



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGEC

ESTUDO EXPLORATÓRIO DOS EFEITOS DE NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZES
DE CIMENTO PORTLAND

Dissertação submetida à Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial exigido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - PPGEC, para a obtenção do Título de MESTRE em Engenharia Civil.

Eduardo Roberto Batiston

Florianópolis, março 2007.

**À minha família,
pelas oportunidades, amor e incentivo em todos os momentos de minha
vida.**

AGRADECIMENTOS

A Deus, companheiro de todos os momentos, que me deu força para superar todos os obstáculos e poder viver este momento.

Aos meus pais Celso e Luci pelo incentivo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus irmãos Jardel e Diego pelo incentivo e apoio.

À minha esposa Thaisa pelo amor, compreensão, incentivo, dedicação, confiança e carinho durante toda esta jornada.

Ao meu orientador Professor Philippe J. P. Gleize pela oportunidade e tempo dedicado na orientação deste trabalho.

Ao Professor Luiz Alberto Gómez pela atenção, incentivo e auxílio nos ensaios realizados nesta pesquisa.

Aos colegas e professores do GDA, pelas conversas e incentivo.

Aos Técnicos do laboratório Luiz, Renato e ao funcionário Roque, pelo auxílio.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

E a todos aqueles que, de maneira direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABELAS	V
LISTA DE SIGLAS	VI
RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	1
1.1. Objetivo	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1. Cimento Portland	8
2.2. Processo de Hidratação do Cimento Portland	8
2.3. A Água	12
2.4. Os Vazios	13
2.5. Retração	14
2.5.1. Componente Endógena da Retração	14
2.5.2. Componente Exógena da Retração	19
2.6. Reforço com fibras	20
2.7. Nanocompósitos com Nanotubos de Carbono (NTC)	23
2.7.1. Nanotubos de Carbono: Tipos e Fabricação	24
2.7.2. Nanocompósitos Polímeros / NTC	27
2.7.3. Nanocompósitos Metais / NTC	28
2.7.4. Nanocompósitos Cerâmicos / NTC	30
2.7.5. Nanotubos de Carbono como Reforço em Matriz Cimentíceas	32
2.7.6. Dispersão dos Nanotubos em Compósitos	34
2.8. Síntese da Bibliografia	37
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL	38
3.1. Caracterização dos Materiais	39
3.1.1. Cimento	39
3.1.2. Aditivo superplastificante	39
3.1.3. Nanotubos de carbono	40
3.1.4. MHEC	43

3.1.5.	Areia e a Água	44
3.2.	Tratamento dos NTC	44
3.3.	Ensaio de Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier	47
3.4.	Moldagem dos Corpos de Prova de Pasta de Cimento	47
3.5.	Moldagem dos corpos de prova de argamassa	48
3.6.	Ensaio de Consistência	50
3.7.	Ensaio de Resistência à Flexão	50
3.8.	Ensaio de Resistência à Compressão	52
3.9.	Ensaio de Retração Autógena	53
4.	APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	55
4.1.	Tratamento Químico dos NTC	55
4.2.	Ensaio de Determinação da Consistência (Flow Table)	58
4.3.	Ensaio de Resistência à Flexão	58
4.3.1.	Comportamento tensão X deformação na flexão	60
4.4.	Ensaio de Resistência à Compressão	61
4.5.	Ensaio de Retração Autógena	62
5.	CONCLUSÃO	67
6.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	70
	ANEXOS	76
	ANEXO I - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO	77
	ANEXO II - RESULTADOS DE RETRAÇÃO AUTÓGENA	78

Lista de Figuras

Figura 1 Modelo proposto por Feldman e Sereda para a estrutura do C-S-H, A - ligação interlamelar, B-lâmina de C-S-H, o - água adsorvida, x-água interlamelar, P-poro capilar, (REGOURD, 1982).....	12
Figura 2 Menisco formado nos poros da pasta de cimento (modificado de HUA et al., 1995). .	16
Figura 3 Redução do diâmetro do poro e água adsorvida nas superfícies, modificado de Young (1988 apud NETO, 2002).	18
Figura 4 Movimento da água na estrutura de C-S-H baseada no modelo de Feldman; Sereda (1968 apud BASTOS, 2001).	18
Figura 5 Modelo de transmissão de tensões em um elemento de pasta de cimento. A - Elemento tracionado; B - Elemento Comprimido. (modificado de Nunes, 2006).	21
Figura 6 Estrutura de NTC simples camada, Poltrona, Ziguezague, Espiral, (ROMERO et al., 2002).	25
Figura 7 Diagrama da formação de um nanotubo de carbono.	25
Figura 8 MEV indicando os NTC (setas em vermelho) no composto com matriz de cimento, (LI et al., 2005).....	32
Figura 9 Reação entre os NTC e o CH e C-S-H do cimento hidratado segundo Li <i>et al.</i> , (2005).	33
Figura 10 Efeito da incorporação de 100 mg de nanotubos de carbono – NTC na retração endógena do cimento – 0,38% de super plastificante (GLEIZE, 2005).	34
Figura 11 Medida do potencial zeta de NTC submetidos a tratamento com ácido para diversos pH (modificado de Esumi <i>et al.</i> , 1998)	36
Figura 12 Comprimento médio dos nanotubos X tempo de Tratamento em ácido (Marshall et al., 2006).....	36
Figura 13 Porcentagem de grupos carboxílicos medidos em NTC pelo tempo de tratamento em ácido (Marshall <i>et al.</i> , 2006)	37
Figura 14 Espectros de difração de raios-X dos NTC e nanofibras, dados fornecidos pelo fabricante. (A) NTC tipo 01, (B) NTC tipo 02 e (C) Nanofibra tipo 03. Os picos visualizados para 2θ próximo a 25 correspondem ao carbono granítico os demais são ocasionados pela presença de contaminantes.	41
Figura 15 Imagens de MET e MEV dos NTC, fornecidos pelo fabricante, A - NTC tipo 1 (MET); B - NTC tipo 2 (MET) e C - NTC tipo 3 (MEV).	42
Figura 16 Balões contendo 5g de cada um dos 3 tipos de NTC antes da mistura com o ácido, nota-se a diferença de volume entre eles; (A) NTC tipo 1, (B) NTC tipo 2, (C) NTC tipo 3.	45
Figura 17 Processo de mistura dos NTC e do ácido em aparelho de ultra-som.	46
Figura 18 Sistema de filtração utilizado após o tratamento químico.	46
Figura 19 Aparato para ensaio de resistência à flexão.....	51
Figura 20 Corpo de prova com o aparato para medir a deformação durante o ensaio.....	51
Figura 21 Ensaio de compressão dos corpos de prova rompidos à flexão.	53
Figura 22 Armazenagem dos corpos de prova após a selagem para medida de retração autógena.....	54
Figura 23 Equipamento para medição dos corpos de prova.	54
Figura 24 NTC tipo 3 (A) antes do tratamento químico (B) depois do tratamento químico.....	55

Figura 25 Espectro com transmitância de infravermelho da amostra de NTC tipo 1 antes e após o tratamento químico.....	56
Figura 26 Espectro com transmitância de infravermelho da amostra de NTC tipo 2 antes e após o tratamento químico.....	56
Figura 27 Espectro com transmitância de infravermelho da amostra de NTC tipo 3 antes e após o tratamento químico.....	57
Figura 28 Médias de resistência à tração na flexão dos Corpos de prova.....	59
Figura 29 Comportamento médio da curva tensão X deformação para os corpos de prova rompidos à flexão.....	60
Figura 30 Médias de resistência à compressão dos corpos de prova.....	61
Figura 31 Comparativo entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,5% de NTC tipo 1.....	64
Figura 32 Comparativo entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,5% de NTC tipo 2.....	64
Figura 33 Comparativo entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,5% de NTC tipo 3.....	65
Figura 34 Comparativo entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,25% de NTC tipo 1.....	65
Figura 35 Comparativo entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,25% de NTC tipo 2.....	66
Figura 36 Comparativo entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,25% de NTC tipo 3.....	66

Lista de Tabelas

Tabela 1 Fases do cimento anidro e seus produtos hidratados.	9
Tabela 2 Limite de elasticidade de nanocompósitos Al/NTC comparadas com o alumínio puro em função do tempo de recozimento (KUZUMAKI <i>et al.</i> , 1998).....	29
Tabela 3 Módulo de Young, limite de elasticidade e tensão de escoamento de nanocompósitos Cu/NTC comparados com o cobre puro (KIM <i>et al.</i> , 2006).....	30
Tabela 4 Densidade aparente, módulo de Young e resistência à flexão de um nanocompósito de Si ₃ N ₄ com NTC comparados com a matriz pura e compósitos com reforços tradicionais a base de carbono (BALAZSI <i>et al.</i> , 2003).	31
Tabela 5 Medida de porosidade para as misturas utilizadas (PCNT argamassas com NTC, PCCF argamassas com fibra de carbono e PCC argamassas referência), (Li <i>et al.</i> 2005).	33
Tabela 6 Características físicas do cimento, dados fornecidos pelo fabricante.	39
Tabela 7 Ensaio Químicos do Cimento, dados fornecidos pelo fabricante.	39
Tabela 8 Características do Superplastificante fornecidos pelo fabricante.	40
Tabela 9 Descrição dos NTC utilizadas nos ensaios, fornecidos pelo fabricante.	40
Tabela 10 Composição das impurezas das amostras, dados fornecidos pelo fabricante.....	43
Tabela 11 Composição das pastas de cimento.	48
Tabela 12 Composição das argamassas.....	49
Tabela 13 Número de CPs para ensaio de retração autógena.	54
Tabela 14 Resultado do ensaio de consistência.....	58
Tabela 15 Fatores de forma dos NTC utilizados na pesquisa.	59
Tabela 16 Resistência à tração na flexão.	60
Tabela 17 Análise de variância entre os resultados de resistência a compressão dos corpos de prova.....	62

Lista de Siglas

ABNT	– Associação brasileira de normas técnicas.
ASTM	– American society for testing and materials.
CH	– Hidróxido de cálcio, portlandita.
C-S-H	– Silicato de cálcio hidratado.
CVD	– Deposição química de vapor.
FT-IR	– Espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier.
IP	– Do inglês “inner product”, produto Interno.
IPT	– Instituto pesquisas tecnológicas do estado de São Paulo.
MET	– Microscopia eletrônica de transmissão.
MEV	– Microscopia eletrônica de varredura.
MHEC	– Metilhidroxietilcelulose.
MWNT	– Do inglês “multi walls nanotubes”.
NBR	– Norma brasileira.
NTC	– Nanotubos de carbono.
OP	– Do inglês “outer product”, produto externo.
SDS	– Sódio dodecil sulfato.
SWNT	– Do inglês “single wall nanotubes”.

RESUMO

Desde a sua descoberta, os nanotubos de carbono vêm despertando o interesse de várias áreas de desenvolvimento tecnológico. Suas características físicas peculiares os tornam objeto de várias aplicações no campo de materiais. Sua incorporação já é estudada com sucesso para melhoria das características mecânicas de polímeros e alguns tipos de cerâmica.

A utilização de nanotubos de carbono como nanoreforço em matriz de cimento portland pode melhorar seu desempenho em relação a processos de degradação como retração e aumentar sua resistência à tração.

Foram estudadas as adições de três tipos de nanotubos em pastas de cimento portland mediu-se o processo de retração autógena, e em argamassa mediu-se a resistência à tração e a resistência à compressão axial. Para melhorar a dispersão dos nanotubos utilizou-se um processo de tratamento químico que possibilitou a incorporação de até 0,5% de NTC em massa de cimento nas misturas.

Porém, os resultados demonstraram que nas pastas de cimento com teores de até 0,5% de NTC incorporado não há diferença significativa na medida de retração autógena. Na resistência à flexão para idade de 7 dias obteve-se uma diferença de até 5% na resistência de materiais com adição e da referência, contrariando os resultados obtidos por Li *et al.* (2005). Fatores como a dispersão dos NTC na matriz e o fator de forma podem explicar estes resultados. Todavia na resistência à compressão ocorreu um ganho de até 29%, devido possivelmente à diminuição da porosidade da pasta na presença de NTC.

Os nanotubos podem ser uma boa alternativa para reforço em matrizes de cimento portland, entretanto ainda são necessários estudos da interação destes com a estrutura da pasta hidratada de cimento para que possam ser otimizados os resultados.

Palavras-chave: Cimento, Nanotubos de Carbono, Retração Autógena.

ABSTRACT

Since the discovery of the carbon nanotubes come a great deal of interest on some areas of technological development, its peculiar physical characteristics became object of some applications in the field of electronics and material.

Its incorporations already is successfully studied for improvement of the mechanical polymer characteristics and some types of ceramics. The use as nanoreinforcement in Portland cement matrix can improve its performance in relation to the degradation processes as shrinkage and, increase its tensile strength.

The additions of three types of nanotubes was studied, in Portland cement autogenous shrinkage, and in mortar tensile and compressive strength. To improve the dispersion of the nanotubes a chemical treatment was used that rum possible the incorporation of up to 0,5% of CNTs in mass of cement in the mixtures.

However, the results showed that CNT (up to 0,5%) does not affect autogenous shrinkage. Flexural strength (7 days) was little effect by CNTs, which is in contradiction with the results of Li *et al.* (2005). Factors as the dispersion of the NTC in the matrix and the shape factor can explain these results. However for compressive strength a again of up to 29% was measured, which may be due to he reduction of the porosity of the cement paste with CNTs.

Carbon nanotubes can be a good alternative to reinforce cement base materials, however its necessary more studies of the interaction of these one with the structure of the hydrated cement paste, so that the results can be optimized.

Key-words: Cement, Carbon Nanotubes, Autogenous Shrinkage.

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A nanotecnologia trata do desenvolvimento e manipulação de materiais e estruturas com dimensões entre 1 e 100 nm (10^{-9} e 10^{-7} m). Um nanômetro representa o diâmetro de um fio de cabelo dividido 30000 vezes ou quatro átomos de silício colocados um ao lado do outro. Este novo ramo das ciências abriu novas possibilidades aos cientistas, dando-lhes oportunidades de manipular a estrutura de materiais com mais precisão e interferir com mais eficiência em suas características físicas e químicas.

Estas possibilidades atingiram também a engenharia civil, abrindo caminho para melhoria de vários materiais já consagrados nas técnicas construtivas como aços estruturais, polímeros, vidros e materiais cimentícios.

A nanotecnologia explora as propriedades e fenômenos que ocorrem na nanoescala. Nesta escala a matéria apresenta um comportamento especial devido aos efeitos quânticos que prevalecem até 10 nm (por exemplo, o óxido de zinco é branco e opaco, mas na escala nanométrica ele é transparente) e na qual predominam os efeitos das altíssimas superfícies e interfaces (uma partícula de 5 nm de diâmetro tem a metade de seus átomos na superfície).

O refino da estrutura dos materiais ou a incorporação de nanoobjetos permite o aumento das superfícies de contato e a reatividade o que gera várias vantagens em termos de reforço e de eficiência. Isto abre grandes perspectivas a respeito da fabricação de materiais de síntese com propriedades atípicas.

