de 50% na resistência a compressão de pastas de cimento com a incorporação de apenas 0,045% de MWCNT funcionalizados com ácido poliacrílico. Segundo os pesquisadores, esse incremento se deve a ligação química realizada entre os grupos OH (originários da funcionalização) e a fase C-S-H da matriz de cimento, que possibilitaram a transferência das tensões impostas. O polímero pode atuar como superplastificante para o cimento e, ao mesmo tempo, promover melhor ligação entre os NTC e a matriz cimentícia.

Collins, Lambert e Duan (2012) utilizaram 3 dosagens de nanotubos (0,5, 1,0 e 2,0% em relação a massa de cimento) em pastas cimentícias. Foi observado um decréscimo na resistência a compressão diretamente proporcional ao aumento do teor de NTC. Os autores justificaram esse comportamento pela baixa relação água/cimento utilizada (0,40) que dificultou a moldagem dos corpos de prova e, conseqüentemente, acabou incorporando muito ar nas misturas. Constatou-se, inclusive, porções de nanotubos visivelmente aglomerados. Vale ressaltar, entretanto, que houve uma melhora acentuada desse comportamento quando foram

utilizadas técnicas de sonicação e aditivos a base de policarboxilato nos compósitos.

Segundo Fraga, Campo e Garcia (2014), pequenas adições de NTC (0,05 a 0,50%) já são suficientes para melhorar de maneira significativa o comportamento mecânico de matrizes cimentícias.

Xu, Liu e Li (2015), observaram um aumento no comportamento mecânico diretamente proporcional ao aumento de dosagem de MWCNT em pastas de cimento com relação a/c de 0,33 e utilização de surfactante e sonicação. Para a incorporação de 0,025%, 0,05% e 0,1% de nanotubos, houve um acréscimo na resistência a compressão de 9%, 18% e 22% aos 7 dias e de 6%, 13%, e 15% aos 28 dias, respectivamente. Para a resistência a flexão o incremento foi ainda maior: 30% e 40% para um teor de 0,1% e 0,2% de NTC, respectivamente. Os autores também observaram a presença de defeitos e poros nos espécimes, mas que, aparentemente, não influenciaram negativamente no comportamento mecânico. Vale ressaltar, entretanto, que a capacidade de deformação dos compósitos não foi proporcional ao aumento da dosagem dos nanomateriais. Isso pode ter acontecido porque, enquanto os NTC aumentaram a resistência a primeira fissura da matriz, os mesmos não foram capazes de promover o adiamento da propagação de microfissuras. Além disso, a quantidade de NTC incorporada pode ter sido muito pequena ao ponto de não ocorrer a sua distribuição uniforme na matriz do compósito.

Alrekabi *et al.* (2016) também utilizaram aditivo superplastificante a base de policarboxilato e sonicação para dispersão de MWNTC em pastas de cimento. Os autores obtiveram aumentos consideráveis de resistência a

tração (86%) e compressão (27%) com a utilização de alta intensidade de sonicação para curtos períodos de tempo.

Outra variável que pode ser levada em consideração, no que tange ao comportamento dos materiais reforçados com nanotubos, é o fator de forma. Segundo Chan e Andrawes (2009), o elevado fator de forma característico dos nanotubos de carbono é uma das vantagens para o seu uso como reforço de materiais cimentícios. Valores de fator de forma elevados podem levar a níveis mais altos de transferência de tensões já que esse fenômeno é regido por mecanismos de cisalhamento entre a interface fibra/matriz (ORÉFICE; HENCH; BRENNAN, 2001). Em outras palavras, o aumento do fator de forma pode representar uma melhora na resistência ao arrancamento da fibra ou um aumento no número de fibras que podem interceptar uma fissura ou até os dois casos simultaneamente. Quanto maior o fator de forma, maior é a tenacidade do compósito (NUNES e AGOPYAN, 1998).

Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010), Shah *et al.* (2009) e Al-Rub, Ashour e Tyson (2012) analisaram o comportamento de pastas de cimento com a incorporação de nanotubos de carbono com fatores de forma diferentes (mesmo diâmetro e comprimentos diferentes). Foi observado que é necessária uma quantidade maior de nanotubos curtos para alcançar um reforço mecânico efetivo do compósito, comparado a uma quantidade menor de nanotubos longos para a mesma performance. Os pesquisadores verificaram, também, que NTC mais longos são mais difíceis de dispersar na matriz cimentícia e, conseqüentemente, acabam por requerer maior energia de sonicação.

Batiston (2012) verificou que o fator de forma de nanotubos de carbono influencia na reologia de pastas cimentícias. O aumento da viscosidade e

da tensão de escoamento foi diretamente proporcional ao incremento dessa propriedade. O autor, entretanto, não observou mudança no comportamento mecânico frente a essa variável.

Já Collins, Lambert e Duan (2012) observaram pouca influência do fator de forma no comportamento de pasta cimentícias. Em sua pesquisa, o incremento no valor de l/d não alterou de forma significativa os valores de mini-slump e os de resistência a compressão.

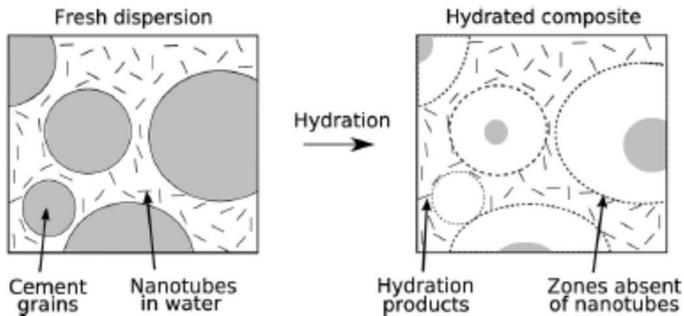
A idade em que o ensaio é realizado também pode influenciar no comportamento de compósitos cimentícios. Segundo Tyson *et al.* (2011), pode haver uma evolução tardia na resistência, ductilidade e dureza, acompanhado de uma redução na rigidez, causados pela ligação mais fraca entre os nanomateriais e a matriz de cimento nas primeiras idades. Em seus ensaios de tração na flexão, aos 7 e 14 dias, os pesquisadores observaram que um maior número de nanomateriais foram arrancados da matriz, possibilitando uma maior deformação nos corpos de prova e minimizando o seu potencial de reforço. Já para 28 dias, a ligação entre os nanomateriais e a matriz aumentou ao ponto em que os nanomateriais estavam mais suscetíveis a quebra do que ao arrancamento, realizando, assim, o reforço esperado.

Isfahani, Li e Redaelli (2016) afirmam, ainda, que alta dispersão de NTC em soluções aquosas não implicam necessariamente em altas dispersões em matrizes cimentícias. Isso se deve a possível reaglomeração dos NTC após contato com os grãos de cimento.

Devido a umidade ambiente, o cimento começa a hidratar vagarosamente após a sua produção, mesmo estando em um pacote hermético. Dessa forma, os grãos de cimento se ligam entre si e formam maiores partículas ou aglomerados. Uma partícula típica de cimento (ou aglomerado) é

muito maior do que o tamanho típico de um MWCNT, por exemplo. A presença de grandes grãos de cimento ou aglomerados cria regiões onde os nanomateriais não podem estar presentes pela barreira que é criada (figura 2.23). A falta de NTC em certas zonas, forçam uma maior concentração dos mesmos no material restante, resultando em uma maior probabilidade de aglomeração e, conseqüentemente, baixa dispersão (YAZDANBAKHSH *et al.*, 2010).

Figura 2.23 – Efeito do tamanho dos grãos de cimento na dispersão dos NTC (TYSON *et al.*, 2011)



Embora a redução do tamanho dos grãos de cimento pelo processo de moagem possa melhorar a dispersão dos NTC, a diminuição do seu tamanho acarreta em várias desvantagens, tais como: consumo maior de água pelo aumento da área superficial, fissuração térmica, maior retração autógena, etc. Esse processo acaba por se tornar impraticável e problemático. (PARVEEN; RANA; FANGUEIRO, 2013; YAZDANBAKHSH *et al.*, 2010; BENTZ *et al.*, 1999).

Segundo Isfahani, Li e Redaelli (2016), a probabilidade da possível reaglomeração dos NTC após a mistura com o cimento depende de vários fatores, tais como: as características dos NTC, a técnica de dispersão utilizada e a forma de moldagem dos corpos de prova. Essas poderiam ser

as possíveis causas para os casos em que os NTC não melhoram a capacidade de reforço de compósitos cimentícios.

Apresenta-se nas tabelas 2.4 e 2.5, uma síntese de várias pesquisas realizadas com a incorporação de nanotubos de carbono em materiais cimentícios, com suas respectivas metodologias e influências nos comportamentos físico-mecânicos dos compósitos.

Tabela 2.4 – Mistura de materiais e métodos utilizados em pesquisas com NTC em compósitos cimentícios (continua)

Fonte	Surfactante		Sonicação					Momento de colocação do aditivo	
	Base	Teor (%)	Tipo	Tempo	Pot. (W)	Freq. (Hz)	Ampl. (%)		Energia
Li <i>et al.</i> (2005)	Metilcelulose	0,4	Banho	3h	NE	NE	NE	NE	Pós-sonicação
Shah <i>et al.</i> (2009)	NE	NE	Ponteira	NE	500	NE	NE	1900-2100J/min	Na sonicação
Yu e Kwon (2009)	Dodecil sulfato de sódio	0,2	-	-	-	-	-	--	-
Luo <i>et al.</i> (2009)	SDBS, NaDC, TX10, AG, CTAB	2,0	Ponteira	90x(90+10s)	40	20000-24000	NE	NE	Na sonicação
Musso <i>et al.</i> (2009)	Polímero acrílico	1,1	Ponteira	4h	NE	NE	NE	NE	Pós-sonicação
Konsta-Gdoutos <i>et al.</i> (2010)	NE	NE	Ponteira	Ciclos 20s	500	NE	50	1900-2100J/min	Na sonicação
Melo <i>et al.</i> (2011)	Melamina-formaldeído	1,5	-	-	-	-	-	-	-
Nochaiya e Chaipanich (2011)	-	-	NE	1h	NE	NE	NE	NE	-
Tyson <i>et al.</i> (2011)	Policarboxilato	0,5	Ponteira	30'	NE	NE	NE	NE	Na sonicação

NE – o método foi utilizado mas não foi especificado/informado

Tabela 2.4 (continuação) – Mistura de materiais e métodos utilizados em pesquisas com NTC em compósitos cimentícios

Fonte	Surfactante		Sonicção						Momento de colocação do aditivo
	Base	Teor (%)	Tipo	Tempo	Pot. (W)	Freq. (Hz)	Ampl. (%)	Energia	
Metaxa <i>et al.</i> (2012)	NE	4,0	Ponteira	Ciclos 20s	500	NE	50	1900-2100J/min	Na sonicção
Nasibulina <i>et al.</i> (2012)	Dodecil sulfato de sódio	4,0	Ponteira	NE	100	NE	NE	NE	Na sonicção
Al-Rub <i>et al.</i> (2012)	Policarboxilato	0,4	Ponteira	20-30'	78,64	20000	70	NE	Na sonicção
Collins <i>et al.</i> (2012)	Policarboxilato - Lignosulfonato	0,3-0,8	Banho	12'	150	NE	NE	NE	Na sonicção
Batiston (2012)	Policarboxilato	0,1	Banho	5'	NE	NE	NE	NE	Pós-sonicção
Wang <i>et al.</i> (2013)	Policarboxilato/ Goma arábica	1,0	Banho	30'	180	NE	NE	NE	Na sonicção
Wang <i>et al.</i> (2013)	Goma arábica	0,3-0,9	Banho	30'	180	40000	NE	NE	Na sonicção
Mendoza <i>et al.</i> (2014)	Policarboxilato	1,0	Ponteira	Ciclos 20s	NE	NE	20	40000J	Na sonicção
Stynoski <i>et al.</i> (2015)	Policarboxilato	0,05-0,7	Ponteira	15'	NE	NE	30	7500-8000J	Na sonicção
Zou <i>et al.</i> (2015)	Policarboxilato	0,85-1,15	Ponteira	NE	150	NE	NE	50J/ml	Na sonicção

NE – o método foi utilizado mas não foi especificado/informado

Tabela 2.4 (continuação) – Mistura de materiais e métodos utilizados em pesquisas com NTC em compósitos cimentícios

Fonte	Surfactante		Sonicação						Momento de colocação do aditivo
	Base	Teor (%)	Tipo	Tempo	Pot. (W)	Freq. (Hz)	Ampl. (%)	Energia	
Xu et al. (2015)	TNWDIS	0,2	Ponteira	6x5'	600	20.000	NE	NE	Na sonicação
Manzur e Yazdani (2015)	Policarboxilato	0,005-0,015	NE	40'	NE	NE	50-75	NE	Na sonicação
Medeiros et al. (2015)	Policarboxilato	2,0	Banho	50'	160	60	NE	NE	Na sonicação
Alrekabi et al. (2016)	Policarboxilato	0,025-0,125	Ponteira	3'-40'	50-150	NE	50-100	NE	Na sonicação
Isfahani et al. (2016)	NE	0,39	Ponteira	30', 60',120'	650	NE	NE	1W/ml	Pós-sonicação
Mohsen et al. (2016)	Policarboxilato	0,12-1,0	Ponteira	30'	NE	NE	20	NE	Na sonicação
Nadiv et al. (2016)	Pluronic F-127	1,5mg/ml	Ponteira	20'	500	20.000	20	3150J	Na sonicação
Mohsen et al. (2017)	Policarboxilato	0,12-2,0	Ponteira	30'	NE	NE	20	NE	Na sonicação
Du et al. (2017)	Policarboxilato	0,64	Ponteira	12'	500	NE	NE	NE	Na sonicação

NE – o método foi utilizado mas não foi especificado/informado; TNWDIS – aditivo chinês específico para dispersão de NTC composto por grupos aromáticos.

Tabela 2.4 (continuação) – Mistura de materiais e métodos utilizados em pesquisas com NTC em compósitos cimentícios

Fonte	Surfactante		Sonicção						Momento de colocação do aditivo
	Base	Teor (%)	Tipo	Tempo	Pot. (W)	Freq. (Hz)	Ampl. (%)	Energia	
Gillani et al. (2017)	Polímero acrílico	0,80	Banho	20'	NE	NE	NE	NE	Na sonicção
Cui et al. (2017)	Policarboxilato	0,0075	Ponteira	5'	50-1200	20.000 e 25.000	NE	NE	Na sonicção
Konsta-Gdoutos et al. (2017)	Policarboxilato	0,4	Ponteira	Ciclos 20s	500	NE	57	1900-2100J/min	Na sonicção

NE – o método foi utilizado mas não foi especificado/informado

Tabela 2.5 – Mistura de materiais e métodos utilizados em pesquisas com NTC e sua influência no comportamento físico-mecânico de compósitos (continua)

Fonte	MWCNT		Matriz		Comportamento mecânico			Obs.
	l/d	Dosagem (%)	Tipo	a/c	Compressão	Flexão	Módulo Young	
Li <i>et al.</i> (2005)	100 - 1000	0,5	Argamassa	0,45	+19%	+25%	-	Densificação da matriz
Shah <i>et al.</i> (2009)	700 - 1600	0,048/ 0,08	Pasta	0,50	-	-	+50%	
Yu e Kwon (2009)	-	0,10	Pasta	0,45	=	-	-	Aumento na resistência elétrica
Luo <i>et al.</i> (2009)	250 - 375	0,20	Pasta	-	+29,50%	+35%	-	Dobro da condutividade elétrica
Musso <i>et al.</i> (2009)	10.000 - 12.500	0,50	Argamassa	0,40	+10 a 20%	+34%	-	
Konsta-Gdoutos <i>et al.</i> (2010)	700 e 1600	0,025 a 0,10	Pasta	0,30	-	+30 a 40%	+45%	
Melo <i>et al.</i> (2011)	8.000 - 90.000	0,30 e 0,50	Argamassa	0,48	=	+21%	-7,80%	
Nochaiya e Chaipanich (2011)	10.000	1,00	Pasta	0,50	-	-	-	Densificação da matriz
Melo <i>et al.</i> (2011)	8.000 - 90.000	0,30 e 0,50	Argamassa	0,48	=	+21%	-7,80%	

Tabela 2.5 (continuação) – Mistura de materiais e métodos utilizados em pesquisas com NTC e sua influência no comportamento físico-mecânico de compósitos

Fonte	MWCNT		Matriz		Comportamento mecânico			Obs.
	l/d	Dosagem (%)	Tipo	a/c	Compressão	Flexão	Módulo Young	
Nochaiya e Chaipanich (2011)	10.000	1,00	Pasta	0,50	-	-	-	Densificação da matriz
Tyson et al. (2011)	150	0,10 e 0,20	Pasta	0,40	-	+30%	+20%	
Metaxa et al. (2012)	500 - 750	0,26	Pasta	0,30	-	+33%	-	
Nasibulina et al. (2012)	-	0,02 a 0,09	Pasta	0,40	+97%	-	-	
Al-Rub et al. (2012)	158 - 3750	0,04 a 0,20	Pasta	0,40	-	+269%	-	
Collins et al. (2012)	150 - 500	0,50 a 2,00	Pasta	0,40 a 0,60	+25%	-	-	
Batiston (2012)	17 a 6250	0,05 e 0,10	Pasta	0,30	=	=	-	Aumento difusividade térmica, viscosidade e tensão de escoamento
Wang et al. (2013)	250 - 375	0,10 a 0,90	Argamassa	0,35	-	-	-	Aumento da absorção de ondas eletromagnéticas
Wang et al. (2013)	250 - 375	0,05 a 0,15	Pasta	0,35	-	+57,50%	-	Melhor desempenho para 0,08% de NTC

Tabela 2.5 (continuação) – Mistura de materiais e métodos utilizados em pesquisas com NTC e sua influência no comportamento físico-mecânico de compósitos

Fonte	MWCNT		Matriz		Comportamento mecânico			Obs.
	l/d	Dosagem (%)	Tipo	a/c	Compressão	Flexão	Módulo Young	
Mendoza et al. (2014)	1000	0,25	Argamassa	0,40	=	=	-	Aceleração do tempo de pega
Stynoski et al. (2015)	25 - 1000	0,25	Argamassa	0,49	-	+20%	+28%	
Zou et al. (2015)	150	0,094 e 0,188	Pasta	0,40	-	+50%	+32%	
Xu et al. (2015)	125 - 187,5	0,025 a 0,20	Pasta	0,33	+15%	+40%	-	Densificação da matriz
Manzur e Yazdani (2015)	1.000 - 1.500	0,30	Argamassa	0,50	+16%	+19,50%	-	
Medeiros et al. (2015)	158	0,10 a 0,50	Argamassa	0,37	+27%	-	-	
Alrekabi et al. (2016)	1.250 – 3.300	0,01 a 0,05	Pasta	-	+27%	+86%	-	
Isfahani et al. (2016)	1.000 – 1.500	0,044-0,3	Argamassa	0,45	=	=	-	
Mohsen et al. (2016)	1.333	0,03-0,25	Pasta	0,40	-	+40%	-	
Nadiv et al. (2016)	d=10-20nm	2,0mg/ml	Pasta	0,40	-	+38%	-	

Tabela 2.5 (continuação) – Mistura de materiais e métodos utilizados em pesquisas com NTC e sua influência no comportamento físico-mecânico de compósitos

Fonte	MWCNT		Matriz		Comportamento mecânico			Obs.
	l/d	Dosagem (%)	Tipo	a/c	Compressão	Flexão	Módulo Young	
Mohsen et al. (2017)	1.333	0,03-0,50	Pasta	0,40	+25%	+60%	-	Aceleração do tempo de pega
Du et al. (2017)	715 – 1.000	0,08	Pasta	0,60	+16%	-	+8%	
Gillani et al. (2017)	1.600 – 2.000	0,05 e 0,10	Concreto	0,40	+25%	+26%	-	
Cui et al. (2017)	65 – 3.750	0,1, 0,5 e 0,8	Pasta	0,20	+47%	+55%	-	Aumento de resistência com a funcionalização dos NTC
Konsta-Gdouts et al. (2017)	307 - 333	0,1	Argamassa	0,50	-	+80%	+86%	Funcionalização piora as propriedades elétricas

2.4 – Síntese da bibliografia

A aplicação da nanotecnologia vem, substancialmente, melhorando vários dos materiais utilizados atualmente. Ela está presente em muitos componentes eletrônicos, desde computadores até aparelhos de medicina. Uma das áreas que pode ser melhorada é o da construção civil, particularmente o cimento. A abordagem nanotecnológica em materiais cimentícios permite aos pesquisadores a manipulação de suas estruturas, com o intuito de modificar propriedades não inerentes a esses materiais. Devido as suas excelentes propriedades mecânicas, os nanotubos de carbono apresentam-se como uma boa alternativa no melhoramento do comportamento mecânico dos compósitos cimentícios.

No entanto, quando em contato com o meio aquoso, os NTC tendem a se aglomerar devido a forças de atração entre os seus componentes. Essa aglomeração pode vir a causar efeitos danosos na matriz utilizada, bem como limitar possíveis melhorias causadas pela adição.

Vários são os métodos utilizados para a melhoria da dispersão dos NTC, entre eles destacando-se a utilização conjunta de sonicação e de aditivos plastificantes normalmente utilizados em matrizes cimentícias. Com base na literatura consultada, pôde-se observar uma predominância do uso de aditivo superplastificante a base de policarboxilato nos compósitos com nanomateriais.

Utilizando essas técnicas citadas, pesquisadores conseguiram melhorar de forma significativa as propriedades mecânicas de compósitos cimentícios, além de observar mudanças em seu comportamento fresco. No entanto, não há concordância entre os pesquisadores sobre os

parâmetros (energia, tempo, ciclos) de sonicação utilizados, havendo métodos díspares entre os estudos apresentados na literatura.

Pôde-se observar, ainda, que o comprimento dos NTC pode influenciar no comportamento do compósito. Nanotubos mais longos precisam de energia de sonicação maior para alcançar o grau de dispersão de nanotubos mais curtos. No entanto, NTC mais longos apontam para uma melhoria mais acentuada das propriedades dos compósitos quando utilizados no mesmo teor de NTC mais curtos. Vale ressaltar, também, que NTC mais longos podem sofrer processo de degradação de sua estrutura quando submetidos a energias de sonicação mais elevadas, havendo redução de seu comprimento principalmente.

No que diz respeito aos parâmetros adotados para confecção dos compósitos cimentícios, pôde-se observar (tabela 2.5) que há uma variabilidade muito grande no teor de NTC normalmente adicionado. No entanto, percebe-se que o teor de 0,1% em relação a massa de cimento é utilizado em várias pesquisas, seja no limite inferior ou superior de intervalos de dosagens. O mesmo pode ser dito em relação a relação água/cimento utilizado para as pastas, sendo o valor 0,30 bastante usual em algumas pesquisas citadas.

3. METODOLOGIA

Foi feito, primeiramente, um estudo preliminar para verificar parâmetros de sonicação adequados e avaliar o grau de dispersão e possíveis danos causados nos NTC, conforme já citado na bibliografia.

Posteriormente, foram realizados ensaios no estado fresco e endurecido com pastas de cimento contendo NTC e aditivo superplastificante. O momento de colocação do SP, bem como os parâmetros de sonicação, foram avaliados.

A seguir serão descritos os materiais, bem como os métodos de ensaio utilizados para avaliar as características dos compósitos de cimento com a adição de nanotubos de carbono sujeitos ou não a diferentes energias de sonicação.

3.1. MATERIAIS

3.1.1 Cimento

Para essa pesquisa foi utilizado o cimento CP II-F-32, que segue as especificações da norma brasileira NBR 5737/92, da marca Itambé. Nas tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 apresentam-se as características químicas, físicas e mecânicas do mesmo, segundo o fabricante. Este tipo de cimento é caracterizado por ser composto por cimento puro e filer calcário. Dessa forma, por apresentar quantidades menores de adições reativas, pretende-se evitar que outros componentes influenciem na interação da matriz com os NTC.

Tabela 3.1 – Características químicas do cimento (CIMENTO ITAMBÉ, 2016)

Composto	Teor (%)
Al ₂ O ₃	4,31
SiO ₂	18,64
Fe ₂ O ₃	2,68
CaO	60,72
MgO	4,12
SO ₃	2,70
Perda ao fogo	5,12
CaO livre	0,54
Resíduo insolúvel	1,62
Equivalente alcalino	0,71

Tabela 3.2 – Características físicas do cimento (CIMENTO ITAMBÉ, 2016)

Expansibilidade a quente (mm)	0,20
Início de pega (h:min)	04:20
Fim de pega (h:min)	05:05
Consistência normal (%)	26,7
Área específica (cm ² /g)	3,296
Finura #200 (%)	2,08
Finura #325 (%)	12,54
Massa específica (g/cm ³)	3,08

Tabela 3.3 – Características mecânicas do cimento (CIMENTO ITAMBÉ, 2016)

Idade (dias)	Resistência a compressão (MPa)
1	12,6
3	28,0
7	34,2
28	41,9

3.1.2 Aditivo superplastificante

O aditivo superplastificante utilizado foi o TEC-FLOW 8000, da marca Grace, com base química de policarboxilato de sódio. Na tabela 3.4, encontram-se as características do produto, segundo seu fabricante.

Tabela 3.4 – Características do superplastificante (GRACE, 2016)

Produto	TEC-FLOW 8000
Nome químico	Policarboxilato modificado
Estado físico	Líquido
Cor	Alaranjado
Massa específica	1,080 – 1,120
Voláteis (% em peso)	51
pH	4,5 – 6,5
Solubilidade em água	Totalmente solúvel

3.1.3 Nanotubos de carbono

Os NTC com paredes de múltipla camada utilizados nessa pesquisa foram adquiridos da empresa Cheap Tubes Inc. e suas principais características são apresentadas na tabela 3.5.

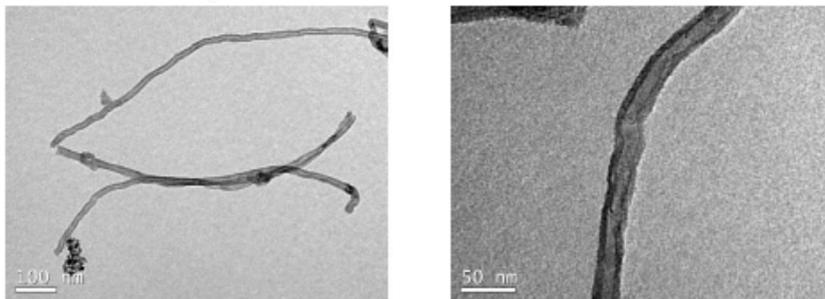
Tabela 3.5 – Características dos nanotubos de carbono (CHEAP TUBES, 2013)

Densidade (g/cm³)	Ø ext (nm)	Comprimento (µm)	Fator de forma	Pureza (%)
1,5-1,9	8-15	10-50	666-6250	95

Os referidos nanotubos foram fabricados a partir da técnica CVD, fornecidos em forma de pó seco e, segundo o fabricante, apresentam como principais contaminantes o ferro e o carbono amorfo, com concentrações próximas a 4,3 e 3,0% respectivamente. Na figura 3.1

apresentam-se duas imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos NTC da forma como foram recebidos do fabricante.

Figura 3.1 - MET dos nanotubos de carbono



3.1.4 Água

A água utilizada para a realização das misturas foi proveniente da rede pública de abastecimento de Florianópolis-SC. Antes de utilizada, a mesma passou pelo processo de destilação.

3.2. ESTUDO PRELIMINAR

Para o estudo preliminar, foram sonicadas soluções de NTC com água destilada sob diferentes energias de sonicação e tempos de exposição. O sonicador utilizado para essa fase da pesquisa foi o modelo Vibra-Cell 750W com processador ultrassônico- Série VCX – frequência de 20kHz. De acordo com o fabricante, seu processador é ideal para aplicações em pequenos e médios volumes. Conforme pôde ser observado na tabela 2.4, os parâmetros de sonicação encontrados na bibliografia são extremamente variáveis e, por muitas vezes, nem são informados.

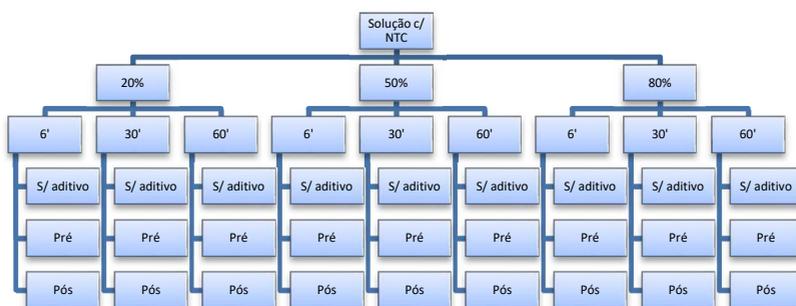
Para regular os parâmetros de sonicação a serem utilizados no equipamento, é possível apenas a definição da amplitude e do tempo de

operação. Segundo o fabricante, a quantidade de energia aplicada pelo processo de sonicação não pode ser pré-determinada. Isso porque uma rede de sensores ajusta automaticamente a potência do aparelho a fim de manter a amplitude selecionada previamente. Quanto maior for a resistência ao movimento da sonda devido a uma maior viscosidade da solução, maior será a quantidade de energia liberada pela sonda. O fabricante especifica, ainda, que a energia de sonicação efetivamente aplicada na solução é medida pela diferença entre a energia mostrada pelo equipamento quando a ponteira está imersa no líquido e a energia aplicada com a ponteira livre (sem estar imersa na solução).

Dessa forma, os parâmetros foram similares aos utilizados por Azevedo (2015) e Carlesso (2015): 3 níveis de amplitude (20%, 50% e 80%) em ciclos de 20 segundos de sonicação, para um tempo total de sonicação de 6, 30 e 60 minutos. Com base nesses parâmetros, pôde-se calcular uma potência aplicada de aproximadamente 10, 27 e 54W para as diferentes soluções. A sonda utilizada foi de 13mm, com o comprimento de aproximadamente 20mm submerso na solução. Vale ressaltar, ainda, que todo o processo foi realizado em banho de água com gelo a fim de minimizar o aumento abrupto da temperatura ocasionado pela sonicação. Além dos parâmetros variáveis de sonicação, foi adicionado o aditivo superplastificante em dois momentos distintos: antes e depois da sonicação. Isso foi feito para verificar se o aditivo auxilia na dispersão dos nanomateriais na solução durante a sonicação e se o comportamento do mesmo é afetado pelos vários parâmetros utilizados. Também foram sonicadas soluções sem o aditivo superplastificante para verificar se apenas o processo de sonicação seria suficiente para a dispersão dos NTC.

Com base no que foi exposto, apresenta-se na figura 3.2 um desenho esquemático de todas as soluções sonicadas sob os diferentes parâmetros de sonicacão (amplitude e tempo) e momento de colocação do aditivo (pré e pós sonicacão), para avaliação da dispersão dos NTC.

Figura 3.2 – Organograma das soluções com NTC



Para esse ensaio preliminar, foi fixado um volume de água de 30ml para a solução, com o respectivo teor de NTC (0,1% da massa de cimento) e de aditivo superplastificante (0,1% da massa de cimento) que seria utilizado nas pastas de cimento. O teor de aditivo foi determinado através de testes prévios em pastas de cimento referências com o objetivo de minimizar qualquer segregação ou exsudação excessiva. O teor de NTC foi escolhido baseado na literatura e em ensaios prévios realizados pela equipe de pesquisa do NANOTEC.

A avaliação do grau de dispersão foi feita por espectroscopia UV-Vis, conforme sugerido por Jiang, Gao e Sun (2003) e Grossiord *et al.* (2005). Nesse ensaio a solução é submetida a radiação UV-Vis e, através de um

espectrofotômetro, é medida a absorvância da solução com os NTC. Segundo Zou *et al.* (2015), apenas nanotubos que estejam efetivamente dispersos na solução podem absorver a luz na faixa UV-Vis. Quanto maior a absorvância da solução, maior o grau de dispersão dos nanotubos. Em função desse resultado, pode-se estimar a existência de aglomerados de nanomateriais, o que indicaria uma baixa dispersão dos mesmos. De acordo com os autores previamente citados, é necessário que se faça uma diluição de 30 a 50 vezes da solução para a execução desse ensaio. Para essa pesquisa foi adotada uma diluição de 30 vezes.

Paralelamente ao ensaio de espectroscopia, algumas soluções foram colocadas em recipientes transparentes e deixadas em repouso, pelo período de 24 horas, com o intuito de verificar visualmente a estabilidade da dispersão dos nanotubos.

Também foi realizada a averiguação de prováveis danos na estrutura do NTC resultantes da sonicação, e já relatados por Chen *et al.* (2014). Essa verificação foi feita pela análise de imagens em microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Para a análise de microscopia foram feitas soluções aquosas de NTC sob as mesmas condições de sonicação das utilizadas para o ensaio de espectroscopia. Devido ao alto custo do ensaio, optou-se por verificar apenas alguns parâmetros de sonicação, considerados mais extremos e um mediano: amplitude de 80% para os tempos de 6 e 60 minutos, amplitude de 50% para o tempo de 30 minutos e amplitude de 20% para o tempo de 60 minutos.

Após o processo de sonicação, uma gota da solução aquosa foi pingada em grids de cobre/filme de carbono #200. Esses grids foram guardados para secagem da solução e posterior aquisição de imagens em um

microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 TEM localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC.

3.3. ENSAIOS EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

A partir dos resultados obtidos e para atingir os objetivos propostos no presente trabalho, utilizou-se os parâmetros de sonicação do estudo preliminar para a fabricação de pastas cimentícias.

Dessa forma, realizou-se a confecção de pastas referências com relação água/cimento fixa em 0,30, teor de SP de 0,10% em relação a massa de cimento, sem e com NTC (teor de 0,1% em relação a massa de cimento) sob os diferentes parâmetros de sonicação já citados.

A mistura foi realizada em misturador laboratorial durante o tempo de 3 minutos, a uma frequência de 15Hz, equivalente a 440rpm. Após a mistura, os corpos de prova foram colocados nas formas e cobertos com filme plástico por um período de 24 horas. Decorrido esse tempo, os mesmos foram desmoldados e mantidos em cura submersa em água alcalina até as idades determinadas para os ensaios (7 e 28 dias).

Como no estudo preliminar, o momento da colocação do aditivo superplastificante foi avaliado também. Batiston (2012) realizou a sonicação (tipo banho) dos nanotubos em água por cinco minutos, adicionou água e cimento em misturador mecânico, manteve a mistura por mais dois minutos e só então incorporou o SP. Na presente pesquisa, foi avaliado se a incorporação do aditivo em dois momentos distintos - durante a sonicação do NTC e no momento da adição do cimento no agitador mecânico - pode influenciar no comportamento dos compósitos. Além disso, foi verificado se o processo de sonicação afeta o desempenho do SP, conforme é sugerido por alguns trabalhos já citados na literatura.

A tabela 3.6 apresenta uma descrição dos vários parâmetros utilizados para os compósitos estudados nessa pesquisa. Dessa forma, 22 pastas diferentes tiveram seu comportamento avaliado na presente pesquisa.

Os termos “Pós” e “Pré” referem-se ao momento de colocação do aditivo, respectivamente depois ou antes do processo de sonicação. Os números que se seguem são relativos aos tempos (6, 30 ou 60 minutos) e as amplitudes (20, 50 ou 80%) de sonicação.

Tabela 3.6 – Pastas referências e pastas sob efeito da sonicacão

	Notação	NTC	Aditivo sonicado		Sonicacão					
					Tempo (min)			Amplitude (%)		
					0%	100%	6	30	60	20
1	P0 (água+cimento)									
2	PI (água+cimento+ aditivo)									
3	PII (água+cimento+NTC)	x								
4	PIII (água+cimento+ aditivo+NTC)	x								
5	PIII_Pós_6_20	x	x		x			x		
6	PIII_Pré_6_20	x		x	x			x		
7	PIII_Pós_6_50	x	x		x				x	
8	PIII_Pré_6_50	x		x	x				x	
9	PIII_Pós_6_80	x	x		x					x
10	PIII_Pré_6_80	x		x	x					x
11	PIII_Pós_30_20	x	x			x		x		
12	PIII_Pré_30_20	x		x		x		x		
13	PIII_Pós_30_50	x	x			x			x	
14	PIII_Pré_30_50	x		x		x			x	
15	PIII_Pós_30_80	x	x			x				x
16	PIII_Pré_30_80	x		x		x				x
17	PIII_Pós_60_20	x	x				x	x		
18	PIII_Pré_60_20	x		x			x	x		
19	PIII_Pós_60_50	x	x				x		x	
20	PIII_Pré_60_50	x		x			x		x	
21	PIII_Pós_60_80	x	x				x			x
22	PIII_Pré_60_80	x		x			x			x

3.3.1. Ensaios no estado fresco

Para controle e avaliação da fluidez das pastas testadas foram realizados ensaios de mini-slump, também conhecido como ensaio de Kantro, logo após a mistura. Para este ensaio é utilizado um mini tronco de acrílico com diâmetro menor de 19mm, diâmetro maior de 38mm e altura de 57mm. O molde foi preenchido de maneira a não aprisionar bolhas de ar em seu interior. Após um período de cerca de cinco segundos, o molde foi levantado para a pasta fluir sob a ação da gravidade. Foram realizadas três leituras da abertura com o auxílio de um paquímetro e, finalmente, adotou-se a sua média como o valor do espalhamento da pasta.

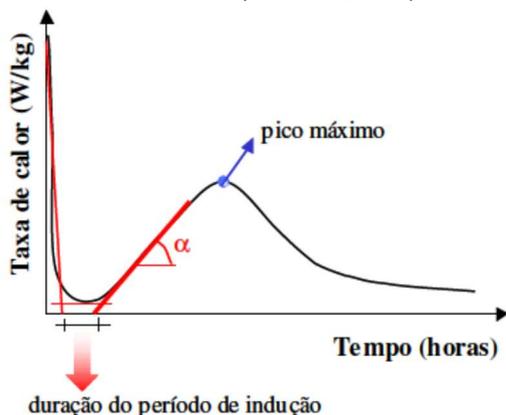
Além disso, foi realizado o ensaio de calorimetria por condução isotérmica para verificação de possível alteração nos tempos de início e fim de pega das pastas cimentícias, além do calor gerado pela hidratação do material cimentício. O equipamento utilizado foi o calorímetro de condução isotérmica Thermometric AB da TAM Air (TA Instruments) de oito canais, localizado no NANOTEC na UFSC.

O ensaio seguiu da seguinte forma: após a mistura dos materiais constituintes, cerca de 10g de pasta, conforme recomendado pela ASTM C1679:2014, foi colocada em uma ampola de 20ml e lacrada. A ampola foi introduzida no equipamento que conta com um sistema de aquisição de dados informatizado com frequência média de leitura a cada 30s, limite de detecção de $4\mu\text{W}$ e precisão de $\pm 20\mu\text{W}$ (TA INSTRUMENTS, 2017). Passou-se ao registro dos dados de calorimetria a partir de, aproximadamente, 10 minutos após o primeiro contato da água com o cimento. Isso se deve ao tempo necessário para fazer a mistura e pesar a pasta que seria colocada no calorímetro. O monitoramento foi realizado durante 72 horas e os dados obtidos foram normalizados em relação a

massa de cimento, conforme a norma ASTM C1679:2014. Segundo Livesey, Donnelly e Tomlinson (1991), para um tempo superior a 72 horas a taxa de calor gerada é muito pequena em relação ao que já foi gerado nas horas anteriores e a sensibilidade do equipamento é muito baixa para fazer essa detecção.

A partir das curvas obtidas pelos gráficos resultantes dos ensaios, pode-se obter alguns parâmetros importantes: período de indução, taxa de liberação de calor no período de aceleração (inclinação da curva de calorimetria) e pico máximo de calor. A inclinação da curva de aceleração (tag α) é calculada pela regressão linear da parte linear da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas, conforme observado na figura 3.3 (BETIOLI, 2007). Já o período de indução, é calculado pela interseção do trecho horizontal apresentado no gráfico e duas retas: uma traçada no período pré-indução e a outra pela extrapolação da linha de regressão no período de aceleração. Foi analisada, ainda, a curva de calor total liberado (valores acumulados) pelo período de 72 horas.

Figura 3.3 – Gráfico da curva de taxa de calor de hidratação e parâmetros a serem obtidos (BETIOLI, 2007)



3.3.2. Ensaio no estado endurecido

No estado endurecido foram avaliadas as propriedades de resistência a compressão, resistência a tração na flexão e módulo de elasticidade de pastas de cimento, de acordo com as normas vigentes, para as idades de 7 e 28 dias.

Para o ensaio de compressão foram confeccionados corpos de prova cilíndricos de 20mm de diâmetro por 40mm de altura. Já para o ensaio de flexão e módulo de elasticidade foram confeccionados corpos de prova prismáticos de 100x20x20mm.

O preenchimento dos moldes foi realizado logo após o término e preparação dos ensaios do estado fresco (espalhamento e calorimetria), em única camada e com o auxílio de leve batidas na lateral dos mesmos para eliminação de possíveis vazios.

Os ensaios de compressão e flexão foram baseados nas indicações das NBR 13279 (2005) e 7215 (1996), respectivamente. O equipamento utilizado foi uma prensa da marca INSTRON, modelo 5569, localizado no NANOTEC na UFSC.

Para o módulo de elasticidade foram utilizados os corpos de prova destinados aos ensaios de resistência a flexão em um equipamento chamado Sonelastic da ATCP Engenharia, disponível também no NANOTEC/UFSC. Trata-se de um ensaio não-destrutivo do módulo dinâmico de Young, módulo de cisalhamento e razão de Poisson, a partir de frequências naturais adquiridas pela técnica de excitação por impulso, baseado na norma ASTM E1876 (1999). O ensaio consiste na realização de um leve impulso mecânico (uma pancada ou batida leve) na extremidade do testemunho prismático que possui um captador acústico no ponto médio de seu comprimento. O sinal obtido por esse captador

passa por um processamento de FFT (transformada rápida de Fourier), a fim de obter os picos de frequências naturais de vibração. A resposta acústica é originada pelas frequências naturais de vibração que dependem da massa, geometria, dimensões e, principalmente, do módulo de elasticidade de cada corpo de prova (ATCP Engenharia Física, 2015).

Para todos os ensaios mecânicos e formulações estudadas, foram confeccionados 3 corpos de prova para cada idade de ensaio. Adotou-se o maior valor entre eles como característico da propriedade que estava sendo analisada.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 DISPERSÃO DOS NANOMATERIAIS

Como descrito no capítulo anterior, a avaliação da dispersão dos NTC foi feita por espectroscopia UV-Vis. Nesse ensaio, a absorvância é diretamente proporcional a quão disperso o nanomaterial está na solução. A energia transferida para a dispersão dos nanomateriais é dependente da amplitude e do tempo de sonicação definidos no equipamento. Sendo assim, a energia total aplicada a solução, bem como a temperatura, foi monitorada durante o tempo total do ensaio. Apresenta-se na tabela 4.1 esses valores para os parâmetros definidos na metodologia, obtidos diretamente do equipamento de sonicação.

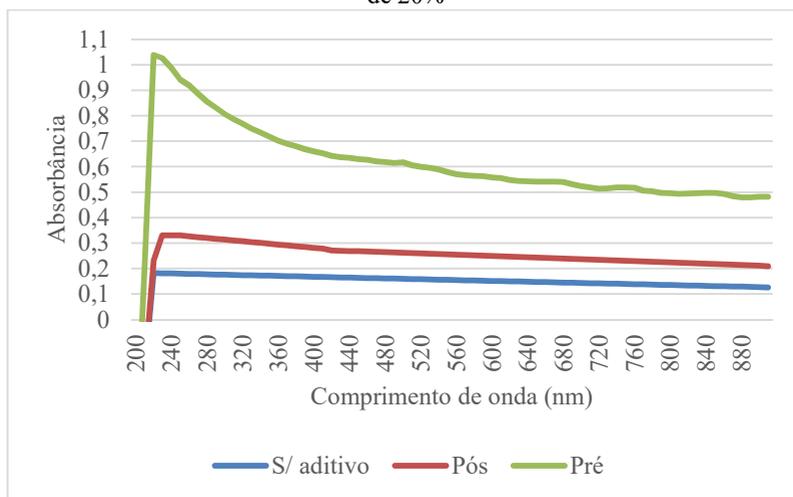
Tabela 4.1 – Valores de energia total e temperatura máxima para os diferentes parâmetros de sonicação

Tempo (minutos)	Amplitude (%)	Energia/volume (J/ml)	Temp. máxima (°C)
6	20	120	40
	50	324	68
	80	648	70
30	20	600	50
	50	1620	72
	80	3240	76
60	20	1200	55
	50	3240	74
	80	6480	80

De forma similar ao descrito no trabalho de Carlesso (2015), observou-se um aumento de temperatura gradual nos primeiros minutos de sonicação. Após esse período, a temperatura se manteve praticamente igual a máxima informada na tabela anterior. Como já relatado na metodologia,

a sonicação foi realizada em banho de gelo para minimizar os efeitos do aumento de temperatura e possível evaporação da água da solução. Para a análise da eficiência da dispersão dos NTC em solução aquosa, sob os diferentes parâmetros de sonicação, obteve-se um conjunto de curvas similares ao apresentado na figura 4.1.

Figura 4.1 – Absorbância de soluções para sonicação por 6 minutos e amplitude de 20%

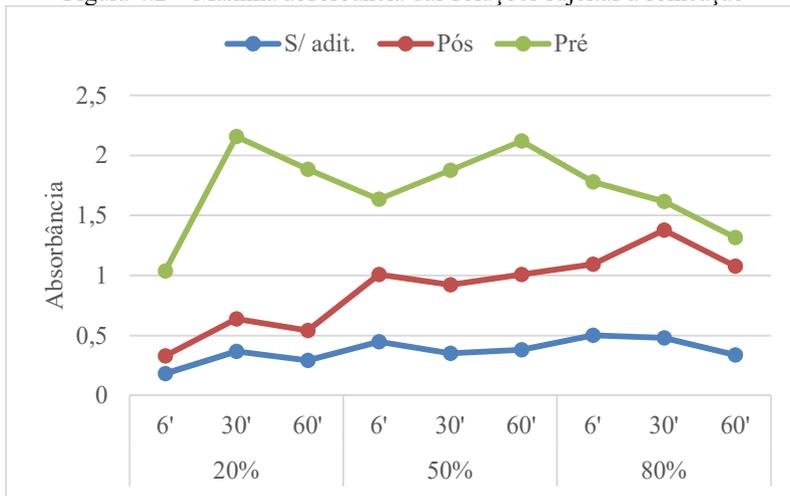


Pode-se visualizar que ocorre a estabilização da curva após uma determinada faixa de comprimento de onda. Segundo George *et al.* (2017) o valor de máxima absorbância é diretamente proporcional e pode ser um indicativo do grau de dispersão dos NTC. A fim de facilitar a análise dos resultados, optou-se por plotar os valores de máxima absorbância relativos aos diferentes tratamentos de sonicação. Dessa forma, apresentam-se na figura 4.2 os valores de máxima absorbância para as soluções ensaiadas sob diferentes parâmetros de sonicação (tempo e amplitude). As outras curvas obtidas nos ensaios encontram-se no apêndice A.

Observa-se que quando não há a utilização de aditivo na solução, não existe grande diferença na absorbância da dispersão entre as várias energias de sonicação. Além disso, esses valores são bem menores se comparados aos das soluções que contem aditivo. Dessa forma, conseqüentemente, esses exemplares tem a menor dispersão de NTC.

Quando se analisa as duas outras soluções, pode-se verificar um aumento gradativo da absorbância em função do aumento de amplitude para os diferentes tempos de sonicação, principalmente nas soluções pós-sonicação em que o aditivo não foi sonicado.

Figura 4.2 – Máxima absorbância das soluções sujeitas a sonicação

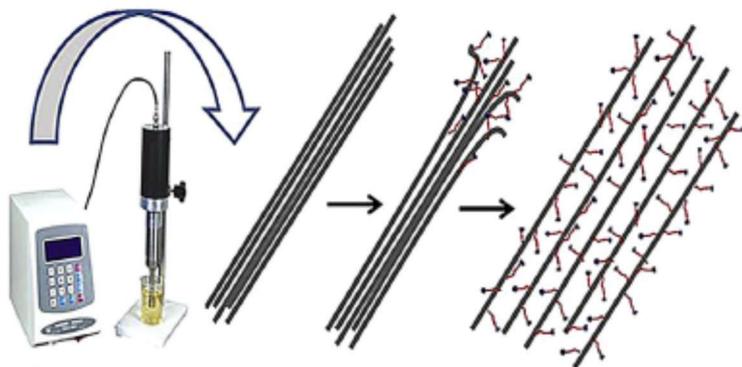


Para os exemplares em que o aditivo é sonicado juntamente com o NTC, há um comportamento variável para cada tempo/energia de sonicação. Vale ressaltar, entretanto, que esse tipo de procedimento foi o que apresentou as melhores dispersões de NTC.

Strano *et al.* (2003) propuseram um mecanismo de como ocorre a dispersão de NTC com o auxílio de surfactante e sonicação, conforme

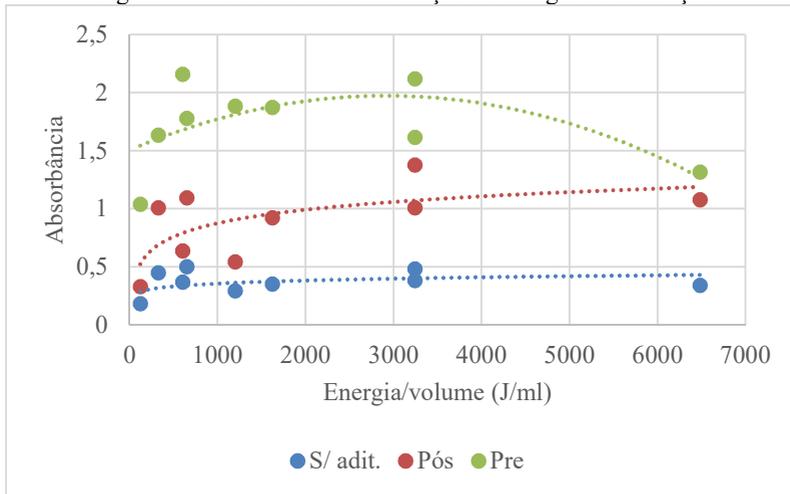
pode ser observado na figura 4.3. Segundo os autores, o alto grau de cisalhamento local, principalmente nas pontas dos feixes de NTC, provoca o afastamento das extremidades e cria espaços entre as camadas de nanomateriais, os quais tornam-se locais de fácil adsorção do surfactante. Com o prosseguimento da sonicação, os feixes continuam se separando e mais surfactante é adsorvido na superfície dos NTC, até a sua completa separação do aglomerado.

Figura 4.3 – Mecanismo de desaglomeração de NTC com o auxílio de surfactante e sonicação (GEORGE *et al.*, 2017)



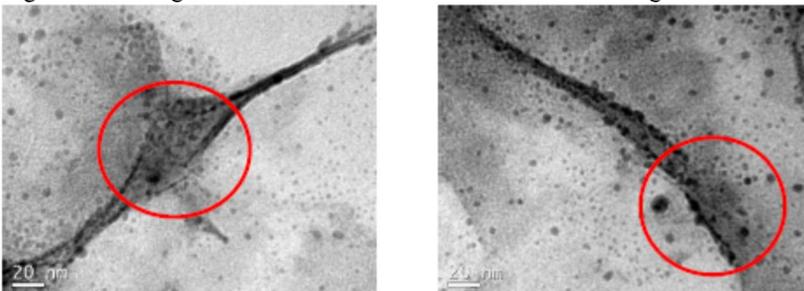
Na figura 4.4 plotaram-se os valores de absorvância em função da energia de sonicação por volume de solução. Pode-se observar com maior evidência o surgimento de um patamar nos valores de absorvância (solução pós-sonicação) e a tendência a diminuição da absorvância com o aumento da energia de sonicação (solução pré-sonicação). Esse comportamento também foi observado nos trabalhos de George *et al.* (2017), de Zou *et al.* (2015) e de Yu *et al.* (2007).

Figura 4.4 – Absorbância em função da energia de sonicação



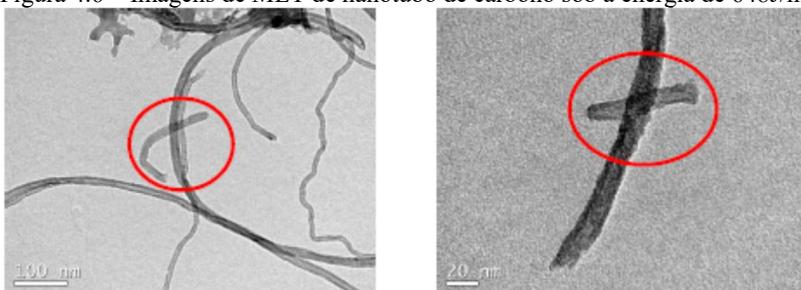
No que diz respeito a integridade dos NTC durante o processo de sonicação, pode-se constatar nas imagens de MET (figura 4.5) uma diminuição significativa do seu comprimento, bem como a quebra da parede e conseqüente redução de diâmetro do nanomaterial para a maior energia de sonicação (6.480J/ml referente a 80% de amplitude e tempo de 60 minutos).