A nanociência/nanotecnologia é intrinsecamente multidisciplinar e sua aplicação abrange todas as áreas de ciência com interações fortes e múltiplas entre elas (química, física, ciências da vida, materiais e várias engenharias).

Há duas maneiras de produzir nanomateriais, nanocomponentes e nanosistemas (ZHU, W. *et al*, 2004):

- A via descendente (em inglês “top-down”): o material é dividido (cortado) para atingir as menores dimensões possíveis. É a via que foi seguida

pela indústria eletrônica durante os últimos trinta anos. Os computadores modernos são os principais frutos desta revolução tecnológica.

- A via ascendente (em inglês “bottom-top”): os átomos são ligados um a um para construir as moléculas que são integradas em sistemas maiores. Esta via, inspirada do mundo da química e da biologia, consiste em construir nanosistemas a partir de elementos de base que são os átomos, da mesma maneira que se constrói uma casa tijolo por tijolo. Os melhores exemplos de nanosistemas “bottom-top” são aqueles produzidos pela natureza (bactérias, células, organismos vivos).

Mais do que uma simples hiperminiaturização, o controle da matéria na escala nanométrica abre, sobretudo enormes perspectivas na possibilidade de criar materiais, dispositivos e sistemas com novas funções e propriedades.

Por exemplo, a nanotecnologia pode auxiliar no desenvolvimento de materiais e sistemas (GLEIZE, 2006):

- Combinando alta durabilidade, resistência e dureza com ductilidade;
- Multifuncionais com performances mecânicas combinadas a propriedades de isolamento / condutividade térmica, elétrica, magnética ou óptica;
- “Ativos” / “adaptativos” com características programáveis (auto-reparo, detectores, otimizando o consumo energético, etc.).

Essas características serão alcançadas através de:

- Modificação da estrutura dos materiais na escala nanométrica. Para isso será necessário entender as relações nanoestrutura – propriedades macroscópicas (hidratação, retração, deterioração de materiais cimentícios) usando novas técnicas de caracterização.
- Elaboração de nanocompósitos ou híbridos orgânicos/inorgânicos/metálicos pela adição de nanopartículas, nanofibras e nanosistemas nos materiais tradicionais (nanosílica, nanofibras em concretos, polímeros e cerâmicas, nanopartículas de argila em polímeros, etc.) resultando em novas ou melhores performances (híbridos polímeros/argilas: aumento da resistência graças a argila mantendo ductilidade do polímero).

- Elaboração de revestimentos funcionalizados pela incorporação de nanopartículas ou nanocamadas em materiais tradicionais (vidros auto-limpante, tintas anti-pichação, concreto fotocatalítico, etc.)
- Criação de sistemas e sensores monitorando comportamento e performances dos materiais ou componentes e capazes de se adaptar frente às mudanças do ambiente.

O potencial promissor destes novos materiais está gerando uma grande expectativa do ponto de vista econômico (estima-se que no horizonte 2015, o mercado da nanotecnologia representará US\$ 1 trilhão somente nos Estados Unidos (HOOD, 2004), mas também em termos de inovações necessárias ao desenvolvimento sustentável de nossa sociedade (LE MAROIS, 2004):

- Economias de energia (na área de transporte graças à redução de peso, diminuição das fricções e perdas térmicas, motores de alto rendimento, etc.) e desenvolvimento de energias renováveis (baterias, pilhas de alto rendimento energético, graças as altas áreas específicas e novas funcionalidades trazidas pelos nanomateriais);
- Tratamento de doenças graves (sensores biológicos, vetorização de moléculas terapêuticas e tratamentos localizados e mais eficientes a partir de nanopartículas, etc.);
- Desenvolvimento dos meios de comunicação (nanochips, nanofibras óticas, etc.);
- Redução das poluições (filtros seletivos de alto rendimento cinético de tratamento com nanopartículas de altíssima área específica, reciclagem de embalagens de nanocompósitos substituindo as embalagens multicamadas, etc.) e redução de gases de efeito estufa (combustível do futuro: hidrogênio produzido por foto catalise da água com o auxílio de nanopartículas de óxido de titânio, etc.);
- Redução de consumo de matéria-prima não renovável (nanocompósitos de altas performances e rendimento) e de água potável (nanofiltração por osmose inversa da água do mar);
- Melhoria da qualidade de vida (isolamento acústico, barreiras anti-fogo, segurança, etc.).

Na indústria da construção, a nanotecnologia tem potencial para melhorar muitos materiais de construção, tais como aços estruturais, polímeros, materiais cerâmicos e materiais cimentícios. O desenvolvimento de materiais nanomodificados poderia, por exemplo, tornar as estruturas mais resistentes, leves e seguras; os sistemas de fechamento e vedação mais isolante térmico e acústico com várias funcionalidades adicionais tais como captação e armazenamento de energia, auto-reparo, auto-limpeza, proteção contra o fogo, aquecimento/resfriamento.

Costuma-se classificar os nanomateriais e materiais nanomodificados em três famílias (LE MAROIS, 2004):

1. Materiais nanoreforçados ou nanocarregados (os nanoobjetos podendo ser incorporados na matriz por mistura ou produzidos in situ): reforço e redução de massa (nanocompósitos, etc.), novas funções (ópticas, eletromagnéticas, térmicas, etc.). Os nanoobjetos podem também ser usados tal qual (catalisadores, marcadores fluorescentes, etc.);
2. Materiais nanoestruturados em superfície: propriedades de superfície previamente estabelecidas (resistente à abrasão, a oxidação, etc.), novas funcionalidades (aspecto, aderência, funções ópticas, etc.);
3. Materiais nanoestruturados em volume: modificação da nanoestrutura, da porosidade, auto-montagem molecular, síntese biomimética.

Alguns materiais podem ser a resultante da combinação de várias famílias.

Os materiais a base de cimento são largamente usados na construção civil devido ao seu baixo custo e boa aplicabilidade nos processos construtivos. Porém, a micro-estrutura complexa dos hidratos de cimento torna seu comportamento muito variável. Utilizando métodos de manipulação na escala nanométrica será possível controlar e induzir características e comportamentos na matriz da pasta de cimento. Esse controle é de grande interesse da indústria ligada à construção pela possibilidade de redução de custos de produção.

A adição de nanopartículas ao concreto, por exemplo, permitirá um melhor controle da sua microestrutura, o que não permitem as tecnologias atuais, e permitirá produzir materiais mais resistentes e mais duráveis. A capacidade de programar a difusão progressiva dos aditivos químicos em concretos e argamassas permitirá tornar mais eficientes as operações no canteiro, e a utilização de ligantes reforçados com fibras e armaduras de diâmetro

nanométrico permitirá obter produtos cimentícios mais resistentes, impedindo a formação e a propagação de fissuras (IRC, 2002).

Desde a sua descoberta por Iijima em 1991, os nanotubos de carbono, NTC, vem despertando o interesse de cientistas de várias áreas, desde a física até as engenharias. Sua utilização como reforço em materiais é interessante devido ao seu alto módulo de elasticidade, que pode ser até 10 vezes maior que o do aço, possibilitando um ganho de resistência em materiais compósitos. Um fator limitante da aplicação de incorporações de nanotubos de carbono é seu custo, que variava entre US\$ 0,5/g a US\$ 2.000/g¹ dependendo do nível de purificação. Porém, este vem caindo conforme ocorrem o aumento da demanda e o desenvolvimento das técnicas de síntese, levando a crer que brevemente poderá se contar com fornecimento de nanotubos de boa qualidade e em quantidade suficiente para suprir as necessidades da indústria.

A dispersão homogênea na matriz é um dos obstáculos a serem superados no processo de incorporação de nanotubos de carbono. Devido às suas características físicas e químicas os nanotubos apresentam grande tendência a se aglutinarem e decantarem, tornando-se necessário um pré-tratamento para que se obtenha uma boa dispersão na matriz. Um dos processos é o tratamento dos nanotubos com ácidos, o ácido ataca a superfície dos nanotubos introduzindo grupos carboxílicos em sua estrutura tornando a dispersão mais eficiente, (MARSHALL, 2006).

Em matrizes de cimento, os nanotubos de carbono podem atuar como fibras, entretanto, em uma escala nanométrica conferindo à pasta de cimento uma redistribuição dos esforços impostos a sua estrutura. Esta redistribuição poderá contribuir para um aumento da resistência à tração e diminuição da retração autógena reduzindo também a fissuração causada por esses fenômenos.

A retração é um fenômeno que está relacionado à variação macroscópica do volume de peças à base de cimento, tendo como principal patologia resultante a fissuração. O reforço da matriz de pasta de cimento a partir da incorporação de nanotubos de carbono poderá diminuir a retração devido ao efeito de

¹ Valores consultados no site www.nanoamor.com no período de janeiro a março de 2007.

nanoreforço da estrutura que diminui a deformação. Este reforço poderá atuar também na prevenção de fissuras pela formação de pontes entre suas bordas o que retarda seu desenvolvimento.

A incorporação de nanotubos de carbono em materiais a base de cimento pode melhorar a resistência à flexão. Esta melhora na resistência está ligada à possibilidade de reforço da estrutura da pasta de cimento, através de pontes formadas entre as partículas de material hidratado pelos nanotubos de carbono o que permitiria dificultar a propagação das micro-fissuras.

1.1. OBJETIVO

O objetivo geral deste trabalho é avaliar os efeitos da incorporação de nanotubos de carbono em matrizes de cimento portland.

Os objetivos específicos são descritos a seguir:

- Estudar a eficiência do tratamento dos nanotubos com ácido na sua dispersão em água;
- Avaliar a influência da incorporação de nanotubos de carbono em pasta de cimento sobre o fenômeno de retração autógena;
- Avaliar o efeito da incorporação de nanotubos de carbono na resistência à flexão, no comportamento tensão x deformação e na resistência à compressão em argamassa de cimento.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O fácil manuseio e a boa resistência à compressão tornaram o cimento portland um dos materiais mais usados na construção civil. O advento do concreto armado foi um salto expressivo na utilização do cimento portland, pois o aço passou a receber as cargas de tração, as quais o concreto simples não resiste, e tornou seu uso ainda mais difundido. Apesar da grande quantidade de aplicações, o cimento portland apresenta uma série de limitações devido a sua estrutura mineral: é um material essencialmente frágil, é susceptível a fissuração e apresenta fenômenos como retração e fluência.

2.1. CIMENTO PORTLAND

O clínquer, base da fabricação dos cimentos portland, é um produto obtido pela calcinação, por volta de 1.400° C, de materiais ricos em cálcio e sílica. O clínquer é finamente moído na presença de gipsita que funciona como inibidor da pega instantânea. Este material base somado a outros compostos como pozolanas, escórias e filer calcário, dá origem à gama de cimentos comercializados atualmente.

O desenvolvimento de tecnologias como melhoramento das características físicas e químicas dos cimentos, o advento dos aditivos químicos e o maior estudo da estrutura e do comportamento do cimento vem trazendo várias melhorias a este material. Ainda assim existem muitos empecilhos causados por fenômenos como retração, fluência e fissuração que limitam o uso e comprometem a segurança das estruturas baseadas em cimento.

2.2. PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O C-S-H² e a portlandita representam, respectivamente, cerca de 70% e 20% dos produtos de hidratação (percentagem em massa) para um cimento

² A representação convencional do silicato de cálcio hidratado.

Portland comum. As fases hidratadas minoritárias, tais como a etringita e o monosulfoaluminato de cálcio, representam os 10% restantes. Os principais compostos do cimento anidro³ e suas respectivas fases hidratadas estão representados na tabela 1, (REGOURD, 1982).

Tabela 1 Fases do cimento anidro e seus produtos hidratados.

Fases anidras	Fases hidratadas
C_3S	$C-S-H + CH$
C_2S	$C-S-H + CH$
C_3A	$C_2AH_8 + C_4AH_{13} + C_3AH_{13}$
$C_3A + \text{gipsita}$	$C_3A.3CS.H_{32} + C_3A.CS.H_{12} + C_4AH_{13}$
C_4AF	$C_2(A,F)H_8 + C_4(A,F)H_{13} + C_3(A,F)H_6$
$C_4AF + \text{gipsita}$	$C_3(A,F).3CS.H_{32} + C_3(A,F).CS.H_{12} + C_4(A,F)H_{13}$

Segundo Mehta e Monteiro (1994) dois possíveis mecanismos de hidratação para o cimento são: a dissolução – precipitação e a reação topoquímica ou hidratação no estado sólido. A dissolução – precipitação consiste na dissolução dos compostos do cimento anidro em forma de íons em uma solução. Quando em solução satura estes compostos reagem entre si e formam produtos insolúveis resultando na estrutura rígida da pasta de cimento. A hidratação no estado sólido propõe que as reações de hidratação ocorram diretamente na superfície do grão sem a dissolução prévia dos silicatos. Ainda, segundo estes autores, após estudos utilizando-se microscopia eletrônica, obteve-se indícios de que enquanto a mobilidade iônica for possível a hidratação é dominada pelo mecanismo de dissolução – precipitação, se esta mobilidade iônica se torna restrita devido à formação de estruturas hidratadas densas, o fenômeno preponderante torna-se a hidratação no estado sólido.

Os primeiros compostos a hidratar são os aluminatos. A hidratação do C_3A (aluminato tricálcico) leva em primeiro lugar à formação de um gel e, em seguida, à cristalização de aluminatos de cálcio hidratados. A precipitação quase instantânea destes aluminatos bloquearia a hidratação dos outros constituintes do clínquer, e principalmente do C_3S (silicato tricálcico), se não fosse adicionado à gipsita para regular a pega. Os produtos formados pela

³ As nomenclaturas usadas em química do cimento para os compostos que formam o cimento são: $C \rightarrow CaO$, $S \rightarrow SiO_2$, $A \rightarrow Al_2O_3$, $F \rightarrow Fe_2O_3$, $H \rightarrow H_2O$ e $\underline{S} \rightarrow SO_3$.

reação entre os aluminatos e a gipsita são a etringita e o monossulfato. A etringita, conhecida como alto sulfato, cristaliza na forma de agulhas enquanto o monossulfato, também chamado de baixo sulfato, apresenta-se na forma de placas hexagonais. A hidratação dos aluminatos é responsável pela liberação de uma grande quantidade de calor causada pela velocidade de reação de seus compostos anidros.

Os silicatos (C_3S e C_2S) são os compostos que fornecem os principais produtos da hidratação do cimento anidro, o C-S-H e o CH (hidróxido de cálcio). Sua hidratação é mais lenta que a dos aluminatos, e em cimentos comuns começa em torno de uma hora depois da mistura com água, (MEHTA E MONTEIRO, 1994). O C_3S tem velocidade de reação maior e é responsável pela resistência nas primeiras idades. Com o tempo a hidratação do C_2S (silicato dicálcico) passa a ser mais relevante.