Figura 4.5 – Imagens de MET de nanotubo de carbono sob energia de 6.480J/ml



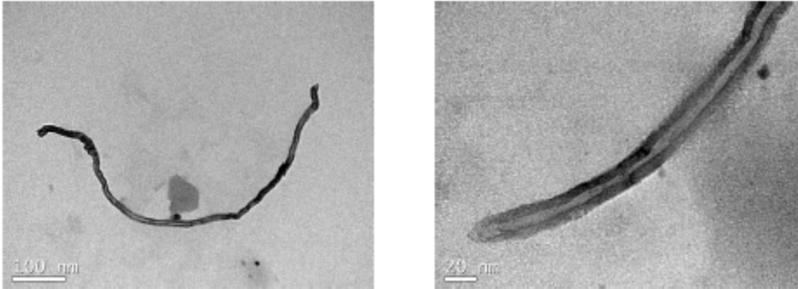
Já para alta energia de sonicação aplicada em um curto espaço de tempo (amplitude de 80% e tempo de 6 minutos) observou-se que os NTC se mantiveram intactos, similares a sua forma original. Percebeu-se, no entanto, a presença de pedaços menores de nanotubos com as paredes intactas, provavelmente cortadas de outros NTC conforme relatado pela literatura (figura 4.6). Pode-se observar, ainda, a presença de nanotubos aglomerados nessas condições de sonicação. Esse comportamento também foi observado na pesquisa de Chen *et al.* (2014).

Figura 4.6 – Imagens de MET de nanotubo de carbono sob a energia de 648J/ml



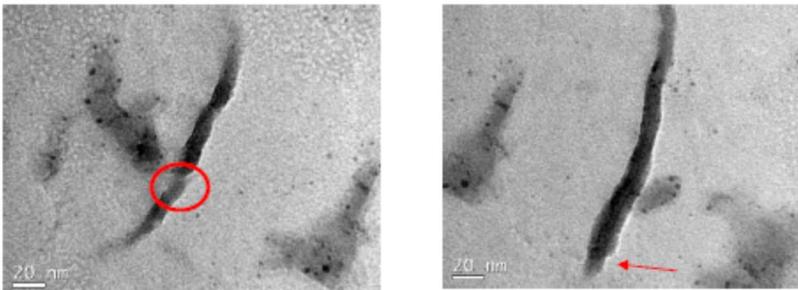
Para uma amplitude de 20% e o tempo máximo de sonicação (60 minutos) também não se constatou nenhum dano as paredes do NTC, nem pedaços menores provenientes de nanotubos maiores (figura 4.7). Além disso, não se encontrou nas imagens nenhuma evidência de aglomeração dos nanomateriais.

Figura 4.7 - Imagens de MET de nanotubo de carbono sob energia de 1.200J/ml



Para a amplitude média (50%) e tempo médio de sonicação (30 minutos), pôde-se observar danos causados ao NTC como diminuição do seu diâmetro pela exfoliação de camadas de carbono externas (figura 4.8).

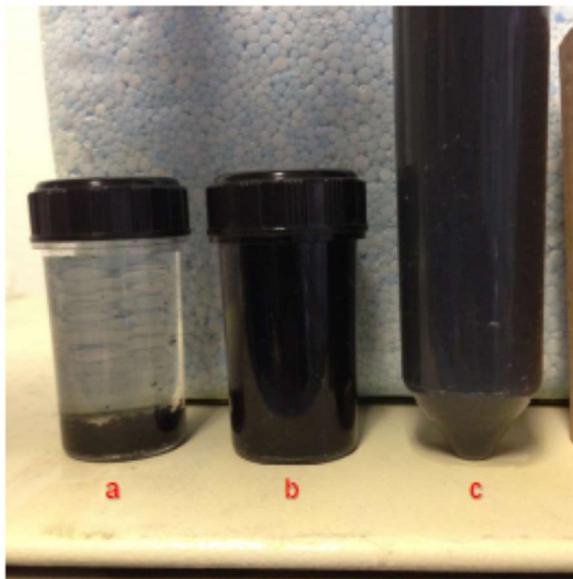
Figura 4.8 - Imagens de MET de nanotubo de carbono sob a energia de 1.620J/ml



Acredita-se que a fragmentação e quebra das paredes dos NTC pode ser a causa da redução da absorbância observada nos ensaios de espectroscopia UV-Vis. Apesar da melhor dispersão causada pela sonicação, pode haver um aumento da quantidade de pequenos pedaços de nanomateriais disponíveis na solução, o que pode levar a uma diminuição da absorbância pela maior concentração e possível reaglomeração de NTC individuais na suspensão.

No que diz respeito a avaliação visual da manutenção da dispersão, constatou-se, como já era esperado, a decantação total quase que imediata do NTC na solução aquosa quando o mesmo era apenas sonicado sem a presença de aditivo (figura 4.9a). Procedeu-se, então a duas novas soluções: a sonicação apenas de NTC e posterior adição de SP (figura 4.9b) e a sonicação de NTC juntamente com SP (figura 4.9c), conforme descrito no ensaio de absorvância. Utilizou-se, para essas soluções, a amplitude de 80% para um tempo total de 6 minutos, já que esses parâmetros obtiveram resultados satisfatórios de absorvância. Como pode ser visto na figura, em um período de poucos minutos após a mistura, as duas soluções aparentam ter o aspecto visual similar de dispersão dos NTC na água.

Figura 4.9 – Soluções aquosas de NTC: (a) apenas NTC; (b) NTC sonicado a 648J/ml mais aditivo; (c) NTC e aditivo sonicados a 648J/ml



A fim de verificar a estabilidade das soluções por um período mais longo, deixou-se por 24 horas em repouso, dois recipientes contendo as soluções que passaram pelo processo de sonicação e adição de aditivo superplastificante. Conforme pode ser observado na figura 4.10 a estabilidade é maior quando há a sonicação do aditivo juntamente com os nanotubos de carbono. Para a solução em que o aditivo foi adicionado pós-sonicação pode-se observar a decantação e aglomeração de NTC no fundo do recipiente. A observação continuou até o período de 72 horas e o comportamento manteve-se para as duas soluções.

Acredita-se que esse comportamento é explicado pela alta adsorção de SP na superfície dos NTC, conforme ilustrado por Strano *et al.* (2003). Para a solução sonicada apenas com NTC, supõe-se que a ligação dos nanomateriais com o aditivo seja menor e/ou mais fraca, não se mantendo após o período de tempo observado.

Figura 4.10 – Soluções aquosas de NTC com o aditivo adicionado após a sonicação (esquerda) e antes da sonicação (direita) com energia de 648J/ml e após o período de 24 horas

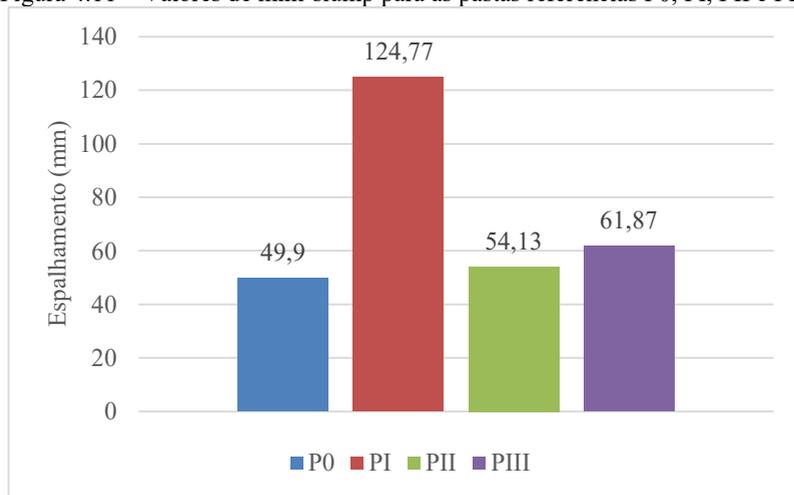


4.2 COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

4.2.1 Ensaio de mini-slump

Na figura 4.11, apresentam-se as aberturas das pastas de cimento referência, sem a utilização de sonicacão. Como esperado, a pasta PI que contém apenas aditivo superplastificante apresentou a maior abertura. A pasta PII apresentou praticamente a mesma abertura da pasta P0, apesar da incorporação de NTC. Já a pasta PIII apresenta um valor superior a pasta P0, provavelmente pela ação conjunta do aditivo superplastificante.

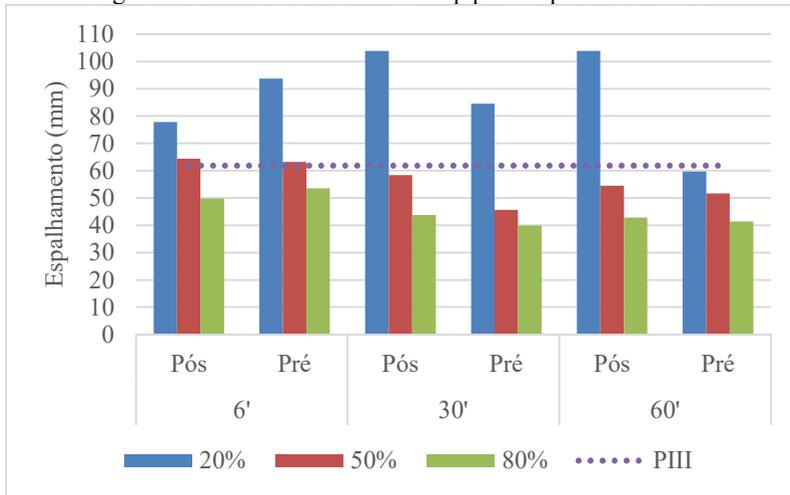
Figura 4.11 – Valores de mini-slump para as pastas referências P0, PI, PII e PIII



Esses resultados referentes as pastas referências já eram esperados, visto que a inclusão de nanomateriais aumenta a coesão dos compósitos cimentícios como já relatado por Zou *et al.* (2015).

Apresenta-se na figura 4.12 os valores de abatimento para os compósitos quando a sonicacão é utilizada.

Figura 4.12 – Valores de mini-slump para as pastas sonicadas



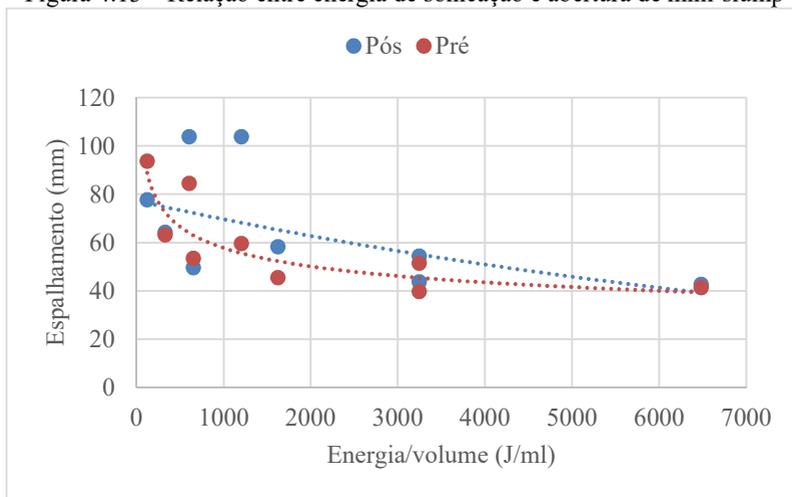
No gráfico observa-se os maiores espalhamentos para as pastas sonicadas com 20% de amplitude, independentemente da presença do aditivo ou tempo de sonicacão. O menor valor de espalhamento para essa amplitude  referente a maior energia de sonicacão. Observa-se também que, com exceo desse último valor (20% de amplitude e 60 minutos), todos os outros são maiores que o da pasta referência PIII.

J os comportamentos das pastas para as amplitudes de 50% e 80% são muito similares entre si e entre a pasta PIII. Um comportamento similar também  observado nas condies pr  e p s sonicacão.

Dessa forma, pode-se perceber pelo gráfico que há uma tendência a menores espalhamentos para maiores energias de sonicacão. Acredita-se que isso  causado pela quebra dos NTC em pedaços menores que acabam se espalhando na pasta aumentando a sua coesão e diminuindo sua abertura. Além disso, supõe-se que em funo da maior energia de sonicacão há uma maior adsoro de aditivo na superfície dos NTC, levando a uma menor disponibilidade do mesmo para promover a

dispersão das partículas cimentícias. O gráfico da figura 4.13 ilustra esse comportamento.

Figura 4.13 – Relação entre energia de sonicação e abertura de mini-slump



4.2.2 Ensaio de calorimetria

Nas figuras 4.14 e 4.15 apresentam-se os gráficos de fluxo de calor e de calor total liberado normalizados durante o processo de hidratação das pastas referências por 72 horas, respectivamente.

Figura 4.14 – Fluxo de calor normalizado para as pastas referências P0, PI, PII e PIII

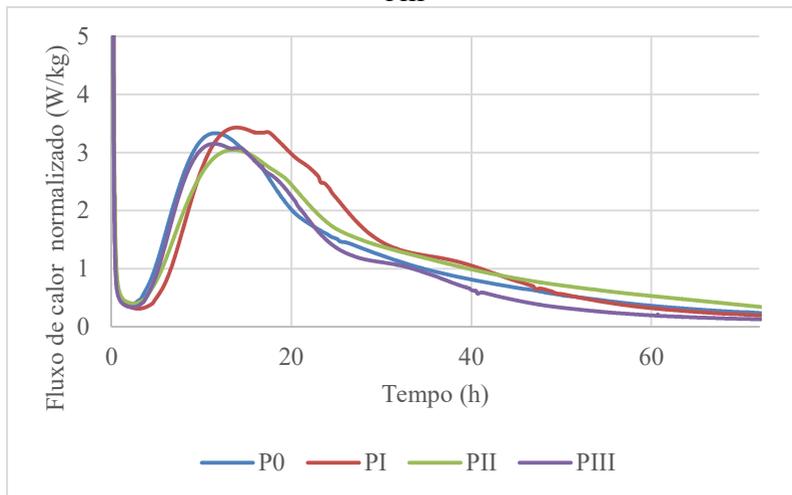
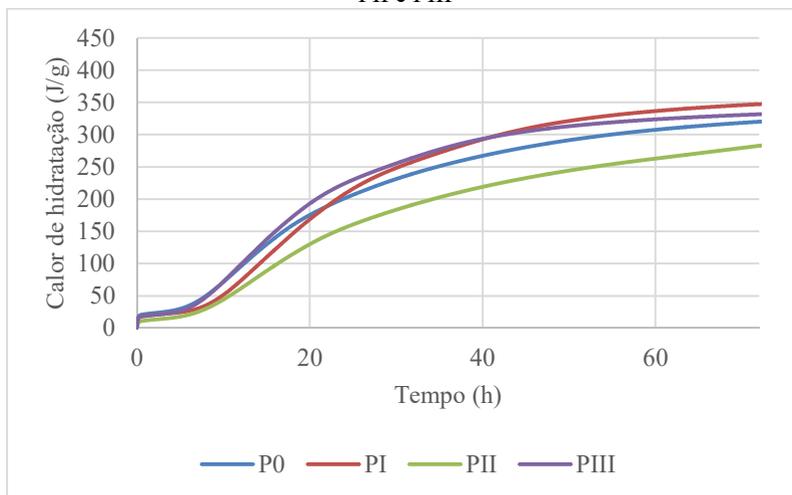


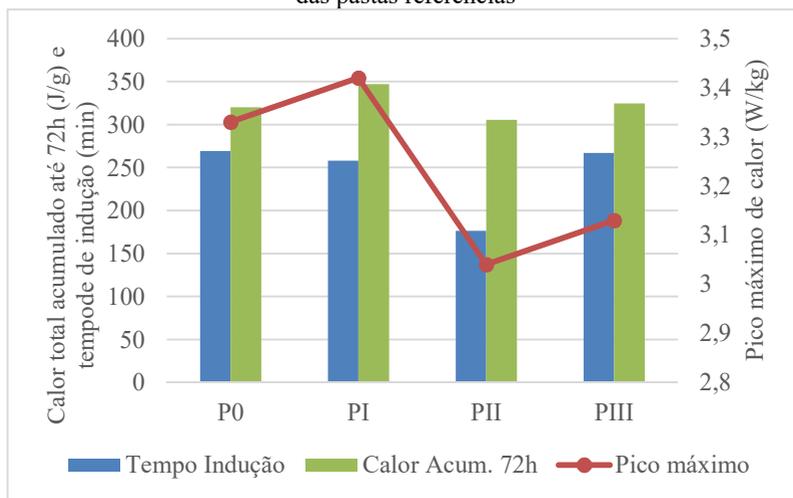
Figura 4.15 – Calor total liberado até 72 horas pelas pastas referências P0, PI, PII e PIII



Pode-se analisar pelos 2 gráficos que os traçados das respectivas curvas são muito similares entre si. Apesar disso, pode-se verificar que o período de indução, também conhecido como período de baixa reatividade,

começa em períodos distintos para algumas das formulações. Para as pastas P0 (32 min), PII (30 min) e PIII (35 min) o período de indução inicia em tempos muito próximos após o começo da leitura feita pelo equipamento. Já a pasta PI, que contém apenas aditivo superplastificante, inicia o período de dormência após um período de cerca de 43 minutos. Já o término do período de indução termina após os tempos de aproximadamente 5 horas para as pastas P0, PI e PIII. Nesse caso, a pasta apenas com NTC (PII) apresenta um tempo de término desse período muito menor que as outras pastas, de cerca de 3 horas e 26 minutos. Esses comportamentos podem ser melhor analisados na figura 4.9, onde optou-se por plotar em um gráfico os valores de tempo de indução, calor acumulado no período de 72 horas de hidratação e pico máximo de calor das pastas referências sem a utilização de sonicação (figura 4.16).

Figura 4.16 – Tempo de indução, calor total acumulado e pico máximo de calor das pastas referências



Pode-se verificar o menor tempo de indução da pasta PII (176 minutos) comparada as demais que estão muito próximas entre si (269, 258 e 267

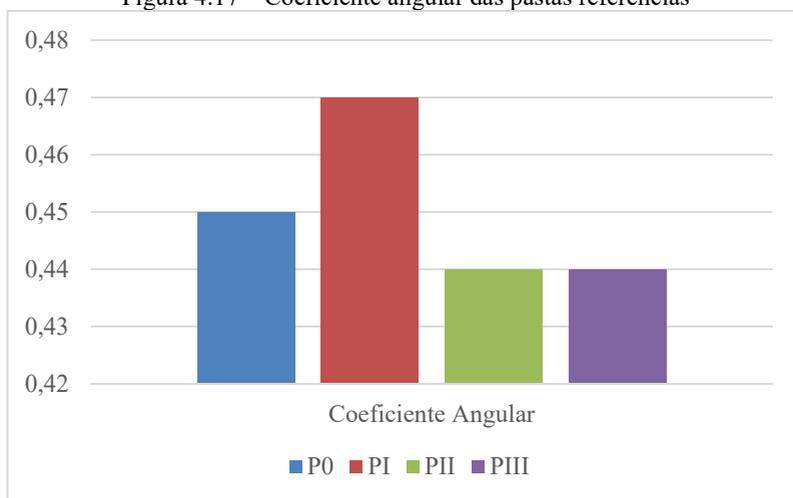
minutos). Acredita-se que a diminuição desse tempo seja causada pelos pontos de nucleação originados pela presença dos nanotubos de carbono na pasta. Isso não ocorre na presença do aditivo (pasta PIII), provavelmente pela sua adsorção na superfície dos NTC. Esse comportamento também foi observado por Batiston (2012), Azevedo (2015) e Mohsen *et al.* (2017) quando houve a incorporação de nanomateriais em pastas cimentícias.

No que diz respeito ao pico máximo de calor, pode-se observar um comportamento similar ao anterior. Há uma considerável redução desse índice com a inclusão de NTC nas pastas, conforme também observado pelo trabalho de Azevedo (2015) e por Stynoski, Mondal e Marsh (2015). Vale ressaltar que o pico máximo de calor da pasta PIII (aditivo + NTC) também é menor quando comparado aos valores de P0 e PI.

Makar e Chan (2009) observaram em sua pesquisa que os NTC aceleram o processo de hidratação do cimento Portland, agindo como pontos de nucleação. Os autores afirmaram que essa aceleração é causada, principalmente, pelas reações de hidratação do C_3S e pelo aumento de formação de CH durante as primeiras 24 horas de hidratação. Além disso, a morfologia e localização dos produtos de hidratação do C_3A foram alterados pela presença dos NTC, embora não tenha sido observado a formação desses produtos sobre os aglomerados de nanotubos.

A taxa de hidratação das pastas, representada pelo coeficiente angular, praticamente se manteve inalterada entre as pastas, conforme pode ser observado na figura 4.17. No entanto, pode-se notar um leve aumento desse valor para a pasta PI (0,47) quando comparado com os valores referentes a P0 (0,45) e PII e PIII (0,44).

Figura 4.17 – Coeficiente angular das pastas referências

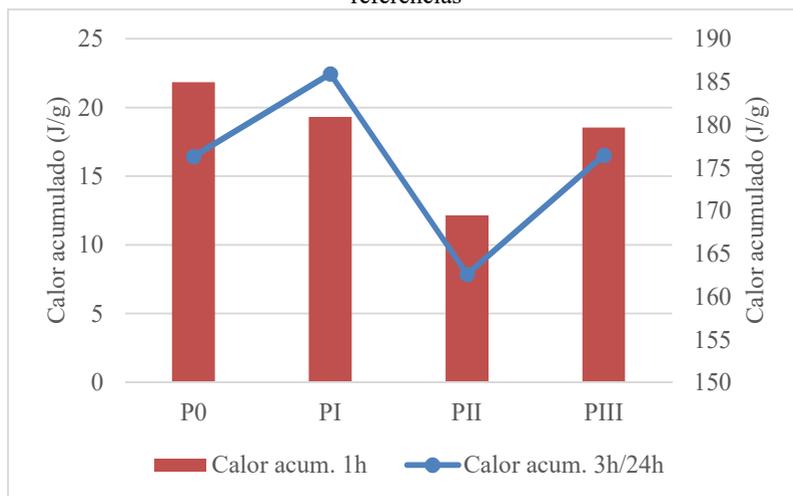


Isfahani, Li e Redaelli (2016) também analisaram as curvas calorimétricas de pastas em dois períodos distintos: de 0 a 1 hora e de 3 a 24 horas. Segundo os autores, o calor liberado nesses períodos é associado, diretamente, com a hidratação do C_3A e do C_3S , respectivamente. Os resultados obtidos demonstraram que a incorporação de NTC dispersos na matriz afetou a hidratação do C_3A na primeira hora de reação, visto que o calor acumulado nesse período diminuiu de 20 a 40% quando comparado com a pasta referência. Os pesquisadores acreditam que pode ter havido uma reaglomeração de NTC ao redor do grão de cimento que retardou a hidratação do C_3A e a formação de etringita. Esse efeito foi ainda mais expressivo quando a suspensão de NTC foi sonicada, implicando em uma provável maior reaglomeração ao redor dos grãos de cimento. Já para o período de 3 a 24 horas, pôde-se observar uma influência bem mais baixa na hidratação das pastas, com uma redução de liberação de calor de apenas 6%. Resultados similares também foram obtidos na pesquisa de Makar e Chan (2009).

O comportamento das pastas referências para esses dois períodos segue a tendência apontada na literatura e pode ser observado na figura 4.18. Obteve-se um calor acumulado muito menor (80%) para a pasta com a incorporação de NTC após o período de apenas uma hora de hidratação, quando comparado com a pasta referência P0. Essa diferença, conforme a bibliografia, também reduz sensivelmente para 8% quando se analisa o intervalo de tempo maior.

Vale ressaltar, entretanto, que quando há a adição de aditivo SP na pasta (PIII), os índices de calor acumulado aumentam consideravelmente, chegando muito próximos aos da pasta P0 e PI. Nesse caso, o aditivo promoveu uma maior dispersão tanto dos NTC como dos grãos de cimento, facilitando a disponibilidade dos mesmos para o processo de hidratação.

Figura 4.18 – Calor acumulado em 1 hora e entre 3 e 24 horas das pastas referências



De forma contrária ao que foi mostrado, Mendoza, Sierra e Tobón (2014) obtiveram valores de liberação de calor superiores para pastas com a

adição de NTC, principalmente para o período de até 1 hora após o início do processo de hidratação. Vale ressaltar, entretanto, que foi adicionada nanosílica nas pastas em conjunto com os nanotubos de carbono.

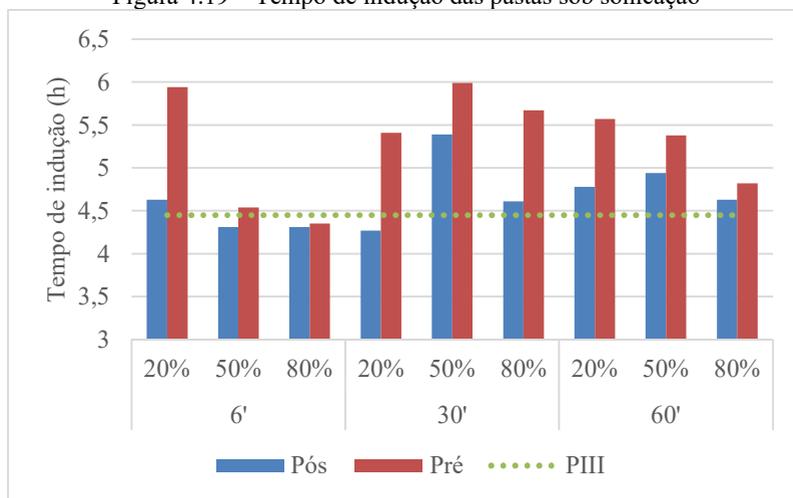
Em função dos vários parâmetros de sonicacão estudados, várias curvas de evolução de hidratação foram geradas. Dessa forma, optou-se por apresentar nos resultados apenas os índices obtidos pela análise de seus respectivos gráficos. Todas as curvas geradas pelos ensaios estão no apêndice B.

Na figura 4.19 estão plotados os resultados do tempo de indução para todas as pastas que passaram por sonicacão. Apesar de próximos, pode-se verificar uma tendência a maiores tempos de indução para as pastas em que o aditivo foi sonicado juntamente com os NTC, conforme observado no gráfico.

Para as pastas sonicadas juntamente com o aditivo, pode-se verificar uma diminuição razoável do tempo de indução com o aumento de amplitude para as pastas sonicadas por 6 minutos. Já para as pastas sonicadas por 30 minutos não há, praticamente, diferença nos tempos de indução. Para o tempo de 60 minutos há uma pequena redução desse tempo com o aumento de energia. Vale ressaltar que essa diminuição, em alguns casos, do tempo de indução faz com que a pasta se comporte de maneira muito similar ao comportamento da pasta referência PIII.

Para as pastas em que o aditivo não foi sonicado, praticamente não há diferença entre os valores obtidos, com exceção da pasta que foi sonicada por 30 minutos a 50% de amplitude.

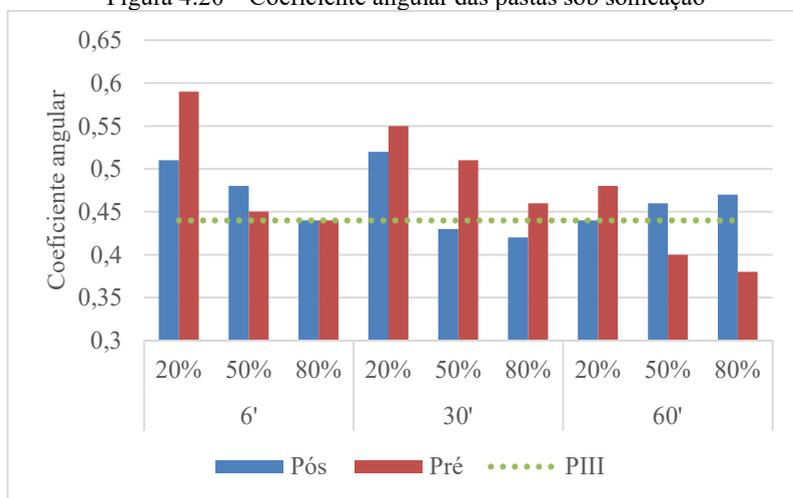
Figura 4.19 – Tempo de indução das pastas sob sonicação



Assim como nas pastas referências, o coeficiente angular não sofre grandes mudanças para os diferentes parâmetros de amplitudes e tempos de sonicação, conforme pode ser observado na figura 4.20.

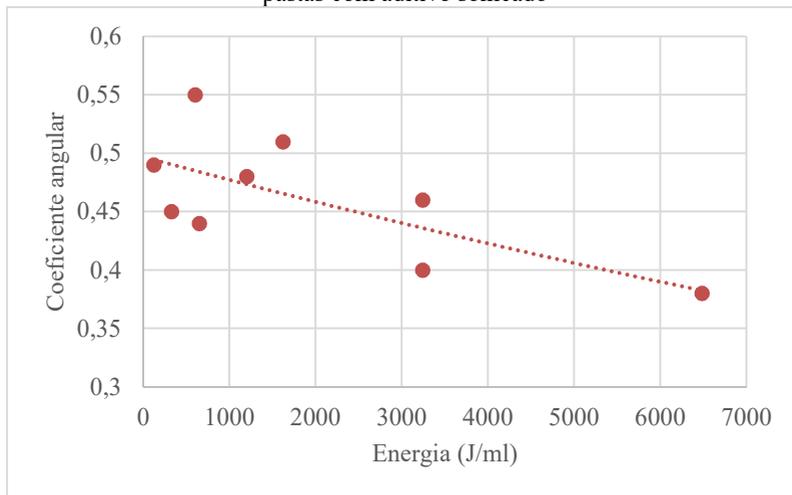
Pode-se observar, no entanto, que quando se analisa cada tempo de sonicação isoladamente, há uma pequena tendência (para a maioria das pastas) a diminuição do coeficiente angular com o aumento da amplitude/energia. Essa diminuição pode ser observada tanto para as pastas onde o aditivo é sonicado juntamente com os NTC (6, 30 e 60 minutos), quanto para as pastas onde o aditivo não é sonicado (6 e 30 minutos). Para a pasta pós-sonicação por 60 minutos, praticamente não há alteração no valor do coeficiente angular com o aumento de amplitude.

Figura 4.20 – Coeficiente angular das pastas sob sonicação



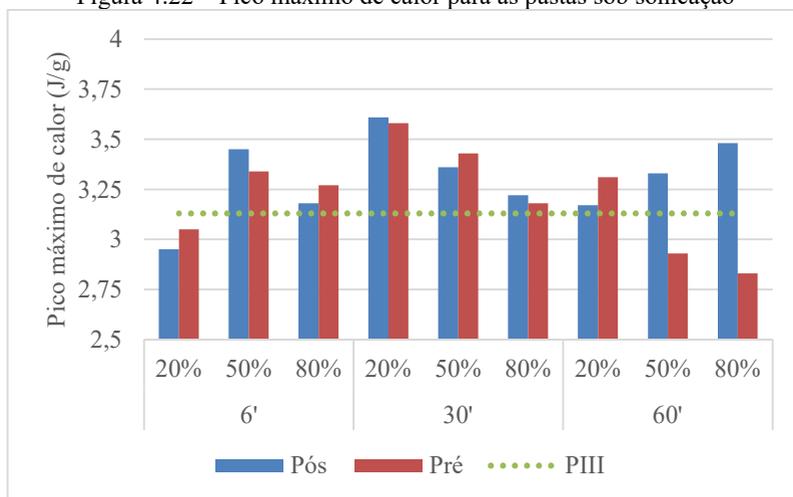
A tendência na diminuição do valor do coeficiente angular com o aumento da energia de sonicação para as pastas em que o aditivo foi sonicado juntamente com os NTC, pode ser observada na figura 4.21. Não se conseguiu estabelecer uma correlação mais evidente para as pastas em que o aditivo não foi sonicado.

Figura 4.21 – Relação entre energia de sonicação e coeficiente angular para as pastas com aditivo sonicado



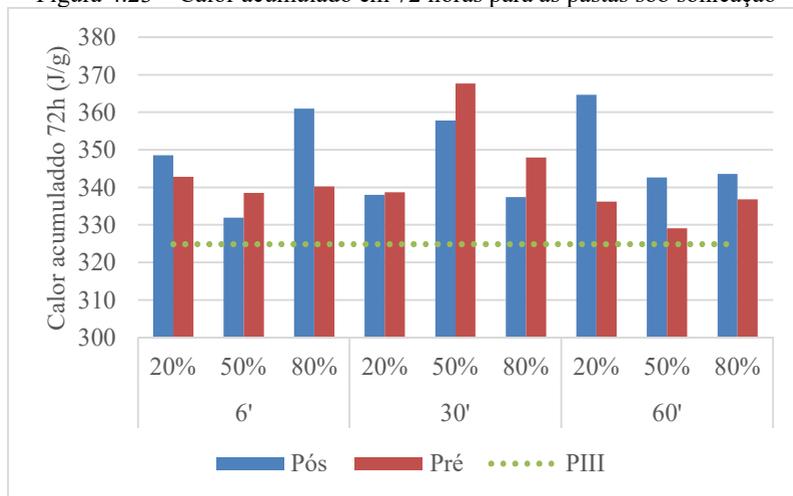
No que diz respeito ao pico de calor máximo das pastas sujeitas a sonicação, pode-se observar na figura 4.22, um comportamento semelhante entre os dois tratamentos, com exceção para o tempo de 60 minutos. Apesar do comportamento errático, não se notou grandes diferenças nos valores obtidos para as pastas em comparação a pasta referência PIII.

Figura 4.22 – Pico máximo de calor para as pastas sob sonicação



Para os valores de calor acumulado no período de 72 horas, também pôde se constatar um comportamento errático dos valores das pastas sonicadas (figura 4.23). Pode-se observar, entretanto, que há uma predominância de valores maiores quando comparados ao valor relativo a pasta referência. Também não pôde ser estabelecida nenhuma correlação com essa propriedade e a energia de sonicação.

Figura 4.23 – Calor acumulado em 72 horas para as pastas sob sonicação



De forma análoga ao que foi realizado para as pastas referências, também se analisou a quantidade de calor acumulado para a primeira hora de hidratação em função da energia de sonicação utilizada. Conforme pode ser observado nas figuras 4.24 e 4.25, há uma leve tendência ao aumento do calor acumulado para 1 hora com o aumento de energia de sonicação, tanto para as pastas “pós” quanto para as pastas “pré”. Sobretudo para as pastas em que o aditivo é sonicado juntamente com os NTC, pode-se notar que grande parte dos valores de calor acumulado são maiores quando comparados ao obtido para a pasta referência PIII. Vale ressaltar que esse período de hidratação é associado a hidratação do C_3A , conforme apontado por Isfahani, Li e Redaelli (2016).

Figura 4.24 – Relação entre calor acumulado para 1 hora de hidratação para as pastas com aditivo pós-sonicação e a energia de sonicação

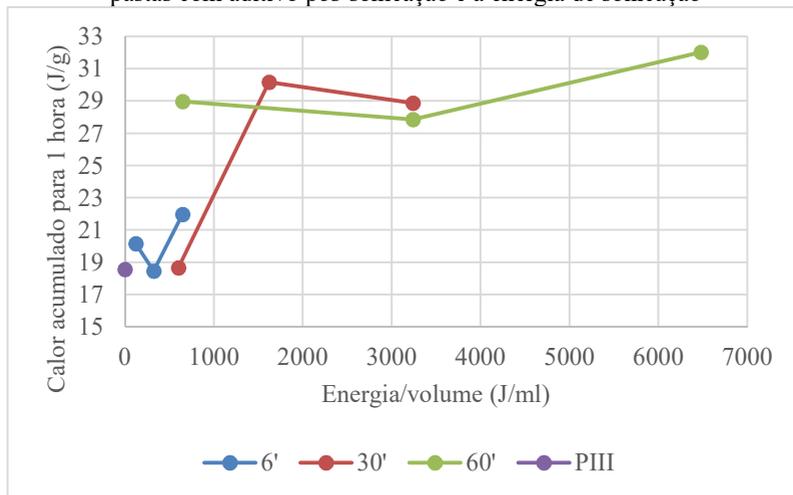
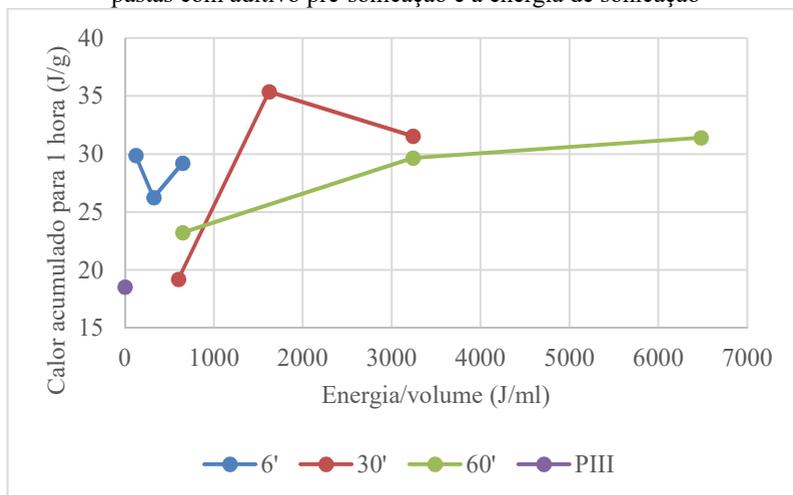


Figura 4.25 – Relação entre calor acumulado para 1 hora de hidratação para as pastas com aditivo pré-sonicação e a energia de sonicação



Para o período de 3 a 24 horas, associado a hidratação do C_3S , o comportamento é completamente inverso. Observa-se nas figuras 4.26 e 4.27 a tendência clara a diminuição da liberação de calor em relação ao

aumento da energia utilizada no processo de sonicação, para os dois momentos de colocação do aditivo. Não está clara a razão desse desempenho para as pastas analisadas.

Nota-se, no entanto, valores superiores de calor acumulado para baixas energia de sonicação quando comparados a pasta referência PIII. Quando há o aumento gradativo da energia pode-se perceber que esses valores diminuem e tornam-se menores que a referência.

Figura 4.26 – Relação entre calor acumulado entre 3 e 24 horas de hidratação para as pastas com aditivo pós-sonicação e a energia de sonicação

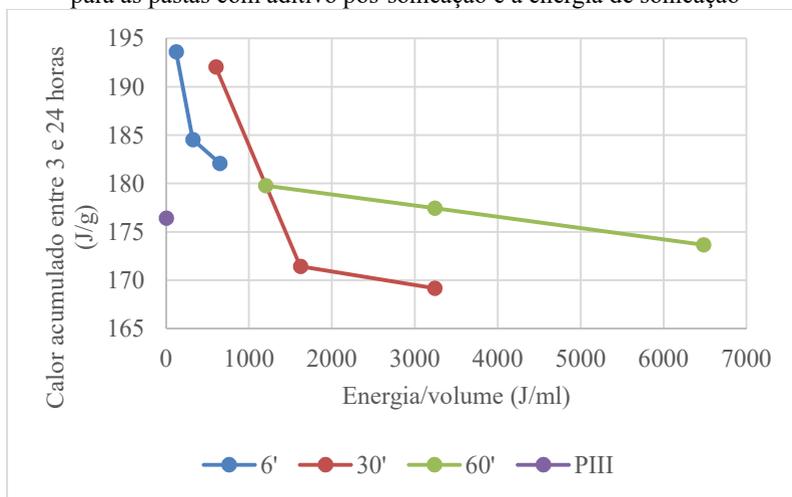
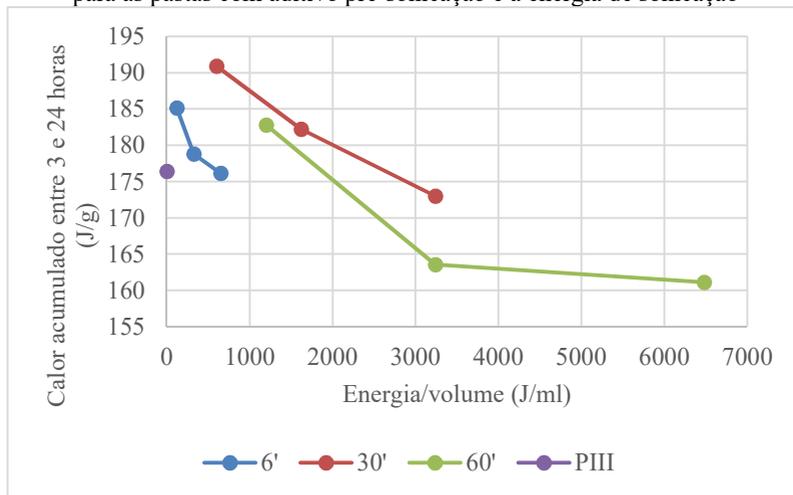


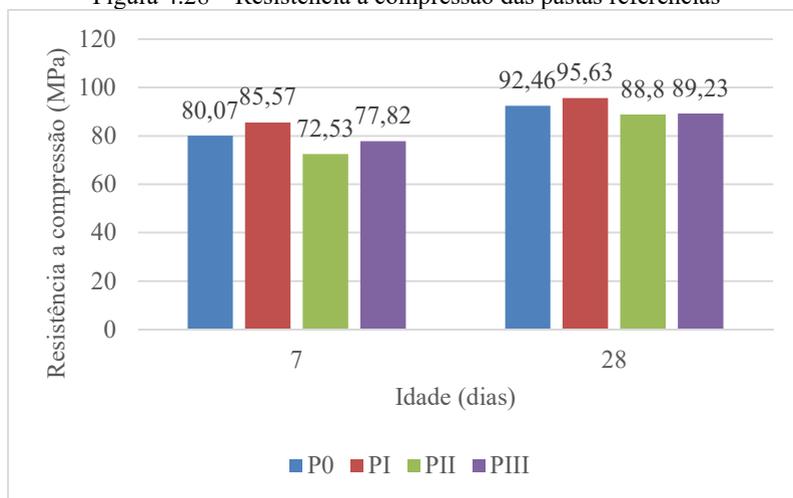
Figura 4.27 – Relação entre calor acumulado entre 3 e 24 horas de hidratação para as pastas com aditivo pré-sonicação e a energia de sonicação



4.2.3 Ensaio de resistência a compressão

Na figura 4.28 apresentam-se os resultados do ensaio de resistência a compressão para as pastas referências, onde a sonicação não foi utilizada. Procedeu-se a esses ensaios para verificar a influência isolada do aditivo, do NTC e dos mesmos em conjunto sem a interferência do processo de sonicação.

Figura 4.28 – Resistência a compressão das pastas referências



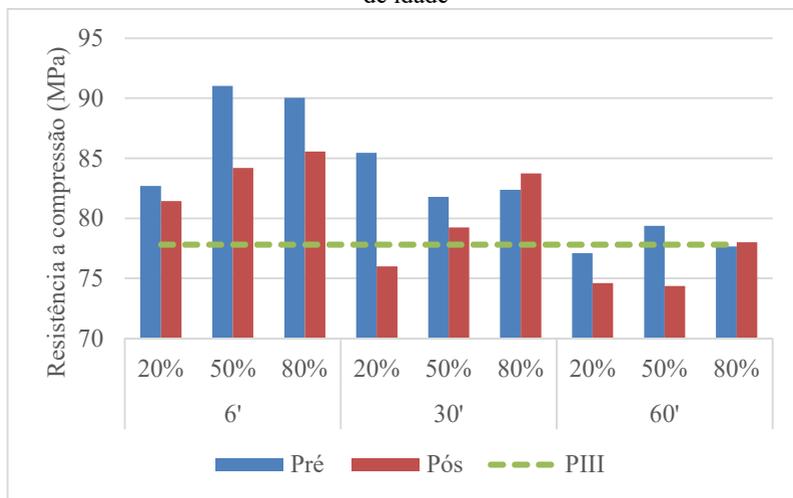
Observa-se que, apesar das resistências estarem muito próximas entre si, há uma leve tendência a maiores valores para a pasta PII (cimento+aditivo), independentemente da idade. Isso era esperado pela atuação do aditivo diretamente e exclusivamente nas partículas de cimento, que levam ao seu maior espalhamento e disponibilidade para reação. Já a pasta PII (cimento+NTC) apresentou a menor resistência para a idade de 7 dias, praticamente igualando-se com a PIII aos 28 dias. Acredita-se que pelo aumento de coesão causado pela inclusão do nanomaterial possa ter havido a incorporação de vazios na pasta no momento da moldagem, conforme já relatado no trabalho de Collins, Lamberts e Duan (2012).

Para as pastas em que foi utilizada a sonicação, optou-se por apresentar os gráficos separados pela idade de ensaio, a fim de facilitar a interpretação dos resultados obtidos.

Dessa forma, na figura 4.29, encontram-se os resultados dos ensaios de resistência a compressão para as pastas com 7 dias de idade. Além disso,

o valor obtido para a pasta referência PIII também está no gráfico com o intuito de verificação da possível influência da sonicação e do momento de colocação do aditivo.

Figura 4.29 – Resistência a compressão para as pastas sob sonicação para 7 dias de idade



Pode-se observar um comportamento similar para as pastas pré e pós para o tempo de 6 minutos de sonicação. Há, inclusive, aumento da resistência com o aumento da amplitude utilizada. Esse mesmo comportamento é observado para as pastas em que o aditivo não é sonicado para 30 e 60 minutos.

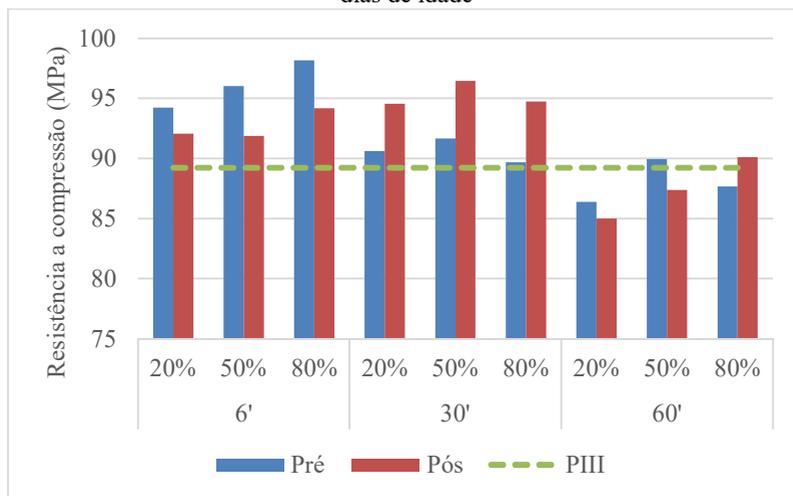
Já para a pasta onde o aditivo é sonicado juntamente com o NTC, para os tempos de sonicação de 30 e 60 minutos, praticamente não há alteração no valor da resistência a compressão.

O aumento de resistência, comparado a pasta referência PIII, foi notadamente mais expressivo para as maiores amplitudes aplicadas no menor tempo (17% para a “pré” e 10% para a “pós”). Pode-se perceber que há uma diminuição progressiva desses valores com o aumento tanto

da amplitude quanto do tempo de sonicação. Vale ressaltar, entretanto, que os menores valores de resistência obtidos estão praticamente iguais a da pasta referência.

O comportamento para 28 dias apresenta-se semelhante ao comportamento de 7 dias, conforme pode ser observado na figura 4.30.

Figura 4.30 - Resistência a compressão para as pastas sob sonicação para 28 dias de idade



A mesma tendência ao aumento das resistências com o aumento da energia de sonicação é observada para as pastas em que o aditivo é sonicado juntamente com o NTC, para o menor tempo. Já para os tempos de 30 e 60 minutos, a resistência praticamente não se altera com o aumento de amplitude, chegando, inclusive, a ser menor que a pasta referência para o maior tempo de sonicação. Acredita-se que isso se deva a maior adsorção de aditivo na superfície do nanomaterial, o que leva a menor disponibilidade de aditivo para dispersar as partículas de cimento. Além disso, para maiores energias de sonicação há a danificação da

estrutura do NTC, diminuindo a sua capacidade de reforço conforme pôde ser observado nas imagens de MET.

Já para as pastas em que o aditivo não é sonicado, há um aumento da resistência dos compósitos com o aumento da amplitude. No entanto, verifica-se que as menores resistências estão relacionadas ao maior tempo de exposição ao ultrassom. Acredita-se que isso se deva, também, aos danos sofridos pelo NTC.

Observa-se ainda, que as maiores resistências encontradas nesse ensaio são as referentes ao menor tempo de sonicação para as pastas “pré” e ao tempo mediano para as pastas “pós”. Há um aumento de, aproximadamente, 10% e de 8% respectivamente, quando comparados ao valor da pasta referência PIII.

Nos gráficos das figuras 4.31 e 4.32 pode ser observado, mais diretamente, o comportamento das pastas em função da energia de sonicação utilizada. Pode-se notar que, para a maioria das pastas independentemente do tratamento, os maiores valores de resistência estão relacionados com os menores valores de energia de sonicação, relacionados as menores amplitudes (20 e 50%).

Figura 4.31 – Relação entre a resistência a compressão aos 28 dias para as pastas com aditivo pós-sonicação e a energia de sonicação

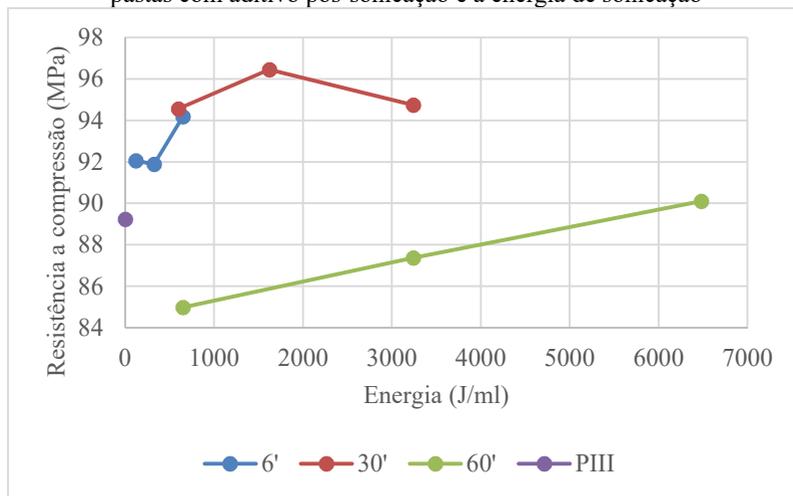
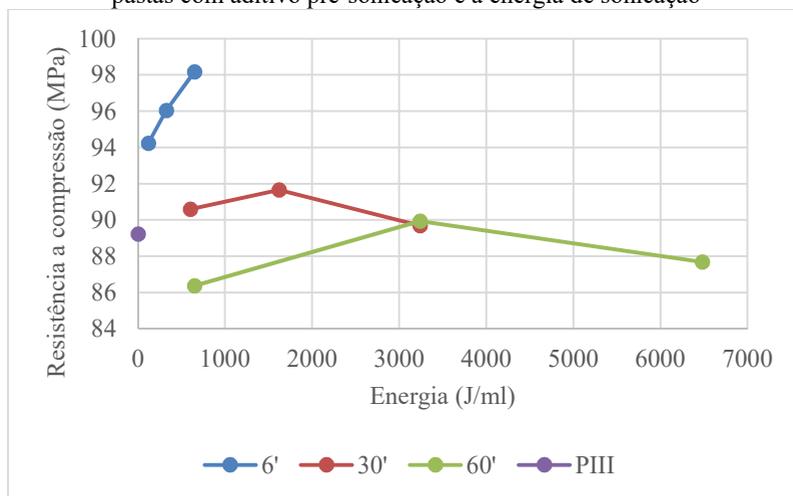


Figura 4.32 – Relação entre a resistência a compressão aos 28 dias para as pastas com aditivo pré-sonicação e a energia de sonicação



Xu, Liu e Li (2015) obtiveram melhoras na resistência a compressão de pastas cimentícias muito similares aos encontrados nessa pesquisa. Para a adição de 0,1% de NTC, o aumento de resistência foi de 22% para a idade de 7 dias e de 15% para a idade de 28 dias. É importante frisar que

nessa pesquisa, o dispersante também foi sonicado juntamente com os nanomateriais.