A portlandita (CH) cristaliza na forma de placas hexagonais empilhadas entre os grãos de cimento parcialmente hidratados. Dependendo do espaço disponível, da temperatura de hidratação e impurezas no sistema, o tamanho dos cristais varia entre alguns micrômetros e algumas centenas de micrômetros, apresentando-se em formas não definidas ou até pilhas de placas geometricamente bem definidas. O hidróxido de cálcio pode também ocorrer como revestimento de poros e de substâncias estranhas, ou mesclado com o C-S-H. Um excesso de hidróxido de cálcio na pasta será prejudicial para as propriedades mecânicas e a resistência química aos ácidos. Por outro lado, sua presença é necessária para a passivação do aço no concreto (TAYLOR, 1990).

A morfologia do C-S-H varia entre fibras amorfas ou pouco cristalinas até um reticulado cristalino (caso muito raro). Segundo Diamond (1986), o C-S-H pode ser classificado em quatro classes em função da morfologia, cristalinidade e idade de hidratação: (i) TIPO I – estrutura acicular; (ii) TIPO II – estrutura reticulada (tipo “favo”); (iii) TIPO III – estrutura em discos ou em esferas; (iv) TIPO IV – estrutura muito densa.

Segundo Pratt (1986), os tipos I e II se formam por dissolução – precipitação. O tipo I se forma onde existe bastante espaço entre os grãos de cimento, e é visível ainda nos grandes poros capilares para as idades avançadas de hidratação. Quando estes espaços tornam-se limitados (devido à densificação

da pasta), o tipo I cede lugar à formação do tipo II, mais denso. A estrutura do C-S-H tipo III consiste em nódulos esféricos da ordem de alguns décimos de micrômetros unidos entre si, resultando em partículas maciças. O tipo III seria o produto do intercrescimento entre os tipos I e II a partir de grãos adjacentes, seguido por uma densificação (DIAMOND, 1986; PRATT, 1986). Richardson e Groves (1993) identificaram regiões mostrando a presença de um C-S-H muito denso correspondente ao tipo IV (*inner product* – Ip ou produto interno), que foi observado por microscopia eletrônica de varredura (em elétrons retroespalhados), ou por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. A região chamada *outer product* – Op (produto externo) seria uma fase mais porosa, constituída por C-S-H tipo I e II, hidróxido de cálcio, etringita e monosulfoaluminato de cálcio hidratado.

Usando técnicas de espalhamento de nêutrons nos pequenos ângulos, Thomas *et al.* (1998) confirmam a existência de dois principais tipos de C-S-H: um com alta área específica, que se forma rapidamente preenchendo os espaços capilares no início da hidratação, e outro com baixa área específica que se forma nas idades mais avançadas.

Tanto o C-S-H formado a partir do C_3S quanto do C_2S são estruturalmente semelhantes, com diferenças na proporção entre cálcio e sílica. Há consenso de que a estrutura do C-S-H apresenta-se em camadas, que pode ser imaginada como um sólido parcialmente cristalino com água ocupando o espaço entre as camadas, caracterizando-se, assim, em um gel rígido (JUENGER, 1999). O comportamento desta água pode explicar alguns fenômenos macroscópicos dos materiais a base de cimento como a fluência e a retração autógena.

De um ponto de vista morfológico o C-S-H seria formado por partículas finas com alta área interna. Uma partícula elementar seria um cristalito lamelar, esta lamela formada por dois ou três folhados. Um modelo que demonstra a forma como a estrutura do C-S-H e a água estão ligadas é o de Feldman e Sereda, figura 1 (REGOURD, 1982).

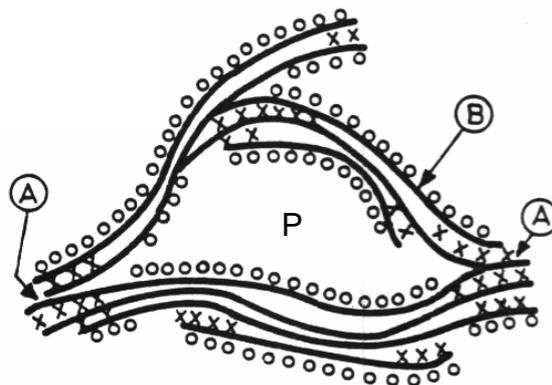


Figura 1 Modelo proposto por Feldman e Sereda para a estrutura do C-S-H, A - ligação interlamelar, B—lamela de C-S-H, o - água adsorvida, x—água interlamelar, P—poro capilar, (REGOURD, 1982).

A reação da água com a fase alumino-ferrítica tetracálcica (C_4AF) resulta na formação dos mesmos tipos de fases hidratadas formadas pela hidratação do C_3A . Suas fórmulas químicas são obtidas por substituição total ou parcial do alumínio pelo ferro (TAYLOR, 1990).

Dependendo da distribuição de tamanho das partículas do clínquer e do grau de hidratação, alguns grãos não hidratados podem ser encontrados na microestrutura, mesmo para as idades mais avançadas. Com a adição de água, as partículas menores são dissolvidas em primeiro. As partículas maiores reduzem de tamanho, já que os produtos de hidratação cristalizam-se em torno destas. Em idades mais avançadas, e devido à falta de espaço disponível, a hidratação “interna” dos grãos do clínquer resulta na formação de um produto de hidratação muito denso, cuja morfologia, às vezes, parece uma partícula do clínquer original.

2.3. A ÁGUA

A grande área específica do gel de C-S-H proporciona às pastas de cimento uma grande afinidade com a água, e torna o material muito sensível principalmente à sua saída. Pode-se classificar os tipos de água presentes nas pastas de cimento segundo sua dificuldade em ser removida (MEHTA E MONTEIRO, 1994):

Vapor de água: os poros maiores são parcialmente preenchidos pela água. O espaço remanescente é ocupado por vapor de água, numa pressão em equilíbrio com a umidade relativa e a temperatura do ambiente.

Água capilar: localizada nos grandes poros capilares. A água nos poros maiores que 50 nm é considerada como água livre da influência das forças atrativas das superfícies dos sólidos, e sua remoção não provocará mudanças dimensionais. No entanto, a água nos poros de tamanho inferior a 50 nm será submetida às tensões capilares, e sua remoção nas temperaturas e umidades normais poderá provocar retração.

Água adsorvida: está sob a influência das forças superficiais dos sólidos da pasta de cimento, sendo responsável pela fluência destes materiais. Sua remoção é a principal causa da retração desses materiais durante a secagem.

Água interlamelar: se associa à estrutura do C-S-H. A força de ligação é maior porque ela é influenciada por duas superfícies. Sua remoção é possível somente com uma secagem forte, e provocará uma grande contração.

Água quimicamente combinada: faz parte da estrutura dos compostos hidratados da pasta de cimento, só pode ser retirada por altas temperaturas e causa a destruição dos compostos hidratados.

2.4. OS VAZIOS

A partir de ensaios de porosímetria por intrusão de mercúrio, Verbeck e Helmuth (1968 apud FOLLINOT e BUIL, 1982) mostraram que a distribuição da porosidade da pasta de cimento apresenta dois picos bem distintos, cuja posição varia ligeiramente segundo as características da mistura. Estes picos traduzem a existência de duas famílias de poros (não considerando os vazios de ar incorporado):

- Os poros capilares, que correspondem aos poros de grande diâmetro. Sua dimensão aumenta com a relação água / cimento, sendo que seu volume total para uma determinada idade também aumenta com esta relação. Entretanto, para uma determinada relação água / cimento, ele diminui com a idade. Seu diâmetro fica entre 30 nm e centenas de μm . São os vestígios dos espaços intergranulares da pasta fresca.
- Os microporos ou poros do gel ou nanoporos, que correspondem aos poros de pequeno diâmetro, são uma característica intrínseca do C-S-H. Eles representam a porosidade interna das fases hidratadas, ocupam cerca de 28% do volume total do gel (seco) e com diâmetros entre 1 e

70 nm. Desde que haja água suficiente para hidratar completamente o cimento, a porosidade é pouca afetada pela relação água / cimento. Como o volume total do gel aumenta com o avanço da hidratação, o volume de poros do gel também aumenta. Assim, a porosidade do gel depende somente do grau de hidratação, ou da maturidade da pasta.

Enquanto os poros capilares têm forma irregular, os poros de ar incorporado são geralmente esféricos. Por várias razões, aditivos podem ser adicionados propositalmente ao cimento com o objetivo de incorporar pequenos poros na pasta. Suas dimensões variam de 50 até 200 μm (FOLLIOT E BUIL, 1982).

2.5. RETRAÇÃO

Os materiais cimentícios se deformam quando são submetidos a ações mecânicas, térmicas e hídricas. Para as ações térmicas e hídricas, duas componentes podem ser distinguidas: (1) uma componente chamada endógena, gerada pelo próprio material e que afeta todo seu volume, (2) uma componente exógena, gerada pelos desequilíbrios térmicos e hídricos entre o material e o meio externo (GARCIA B., 2001).

2.5.1. Componente Endógena da Retração

A componente endógena é uma propriedade intrínseca do material; ela gera uma deformação uniforme que só levará à fissuração se houver um impedimento pelo menos parcial à ocorrência desta deformação.

A retração química ou contração Le Chatelier, ocorre devido à soma dos volumes dos componentes do cimento anidro mais a água serem menores que a soma dos volumes dos componentes hidratados do cimento (contração de volume absoluto em torno de 10% do volume da pasta). A capacidade desse fenômeno em gerar ou não uma variação do volume aparente da peça depende de dois fatores: a rigidez e a porosidade do material. Abaixo de um dado limite de rigidez, o comportamento do material é parecido com o de uma suspensão: as variações de volume aparente refletem exatamente as variações de volume geradas pela hidratação. Acima deste limite, quando o esqueleto mineral sólido formado pelos produtos de hidratação é suficientemente rígido

para se opor às variações de volume, estas se traduzem pelo aparecimento de vazios no coração do material (GANGNÉ *et. al.* apud BASTOS, 2001).

A retração autógena é definida como a retração do material que acontece em condição isotérmica e sem troca hídrica com o ambiente. Ocorre pela retirada da água dos poros, inicialmente saturados, da pasta de cimento que é consumida nas reações de hidratação e para adsorção dos compostos hidratados. Este processo gera o aparecimento de uma interface líquido-gás e, conseqüentemente, depressões capilares e uma retração uniforme do material. Este tipo de fenômeno só ocorre se a água dos poros não puder ser repostada por uma fonte externa, causando uma diminuição do volume interno de água no material, isto ocorre mais facilmente em peças de grandes dimensões.

A retração autógena é mais significativa em concretos com baixa relação água /aglomerante (abaixo de 0,40). Isto ocorre pelo aumento da densidade da estrutura da pasta e a conseqüente diminuição do diâmetro de seus poros que gera uma maior intensidade das depressões capilares.

A intensidade da retração autógena pode ser explicada por três mecanismos que correspondem respectivamente ao consumo da água capilar, da água entre as lamelas de C-S-H e da água adsorvida (HUA *et al.* 1995):

- Mecanismo de depressão capilar, derivado da equação de Kelvin e Laplace, demonstra o equilíbrio da pressão de vapor dentro do poro e a umidade do meio externo.
- Mecanismo da variação da pressão de desligamento ocorre quando a água que está entre as superfícies do C-S-H é retirada causando a aproximação destas superfícies.
- Mecanismo de variação da tensão superficial do sólido causado pela diminuição da espessura da camada de água adsorvida.

O mecanismo de depressão capilar baseia-se na formação de um menisco entre o líquido e o ar dentro do poro (Figura 02). Quando a umidade relativa é baixa, o raio do menisco tende a diminuir, diminuindo a pressão dentro do poro, o que força suas paredes a se aproximarem. Se a força de atração atingir um nível maior que a resistência da parede do poro, esta cede, e o sistema volta ao equilíbrio, tendo como conseqüência a retração da estrutura. Caso a deformação ultrapasse o limite de deformação elástica do material, começam a ocorrer fissuras, que vem a ser uma das conseqüências da retração.

O mecanismo da variação da depressão capilar é baseado nas equações de Laplace (eq. 01) e Kelvin (eq. 02) que descrevem respectivamente o equilíbrio mecânico de um menisco sob depressões diferentes e o equilíbrio higrométrico água líquida – vapor de água (GARCIA B., 2001).

$$p_v - p_c = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta \quad (01)$$

$$p_c - p_v = \frac{RT}{Mv} \ln(h) \quad (02)$$

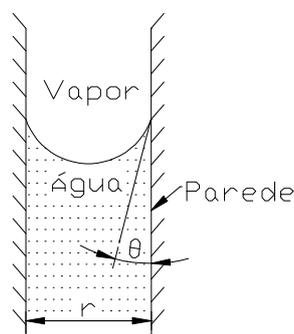


Figura 2 Menisco formado nos poros da pasta de cimento (modificado de HUA et al., 1995).

Sendo:

σ = Tensão superficial entre água e vapor de água

θ = Ângulo de contato

p_c = Pressão da água

p_v = Pressão de vapor

r = Raio do poro

v = Volume específico da água

M = Massa molar da água

T = Temperatura

h = umidade relativa do ambiente

Com estas equações é possível correlacionar a intensidade da depressão capilar ($P_v - P_c$) com o raio do poro no qual se encontra o menisco e com a umidade relativa conforme equação 3 (MITHANI, 2003):

$$\Delta p = (p_v - p_c) = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta = -\frac{RT}{Mv} \ln(h) \quad (03)$$

Esta relação permite as seguintes observações:

- Quanto menor a umidade relativa, menor é a dimensão do poro não saturado onde se encontra o menisco. No equilíbrio, para uma umidade relativa dada, todos os poros de raio inferior a “ r ” estão preenchido com água e todos os poros com raio superior estão vazios. Segundo a condição de equilíbrio, uma tensão aparece na fase líquida e o sólido sofre uma contração gerando a retração.
- Quanto menor o diâmetro dos poros, maior é a diferença de pressão entre a água e o ar.

A intensidade das depressões capilares aumenta durante a hidratação devido:

- Ao progresso da auto-secagem no material que atinge poros cada vez mais finos, gerando uma diminuição da umidade relativa interna;
- Ao refino da porosidade devido à hidratação.

O tamanho médio dos poros capilares diminui durante a hidratação, o que aumenta o efeito da depressão capilar devido à formação de um número cada vez maior de poros com diâmetros inferiores ao limite “ r ”.

O mecanismo de variação da pressão de desligamento ocorre no caso da distância entre os sólidos da pasta hidratada serem menores que as permitidas para formação de menisco, (figura 3). Nestes casos, o que mantém as superfícies afastadas é uma película de água adsorvida entre elas que gera uma força perpendicular a essas superfícies. Caso a água seja consumida, ocorre à diminuição da espessura desta camada o que faz com que as faces se aproximem. O movimento da água na estrutura é ilustrado pela representação de Feldman; Sereda (1968 apud BASTOS, 2001) (figura 4). Ferraris (1986 apud HUA *et al.*, 1995) mostrou que a pressão de desligamento não varia quando a umidade relativa nos poros do material está na faixa 80-100%. A contribuição deste fenômeno na intensidade da retração autógena será então negligenciado frente ao mecanismo de depressão capilar.