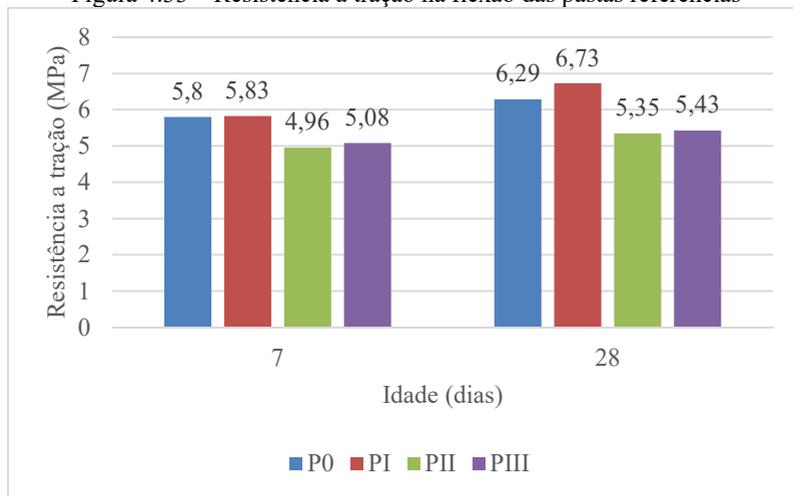
Já Bharj *et al.* (2013) alcançaram incrementos da ordem de 8,5 a 22% na resistência a compressão com 28 dias para pastas com a mesma proporção de nanotubos de carbono (0,1% da massa de cimento). Vale ressaltar, entretanto, que os pesquisadores não utilizaram aditivo superplastificante para promover a dispersão dos NTC, apenas sonicação.

Diferentemente dos resultados obtidos e demonstrados nos gráficos anteriores, no trabalho de Isfahani, Li e Redaelli (2016) praticamente não se obteve alterações da resistência a compressão e flexão de pastas com o acréscimo de energia de sonicação. Segundo os autores, a insuficiente aderência entre os nanotubos e os produtos de hidratação do cimento, bem como a possível reaglomeração e danificação dos NTC, podem ser as causas da falta de melhora no comportamento mecânicos dos compósitos.

4.2.3 Ensaio de resistência a tração na flexão

Apresentam-se na figura 4.33 os resultados dos ensaios de resistência a tração na flexão das pastas referências (sem a utilização de sonicação).

Figura 4.33 – Resistência a tração na flexão das pastas referências

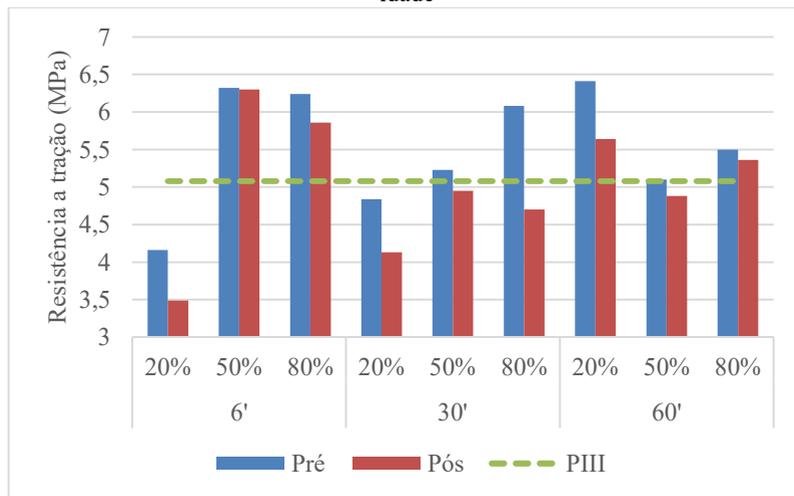


De maneira similar aos resultados dos ensaios de resistência a compressão, a pasta P0 e PI apresentaram resultados muito similares entre si, tanto para os 7 como para os 28 dias de idade. Da mesma forma, as pastas contendo NTC obtiveram resistência abaixo das primeiras (P0 e PI). Pode-se notar, ainda, um pequeno acréscimo de resistência quando o aditivo é adicionado na pasta juntamente com o NTC (PIII). Supõe-se que o aumento da coesão, causado pela incorporação dos nanomateriais, possa ter ocasionado a incorporação de vazios nas pastas, levando a uma diminuição de sua resistência, como já relatado no subitem anterior.

De maneira análoga ao que foi realizado para a análise dos ensaios de resistência a compressão, optou-se por analisar as pastas sujeitas a sonicação separadas por idade de ensaio.

Apresentam-se, então, na figura 4.34 os resultados de resistência a tração na flexão para as pastas sujeitas a sonicação juntamente com a pasta referência PIII para 7 dias de idade.

Figura 4.34 - Resistência a tração para as pastas sob sonicação para 7 dias de idade



O comportamento dos 2 tratamentos é bastante similar entre si para todos os parâmetros de sonicação utilizados. No entanto, pode-se verificar uma certa tendência a valores maiores de resistência quando o aditivo é sonicado juntamente com o NTC.

Analisando-se os tempos de sonicação, pode-se verificar, notadamente, o grande acréscimo de resistência para maiores valores de amplitude com o tempo de 6 minutos. Praticamente não há grandes diferenças entre o momento de colocação do aditivo nesse caso.

Apesar de mais discreto, também há um aumento de resistência para o tempo de 30 minutos de sonicação com o aumento de amplitude, especialmente para a pasta “pré”. Nesse caso, as pastas com aditivo sonicado aparentam ter resistências superiores ao outro tratamento.

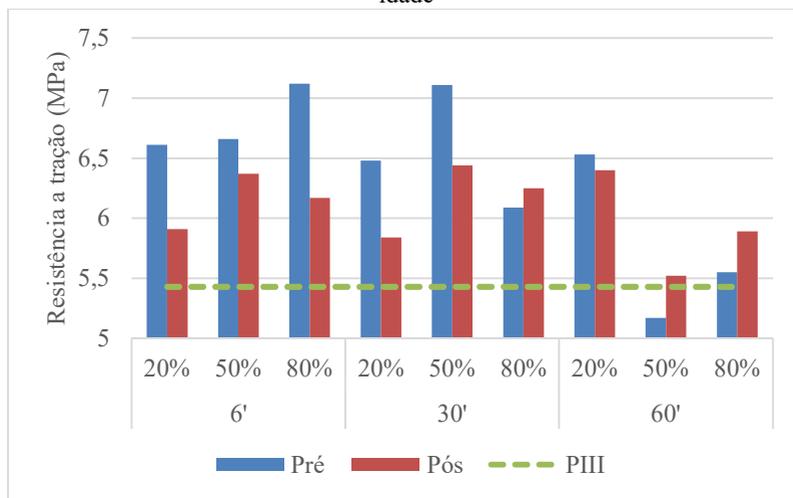
Quando há o máximo tempo de sonicação (60 minutos), verifica-se uma tendência a diminuição da resistência com o aumento da

amplitude/energia de sonicação, independentemente do momento de colocação do aditivo.

Vale ressaltar, ainda, que as maiores resistências a tração foram obtidas pelas maiores energias durante o menor tempo (6 minutos) de sonicação para os dois tratamentos, bem como para o maior tempo e menor energia de sonicação para a pasta em que o aditivo também foi sonicado. Chegou-se a um aumento de resistência de cerca de 25% quando comparado com a pasta referência.

Apresentam-se na figura 4.35 os valores de resistência a tração na flexão referentes a idade de 28 dias para as pastas sonicadas.

Figura 4.35 - Resistência a tração para as pastas sob sonicação para 28 dias de idade



Para 28 dias, pode-se perceber que a pasta em que o aditivo é sonicado apresenta valores de resistência superiores para os menores tempos de sonicação quando comparado ao tratamento “pós” e a PIII. Conforme aumenta-se a energia e tempo de sonicação, os dois tratamentos passam a se comportar de maneira semelhante entre si até que, notadamente para o

tempo de 60 minutos e para as maiores amplitudes as pastas apresentam valores de resistência praticamente iguais a pasta referência. Acredita-se que esse comportamento evidencia a perda de capacidade de reforço do NTC.

De forma análoga aos resultados de resistência para os 7 dias de idade, há um aumento de cerca de 30% para as pastas “pré” e de cerca de 18% para as pastas “pós” em comparação ao valor de resistência da pasta referência PIII.

O trabalho de Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) também atingiu incrementos de resistências dessa ordem. Com a adição de 0,08% de MWNTC houve um aumento máximo de cerca de 25% na resistência a tração para os 28 dias de idade. Para a pesquisa de Xu, Liu e Li (2015), o aumento foi de 30% para a dosagem de 0,1% de nanotubos de carbono.

A tendência a diminuição da resistência para as pastas em que o aditivo não é sonicado pode ser verificada na figura 4.36. Para as pastas em que o aditivo é colocado antes da sonicção o comportamento é similar, com os maiores valores de resistência associados as menores energias de sonicção, independente do tempo (figura 4.37).

Figura 4.36 – Relação entre a resistência a tração na flexão aos 28 dias para as pastas com aditivo pós-sonicação e a energia de sonicação

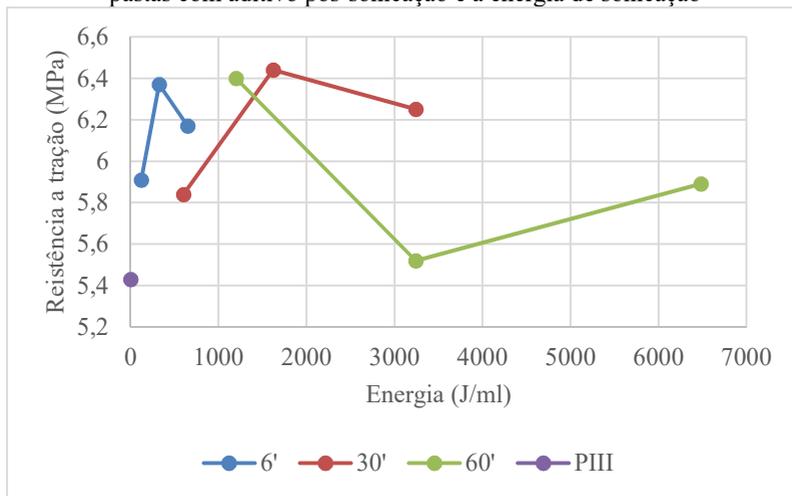
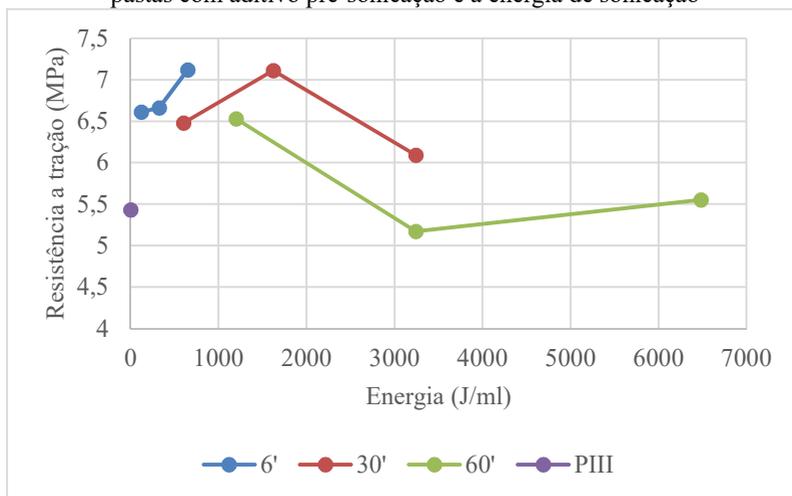
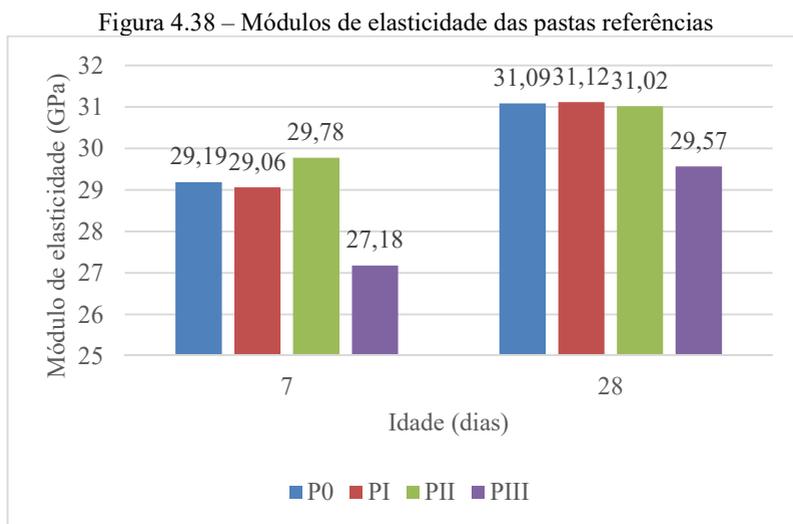


Figura 4.37 – Relação entre a resistência a tração na flexão aos 28 dias para as pastas com aditivo pré-sonicação e a energia de sonicação



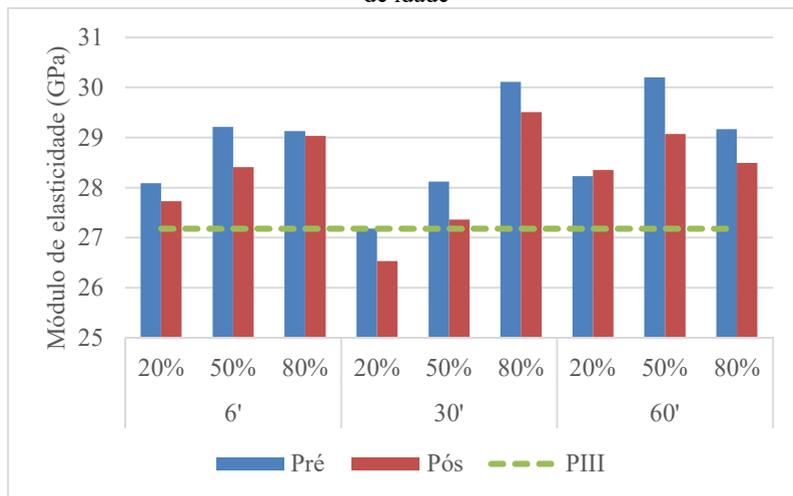
4.2.4 Ensaio de módulo de elasticidade

Conforme pode ser observado na figura 4.38, praticamente não há diferença entre os valores de módulo para as pastas referências nas duas idades de estudo. Tanto a adição isolada de aditivo superplastificante quanto a adição isolada de nanotubos de carbono não influenciaram nessa propriedade.



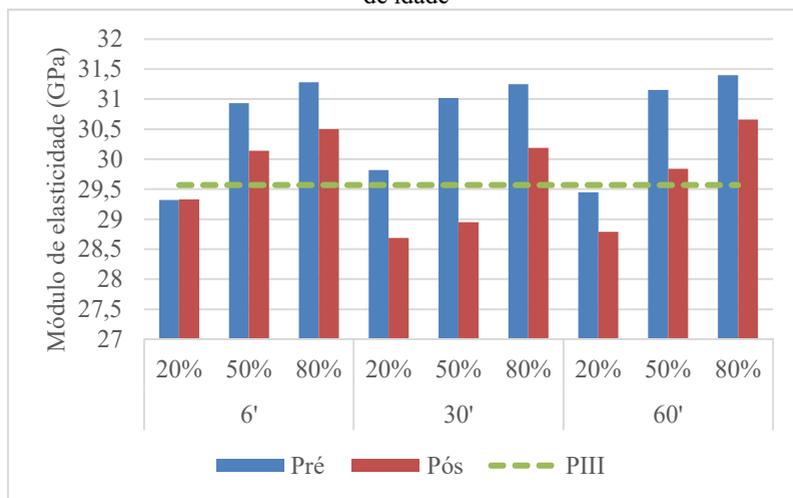
Para as pastas sonicadas há um comportamento similar entre as pastas “pré” e “pós” para 7 dias de idade, conforme pode ser observado na figura 4.39. Apesar disso, pode-se supor uma pequena tendência a valores maiores para as pastas onde o aditivo é sonicado juntamente com os NTC. Além disso, percebe-se, diferentemente dos ensaios de compressão e tração, um aumento do módulo com o aumento da amplitude para cada tempo de sonicação. Essa tendência de aumento é mais discreta para o tempo de 60 minutos e mais pronunciada para os tempos de 6 e 30 minutos.

Figura 4.39 – Módulo de elasticidade para as pastas sob sonicação para 7 dias de idade



Observam-se comportamentos e tendências similares para os ensaios realizados com 28 dias de idade (figura 4.40).

Figura 4.40 – Módulo de elasticidade para as pastas sob sonicação para 28 dias de idade



É percebida a mesma tendência para maiores valores de módulo para as pastas com a sonicação conjunta dos NTC com o aditivo. Conforme há o aumento da amplitude de sonicação, a diferença entre os 2 tipos de tratamento diminui. Apesar de pequenos, há, também, maiores valores quando comparados com a pasta referência. Obtiveram-se incrementos de cerca de 6% para a pasta “pré” e cerca de 4% para a pasta “pós”.

O comportamento das pastas com a incorporação de NTC em relação ao módulo de elasticidade foi bastante similar aos resultados obtidos por Tyson *et al.* (2011) com a adição de 0,1% de nanotubos.

No entanto, o aumento dessa propriedade ficou extremamente aquém do que era esperado quando comparados a outros resultados obtidos na literatura. Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010) e Shah *et al.* (2009) obtiveram um incremento de 45% e 50%, respectivamente, para pastas com 0,08% de MWCNT aos 28 dias de idade.

Zou *et al.* (2015) também chegaram a um incremento de 32% para uma incorporação de 0,075% de NTC. Além disso, os autores também observaram um aumento dos valores dos módulos de elasticidade com o aumento das energias de sonicação, até uma determinada energia ótima. Para energias de sonicação maiores que a ótima, há um decréscimo nos valores obtidos dos módulos.

A tendência a maiores valores de módulo de elasticidade com o aumento de energia de sonicação pode ser observada nas figuras 4.41 e 4.42. Como já relatado, o comportamento de aumento dos módulos com o aumento da energia é muito similar para os dois tratamentos das pastas.

Figura 4.41 – Relação entre módulos de elasticidade aos 28 dias para as pastas com aditivo pós-sonicação e a energia de sonicação

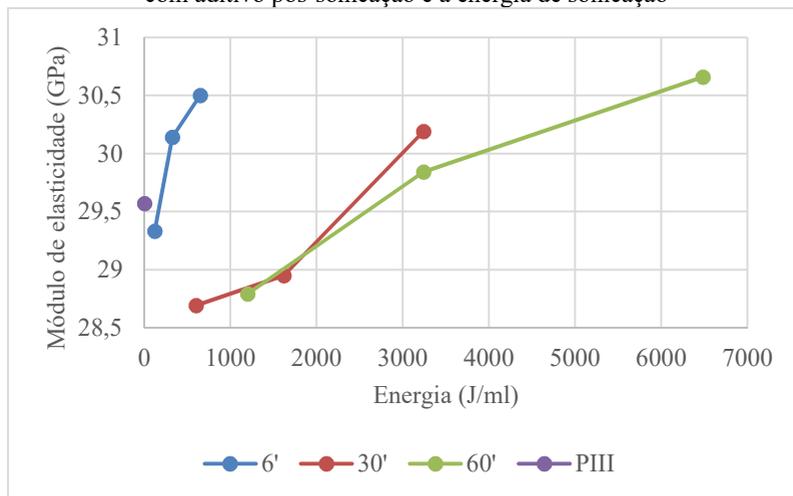
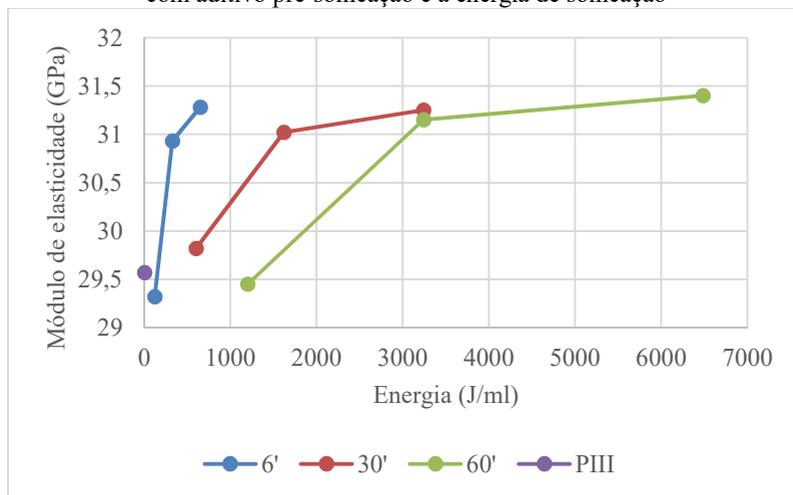


Figura 4.42 – Relação entre módulos de elasticidade aos 28 dias para as pastas com aditivo pré-sonicação e a energia de sonicação



5. CONCLUSÕES

A presente pesquisa teve como objetivo principal verificar a influência do processo de sonicação em nanotubos de carbono utilizados como reforço em pastas cimentícias. Não há na literatura um consenso sobre quais os melhores parâmetros de sonicação para a dispersão de NTC em soluções aquosas.

O ensaio de espectroscopia mostrou que apenas o processo de sonicação do NTC, sem a presença do aditivo superplastificante, não é suficiente para dispersar os NTC na solução. A absorvância dos ensaios praticamente não apresentou nenhuma melhora com os vários tempos e amplitudes utilizados. Quando se adiciona o aditivo, há uma melhoria significativa da dispersão, principalmente quando ele é sonicado juntamente com o nanomaterial. Vale ressaltar, entretanto, que se observou uma tendência ao decréscimo dos valores de absorvância com a utilização de maiores energias de sonicação.

Também se pode constatar isso quando foi realizada a análise visual da estabilidade das soluções. Apenas a sonicação dos NTC não foi suficiente para manter visualmente a homogeneidade da solução, com a precipitação dos nanomateriais no fundo do recipiente em poucos minutos. Por outro lado, com a adição do SP houve a estabilidade da solução por mais de 72 horas para os exemplares em que o aditivo foi sonicado juntamente com o NTC.

Ao analisar as imagens de TEM pôde-se observar que, com a utilização de maiores energias e tempos de sonicação, há expressiva diminuição do diâmetro e deterioração dos NTC. Por outro lado, para alta energia de sonicação com duração menor, não houve destruição da estrutura do

NTC, apenas diminuição do seu comprimento pelo aparecimento de pedaços menores do nanomaterial.

Acredita-se que a diminuição do espalhamento das pastas para maiores energias de sonicação seja reflexo da quebra dos NTC em menores pedaços que acabam se espalhando pela pasta e aumentando ainda mais a coesão da mesma. Outro fator que pode ser considerado é que uma maior quantidade de pedaços de NTC resulta em uma maior adsorção de aditivo na sua superfície, levando a uma conseqüente indisponibilidade de SP para dispersar as partículas de cimento da pasta.

Pôde-se observar, ainda, no ensaio de calorimetria que a presença de NTC atua como ponto de nucleação na pasta, reduzindo de maneira significativa o seu tempo de indução. Quando a sonicação é utilizada, não se conseguiu estabelecer uma correlação muito clara entre as várias energias utilizadas e o comportamento da cinética de reação das pastas. O que pôde ser observado é que para todos os índices analisados (tempo de indução, coeficiente angular, calor total acumulado e pico máximo de calor), o comportamento foi muito similar ao apontado pela literatura.

Os maiores acréscimos de resistência a compressão e flexão, quando a sonicação é utilizada, referem-se as maiores amplitudes e menores tempos de sonicação. Quando se aumenta o tempo de sonicação, há uma nítida diminuição na resistência para todas as amplitudes e tratamentos utilizados. Isso provavelmente é causado pelos danos sofridos pelos NTC e conseqüente diminuição da sua capacidade de reforço.

Finalmente, em relação ao módulo de elasticidade, praticamente não há mudança em seus valores com a inclusão de nanotubos quando comparados as outras pastas referências sem sonicação. Com sonicação,

há uma leve tendência ao aumento dos módulos com o aumento das amplitudes para todos os tempos de tratamento.

Com base nos resultados obtidos pode-se concluir que o simples fato de adicionar NTC não é garantia de aumento nas propriedades mecânicas do compósito cimentício. É extremamente necessário que se consiga dispersar o nanomaterial de maneira eficiente na matriz, utilizando-se de métodos físicos e químicos para isso. Além disso, é fundamental que esses métodos sejam otimizados e que causem o mínimo de dano possível no NTC, a fim de que o seu potencial de reforço possa ser aproveitado.

Acredita-se que a melhor forma para alcançar os objetivos propostos é de utilizar a sonicação em curto período (6 minutos) com amplitude elevada (80%) em conjunto com aditivo superplastificante. Dessa forma, pôde-se obter os melhores comportamentos físicos e mecânicos quando comparados aos compósitos em que a sonicação não foi utilizada.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar prosseguimento a essa pesquisa, sugerem-se alguns estudos futuros para complementar os presentes resultados obtidos:

- Verificar se a prévia funcionalização dos NTC pode influenciar na sua dispersão e no comportamento físico-mecânico das matrizes cimentícias;
- Estudar a reologia das pastas obtidas a fim de verificar a influência da sonicação e da inclusão de NTC nas suas propriedades reológicas;
- Realizar medidas de porosidade das pastas obtidas, a fim de verificar se a danificação dos NTC pelo processo de sonicação dá origem a vazios que possam prejudicar o seu comportamento mecânico;

- Testar maiores dosagens de NTC a fim de verificar se há um teor ótimo de nanomaterial que influencia positivamente nas propriedades mecânicas dos compósitos;
- Analisar a estabilidade da dispersão dos NTC para um período maior que 72 horas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT. **NBR 13279 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão.** Rio de Janeiro, p. 9. 2005.

ABNT. **NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão.** Rio de Janeiro, p. 8. 1996.

ACCETTI, K. M.; PINHEIRO, L. M. **Tipos de fibras e propriedades dos concretos reforçados com fibras.** 42º Congresso Brasileiro do Concreto. Instituto Brasileiro do concreto – IBRACON. Anais. Fortaleza, 2000.

ALLEN, A. J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Composite and Density of Nanoscale Calcium-Silicate-Hydrate in Cement. **Nature Materials**, v. 6, n. 4, p. 311-316. 2007.

ALREKABI, S.; CUNDY, A.; LAMPROPOULOS, A.; SAVINA, I. Experimental investigation on the effect of ultrasonication on dispersion and mechanical performance of multi-wall carbon nanotube-cement mortar composites. **International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering**, v. 10, n. 3, p.306-312. 2016.

AL-RUB, R. K.; ASHOUR, A. I.; TYSON, B. M. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 647-655. 2012.

ASTM. **ASTM C1679 - Standard practice for measuring hydration kinetics of hydraulic cementitious mixtures using isothermal calorimetry.** American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, 15 p. 2014.

AZEVEDO, N. H. **Incorporação de nanobastões de carbeto de silício em matrizes cimentícias.** 2015, 53p. Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Chemically functionalized carbon nanotubes. **Small**, v. 1, n. 2, p. 180-192. 2005.

BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S. S. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 17, n. 1, p. 17-29. 2005.

BATISTON, E. R. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland**. 2012, 152p. Tese de doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre reinforced cementitious composites**. 1ª ed. Inglaterra: Elsevier Science Publishers Ltd, 1990. 449 p.

BENTZ, D. P.; GARBOCZI, E. J.; HAECKER, C. J.; JENSEN, O. M. Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1663-1671. 1999.

BETIOLI, A. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland**. 2007, 211p. Tese de doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion and drag reduction. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 1-108. 2011.

CAPAZ, R. B.; CHACHAM, H. Nanotubos e a nova era do carbono. **Ciência Hoje**, v. 33, p. 20-27. 2003.

CARLESSO, D. M. **Avaliação do desempenho do aditivo superplastificante de base policarboxilato pré-tratado por sonicação**

na dispersão de pastas de cimento. 2015, 135p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CHAN, L. Y.; ANDRAWES, B. Characterization of the uncertainties in the constitutive behavior of carbon nanotube/cement composites. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 10, 13 p. 2009.

CHEN, S. J.; ZOU, B.; COLLINS, F.; ZHAO, X. L.; MAJUMBER, M.; DUAN, W. H. Predicting the influence of ultrasonication energy on the reinforcing efficiency of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 77, p. 1-10. 2014.

CINCOTTO, M. A. **Reações de hidratação e pozolânicas.** In: ISAIA, G.C. (Organizador). *Concreto: Ciência e Tecnologia.* São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto - IBRACON, 2011, v. 1, p. 381-413.

CLARK, M.; SUBRAMANIAN, S.; KRISHNAMOORTI, R. Understanding surfactant aided aqueous dispersion of multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 354, p. 144-151. 2011.

COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W. H. The influences on the dispersion, workability and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures. **Cement & Concrete Composites**, v. 34, p. 201-207. 2012.

COLLODETTI, G. **Desenvolvimento de híbrido sílica/siloxano para uso como aditivo em pastas de cimento.** 2013, 181p. Tese de doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

COLLODETTI, G.; GLEIZE, P. J. P.; MONTEIRO, P. J. M. Exploring the potential of siloxane surface modified nano-SiO₂ to improve the Portland cement pastes hydration properties. **Construction and Building Materials**, v. 54 p. 99-105. 2014.

CRUM, L. A. Comments on the evolving field of sonochemistry by a cavitation physicist. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 2, n. 2, p. 147-152. 1995.

CUI, X.; HAN, B.; ZHENG, Q.; YU, X.; DONG, S.; ZHANG, L.; OU, J. Mechanical properties of cementitious composites with different types of multiwalled carbon nanotubes. **Composites: Part A**, v. 103, p. 131-147. 2017.

CWIRZEN, A.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; NASIBULINA, L. I.; SHANDAKOV, S. D.; NASIBULIN, A. G.; KAUPPINEN, E. I.; MUDIMELA, P. R.; PENTTALA, V. CHH cement composite. **Nanotechnology in Construction: Proceedings of the NICOM3**, p. 181-185. 2009.

CWIRZEN, A.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; PENTTALA, V. Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites. **Advances in Cement Research**, v. 20, n. 2, p. 65-73. 2008.

DU, M. R.; JING, H. W.; DUAN, W. H.; HAN, G. S.; CHEN, S. J. Methylcellulose stabilized multi-walled carbon nanotubes dispersion for sustainable cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 76-85. 2017.

FERNANDES, F. M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**. 2008, 83p. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo.

FERREIRA, O. P. **Nanotubos de carbono: Preparação e caracterização**. 2003, 38p. Exame de qualificação de doutorado - Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, São Paulo.

FRAGA, J. L.; CAMPO, J. M.; GARCIA, J. A. **Carbon nanotube-cement composites in the construction industry: 1952-2014. A state of the art review.** 2nd International Conference of Emerging Trends in Engineering and Technology, 2014, Londres, Inglaterra, p. 137-144.

GEORGE, N.; BIPINBAL, P. K.; BHADRAN, B.; MATHIAZHAGAN, A.; JOSEPH, R. Segregated network formation of multiwalled carbon nanotubes in natural rubber through surfactant assisted latex compounding: A novel technique for multifunctional properties. **Polymer**, v. 112, p. 264-277. 2017.

GILLANI, S. S.; KHITAB, A.; AHMAD, S.; KHUSHNOOD, R. A.; FERRO, G. A.; KAZMI, S. M. S.; QURESHI, L. A.; RESTUCCIA, L. Improving the mechanical performance of cement composites by carbon nanotubes addition. **Procedia Structural Integrity**, v. 3, p. 11-17. 2017.

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

GROSSIORD, N.; REGEV, O.; LOOS, J.; MEULDJIK, J.; KONING, C. E. Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV-Visible Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 16, p. 5135-5139. 2005.

HAN, B.; SUN, S.; DING, S.; ZHANG, L.; YU, X.; OU, J. Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites. **Composites: Part A**, v. 70, p. 69-81. 2015.

HARTMANN, C.; JEKNAVORIAN, A.; SILVA, D.; BENINI, H. Aditivos químicos para concretos e cimento. In: ISAIA, G. C. (Ed.).

Concreto: Ciência e Tecnologia. São Paulo: IBRACON, 2011, v. 1. p. 347-380.

HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 986-992. 2004.

HILDING, J.; GRULKE, E. A.; ZHANG, Z. G.; LOCKWOOD, F. Dispersion of carbon nanotubes in liquids. **Journal of dispersion science and technology**, v. 24, n. 1, p. 1-41. 2003.

ISFAHANI, F. T.; LI, W.; REDAELLI, E. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 74, p. 154-163. 2016.

ISLAM, M. F.; ROJAS, E.; BERGEY, D. M.; JOHNSON, A. T.; YODH, A. G. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. **Nano Letters**, v. 3, n. 2, p. 269-273. 2003.

JEONG, S.; KO, J.; PARK, J.; PARK, W. A sonochemical route to single-walled carbon nanotubes under ambient conditions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 15982-15983. 2004.

JIANG, L.; GAO, L.; SUN, J. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 260, p. 89-94. 2003.

JOHNSON, C. D. **Fiber-reinforced cement and concretes.** Canada: V. M. Malhotra, 2001. V. 3, 364 p.

JOLICOUER, C.; SIMARD, M. A. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 87-101. 1998.

- KARUMURI, A. K.; HE, L.; MUKHOPADHYAY, S. M. Tuning the surface wettability of carbon nanotubes carpets in multiscale hierarchical solids. **Applied Surface Science**, v. 327, p. 122-130. 2015.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S.; DANOGLIDIS, P. A.; FALARA, M. G.; NITODAS, S. F. Fresh and mechanical properties, and strain sensing of nanomodified cement mortars: The effects of MWCNT aspect ratio, density and functionalization. **Cement and Concrete Composites**, v. 82, p. 137-151. 2017.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1052-1059. 2010.
- KOTSALIS, E. M.; DEMOSTHENOUS, E.; WALTHER, J. H.; KASSINOS, S. C.; KOUMOUTSAKOS, P. Wetting of doped carbon nanotubes by water droplets. **Chemical Physics Letters**, v. 412, p. 250-254. 2005.
- KUZMANY, H.; KUKOVECZ, A.; SIMON, F.; HOLZWEBER, M.; KRAMBERGER, Ch.; PICHLER, T. Functionalization of carbon nanotubes. **Synthetic Metals**, v. 141, p. 113-122. 2004.
- LARA, I. V.; ZANELLA, I.; FAGAN, S. B. Functionalization of carbon nanotube by carboxyl group under radial deformation. **Chemical Physics**, v. 428, p. 117-120. 2014.
- LIU, Y.; GAO, L.; SUN, J.; ZHENG, S.; JIANG, L.; WANG, Y.; KAJIKURA, H.; LI, Y.; NODA, K. A multi-step strategy for cutting and purification of single-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 45, p. 1972-1978. 2007.
- LIU, Z.; WANG, J.; KUSHVAHA, V.; POYRAZ, S.; TIPPUR, H.; PARK, S.; KIM, M.; LIU, Y.; BAR, J.; CHEN, H.; ZHANG, X. Poptube

approach for ultrafast carbon nanotube growth. **Chemical Communications**, v. 47, p. 9912-9914. 2011.

LIVESEY, P.; DONNELLY, A.; TOMLINSON, C. Measurement of the heat of hydration of cement. **Cement & Concrete Composites**, v. 13, p. 177-185. 1991.

LU, K. L.; LAGO, R. M.; CHEN, Y. K.; GREEN, M. L. H; HARRIS, P. J. F.; TSANG, S. C. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. **Carbon**, v.34, n. 6, p. 814-816. 1996.

LUDVIG, P. **Synthesis and characterization of Portland cement manufactured with carbon nanotubes**. 2012, 235p. Tese de doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

LUO, J.; DUAN, Z.; LI, H. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites. **Physica Status Solidi A**, v. 206, n. 12, p. 2783-2790. 2009.

MA, P.; SIDDIQUI, N. A.; MAROM, G.; KIM, J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 1345-1367. 2010.

MADNI, I.; HWANG, C.; PARK, S.; CHOA, Y.; KIM, H. Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 358, p. 101-107. 2010.

MAKAR, J. M.; CHAN, G. W. Growth of cement hydration products on single-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 6, p. 1303-1310. 2009.

MAKAR, J.; BEAUDOIN, J. J. **Carbon nanotubes and their application in the construction industry**. International Symposium on Nanotechnology in Construction, 2003, Paisley, Escócia, p. 331-341.

MALM, J. E. M.; TAPPER, U.; TIAN, Y.; PENTTALA, V.; KARPPINEN, M. J.; KAUPPINEN, E. I. A novel cement-based hybrid material. **New Journal of Physics**, v. 11, 11 p. 2009.

MATTIA, D.; GOGOTSI, Y. Review: static and dynamic behavior of liquids inside carbon nanotubes. **Microfluid Nanofluid**, v. 5, p. 289-305. 2008.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2014.

MELO, V. S.; CALIXTO, J. M.; LADEIRA, L. O.; SILVA, A. P.; OLIVEIRA, S. Desempenho de argamassas de cimento Portland contendo nanotubos de carbono e aditivo de melamina. **Construindo**, v. 3, n. 2, p. 21-26. 2011.

MENDOZA, O.; SIERRA, G.; TOBÓN, J. I. Effect of the reagglomeration process of multi-walled carbon nanotubes dispersions on the early activity of nanosilica in cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 54, p. 550-557. 2014.

MENDOZA, O.; SIERRA, G.; TOBÓN, J. I. Influence of super-plasticizer and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the stability of functionalized multi-walled carbon nanotubes dispersions for cement composites applications. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 771-778. 2013.

MENG, L.; FU, C.; LU, Q. Advanced technology for functionalization of carbon nanotubes. **Progress in Natural Science**, v. 19, p. 801-810. 2009.

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

METAXA, Z. S.; SEO, J. T.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; HERSAM, M. C.; SHAH, S. P. Highly concentrated carbon nanotube admixture for reinforced cementitious materials. **Cement & Concrete Composites**, v. 34, p. 612-617. 2012.

MINET, J. **Synthèse caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides**. Tese de Doutorado, Université Paris-sud 11, França, 2003.

MOHSEN, M. O.; AL-NUAIMI, N.; AL-RUB, R. K.; SENOUCI, A.; BANI-HANI, K. A. Effect of mixing duration on flexural strength of multi walled carbon nanotubes cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 126, p. 586-598. 2016.

MOHSEN, M. O.; TAHA, R.; TAQA, A. A.; SHAAT, A. Optimum carbon nanotubes' content for improving flexural and compressive strength of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 395-403. 2017.

MORAIS, J. F. **Aplicação da nanotecnologia na indústria da construção: análise experimental em produtos cimentícios com nanotubos de carbono**. 2012, 187p. Tese de doutorado - Universidade Federal Fluminense, Niterói.

MUDIMELA, P. R.; NASIBULINA, L. I.; NASIBULIN, A. G.; CWIRZEN, A.; VALKEAPÄÄ, M.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; MALM, J. E. M.; KARPPINEN, M. J.; PENTTALA, V.; KOLTSOVA, T. S.; TOLOCHKO, O. V.; KAUPPINEN, E. I. Synthesis of carbon nanotubes and nanofibers on silica and cement matrix materials. **Journal of Nanomaterials**. 4 p. 2009.

MUKHOPADHYAY, K.; DWIVEDI, C. D.; MATHUR, G. N. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication. **Carbon**, v. 40, n. 8, p. 1373-1376. 2002.

MUSSO, S.; TULLIANI, J.; FERRO, G.; TAGLIAFERRO, A. Influence of carbon nanotubes structure on the mechanical behavior of cement composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1985-1990. 2009.

NADIV, R.; SHTEIN, M.; REFAELI, M.; PELED, A.; REGEV, O. The critical role of nanotube shape in cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 71, p. 166-174. 2016.

NASIBULIN, A. G.; KOLTSOVA, T.; NASIBULINA, L. I.; ANOSHKIN, I. V.; SEMENCHA, A.; TOLOCHKO, O. V.; KAUPPINEN, E. I. A novel approach to composite preparation by direct synthesis of carbon nanomaterial on matrix or filler particles. **Acta Materialia**, v. 61, p. 1862-1871. 2013.

NASIBULIN, A. G.; SHANDAKOV, S. D.; NASIBULINA, L. I.; CWIRZEN, A.; MUDIMELA, P. R.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; GRISHIN, D. A.; GAVRILOV, Y. V.; MALM, J. E. M.; TAPPER, U.; TIAN, Y.; PENTTALA, V.; KARPPINEN, M. J.; KAUPPINEN, E. I. A novel cement-based hybrid material. **New Journal of Physics**, v. 11, 11 p. 2009.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. 2 ed. São Paulo: PINI, 1997.

NIYOGI, S.; HAMON, M. A.; HU, H.; ZHAO, B.; BHOWMIK, P.; SEN, R.; ITKIS, M. E.; HADDON, R. C. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1105-1113. 2002.

NUNES, N. L.; AGOPYAN, V. **A influência do fator de forma da fibra na tenacidade à flexão do concreto reforçado com fibras de aço**.

Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 18 p. 1998.

OLIVEIRA, M.; GLEIZE, P.; ROMAN H.; **Influência da adição de fibras de polipropileno em argamassas**. In: V Simpósio Brasileiro de Tecnologia em Argamassas. São Paulo, 2003.

ORÉFICE, R. L.; HENCH, L. L.; BRENNAN, A. B. Effect of particle morphology on the mechanical and thermo-mechanical behavior of polymer composites. **Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences**, v. 23, n. 1, p. 1-8, 2001. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-73862001000100001&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 16 de julho de 2015.

OSORIO, A. G.; SILVEIRA, I. C. L.; BUENO, V. L.; BERGMANN, C. P. H₂SO₄/HNO₃/HCl-functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2485-2489. 2008.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Nanotechnology: advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 582-590. 2011.

PANG, J.; XU, G.; YUAN, S.; TAN, Y.; HE, F. Dispersing carbon nanotubes in aqueous solutions by a silicon surfactant: Experimental and molecular dynamics simulation study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 350, p. 101-108. 2009.

PARVEEN, S.; RABA, S.; FANGUEIRO, R. A review on nanomaterial dispersion, microstructure and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. **Journal of nanomaterials**, v. 2013, 19 p. 2013.

PAULA, J. N.; CALIXTO, J. M.; LADEIRA, L. O.; LUDVIG, P.; SOUZA, T. C. C.; ROCHA, J. M.; MELO, A. A. V. Mechanical and rheological behavior of oil-well cement slurries produced with clinker containing carbon nanotubes. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 122, p. 274-279. 2014.

PELISSER, F.; GLEIZE, P. J. P.; MIKOWSKI, A. Propriedades nanomecânicas do silicato de cálcio hidratado de síntese. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 42, p. 129-139. out/dez. 2009.

PELLENQ, R. J. M.; KUSHIMA, A.; SHAHSAVARI, R.; VLIET, K. J. V.; BUEHLER, M. J.; YIP, S.; ULM, F. A realistic molecular model of cement hydrates. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 38, p. 16102-16107. 2009.

PELLENQ, R. J.-M.; VAN DAMME, H. Why does Concrete Set? The nature of Cohesion Forces in Hardened Cement-Based Material. **Material Research Society Bulletin**, v. 29, n. 5, p. 319-323, 2004.

PLESSET, M. S.; PROSPERETTI, A. Bubble dynamics and cavitation. **Annual Reviews of Fluid Mechanics**, v. 9, p. 145-185. 1977.

POKHREL, N.; KIRAN, P.; PALA, N. Sonochemistry: Science and Engineering. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 29, p. 104-128. 2016.

QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland - Estudo em pasta**. 2008, 188p. Tese de doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

QUARCIONI, V. A.; CINCOTTO, M. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento portland: estudo em pasta**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP - Departamento de Engenharia de Construção Civil, BT/PCC/506. 20 p. São Paulo, 2008.

RAMACHANDRAN, V. S.; PAROLI, R.M; BEAUDOIN, J.J; DELGADO, A.H. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. Nova York: Noyes/ William Andrew, p. 261-292. 2002.

REGOURD, M. L'hydratation du ciment Portland. In: **Le béton hydraulique**, Paris, 1982. P. 193-221.

RICHARDSON, I. G. The Nature of C-S-H in Hardened Cements. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1131-1147, 1999.

SANCHEZ, F.; INCE, C. Microstructure and macroscopic properties of hybrid carbon nanofiber/silica fume cement composites. **Composites Science and Technology**, v. 69, p. 1310-1318. 2009.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38-56. 2015.

SHAH, S. P.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; MONDAL, P. Nanoscale modification of cementitious materials. In: BITTNER, Z; BARTOS, P. J. M.; NEMECEK, J.; SMILAUER, V.; ZEMAN, J. Nanotechnology in Construction 3. **Proceedings of the NICOM3**. Praga: Springer Press, 2009, p. 125-130.

SHEN, J.; HUANG, W.; WU, L.; HU, Y.; YE, M. Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes. **Materials Science and Engineering A**, v. 464, p. 151-156. 2007.

SIDDIQUE, R; MEHTA, A. Effect of carbon nanotubes on properties of cement mortars. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 116-129. 2014.

SINDU, B. S.; SASMAL, S.; GOPINATH, S. A multi-scale approach for evaluating the mechanical characteristics of carbon nanotube

incorporated cementitious composites. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 317-327. 2014.

SOBOLKINA, A.; MECHTCHERINE, V.; BELLMAN, C.; KHAVRUS, V.; OSWALD, S.; HAMPEL, S.; LEONHARDT, A. Surface properties of CNTs and their interaction with silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 413, p. 43-53. 2014.

SOUZA, P. L. **Nanotubos de Carbono**. Notas de aula. Disponível em <<http://nanotech.ica.ele.puc-rio.br>>. Acesso em 15/04/2014.

SPITALSKY, Z.; TASIS, D.; PAPAGELIS, K.; GALIOTIS, C. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 357-401. 2010.

STYNOSKI, P.; MONDAL, P.; MARSH, C. Effects of silica additives on fracture properties of carbon nanotube and carbon fiber reinforced Portland cement mortar. **Cement & Concrete Composites**, v. 55, p. 232-240. 2015.

STYNOSKI, P.; MONDAL, P.; WOTRING, E.; MARSH, C. Characterization of silica-functionalized carbon nanotubes dispersed in water. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 15, n. 1396, 10p. 2013.

SUN, S.; YU, X.; HAN, B.; OU, J. In situ growth of carbon nanotubes/carbon nanofibers on cement/mineral admixture particles: A review. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 835-840. 2013.

SUSLICK, K. S. The chemical effects of ultrasound. **Scientific American**, v. 260, n. 2, p. 80-86. 1989.

SUSLICK, K. S. The chemistry of ultrasound. **The Yearbook of Science & the Future 1994**. Encyclopaedia Britannica: Chicago, 1994; pp 138-155. Disponível em <

<http://www.scs.illinois.edu/suslick/sonochembrittanica.html>>. Acesso em 25 de junho de 2017.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Academic Press, 1990.

TYSON, B. M.; AL-RUB, R. K. A.; YAZDANBAKHS, A.; GRASLEY, Z. Carbon nanotubes and carbon nanofibers for enhancing the mechanical properties of nanocomposite cementitious materials. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, p. 1028-1035. 2011.

WANG, B.; GUO, Z.; HAN, Y.; ZHANG, T. Electromagnetic wave absorbing properties of multi-walled carbon nanotube/cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 98-103. 2013.

WANG, B.; HAN, Y.; LIU, S. Effect of highly dispersed carbon nanotubes on the flexural toughness of cement-based composites. **Construction and Building Materials**, v. 46, p. 8-12. 2013.

XU, S.; LIU, J.; LI, Q. Mechanical properties of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 16-23. 2015.

YAKOVLEV, G.; PERVUSHIN, G.; MAEVA, I.; KERIENE, J.; PUDOV, I.; SHAYBADULLINA, A.; BURYANOV, A.; KORZHENKO, A.; SENKOV, S. Modification of construction materials with multi-walled carbon nanotubes. **Procedia Engineering**, v. 57, p. 407-413. 2013.

YAZDANBAKHS, A.; GRASLEY, Z.; TYSON, B.; AL-RUB, R. K. A. Distribution of carbon nanofibers and nanotubes in cementitious composites. **Transportation Research Record**, n. 2142, p. 89-95. 2010.

- YU, J.; GROSSIORD, N.; KONING, C. E.; LOOS, J. Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. **Carbon**, v. 45, p. 618-623. 2007.
- YU, M.; FILES, B. S.; AREPALLI, S.; RUOFF, R. S. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. **Physical review letters**, v. 84, n. 24, p. 5552-5555. 2000.
- YU, X.; KWON, E. A carbon nanotube/cement composite with piezoresistive properties. **Smart Materials and Structures**, v. 18, 5pp. 2009.
- ZHANG, X.; CHANG, W; ZHANG, T.; ONG, C. K. Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate gels in Cement Paste. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, p. 2600-2604. 2000.
- ZHANG, X.; LIU, Z. Recent advances in microwave initiated synthesis of nanocarbon materials. **Nanoscale**, v. 4, p. 707-714. 2012.
- ZHANG, X.; MANOHAR, S. K. Bulk synthesis of polypyrrole nanofibers by a seeding approach. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 12714-12715. 2004.
- ZOU, B.; CHEN, S. J.; KORAYEM, A. H.; COLLINS, F.; WANG, C. M.; DUAN, W. H. Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. **Carbon**, v. 85, p. 212-220. 2015.

APÊNDICE A – GRÁFICOS DOS ENSAIOS DE ABSORBÂNCIA

No apêndice A são apresentados os gráficos de absorvância de todas as soluções que passaram pelo processo de sonicação.