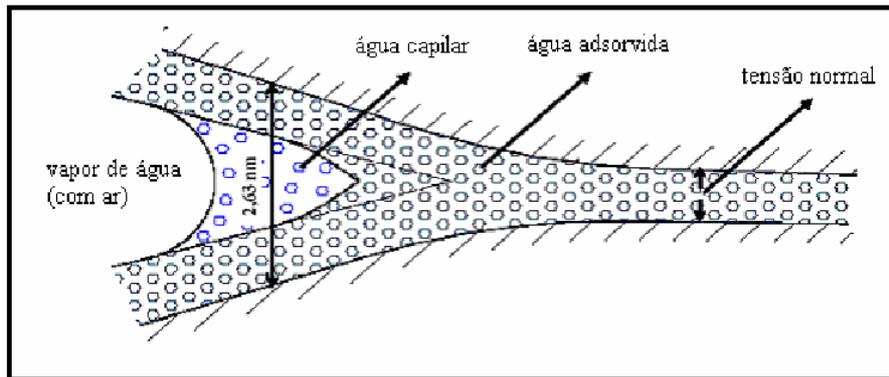


Figura 3 Redução do diâmetro do poro e água adsorvida nas superfícies, modificado de Young (1988 apud NETO, 2002).

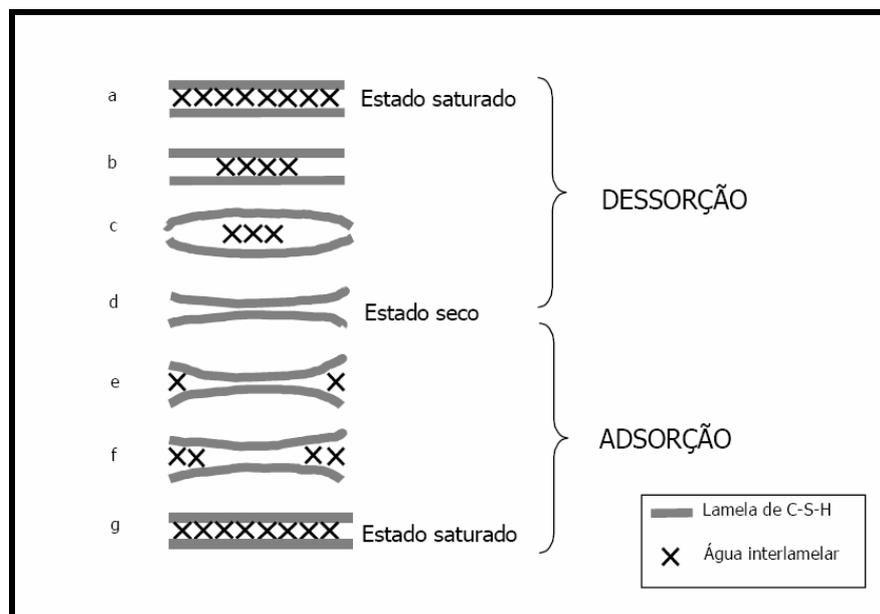


Figura 4 Movimento da água na estrutura de C-S-H baseada no modelo de Feldman; Sereda (1968 apud BASTOS, 2001).

O mecanismo de variação da tensão superficial ocorre da seguinte forma: na superfície do sólido, devido à falta de vizinhança, os átomos têm energia superior aos do interior do material. Este excesso de energia faz com que a distância de equilíbrio entre os átomos da superfície seja maior que distância de equilíbrio para átomos no interior do material. Como no sólido, os átomos não têm mobilidade, o excesso de energia gera tensão de compressão causando a retração do material. Se houver a adsorção de água na superfície do sólido, a tensão de compressão diminui, gerando uma expansão do sólido (BALTHAR, 2004). Segundo Hua *et al.* (1995), este fenômeno atua principalmente nas baixas umidades relativas porque acima de um dado valor de umidade relativa toda superfície do sólido é recoberta pelas moléculas de

água adsorvida, e a variação de umidade relativa não afeta mais a tensão superficial.

O fenômeno que gera a maior parte da retração autógena é o mecanismo da variação da depressão capilar que pode variar de 0 a 30 MPa quando a umidade relativa nos poros passa de 100 a 80%. Abaixo de 80% a hidratação do cimento pára e conseqüentemente não há mais auto-secagem. Neste intervalo de umidade relativa, os fenômenos de variação da tensão superficial e variação da pressão de desligamento, podem ser negligenciados (HUA *et al.*, 1995; MITANI, 2003).

2.5.2. Componente Exógena da Retração

A componente exógena gera deformações não uniformes no volume (gradientes de temperatura em peças espessas, gradientes de umidade devido à dessecação do material), o que leva à criação de tensões na peça. Para Aitcin (2000) dentre as deformações “exógenas” podem ser citadas:

- Retração plástica
- Retração por secagem
- Retração térmica
- Retração por carbonatação

Segundo Wittmann(1976 apud AITCIN, 2000), retração plástica é a deformação que ocorre na superfície da peça pela evaporação da água logo após a moldagem, atuando quando o material seja ele pasta, argamassa ou concreto ainda se encontra no estado fresco.

A retração por secagem ocorre quando a pasta é exposta a uma atmosfera com umidade abaixo dos 100%, a água contida em seus capilares evapora causando a contração de sua estrutura. A intensidade da retração por secagem é influenciada pela interação entre a água que evapora e a estrutura da pasta de cimento. Os mecanismos de deformação da pasta de cimento são os mesmos da retração autógena citados a cima: o fenômeno preponderante é a variação da depressão capilar.

A retração de origem térmica ocorre pela variação da temperatura da peça e segue os princípios físicos da dilatação e contração dos materiais. O processo de pega do cimento é constituído por reações químicas exotérmicas onde há

liberação de calor que causa uma dilatação inicial da peça. Com o passar do tempo à temperatura diminui e tem-se a retração deste material.

A retração por carbonatação é um processo que ocorre durante a vida útil da peça devido à reação entre o CO_2 do ar e o CH da pasta hidratada de cimento. Com a reação ocorre uma diminuição do volume final do hidróxido de cálcio da pasta pela formação de CaCO_3 (carbonato de cálcio). Essa retração ocorre principalmente na superfície do material devido a presença de CO_2 no ar, porém é pouco significativa, e na maioria dos casos pode ser negligenciada, (MITANI, 2003).

Seja qual for a origem ou tipo de retração, suas conseqüências são, principalmente, a formação de fissuras e micro fissuras, o que causa diminuição de resistência mecânica e aumento da permeabilidade do concreto.

2.6. REFORÇO COM FIBRAS

Materiais reforçados com fibras são constituídos basicamente por duas fases: A matriz, material que vai receber as fibras e geralmente tem um volume bem maior, e as fibras, que ficam embebidas na matriz e cujo principal objetivo é servir de reforço mecânico. A utilização de materiais reforçados por fibra remonta o Egito antigo. Existem citações na Bíblia que comprovam o uso de palha no reforço de tijolos de barro, (MEHTA e MONTEIRO, 1994)

Para Taylor (1994) o maior potencial do reforço com fibras em materiais cimentícios está no comportamento pós-fissuração, quando estas atuam de forma efetiva na absorção da energia e melhoram a resistência à tração do material.

O concreto não armado, por ser um material cerâmico, apresenta comportamento frágil. Na matriz cimentícia, desde as primeiras horas, surgem micro-fissuras causadas principalmente pela retração. Quando solicitada por esforços de tração, direta ou indireta, a matriz fissurada rompe bruscamente e sem aviso. A progressão das fissuras ocorre devido à concentração de tensões em suas bordas, esta tensão ultrapassa facilmente a resistência da matriz cimentícia, sendo responsável por sua baixa resistência à tração conforme mostrado no modelo simplificado da figura 5, (JEDILI, 1991 apud BETIOLI, 2003; BENTUR E MINDESS, 1990).

Seu comportamento frágil diminui e se aproxima do dúctil quando na presença de fibras, aumentando sua capacidade portante mesmo após a fissuração (JUNIOR, 2001 apud BETIOLI, 2003). Este aumento da capacidade portante se dá pela necessidade adicional de energia requerida para romper ou descolar a fibra da matriz quando está no caminho da fissura. Conseqüência deste fenômeno é o aparecimento de múltiplas fissuras de menor abertura e um maior mapeamento nas superfícies fissuradas (BRANT, 1995 apud NUNES, 2006).

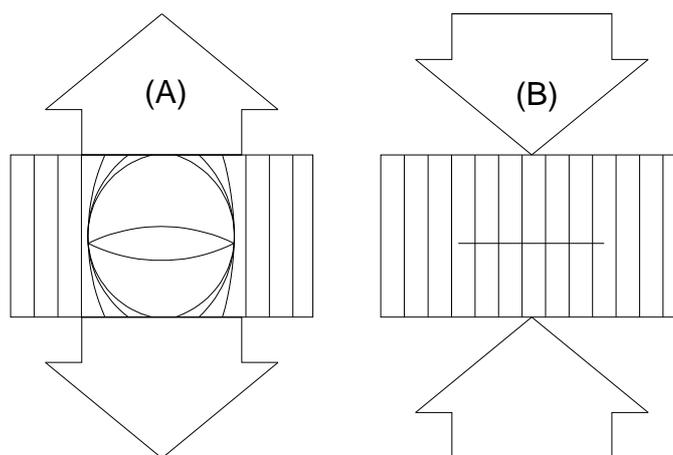


Figura 5 Modelo de transmissão de tensões em um elemento de pasta de cimento. A - Elemento tracionado; B - Elemento Comprimido. (modificado de Nunes, 2006).

Segundo Aveston, Cooper e Kelly (1971 apud NUNES, 2006), para que uma fissura se propague, o balanço energético na ruptura do material deve satisfazer a equação 4:

$$2 * \gamma + U_m \leq W_L + \Delta U_m \quad (4)$$

onde:

γ - Trabalho para criar uma nova fissura;

U_m – Energia de deformação elástica armazenada no sistema;

W_L – Trabalho devido à tensão aplicada;

ΔU_m – Redução da energia de deformação elástica após a fissuração.

As fibras atuam no sistema de quatro formas:

- Aumentando a tensão necessária para iniciar a fissura (ROMUALDI e BATSON, 1963; ROMUALDI e MANDEL, 1964);

- Diminuindo a velocidade de propagação das fissuras, devido a formação de barreiras em seu caminho (BENTUR e MINDESS, 1990; ZOLLO, 1997);
- Descolamento das fibras, quando a fissura se propaga ao longo da fibra (BENTUR e MINDESS 1990);
- Formando pontes de transferência de tensões à medida que estão entre as bordas da fissura (BENTUR e MINDESS, 1990).

Se considerarmos o acréscimo destas quatro variáveis o balanço energético da equação 5 pode ser reescrito da seguinte forma:

$$2 * \gamma + U_m + \gamma_{db} + U_s + \Delta U_f \leq W_L + \Delta U_m \quad (5)$$

onde:

γ_{db} - é o trabalho devido ao descolamento da fibra;

U_s - é o trabalho devido ao escorregamento depois do descolamento;

ΔU_f - é o aumento de energia elástica nas fibras depois da fissuração da matriz.

A equação 5 demonstra o aumento da energia necessário para se criar e propagar uma fissura na presença de fibras. Este comportamento ainda é ligado às características da fibra, como módulo de elasticidade, aderência entre a fibra e a matriz, a resistência da fibra e seu comprimento.

Segundo Taylor (1994), no momento em que a fibra é solicitada não só seu comprimento é importante mas o diâmetro se torna bastante relevante. Este mesmo autor apresentou um equacionamento para esta relação conhecida como fator de forma, que é a relação entre comprimento e diâmetro em função da resistência à tração da fibra e sua aderência na matriz (equação 6). Esta equação foi expressa para fibras de aço e representa a influência do diâmetro e do comprimento na ancoragem de uma fibra que esteja com metade de seu comprimento dentro da matriz cimentícia.:

$$\frac{L}{d} = \frac{ft}{2fs} \quad (6)$$

onde:

d – diâmetro da fibra

L – comprimento da fibra

ft – resistência da fibra à tração

f_s – resistência de aderência da fibra na matriz

Conforme pode ser visto anteriormente, a principal consequência da retração, seja ela endógena ou exógena, é a fissuração, logo, como a incorporação de fibras na matriz cimentícia reduz a fissuração, aumentando a resistência pós-fissuração do concreto, seu uso para controle das patologias causadas pela retração torna-se atrativo, principalmente nas primeiras horas de hidratação onde os efeitos são mais intensos (BENTUR e MINDNESS, 1990).

2.7. NANOCOMPÓSITOS COM NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

Os NTC foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima⁴ e desde então vem sendo estudados devido às suas características físicas e químicas singulares. Os NTC são estruturas obtidas pela ordenação de átomos de carbono na forma de minúsculos tubos como mostrado na figura 6. Suas propriedades físicas e químicas singulares possibilitam a utilização destes materiais em várias áreas, desde a formação de nano-circuitos até o reforço de matrizes em materiais poliméricos, cerâmicos e metálicos (JINWEI NING *et al.*, 2003). O desenvolvimento de métodos de síntese e purificação vem tornando os NTC materiais bastante acessíveis para utilizações comerciais, seu emprego como reforço em compositos está sendo bastante estudado, porém os resultados de ganho de resistência ainda estão aquém das possibilidades. Deve-se isso a dois principais fatores:

- Dispersão uniforme na matriz normalmente os NTC encontram-se em feixes e formam aglomerados, o que dificulta a interação destes com a matriz a ser reforçada.
- Adesão NTC / matriz é necessária à melhoria da ancoragem entre os NTC e a matriz tornando mais eficiente a transferência de tensões e melhorando as características dos materiais compósitos.

Porém, através de modificações químicas da superfície dos NTC e o uso de tenso-ativos de alto desempenho, a dispersão e a ancoragem destes nas matrizes poliméricas podem ser melhoradas (GONG *et al.*, 2000; ANDREWS, WEISENBERGER, 2004).

⁴ Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon, Nature. 1991; 354:56–8

2.7.1. Nanotubos de Carbono: Tipos e Fabricação

Os NTC dividem-se em dois grandes grupos, os nanotubos de carbono de simples camada (SWNT, do inglês single-wall nanotubes), que são formados por uma única camada de grafite e os nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWNT, do inglês multi-walls nanotubes) formados por dois ou mais cilindros concêntricos de grafite.

Existem várias possibilidades de formação dos tubos de grafite. Estas configurações influenciam as propriedades dos NTC principalmente suas características eletrônicas. Deste modo a formação de um nanotubo é definida por um vetor e um ângulo quiral (ROMERO et al., 2002).