Figura A.1 – Amplitude de 20% para o tempo de 6 minutos

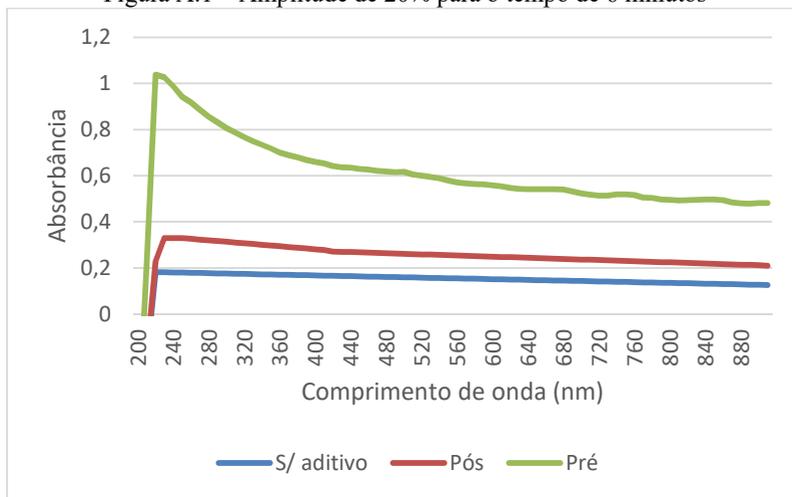


Figura A.2 – Amplitude de 50% para o tempo de 6 minutos

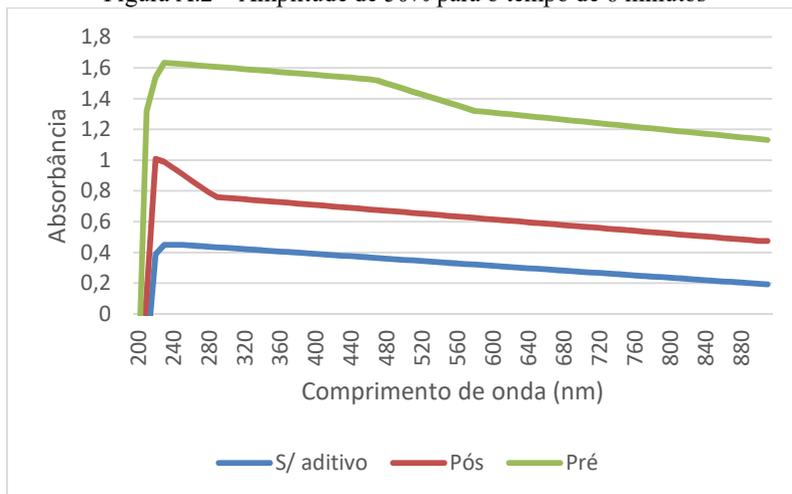


Figura A.3 – Amplitude de 80% para o tempo de 6 minutos

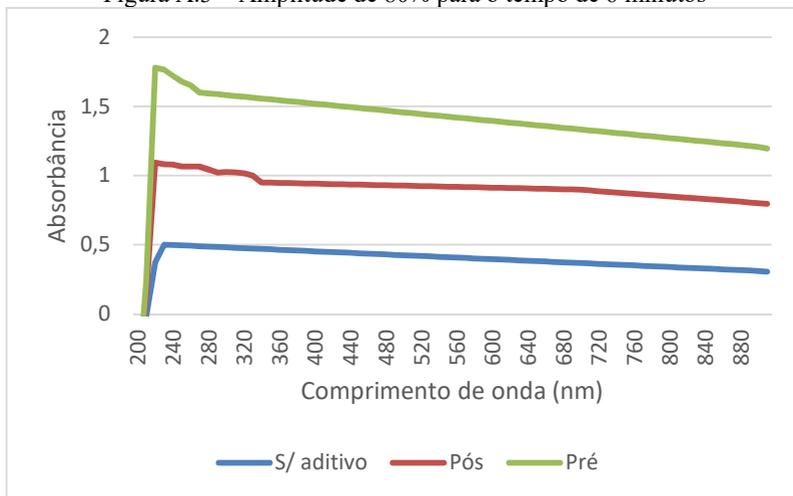


Figura A.4 – Amplitude de 20% para o tempo de 30 minutos

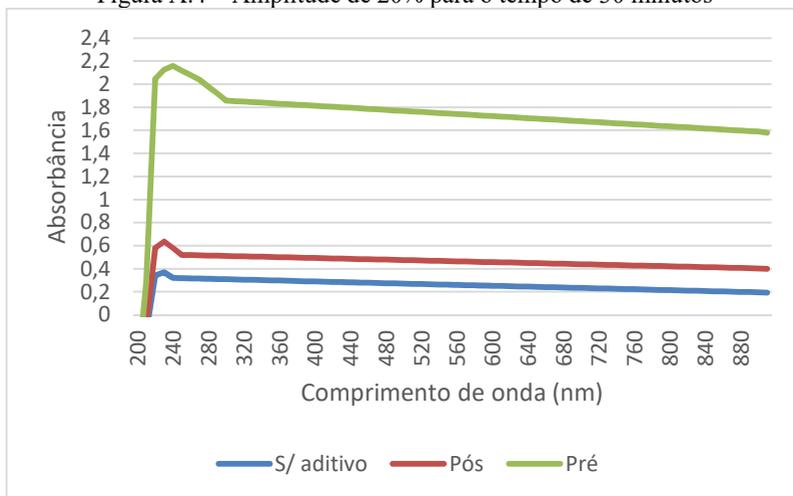


Figura A.5 – Amplitude de 50% para o tempo de 30 minutos

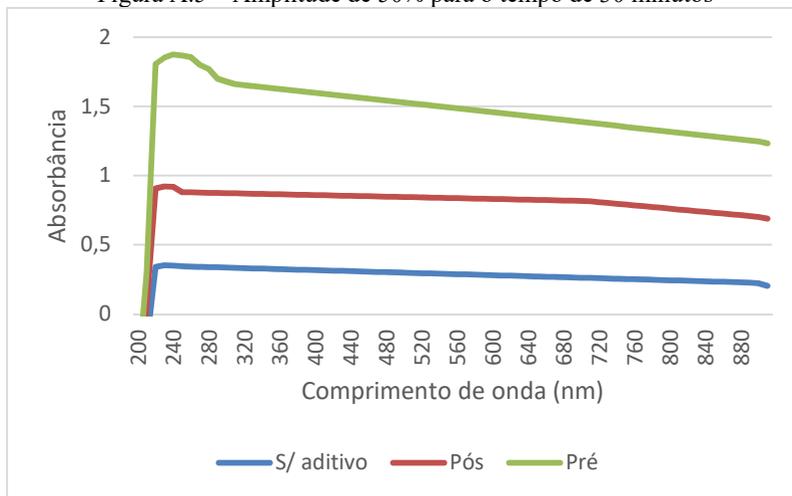


Figura A.6 – Amplitude de 80% para o tempo de 30 minutos

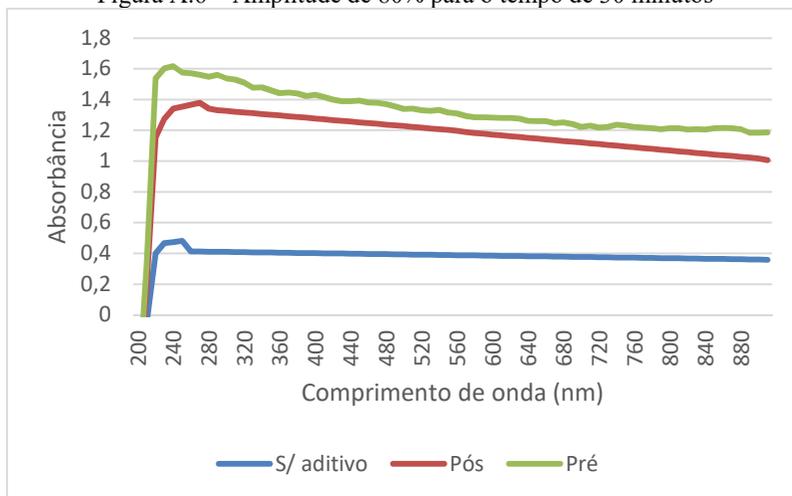


Figura A.7 – Amplitude de 20% para o tempo de 60 minutos

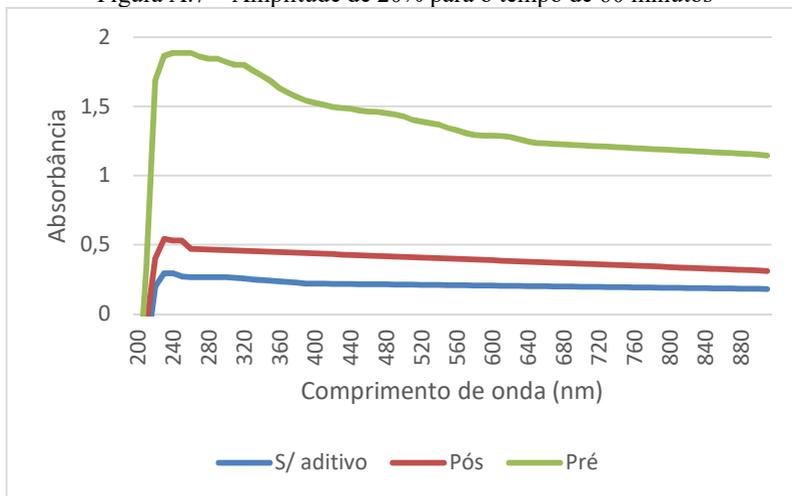


Figura A.8 – Amplitude de 50% para o tempo de 60 minutos

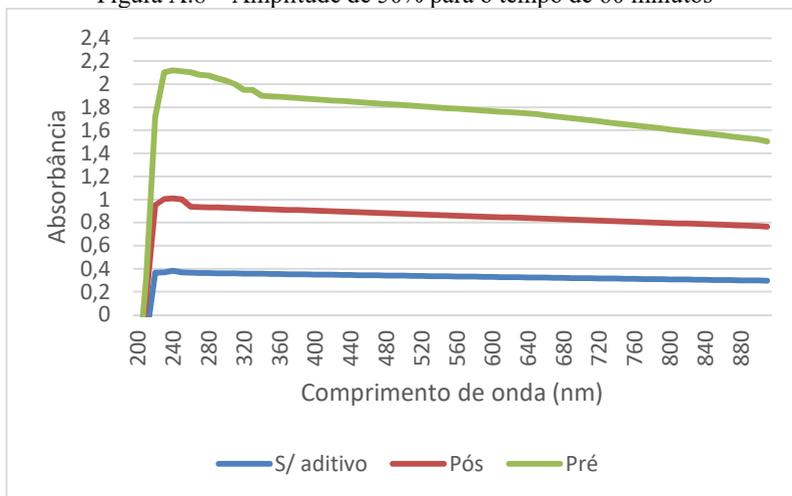
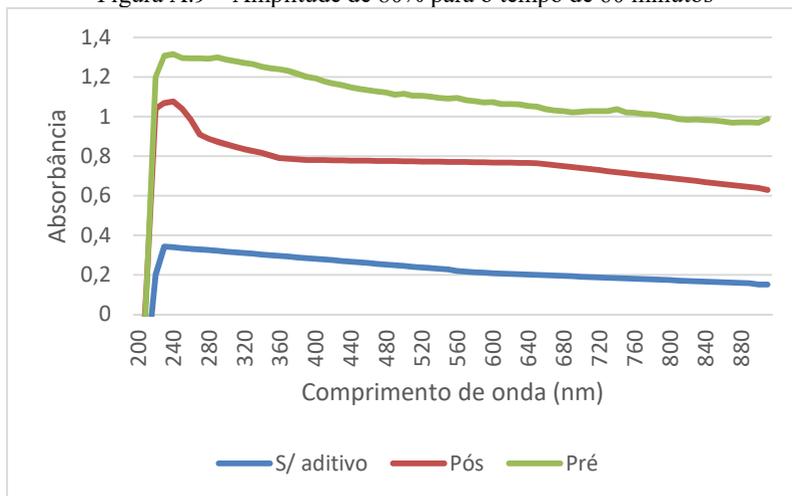


Figura A.9 – Amplitude de 80% para o tempo de 60 minutos



APÊNDICE B – GRÁFICOS DOS ENSAIOS DE CALORIMETRIA

No apêndice B são apresentados os gráficos de fluxo de calor normalizado e de calor de hidratação acumulado para o período de 72 horas de hidratação das pastas estudadas.

Figura B.1 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 20% de amplitude e 6 minutos de sonicação

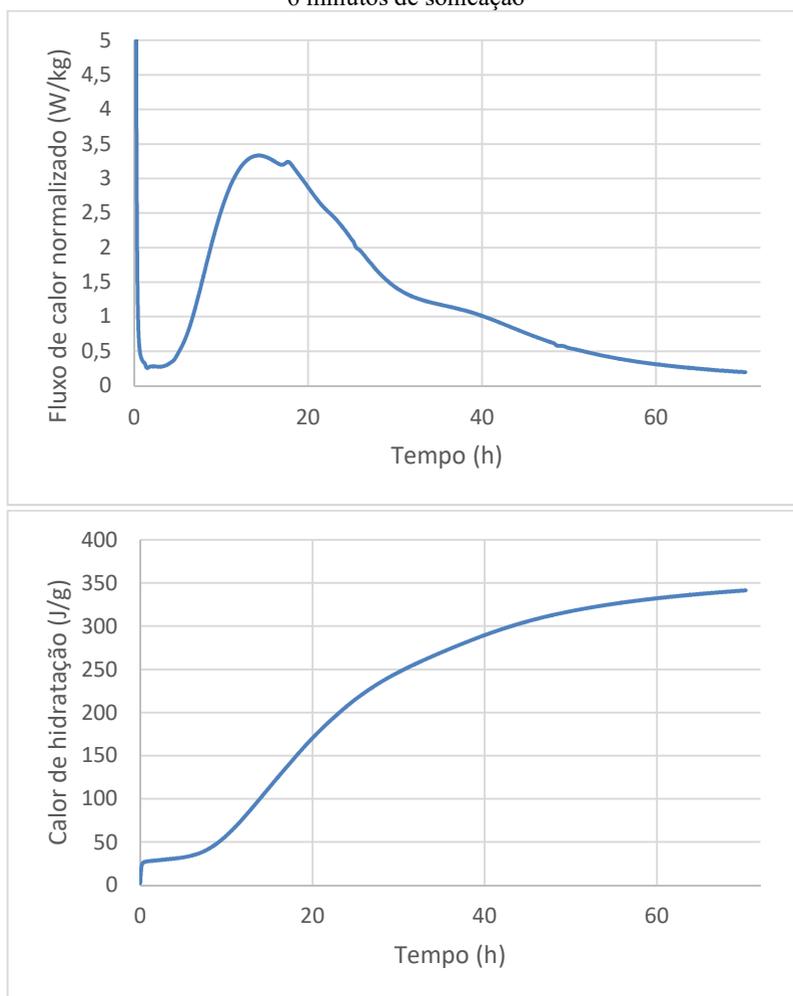


Figura B.2 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 20% de amplitude e 6 minutos de sonicação

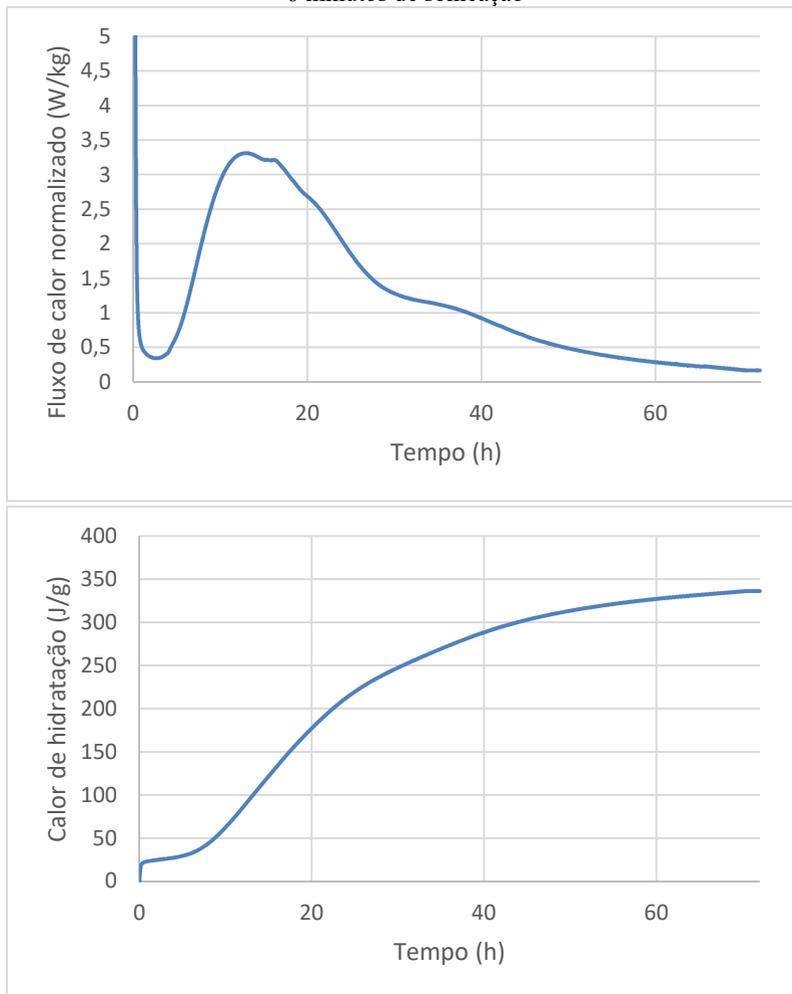


Figura B.3 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 20% de amplitude e 30 minutos de sonicação

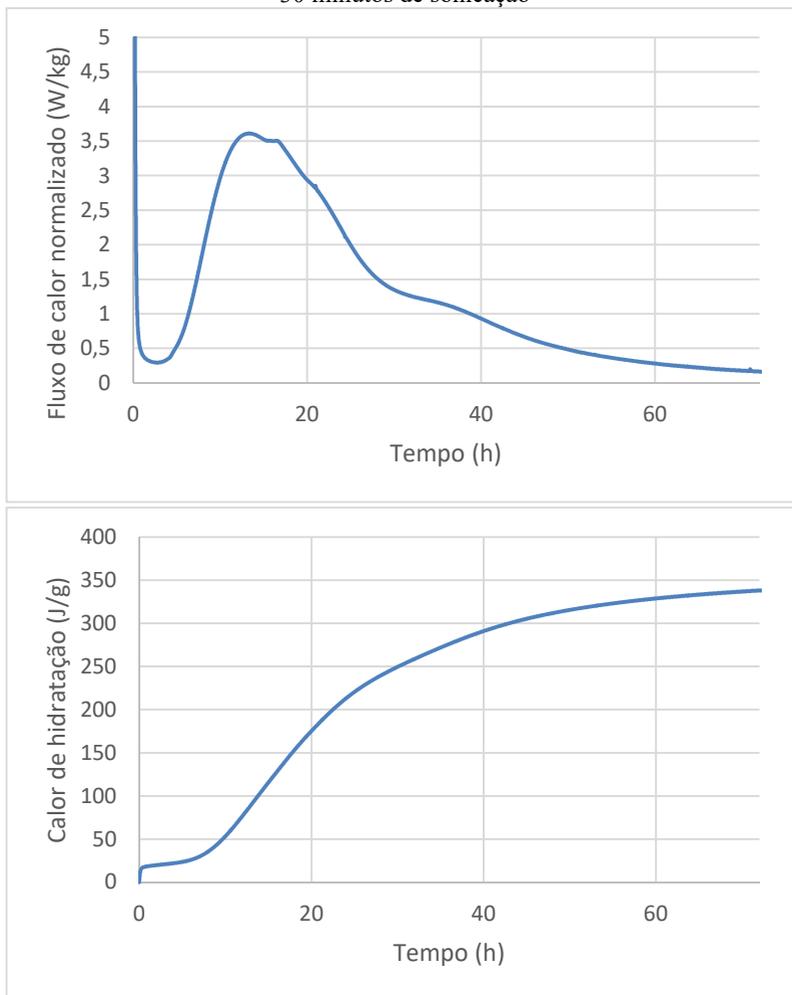


Figura B.4 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 20% de amplitude e 30 minutos de sonicação

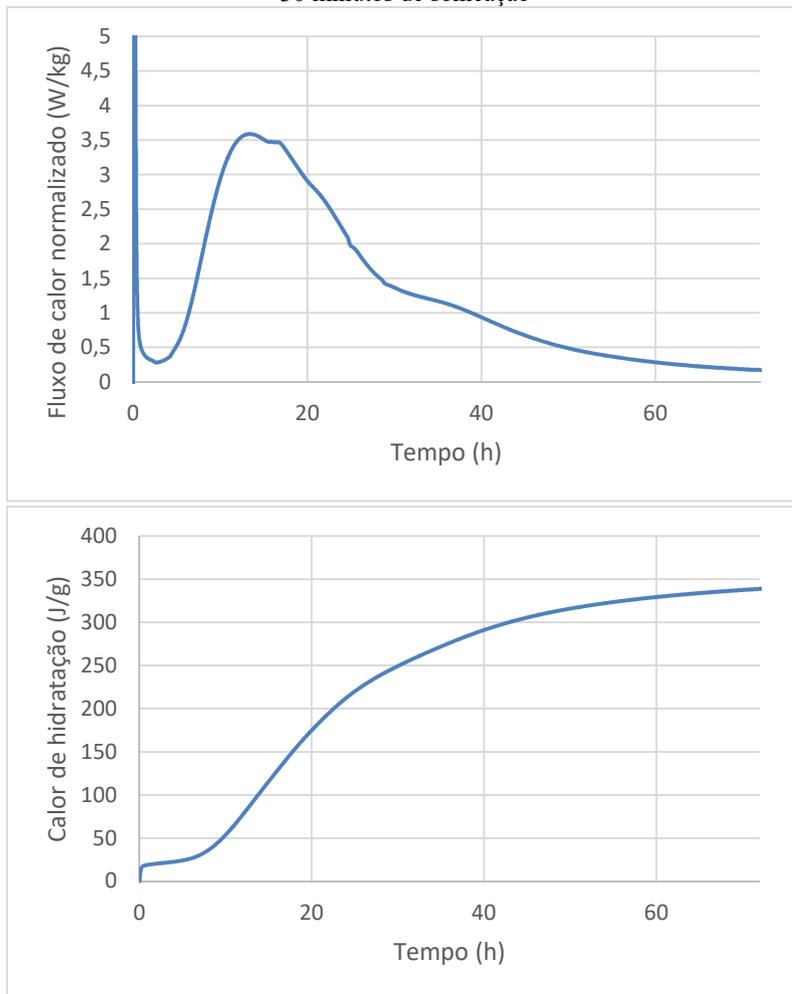


Figura B.5 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 20% de amplitude e 60 minutos de sonicação

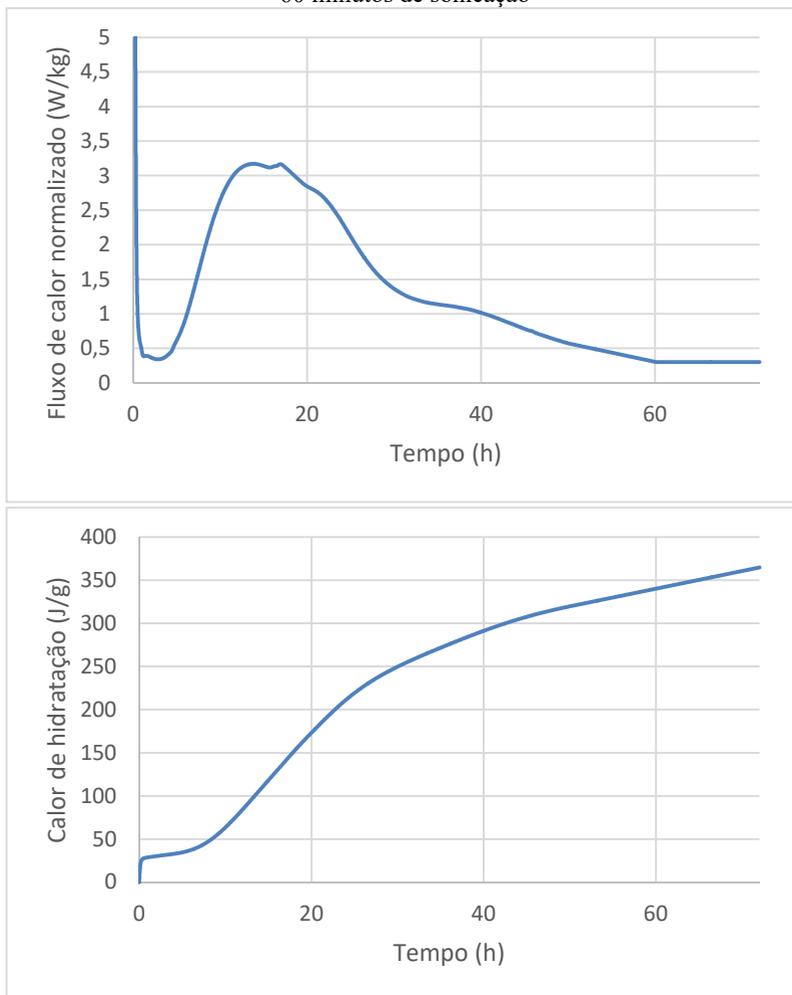


Figura B.6 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 20% de amplitude e 60 minutos de sonicação

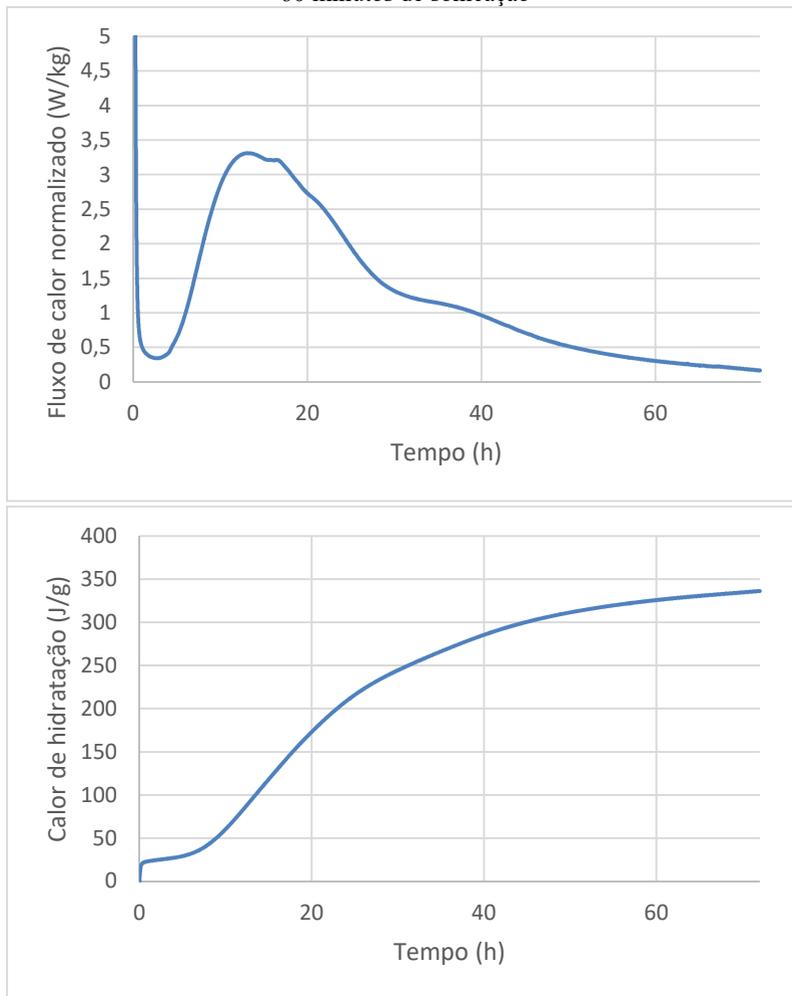


Figura B.7 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 50% de amplitude e 6 minutos de sonicação

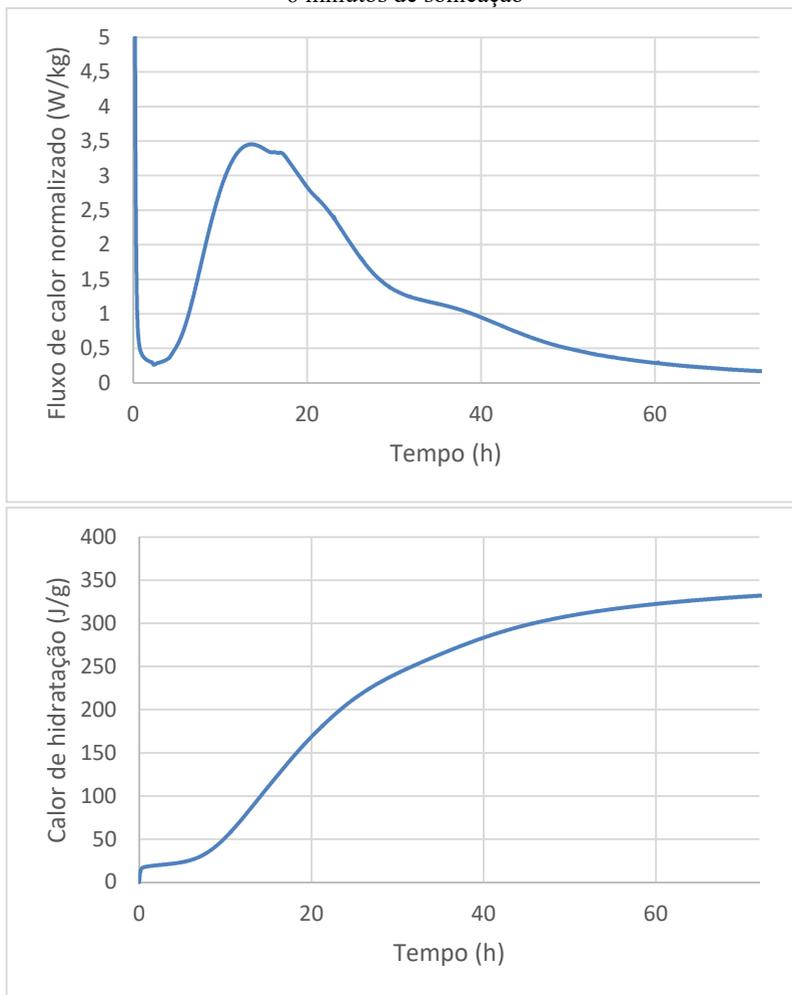


Figura B.8 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 50% de amplitude e 6 minutos de sonicação