O vetor quiral é definido pela equação 7:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (7)$$

onde:

C_h é o vetor quiral

a_1 e a_2 são vetores unitários do reticulado de grafeno

n e m são números inteiros

O ângulo quiral, θ , é o ângulo entre a direção zigzag e o vetor quiral do nanotubo. Ele varia entre 0° e 30° , sendo que quando $\theta = 0^\circ$ o nanotubo formado será do tipo zigzag, quando $\theta = 30^\circ$ será do tipo poltrona e no restante do intervalo será do tipo espiral, conforme figura 7. Os NTC dos tipos zigzag e espiral são semicondutores enquanto os do tipo poltrona são condutores (ROMERO et al., 2002). O ângulo quiral θ pode ser dado pela equação 8:

$$\theta = \arctan\left(\frac{-\sqrt{3}m}{2n+m}\right), 0 \leq \theta \leq 30^\circ \quad (8)$$

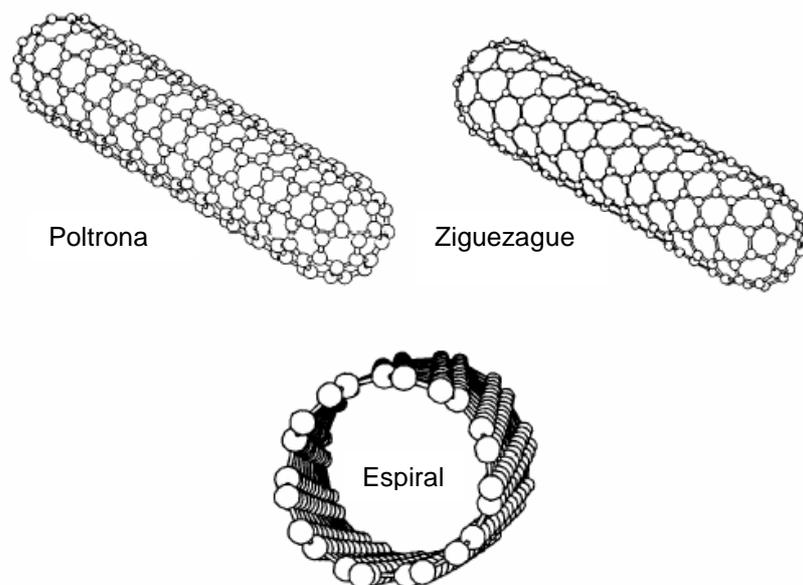


Figura 6 Estrutura de NTC simples camada, Poltrona, Ziguezague, Espiral, (ROMERO et al., 2002).

A variação de combinações existe e não se controla a formação de um ou outro tipo de NTC em específico, sendo que na configuração MWNT pode-se ter NTC de vários tipos concêntricos, sendo poltrona, espiral ou ziguezague.

O processo de produção tanto de SWNT como de MWNT são os mesmos, porém para se obter SWNT devem-se controlar com maiores cuidados os parâmetros de produção e purificação. Estes também são produzidos em quantidade bem menor que os MWNT, o que torna seu custo mais elevado.

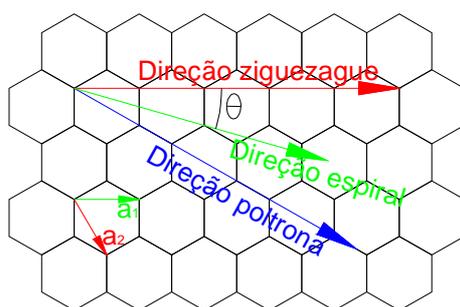


Figura 7 Diagrama da formação de um nanotubo de carbono.

Os métodos de síntese variam e estão evoluindo rapidamente. Para sua descoberta Iijima (1991) utilizou o processo de descarga de arco elétrico para vaporizar um eletrodo de grafite em uma câmara com atmosfera controlada.

Outros métodos foram desenvolvidos posteriormente entre eles destacam-se a ablação por laser e o CVD (deposição química de vapor) (HERBST et al, 2004). A descarga por arco é bastante utilizada para produção de NTC. O princípio desta técnica é gerar um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite em uma câmara com gás inerte gerando, na região do arco elétrico, um plasma com temperaturas entre 3000 e 4000 °C. Nesta temperatura a grafite sublima e é depositada sobre o cátodo na forma amorfa e NTC. Esta técnica permite a obtenção de NTC de alta qualidade estrutural devido às altas temperaturas nas quais são formados os NTC. Porém existem várias limitações ao uso comercial. Como no aumento de escala do sistema, devido à energia requerida e a dissipação de calor gerado. Neste processo se obtêm NTC com muitas impurezas o que acarreta em um custo de purificação mais elevado além de dificuldade de controle das variáveis de processo (HERBST et al, 2004; CAPAZ et al, 2003).

A ablação por laser é um método semelhante ao arco elétrico, porém usa-se um laser para evaporar o eletrodo de grafite, a grafite vaporizada é levada por um fluxo de gás para um coletor de cobre onde são formados os NTC. O rendimento desta técnica depende de fatores como tipo de catalisador, pressão, tipo de gás e potencia do laser.

A CVD é um processo que utiliza um gás como fonte de carbono. As temperaturas utilizadas são bem menores que as envolvidas no processo de descarga por arco. As variáveis são mais controláveis neste processo, o que gera uma produção mais homogênea e com menor quantidade de resíduos (HERBST et al, 2004; CAPAZ et al, 2003).

Os NTC são singulares principalmente por suas propriedades elétrico-eletrônicas, mas não apenas as propriedades eletrônicas dos nanotubos são interessantes. Esses materiais possuem também impressionantes propriedades mecânicas: eles apresentam resistência e módulo de elasticidade respectivamente mais de dez e três vezes maior do que os aços de alta resistência: dependendo do tipo de NTC, da presença de defeitos e da forma de medição, entre 11 e 63 GPa para a resistência (YU *et al.*, 2000; WALTERS *et al.*, 1999, THOSTENSON *et al.*, 2001) e entre 450 e 1500 GPa para o módulo (GAO *et al.*, 1998; YU *et al.*, 2000; THOSTENSON *et al.*, 2001).

Sendo interessantes para aplicações onde necessitam de materiais estruturais leves, as relações módulo e resistência com a densidade de NTC típicos são respectivamente 19 e 56 vezes maior do que o aço (BAUGHMAN et al., 2002). Apesar de sua enorme rigidez, os NTC se dobram de maneira reversível acima de uma certa tensão até um ângulo de 110° em alguns casos (FLAHAUT, 1999).

Suas aplicações vêm crescendo e a incorporação de NTC em matriz de materiais como polímeros e cerâmicas vem ganhando espaço nas pesquisas científicas, (WANSOM et al., 2006).

2.7.2. Nanocompósitos Polímeros / NTC

O reforço de polímeros com uma ou mais fases, orgânica ou inorgânica, para fabricar compósitos é comum na produção de plásticos modernos. No entanto, os plásticos continuam apresentando as fraquezas intrínsecas à estrutura molecular dos polímeros, o que sugere que a melhoria das propriedades só pode vir a partir de modificações na escala nanométrica (ALEXANDRE, DUBOIS, 2000).

A incorporação de baixas quantidades de nanopartículas (até 5 % em massa) em alguns polímeros permite:

- Aumentar o módulo, resistência mecânica e dureza sem afetar a ductilidade do material, permitindo, por exemplo, a redução de espessura das peças;
- Diminuir a permeabilidade a gases permitindo, por exemplo, um maior tempo de conservação de alimentos sob vácuo, e isso sem alterar as características óticas;
- Melhorar o comportamento frente a variações de temperatura (dilatação, deformações, degradação) e em relação à combustão (retardante de fogo).
- A combinação da melhoria da rigidez e da resistência com a tenacidade é excepcional e podem tornar estes nanocompósitos uma nova família de materiais com altíssimo desempenho (HU et al., 2006).

Devido a enorme área específica, pequenos teores de NTC poderiam ser suficientes para ter um grande efeito no desempenho mecânico. Segundo Baughman et al. (2002), a primeira aplicação comercial dos NTC em materiais

compósitos foi seu uso com componente condutor elétrico em matriz polimérica com o objetivo de dissipar as cargas eletrostáticas.

Com a incorporação de 1 % em massa de NTC, Qian et al. (2000) conseguiram aumentar o módulo e a tensão na ruptura do poliestireno em, respectivamente, 42 e 25%. Baseado na teoria dos compósitos com fibras curtas, os autores demonstraram também que para conseguir o mesmo aumento seria necessário incorporar 10% em massa de fibras de carbono. Gong et al. (2000) aumentaram em 30% o módulo de uma resina epóxi com 1% de NTC. Os resultados de Weisenberger *et al.* (2003) mostraram que 1,8% em volume de NTC numa matriz de poliacrílico aumenta o módulo, a resistência à tração e a tenacidade em, respectivamente, 36, 31 e 80%. Com 1% em peso de NTC em polietileno de altíssimo peso molecular, Ruan *et al.* (2003), melhoraram as mesmas propriedades em 25, 25 e 150%. Para Biercuk *et al.*, (2002) a incorporação de 2% de NTC triplicou a dureza (Vickers) de uma resina epóxi.

2.7.3. Nanocompósitos Metais / NTC

As pesquisas tratando da incorporação de nanotubos de carbono (NTC) em matrizes metálicas apresentam alguns resultados promissores, mas que dependem muito da qualidade da dispersão dos NTC na matriz metálica e do processo de produção dos nanocompósitos.

Segundo Kuzumaki *et al.* (1998) a incorporação de até 10% em volume de NTC numa matriz de alumínio não afetou a resistência à tração do alumínio. Como os autores mostraram que a integridade dos NTC não foi afetada pelo processo de produção (prensagem a quente), este baixo desempenho foi atribuído a problemas de pureza dos NTC e de dispersão dos mesmos na matriz. No entanto, os autores constataram que as propriedades mecânicas do nanocompósito foram pouco afetadas após recozimento a 873 K o que não é o caso do alumínio puro como mostra a tabela 2.

Tabela 2 Limite de elasticidade de nanocompósitos Al/NTC comparadas com o alumínio puro em função do tempo de recozimento (KUZUMAKI *et al.*, 1998).

	Limite de elasticidade (MPa)	Limite de elasticidade (MPa) após recozimento a 873 K durante 50 h	Limite de elasticidade (MPa) após recozimento a 873 K durante 100 h
Alumínio puro	89	45	40
Nanocompósito Al / 5% NTC	83	75	76
Nanocompósito Al / 10% NTC	80	75	76

Problemas de dispersão foram também apontados por Feng *et al.* (2005) como causa do aumento abaixo do esperado da resistência a flexão (9%) de nanocompósitos de prata com 8% em volume de NTC. No entanto, os autores observaram um aumento de 27% da dureza.

Melhorando a dispersão dos NTC na matriz de alumínio, George *et al.* (2005) relatam um aumento do módulo de Young e da tensão de escoamento de, respectivamente, 27% e 24% em nanocompósitos de alumínio com 2% de NTC em volume em relação a matriz pura.

Outros resultados promissores obtidos por Kim *et al.* (2006) estão mostrados na tabela 3. Utilizando cobre nanométrico como matéria-prima na confecção de nanocompósitos de cobre com até 10% em volume de NTC, os autores conseguiram aumentos significativos do módulo de Young (96%), limite de elasticidade (46%) e tensão de escoamento (60%), mas, em contrapartida, a ductilidade foi reduzida de 54%. Da mesma maneira, mas com uma mistura de alumínio nanométrico e 5% em massa de NTC, Zhong *et al.* (2003) tiveram um aumento de 78% na dureza. O mesmo nanocompósito, mas com 15% em massa de NTC reduziu 65% o coeficiente de expansão térmica do alumínio (TANG *et al.*, 2004).

Tabela 3 Módulo de Young, limite de elasticidade e tensão de escoamento de nanocompósitos Cu/NTC comparados com o cobre puro (KIM *et al.*, 2006).

	Módulo de Young (GPa)	Limite de elasticidade (MPa)	Tensão de escoamento – 0,2% (MPa)	Deformação (%)
Cobre puro	70	135	176	14
Nanocompósito Cu / 5% NTC	125	150	220	8
Nanocompósito Cu / 10% NTC	137	197	281	6,5

2.7.4. Nanocompósitos Cerâmicos / NTC

Os materiais cerâmicos apresentam geralmente uma alta rigidez e excelente estabilidade térmica com uma densidade relativamente baixa. No entanto, sua fragilidade limita seu uso como material estrutural.

A combinação de nanopartículas ou nanofibras com uma matriz cerâmica pode potencialmente gerar compósitos com alta estabilidade térmica aliada a uma excepcional tenacidade. Flahaut *et al.*, (2000) e Peigney *et al.*, (2000), (1998 a,b), desenvolveram técnicas de síntese de NTC in situ para formar pós compósitos NTC / óxidos metálicos. No entanto, os materiais obtidos após prensagem a quente dos pós não apresentaram a melhoria esperada das características mecânicas.

Siegel *et al.* (2001) conseguiram um aumento de 24% da tenacidade da alumina com a incorporação de 10% em volume de NTC. O desempenho dos nanocompósitos depende da quantidade e qualidade dos NTC, mas está, sobretudo intimamente ligado ao processo de fabricação que determina a dispersão e orientação dos NTC na matriz assim como a natureza das ligações interfaciais NTC matriz. Os nanocompósitos sintetizados por Siegel *et al.* (2001) e Sun *et al.* (2005) foram produzidos a partir de processos convencionais de sinterização (prensagem a quente) enquanto Zhan *et al.* (2003) usaram a sinterização assistida por plasma que, segundo os autores, aumenta a dispersão dos NTC na matriz e a coesão alumina/NTC. No entanto, usando esta técnica em matrizes de zircônia, a incorporação de até 1% de NTC não obteve efeito na dureza e tenacidade dos nanocompósitos (SUN *et al.*, 2005 b).

A mistura de 5% em volume de NTC com pó de sílica seguido por sinterização sob pressão em alta temperatura, gerou um nanocompósito 65% mais resistente à flexão e 100% mais rígido do que o mesmo material produzido sem NTC (NING *et al.*, 2003). A mesma equipe (NING *et al.*, 2005) produziu também nanocompósitos de sílica amorfa com 5% em volume de NTC pelo processo sol-gel seguido por sinterização sob pressão a quente. Os autores relatam aumentos de até 88% na resistência à flexão e até 146% da tenacidade do nanocompósito em relação à sílica amorfa monolítica.

A tabela 4 mostra que o uso de NTC em matriz de nitreto de silício, obtida por sinterização a quente com baixa pressão, melhorou o módulo de Young e a resistência à flexão do compósito quando comparado com os reforços tradicionais à base de carbono tais como negro de fumo, partículas de grafite e fibras de carbono (BALAZSI *et al.*, 2003). No entanto, os valores obtidos ainda estão bem abaixo da matriz pura devido a maior densidade alcançada por esta.

Tabela 4 Densidade aparente, módulo de Young e resistência à flexão de um nanocompósito de Si_3N_4 com NTC comparados com a matriz pura e compósitos com reforços tradicionais a base de carbono (BALAZSI *et al.*, 2003).