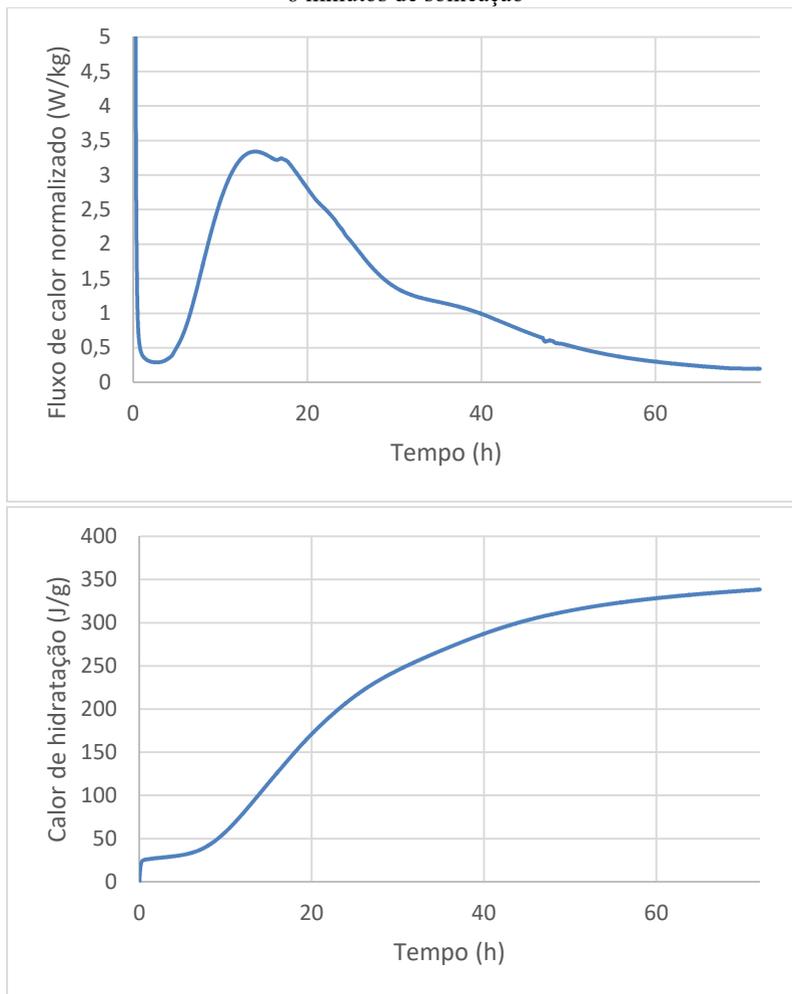


Figura B.9 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 50% de amplitude e 30 minutos de sonicação

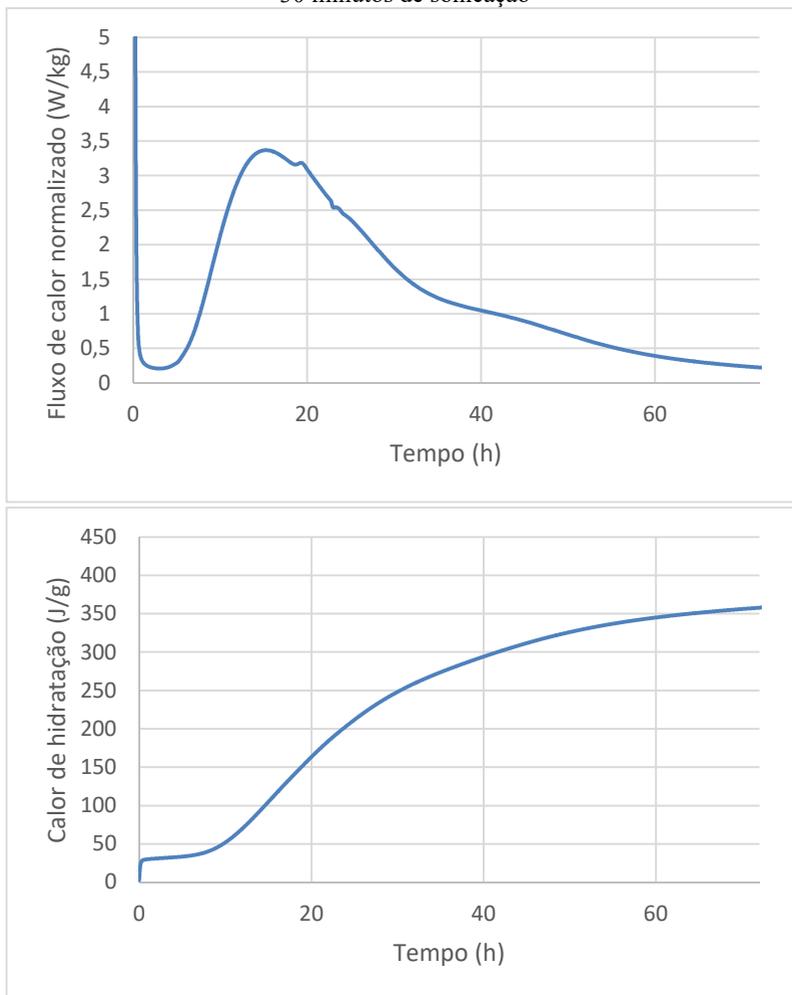


Figura B.10 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 50% de amplitude e 30 minutos de sonicação

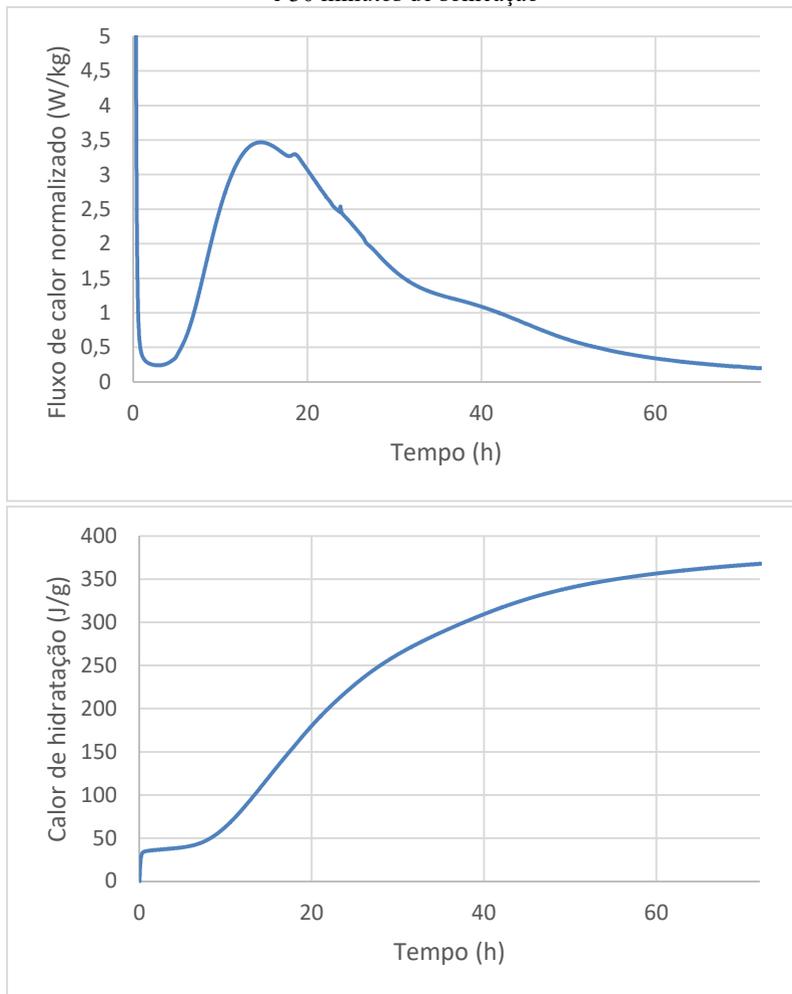


Figura B.11 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 50% de amplitude e 60 minutos de sonicação

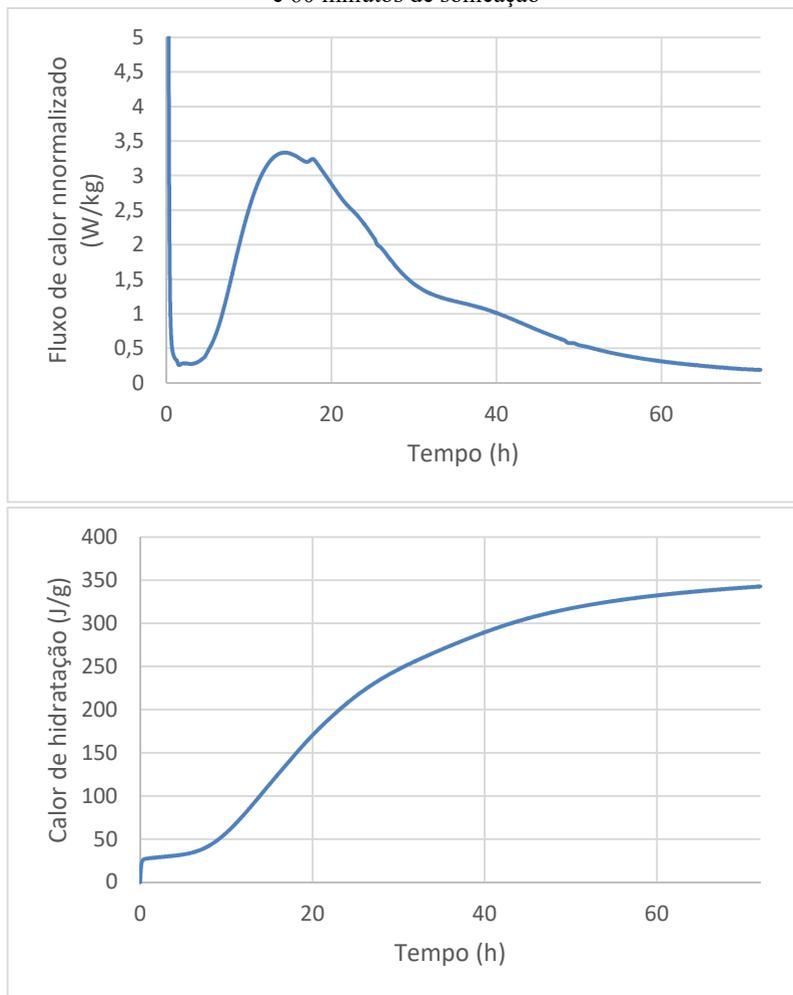


Figura B.12 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 50% de amplitude e 60 minutos de sonicação

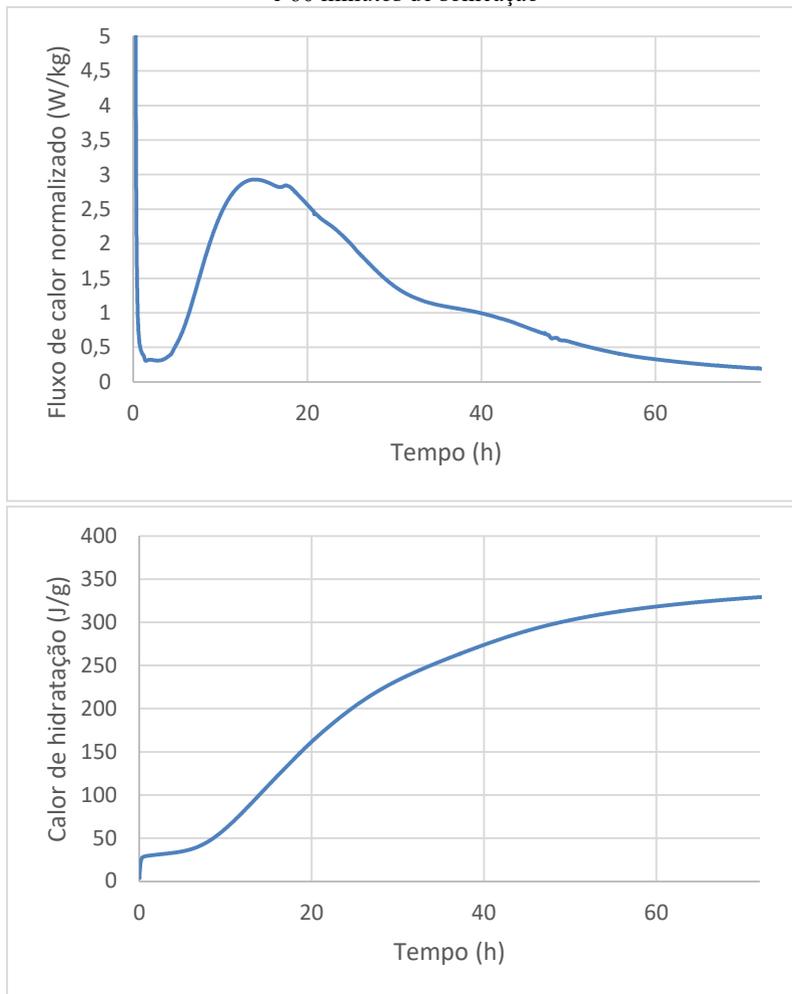


Figura B.13 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 80% de amplitude e 6 minutos de sonicação

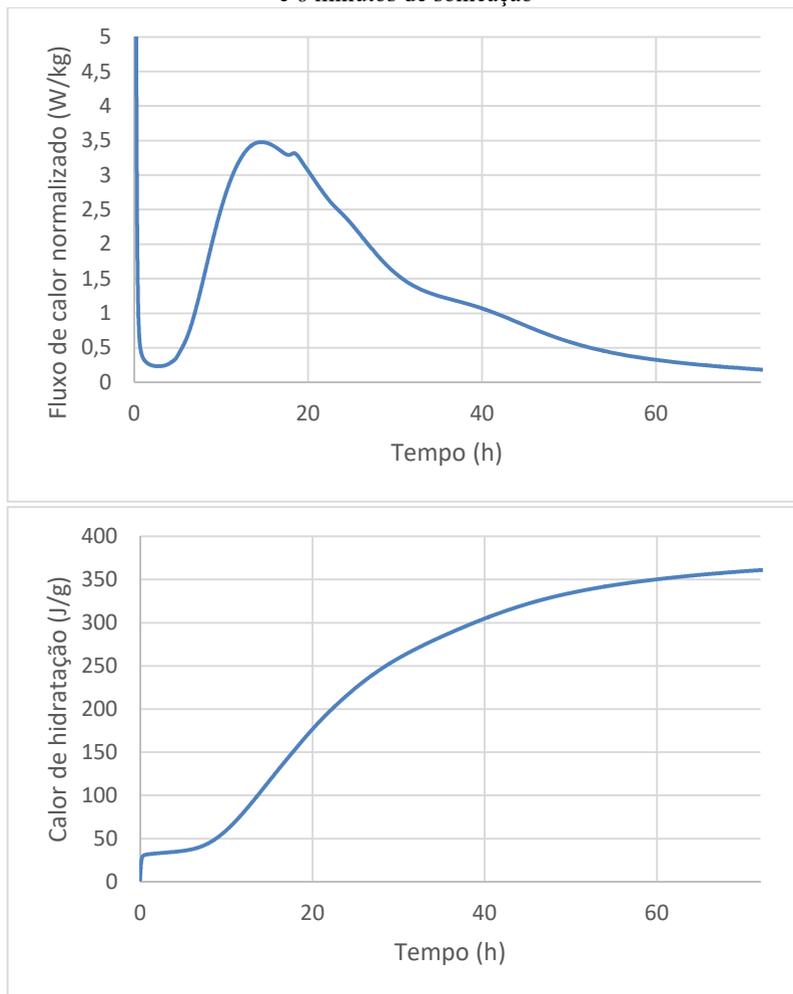


Figura B.14 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 80% de amplitude e 6 minutos de sonicação

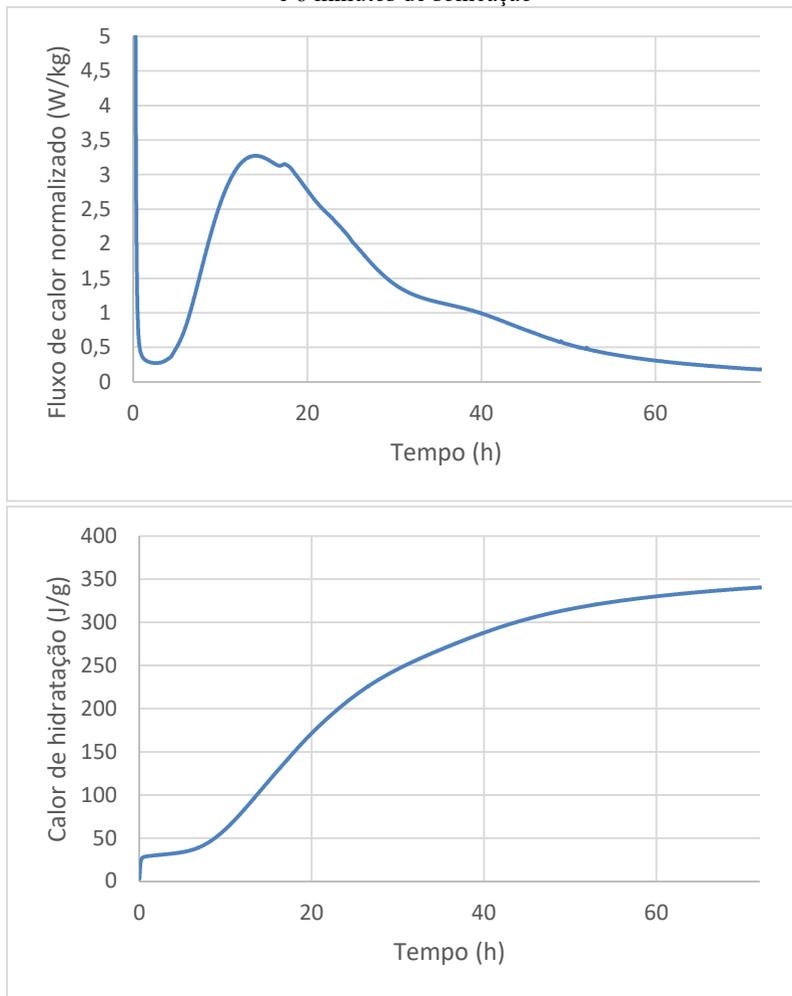


Figura B.15 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 80% de amplitude e 30 minutos de sonicação

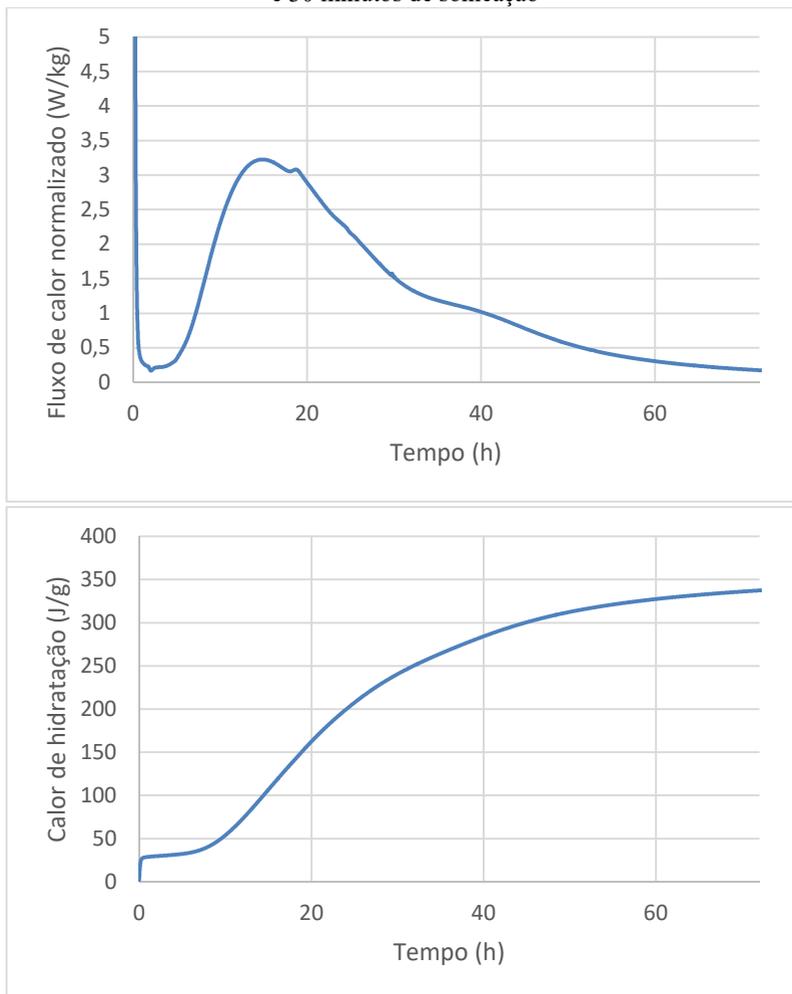


Figura B.16 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 80% de amplitude e 30 minutos de sonicação

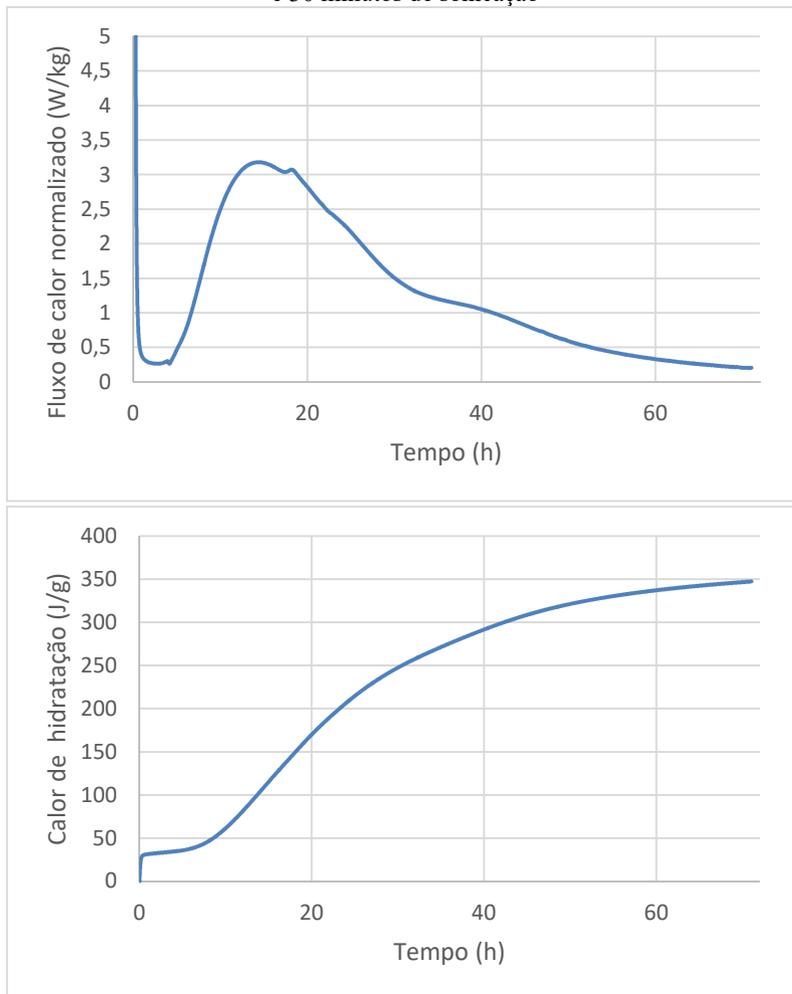


Figura B.17 – Curvas de calorimetria para a pasta “pós” para 80% de amplitude e 60 minutos de sonicação

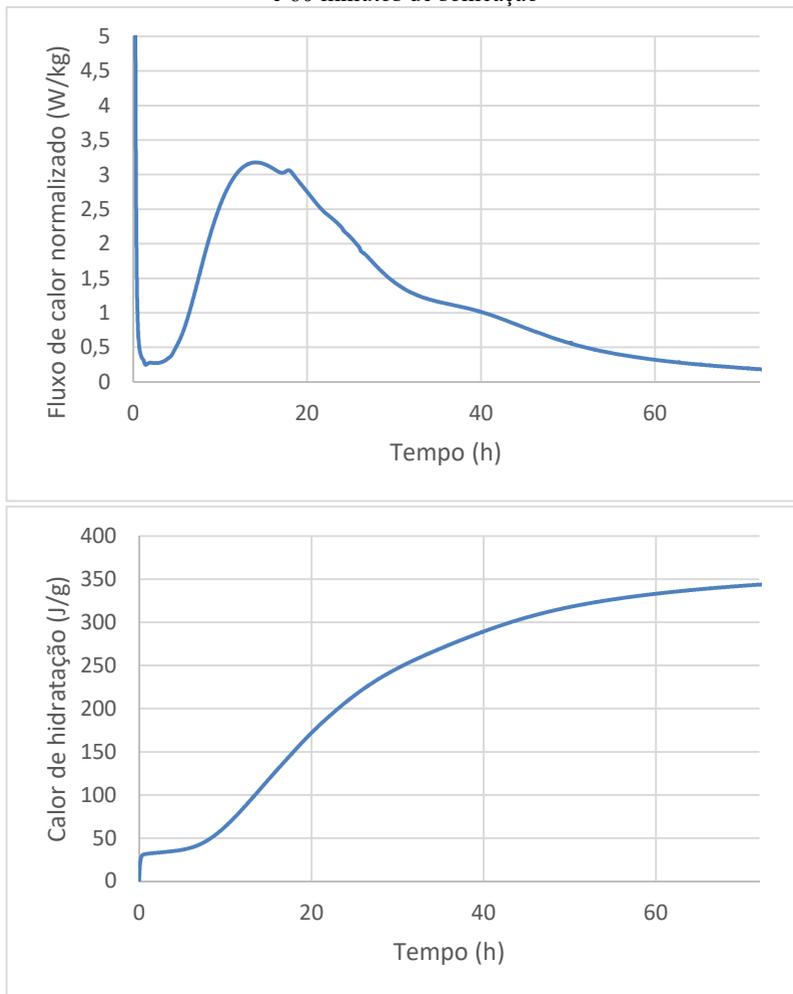


Figura B.18 – Curvas de calorimetria para a pasta “pré” para 80% de amplitude e 60 minutos de sonicação