	Densidade aparente g/cm^3	Módulo de Young (GPa)	Resistência à flexão (MPa)
Si_3N_4 puro	3,116	225	600
Si_3N_4 + de negro de fumo (23% em massa)	2,415	110	120
Si_3N_4 + grafite (23% em massa)	2,42	90	210
Si_3N_4 + fibras de carbono (1% em massa)	2,315	80	110
Si_3N_4 + NTC (1% em massa)	2,467	125	290

Pode-se observar que os resultados de incorporação de NTC em matrizes cerâmicas são bastante variados. Alguns fatores como a dispersão na matriz, o comprimento, o diâmetro e a qualidade estrutural dos NTC são relevantes para a eficiência do reforço na presença dos NTC nestas matrizes.

2.7.5. Nanotubos de Carbono como Reforço em Matriz Cimentícias

O estudo dos NTC como reforço em matriz de cimento é bastante recente e existem poucas publicações sobre o assunto. Estes reforços foram citados pela primeira vez em 2003 por Makar e Beaudoin (2003), porém com sérias restrições quanto à porcentagem de NTC incorporada.

Em 2005 Li *et al.* (2005), fizeram análises do comportamento mecânico e da microestrutura em pasta de cimento com NTC incorporado. Em 2006, Wansom *et al.* (2006), publicou um experimento sobre a medição da resistência elétrica da pasta de cimento com incorporação de NTC.

Li *et al.* (2005) obtiveram, em argamassa de cimento e areia com relação água / cimento igual a 0,45, um incremento de 19% na resistência a compressão com a incorporação de NTC. Na resistência a flexão obteve-se um acréscimo de mais de 25% e 22% com incorporação de 0,5% em relação à massa de cimento de NTC e fibras de carbono respectivamente.

Segundo Li *et al.* (2005), os NTC formam pontes através dos poros do cimento e nas fissuras causando uma redistribuição de carregamentos na matriz, conforme pode ser visto na figura 8. A fibra de carbono também atua formando pontes através dos poros do cimento, porém devido a menor área de contato entre a fibra e a matriz de cimento, tem força menor que a ligação entre os NTC e a matriz .

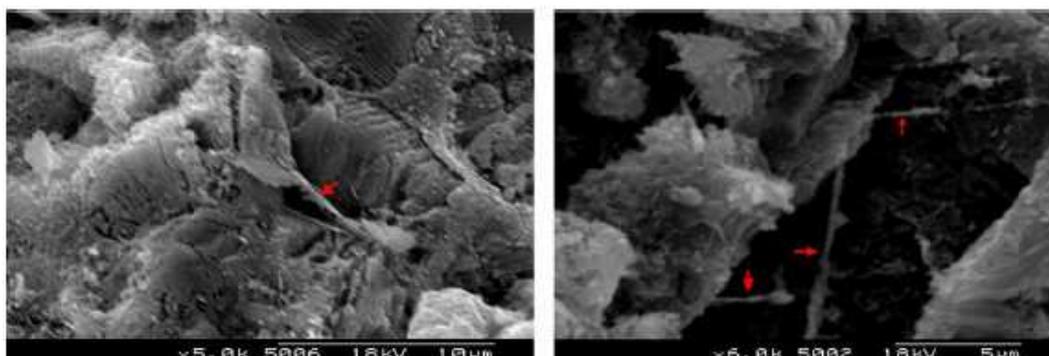


Figura 8 MEV indicando os NTC (setas em vermelho) no composto com matriz de cimento, (LI *et al.*, 2005).

A ancoragem dos NTC nas estruturas de C-S-H e o CH do cimento hidratado se dá pelas estruturas carboxílicas resultantes do tratamento para dispersão. Segundo Li *et al.* (2005) as carboxilas ligam-se ao cálcio tanto do CH quanto do C-S-H formando uma ligação covalente, o que gera uma grande força de

ancoragem entre as estruturas e permite a redistribuição de esforços entre os NTC e os hidratos, conforme figura 9.

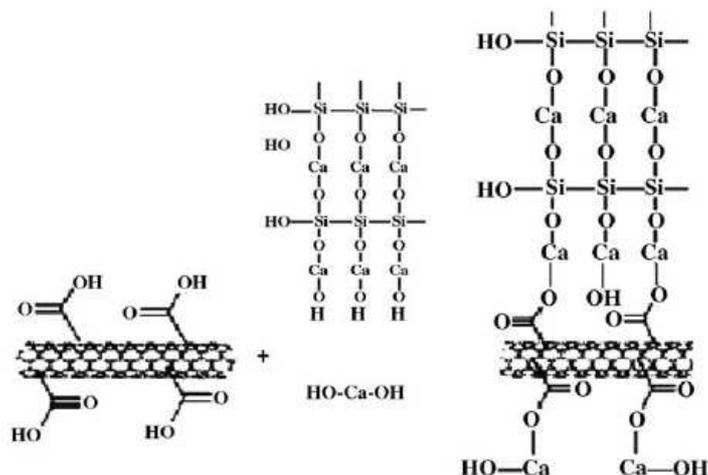


Figura 9 Reação entre os NTC e o CH e C-S-H do cimento hidratado segundo Li *et al.*, (2005).

A incorporação de 0,5% em massa de cimento de NTC modificou a porosidade da argamassa de cimento aos 28 dias segundo Li *et al.* (2005) ficando em 10,8%, em torno de 64% abaixo da porosidade da pasta referência para a faixa de 2nm a 5 μ m. Além disso, para poros com diâmetro menor que 50nm a redução chegou a 84%, sugerindo que os NTC atuem como filler na mistura, (tabela 5).

Tabela 5 Medida de porosidade para as misturas utilizadas (PCNT argamassas com NTC, PCCF argamassas com fibra de carbono e PCC argamassas referência), (LI *et al.* 2005).

Amostra	Volume de mercúrio (ml/g)	Raio médio (nm)	Densidade de Aparente (g/cm ³)	Porosidade (2nm<d<5 μ m) (%)	Porosidade de (d<50 nm) (%)	Porosidade e (d \geq 50 nm) (%)
PCC	0,0737 \pm 8,4%	15,23 \pm 8,6%	2,41 \pm 0,83%	17,76 \pm 9,2%	15,09 \pm 9,1%	2,67 \pm 8,7%
PCCF	0,1097 \pm 6,5%	20,72 \pm 8,2%	2,13 \pm 0,5%	23,37 \pm 6,8%	13,48 \pm 5,6%	9,89 \pm 6,6%
PCNT	0,0445 \pm 7,6%	8,65 \pm 5,7%	2,43 \pm 2,0%	10,8 \pm 4,7%	10,13 \pm 9,3%	1,47 \pm 9,1%

Segundo Gleize (2005) a incorporação de 0,02% de NTC em pasta de cimento apresenta uma tendência de redução da retração autógena. Esta redução estaria ligada ao enrijecimento da estrutura já que em seus experimentos este

efeito se tornou mais acentuado com o tempo, como pode ser visto na figura 10.

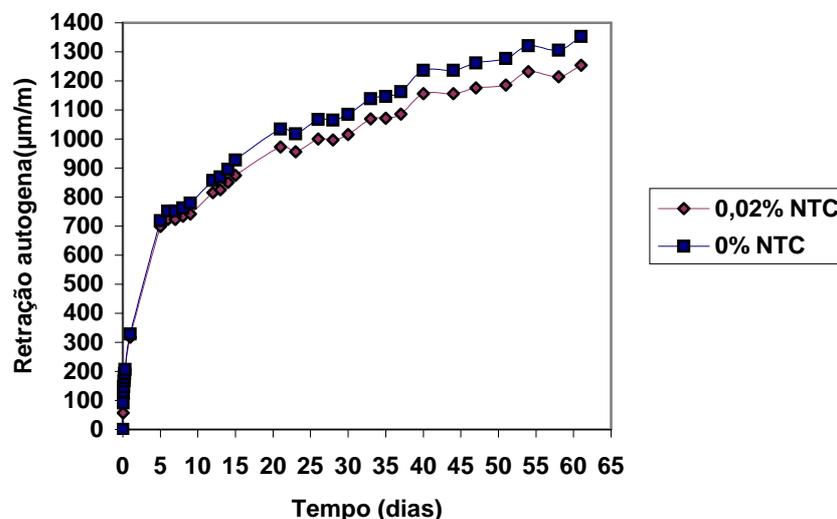


Figura 10 Efeito da incorporação de 100 mg de nanotubos de carbono – NTC na retração endógena do cimento – 0,38% de super plastificante (GLEIZE, 2005).

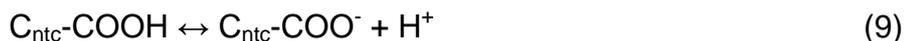
2.7.6. Dispersão dos Nanotubos em Compósitos

A incorporação de NTC em matrizes poliméricas e cerâmicas é uma alternativa para melhorar certas características de resistência e alterar seu comportamento térmico e elétrico, porém deve-se conseguir uma distribuição uniforme na matriz para que os resultados sejam otimizados.

S. Wansom *et al.* (2006) usaram uma solução de água e super plastificante a base de policarboxilato para dispersar os NTC, essa solução foi agitada manualmente por 2 min, colocada em um aparelho de ultra-som por 5 min para em seguida adicionar ao cimento portland tipo I, que foi misturado ainda seco com metilcelulose, para então serem moldados os corpos de prova. Neste experimento os autores conseguiram incorporar até 1% em volume de NTC em relação ao cimento em pasta com relação água cimento fixada em 0,45.

Gleize (2005) utilizou soluções com água e superplastificante a base de éter policarboxílico modificado e SDS (sódio dodecil sulfato). As soluções foram expostas ao ultra-son durante 15, 30, 60,120 minutos. No entanto este tratamento foi ineficiente, pois os NTC decantavam logo após terem sido retirados do ultra-som voltando a se aglomerar, prejudicando a dispersão no cimento.

Para Shaffer *et al.* (1998), ácidos concentrados em contato com materiais carbonáceos introduzem em sua superfície grupos ácidos. Estes grupos ácidos (-COOH) possibilitam a repulsão elétrica entre os nanofilamentos de carbono. Em solução alcalina as carboxilas se dissociam e adquirem carga negativa, conforme é mostrado na equação 9 (OLIVEIRA *et al.*, 2000), o que causa a repulsão.



Esumi *et al.* (1995), em estudos do tratamento de NTC com ácido, concluí que o uso de uma mistura de ácido sulfúrico e nítrico é mais eficiente devido à um maior poder de oxidação frente ao uso somente de ácido nítrico. Windle *et al.* (1998), propõem um método de oxidação química semelhante para melhorar a dispersão dos NTC em meio aquoso.

O processo de tratamento para funcionalização dos NTC com mistura dos ácidos H_2SO_4 e HNO_3 é bastante difundido. Vários autores utilizaram-se deste método para melhorar a dispersão dos NTC nas matrizes, tanto poliméricas quanto cerâmicas, (MARSHALL *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2005; SHAFFER *et al.*, 1998; EITAN *et al.*, 2003).

Basicamente o tratamento utilizando ácidos não varia, exceto nos tempos de exposição. Como foi mencionado anteriormente, os autores sugerem a mistura de dois tipos de ácido, o sulfúrico e o nítrico, nas proporções de 3:1 respectivamente.

Esumi *et al.* (1995), sugerem que quanto maior o tempo de exposição maior será a eficiência do tratamento. O mesmo autor determinou o potencial zeta dos NTC em diferentes pHs e diferentes tempos de tratamento, conforme figura 11. O potencial zeta é um indicador de carga superficial de partículas. Caso o potencial zeta seja próximo à zero, a tendência das partículas é de aglomerarem devido à soma das cargas elétricas da superfície tenderem a neutralidade. Logo, quanto mais distante de zero for o potencial zeta, menores são as chances de ocorrer aproximação das partículas devido a cargas superficiais semelhantes. Nota-se na figura 11 que para NTC tratados o potencial zeta é negativo em pH alto o que favorece a dispersão em meios alcalinos como a pasta de cimento.

Li *et al.* (2005) mantiveram a mistura de NTC e ácidos durante 3h no ultra-som, Shaffer *et al.* (1998) sugere 30min e Marshall *et al.* (2006) utilizaram tempos variáveis entre 2 e 14h, sendo que para cada tempo determinou a variação do comprimento dos NTC resultantes, como mostra a figura 12 e a quantidade de grupos carboxílicos fixados nos NTC, conforme figuras 13.

O experimento de Marshall *et al.* (2006) indicou a redução do comprimento dos NTC durante o tratamento químico, este encurtamento pode diminuir a resistência mecânica dos nanofilamentos e prejudicar seu desempenho como reforço.

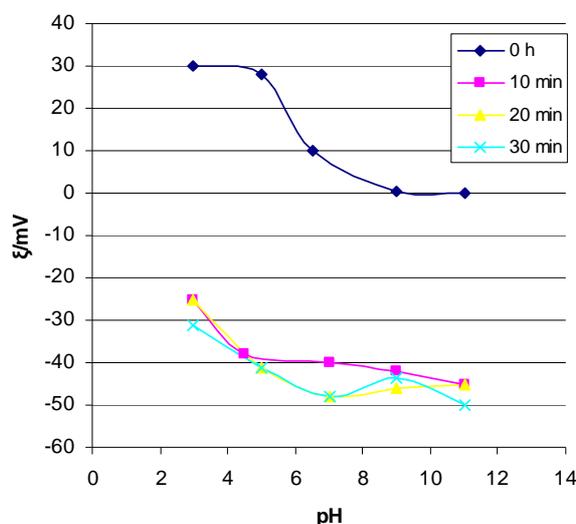


Figura 11 Medida do potencial zeta de NTC submetidos a tratamento com ácido para diversos pH (modificado de ESUMI *et al.*, 1998)

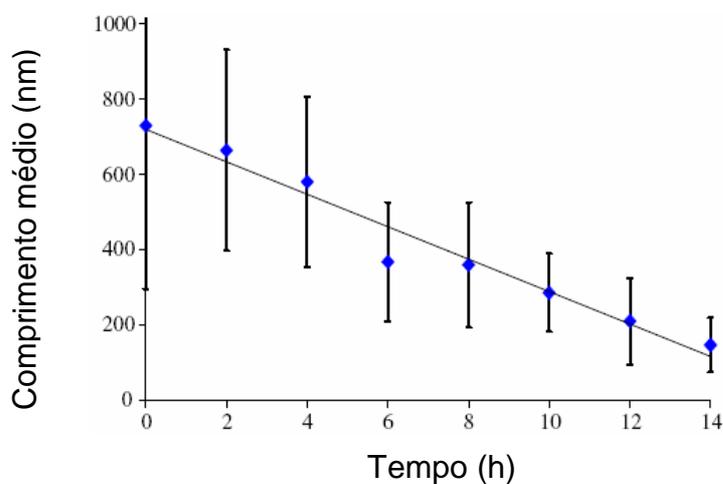


Figura 12 Comprimento médio dos nanotubos X tempo de Tratamento em ácido (MARSHALL *et al.*, 2006)

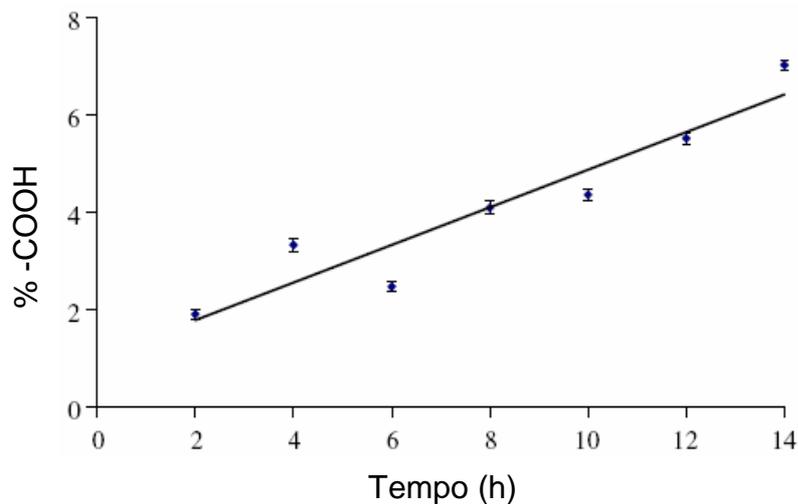


Figura 13 Porcentagem de grupos carboxílicos medidos em NTC pelo tempo de tratamento em ácido (MARSHALL *et al.*, 2006)

2.8. SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA

Com base na bibliografia, acredita-se que:

- Os NTC podem atuar como reforço em matrizes de cimento com baixa relação água / cimento atuando como:
 - Nanopilares na redução de efeitos de depressão capilar;
 - Pontes de transferência de tensões da matriz quando submetidas a um carregamento mecânico;
 - Agentes aceleradores de reação de hidratação (nucleação heterogênea).

Porém os resultados mostrados na bibliografia são dispersos e o efetivo reforço dos NTC na matriz depende de vários fatores dos quais destacam-se a dispersão homogênea e a ancoragem dos NTC na matriz de cimento.

Capítulo 3

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O objetivo do programa experimental é instrumentar os ensaios, de modo a avaliar o comportamento de pastas e argamassas de cimento Portland com adição de NTC. As variáveis envolvidas são descritas a seguir:

- Teor de NTC. Variável 1. Foram utilizados 2 teores de NTC incorporados às pastas e argamassas sendo de 0,25% e 0,5% em relação à massa de cimento.
- Tipo de NTC. Variável 2. Utilizaram-se 3 tipos de NTC, estes têm diâmetro e comprimento diferentes.

Foram moldados também corpos de prova de pasta e argamassa referência, sem adição de NTC.

A seguir são descritos os materiais e os métodos de ensaios utilizados para avaliar as características das pastas e argamassas com adição de NTC.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

3.1.1. Cimento

O cimento utilizado foi um CP V ARI 32-RS com especificações da norma brasileira NBR 5737, da marca Votorantin. Suas características físico-químicas são apresentadas nas tabelas 6 e 7.

Tabela 6 Características físicas do cimento, dados fornecidos pelo fabricante.

Item de controle	Unidade	Média
Material retido na peneira 200 #	%	0,9
Blaine	cm ² /g	4982
Massa específica	g/cm ³	2,99
Início de pega	h	3,25
Fim de pega	h	4,31
Resistência à compressão		
Resistência R1	MPa	23,89
Resistência R3	MPa	33,08
Resistência R7	MPa	37,85
Resistência R28	MPa	46,99

Tabela 7 Ensaio Químico do Cimento, dados fornecidos pelo fabricante.

Elementos	Composição em % de massa
Perda ao Fogo	3,44
SiO ₂	22,99
Al ₂ O ₃	6,79
Fe ₂ O ₃	3,18
CaO	52,93
MgO	5,76
K ₂ O	1,07
Na ₂ O	0,07
SO ₃	3,57
Resíduo Insolúvel	11,12
CO ₂	2,34

3.1.2. Aditivo superplastificante

O aditivo superplastificante foi o Glenium 51 da MBT do Brasil. Sua base química é o policarboxilato. A dosagem foi determinada para o maior teor de NTC e foi mantida fixa para as demais composições, tornando seus efeitos

constantes para todas as misturas. A faixa utilizada foi entre 0,5 l e 1 l para 100 kg de cimento conforme indicação do fabricante.

As características do superplastificante são mostradas na tabela 8:

Tabela 8 Características do Superplastificante fornecidos pelo fabricante.

Característica	Superplastificante
Cor	Bege
pH	5 a 7
Viscosidade	95 a 160 cps
Base química	Policarboxilatos
Densidade	1,067 a 1,107 g/cm ³
Sólidos	28,5 a 31,5%

3.1.3. Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono de múltiplas camadas foram adquiridos da empresa Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. e possuem as seguintes características mostradas na tabela 9. Os espectros de raios-X dos NTC podem ser vistos na figura 14.

Tabela 9 Descrição dos NTC utilizadas nos ensaios, fornecidos pelo fabricante.

Tipo	Mat.	Densidade	Diâmetro interno	Diâmetro externo	Comprimento	Fator de Forma (L/d)	Pureza (%)
01	NTC	1,7 – 1,9 g/cm ³	5-10 nm	40-60 nm	0,5-2 µm	17-50	95-98
02	NTC	2,1 g/cm ³	5-40 nm	40-70 nm	5-15 µm	125-375	94
03	NTC ⁵	1,9 g/cm ³	0.5-10 nm	240-500 nm	5-40 µm	10-166	95

⁵ Os NTC tipo 3 são também denominadas nanofibras devido ao seu diâmetro.

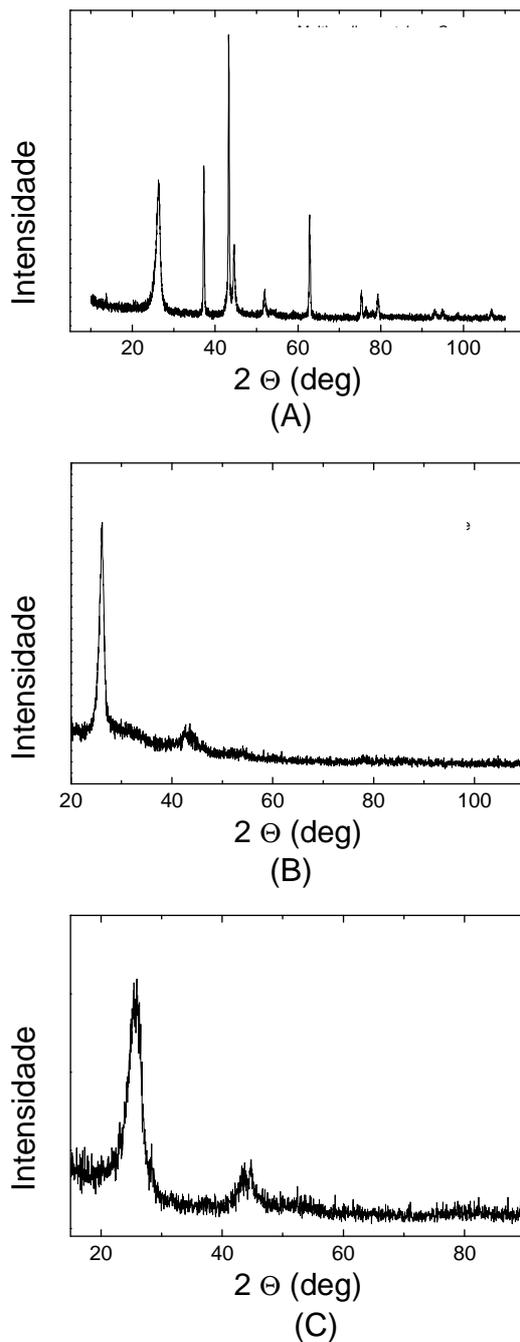
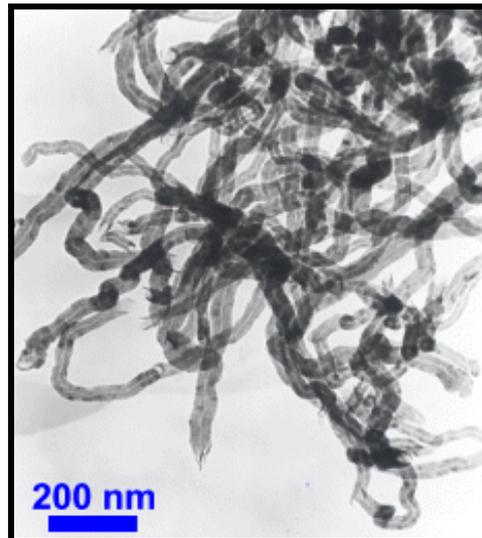


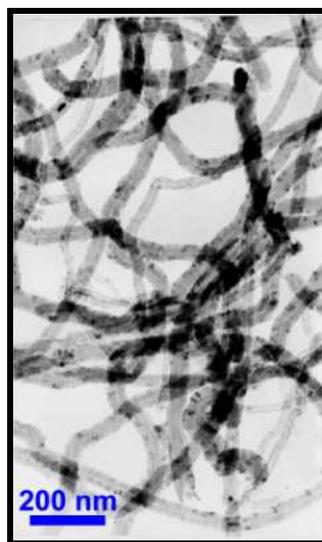
Figura 14 Espectros de difração de raios-X dos NTC e nanofibras, dados fornecidos pelo fabricante. (A) NTC tipo 01, (B) NTC tipo 02 e (C) Nanofibra tipo 03. Os picos visualizados para 2θ próximo a 25 correspondem ao carbono gráfico os demais são ocasionados pela presença de contaminantes.

A figura 15 mostra micrografias de MET (microscopia eletrônica de transmissão) e MEV (microscopia eletrônica de varredura) dos NTC.

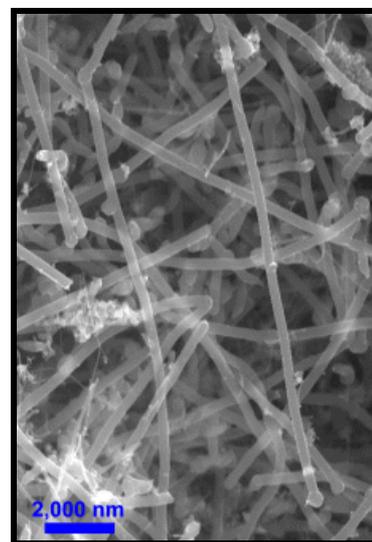
As impurezas presentes nas amostras de NTC são basicamente carbono amorfo, podendo também conter elementos como Ti, Cr, Mn, Fe e outros, originários do processo de produção (tabela 10).



(A)



(B)



(C)

Figura 15 Imagens de MET e MEV dos NTC, fornecidos pelo fabricante, A - NTC tipo 1 (MET); B - NTC tipo 2 (MET) e C - NTC tipo 3 (MEV).

Tabela 10 Composição das impurezas das amostras, dados fornecidos pelo fabricante.

Tipo	Componente	Percentual (%)
01	Carbono Amorfo	< 3,00
	Ni	0,12
	La	0,06
	Silicato	0,02
02	Carbono amorfo	< 2,00
	Cr	< 0,01
	Cu	< 0,05
	Fe	< 0,10
	Mn	< 0,03
	Ni	< 2,00
	Si	< 0,10
	Ti	< 1,00
	Zn	< 0,03
	03	Al
Ca		0,045
Fe		4,54
K		0,004
Mg		0,042
Na		0,04
S		0,21
Si		0,05

Mesmo não havendo muita informação sobre os efeitos do contato direto dos NTC com a pele e mucosas do corpo, deve-se ter cuidado na manipulação de tais materiais.

A empresa fornecedora sugere algumas medidas de prevenção na manipulação dos nanotubos de carbono tais como:

- Manter afastados de gêneros alimentícios
- Evitar contato com a pele e os olhos
- Remover a roupa contaminada imediatamente
- Uso de óculos de proteção
- Em caso de grande concentração no ar deve ser usado respirador adequado

3.1.4. MHEC

O MHEC (metil hidroxi etil celulose) utilizado foi adquirido da empresa BAYER e serve principalmente para retenção de água em argamassa colante. Sua presença na pasta e argamassa altera as características reológicas das

misturas diminuindo sua trabalhabilidade. Sua adição teve como objetivo estabilizar a mistura de água e NTC auxiliando na manutenção da dispersão dos compostos na pasta e argamassa de cimento (LI et al., 2005).

3.1.5. Areia e a Água

A areia para confecção das argamassas foi a areia normal do IPT que segue as especificações da NBR 7214/82.

A água utilizada foi destilada e deionizada como objetivo de evitar a influência causada por íons ou diferenças de pH que pudessem causar variação nos ensaios.

3.2. TRATAMENTO DOS NTC

Os nanotubos foram tratados com agentes químicos ácidos antes de serem adicionados ao cimento com o objetivo de melhorar sua dispersão na água e conseqüentemente na matriz cimentícia. Este tratamento é citado por vários autores como Li *et al.* (2005), Marshall *et al.* (2006) e Esumi *et al.* (1995). O procedimento seguido neste trabalho é uma modificação do método proposto por Li *et al.* (2005) e seguiu os passos listados:

- Misturou-se os NTC em uma solução contendo 1 parte de ácido nítrico (HNO_3) concentrado, 65%, e 3 partes de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, 95 – 98% em volume. As proporções solução x volume de NTC variaram em decorrência da diferença de volume dos NTC conforme pode ser visto na figura 16, ficando definida como:
 - NTC tipo 1 – 1g de NTC / 05ml de solução
 - NTC tipo 2 – 1g de NTC / 20ml de solução
 - NTC tipo 3 – 1g de NTC / 45ml de solução
- A mistura então é agitada utilizando-se ultra-som durante um período de 3h, sendo diluída em seguida em água destilada deionizada nas proporções de 1:5 em volume água / solução ácida como mostrado na figura 17.
- Rediluiu-se a solução a cada 24h, este procedimento repetiu-se por 4 vezes.

- Após as últimas 24h filtrou-se os NTC utilizando filtro de acetato de celulose e lavando-os com água destilada deionizada atingindo pH próximo a 6, figura 18.
- Os NTC foram então secos em estufa a 60°C para serem utilizados posteriormente nas pastas e argamassas.

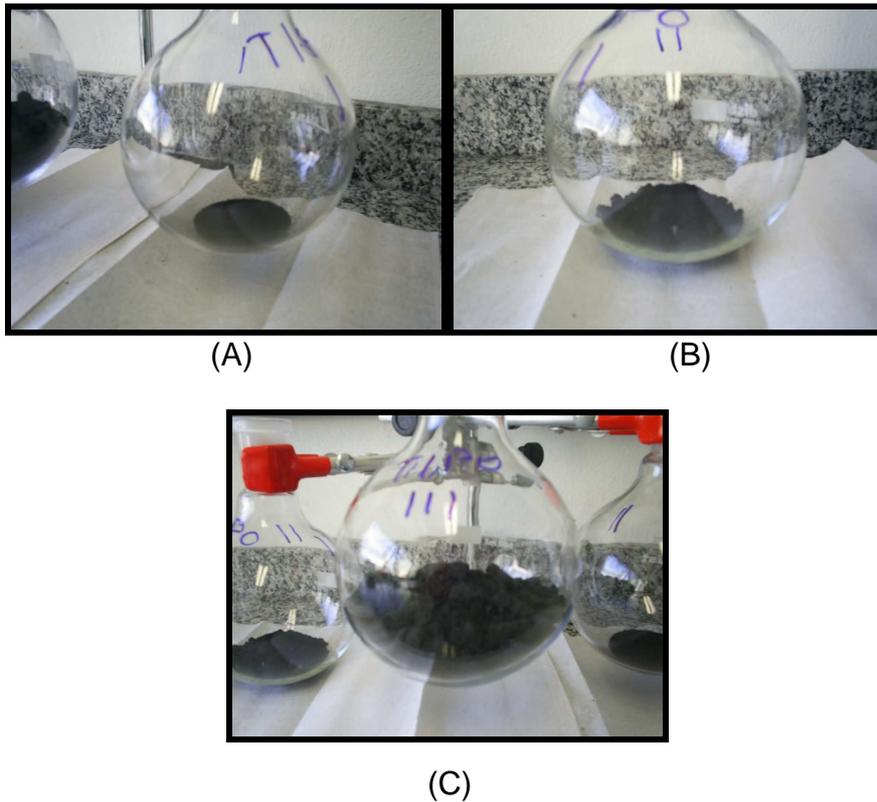


Figura 16 Balões contendo 5g de cada um dos 3 tipos de NTC antes da mistura com o ácido, nota-se a diferença de volume entre eles; (A) NTC tipo 1, (B) NTC tipo 2, (C) NTC tipo 3.



Figura 17 Processo de mistura dos NTC e do ácido em aparelho de ultra-som.



Figura 18 Sistema de filtração utilizado após o tratamento químico.

Para a incorporação nas pastas e argamassas misturaram em velocidade baixa os NTC com água de amassamento juntamente com o MHEC, por 30s em argamassadeira mecânica. O superplastificante foi adicionado em seguida e misturado por mais 30s, também em velocidade baixa. Após este procedimento seguiu-se com o preparo dos corpos-de-prova.

Para avaliar a eficiência do tratamento foram utilizados dois métodos:

- Após a mistura da água com os NTC antes e após o tratamento, verificou-se visualmente se havia ocorrido melhora ou não na dispersão;
- A espectroscopia de infravermelho (FT-IR) foi empregada com objetivo de identificar os picos relativos à presença de carboxilas na superfície dos NTC tratados.

3.3. ENSAIO DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

O espectro de infravermelho situa-se entre os comprimentos de onda de 0,78 a 1000 μm . Para que a radiação de infravermelho possa ser absorvida as moléculas devem apresentar variação no momento dipolo ou rotação molecular.

A variação no momento dipolo é cíclica, assim como a rotação, e quando as frequências da onda de infravermelho e da variação no momento dipolo molecular coincidirem, ocorrerá interação entre elas o que causará uma mudança na amplitude da vibração molecular. O processo para absorção da radiação devido à rotação molecular é semelhante.

O ensaio de FT-IR foi realizado na central de análises do departamento de química da Universidade Federal de Santa Catarina, em um equipamento marca Perkin Elmen modelo 16PC por transformada de Fourier (FT-IR).

Cerca de 1mg de amostra, secas em estufa a vácuo, foi misturada a 80-100mg de KBr e o conjunto foi compactado a vácuo formando uma pastilha.

O KBr sendo higroscópico, pode causar o aparecimento de bandas correspondentes à água nos espectros. Para evitar esse problema, mantiveram-se as amostras em dessecador com sílica gel.

Os espectros foram traçados dentro do intervalo de número de onda de 2000 a 400 cm^{-1} .

3.4. MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA DE PASTA DE CIMENTO

Utilizou-se cimento portland tipo CPV ARI RS, água destilada e deionizada, aditivo superplastificante, MHEC e nanotubos de carbono. As dosagens dos materiais seguiram a relação apresentada na tabela 10.

Tabela 11 Composição das pastas de cimento.

Lote	Cimento (g)	Água (g)	MHEC (g)	Aditivo SP.(g)	NTC (g)		
					Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Referência	1200	300	0,36	9,6	-	-	-
NTC tipo 1 0,25%	1200	300	0,36	9,6	3	-	-
NTC tipo 2 0,25%	1200	300	0,36	9,6	-	3	-
NTC tipo 3 0,25%	1200	300	0,36	9,6	-	-	3
NTC tipo 1 0,5%	1200	300	0,36	9,6	6	-	-
NTC tipo 2 0,5%	1200	300	0,36	9,6	-	6	-
NTC tipo 3 0,5%	1200	300	0,36	9,6	-	-	6

Foram moldados 3 corpos de prova por mistura para medição de retração autógena após 24h.

A mistura foi realizada em sala climatizada com temperatura de $28^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa em torno de 68%, o processo de mistura é detalhado na seqüência:

- A água foi previamente misturada ao MHEC, superplastificante e NTC.
- Adicionou-se o cimento durante 30s com o misturador ligado em velocidade baixa;
- Deixou-se misturar por mais 30s em velocidade baixa e por mais 30s em velocidade alta;
- Desligou-se o misturador por 90s, sendo que nos primeiros 15s foram raspadas a cuba e a pá do misturador;
- Misturou-se por mais 30s em velocidade alta para então serem moldados os corpos de prova.

3.5. MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA

Para a moldagem dos corpos de prova de argamassa foram utilizados cimento portland tipo CP V ARI RS, areia normal do IPT, água destilada, aditivo superplastificante, copolímero metil hidroxil etil celulose e nanotubos de carbono, nas proporções apresentadas na tabela 12. Para composição da

areias foram utilizadas as três porções mais finas da areia do IPT, sendo dosadas em frações iguais. O aditivo superplastificante foi utilizado na proporção de 0,8% em relação à massa de cimento, dosagem que está dentro da faixa recomendada pelo fabricante, (0,5 a 1%). Para o ensaio de resistência à flexão foram moldados 4 copos de prova por mistura.

Tabela 12 Composição das argamassas.

Lote	Cimento (g)	Areia (g)	Água (g)	MHEC (g)	Aditivo SP. (g)	NTC (g)		
						Tipo 1	Tipo 2	Tipo 3
Referência	800	1200	360	2,4	6,4	-	-	-
NTC tipo 2 0,25%	800	1200	360	2,4	6,4	-	2	-
NTC tipo 3 0,25%	800	1200	360	2,4	6,4	-	-	2
NTC tipo 1 0,5%	800	1200	360	2,4	6,4	4	-	-
NTC tipo 2 0,5%	800	1200	360	2,4	6,4	-	4	-
NTC tipo 3 0,5%	800	1200	360	2,4	6,4	-	-	4

A determinação da proporção cimento / areia e a relação água / cimento seguiu as indicações de Li *et al.*(2005). As proporções de MHEC e do aditivo foram determinadas a partir de ensaios de mistura, estes visaram produzir argamassas com consistência adequada para o adensamento. Retirou-se a fração mais grossa da areia normal do IPT com o objetivo de melhorar a rugosidade dos corpos de prova tornando suas estruturas menos porosas.

A mistura dos materiais foi adaptada das recomendações da NBR-7215 Resistências à compressão de cimento (1996), onde é descrito o procedimento de mistura da argamassa em misturador mecânico. A mistura foi realizada em sala climatizada com temperatura de $28^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa em torno de 68%:

- Colocou-se toda a água com o MHEC e o superplastificante na cuba de mistura, previamente misturados aos NTC.
- Colocou-se o cimento lentamente durante 30s com o misturador em velocidade baixa
- Sem desligar o misturador adicionou-se gradativamente a areia durante 30s

- Misturou-se por 30s a argamassa em velocidade alta
- O misturador foi desligado por 90s, nos primeiros 15s raspou-se a pá e a cuba do misturador, deixando a massa descansar por 75s
- Ligou-se o misturador em velocidade alta por mais 60s
- Mediu-se a consistência (Flow table), com o auxílio da mesa de consistência.
- Voltou-se a misturar por 30s na argamassadeira
- Moldaram-se os corpos de prova

A moldagem dos corpos de prova de argamassa seguiu as indicações da norma ASTM C 348-02 Standard Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortars (2002), que descreve o processo de moldagem e ensaio de corpos de prova para determinação da resistência à flexão. Os corpos de prova tiveram dimensão de 40x40x160 mm³ (NBR 13279, 2005; ASTM C 348-02). Foram preenchidos em duas camadas sendo adensados com soquete padrão desferindo-se 12 golpes por camada conforme indicação da ASTM C 348 -02.

A cura foi feita em sala úmida por 24h. Após este período, os corpos de prova foram desmoldados e curados em tanque com água saturada em cal até a data do rompimento.

3.6. ENSAIO DE CONSISTÊNCIA

O ensaio de consistência foi utilizado para avaliar influência da incorporação dos NTC nas argamassas no estado fresco. Foi seguida a metodologia proposta pela NBR 13276 (2002) Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência.

3.7. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Para o ensaio de resistência à flexão foi utilizada uma prensa mecânica com controle de velocidade de deslocamento da mesa marca Wikelhamn Farrance que possui escala de velocidade de 0,00016 a 4 mm/min. A velocidade de avanço foi fixada em 0,1mm/min conforme sugerido por Betioli (2003) em

ensaio semelhante. As cargas foram aplicadas utilizando-se um aparato rotulado de modo a concentrar a carga no centro do corpo de prova enquanto este estava bi-apoiado conforme mostrado na figura 19.

Para o cálculo da resistência à flexão foi utilizada a equação 9:

$$R_f = \frac{1,5F_1L}{bh^2} \quad (9)$$

onde:

R_f - Resistência à flexão

F₁ - Carga máxima aplicada ao corpo de prova

L - Comprimento do corpo de prova

b - Largura do corpo de prova (média de três medidas)

h - Altura do corpo de prova (média de três medidas)



Figura 19 Aparato para ensaio de resistência à flexão.



Figura 20 Corpo de prova com o aparato para medir a deformação durante o ensaio.

A deformação foi medida através de dois extensômetros fixados na prensa e um aparato fixado no corpo de prova (figura 20) e a carga foi medida por uma célula de carga com capacidade para 500kg. Utilizou-se um sistema de aquisição de dados ligado a um micro computador. O aparato utilizado para medir as deformações apresentou alguns problemas, tal como deslocamento diferencial entre os lados do corpo de prova, as medidas passando a ser uniformes a partir de cargas relativamente altas, o que prejudicou a interpretação dos dados.

3.8. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

O ensaio de resistência à compressão foi realizado seguindo as indicações da NBR 13279 Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão (2005). O ensaio foi realizado em uma prensa da marca Shimatzu, com capacidade para 200 toneladas e precisão de 0,04 KN. A velocidade de carregamento foi de 0,6mm/min. Foram realizados ensaios aos 7 dias com as metades dos corpos de prova submetidos ao ensaio de resistência à flexão (figura 21). A resistência à compressão axial foi calculada através da equação 10.

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad (10)$$

onde:

R_c é a resistência à compressão, em MPa;

F_c é a carga máxima aplicada, em N;

1600 é a área da seção, considerada quadrada com 40x 40mm.



Figura 21 Ensaio de compressão dos corpos de prova rompidos à flexão.

3.9. ENSAIO DE RETRAÇÃO AUTÓGENA

O ensaio de retração autóloga é geralmente feito através da medição da variação dimensional linear de um corpo de prova previamente vedado para que não ocorram trocas de umidade entre este e o ambiente.

Após a moldagem, os corpos de prova ($2,5 \times 2,5 \times 28,5 \text{ cm}^3$) foram armazenados em sala úmida durante 24h. Sendo então desmoldados, os corpos de prova foram imediatamente isolados com fita de alumínio adesiva, e armazenados em sala climatizada a temperatura de 23°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) (figura 22). As medições dos corpos de prova foram realizadas através de um gabarito contendo um relógio comparador (figura 23).

O acompanhamento da evolução da massa dos corpos de prova garantiu a boa qualidade de seu isolamento. A perda de massa foi inferior a $0,0025\%/dia$ conforme sugerido por Gleize *et al.* (2006).

Foram confeccionados três corpos de prova de pasta por teor de NTC conforme mostrado na tabela 13 e as medidas de retração foram realizadas logo após a selagem e durante 200 horas.

Tabela 13 Número de CPs para ensaio de retração autógena.

Teor/Tipo	Tipo 01	Tipo 02	Tipo 03	Total
0%	3	-	-	3
0,25%	3	3	3	9
0,50%	3	3	3	9
Total de CPs		21		



Figura 22 Armazenagem dos corpos de prova após a selagem para medida de retração autógena.



Figura 23 Equipamento para medição dos corpos de prova.

CAPÍTULO 4

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. TRATAMENTO QUÍMICO DOS NTC

O tratamento químico dos NTC teve como objetivo torná-los mais dispersos em água e melhorar sua ancoragem nas estruturas dos hidratos de cimento acrescentando em suas superfícies funções carboxilas (-COOH).

A verificação da eficiência do tratamento químico foi feita visualmente no que diz respeito à dispersão em água, como pode ser observado na figura 24, os NTC tipo 3 eram os mais críticos já que sem o tratamento permaneciam totalmente hidrofóbicos. Os demais NTC apresentavam certo grau de dispersão.

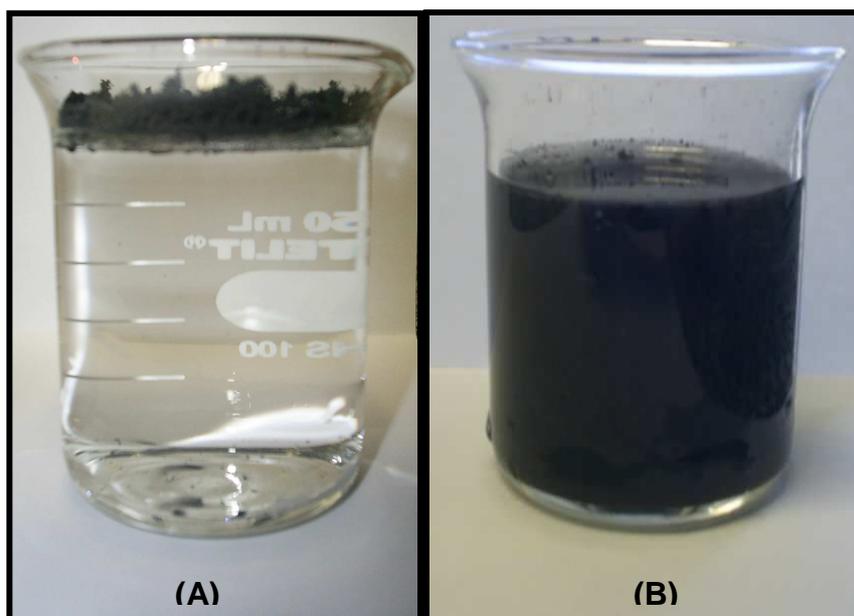


Figura 24 NTC tipo 3 (A) antes do tratamento químico (B) depois do tratamento químico.

Após o tratamento os NTC permaneciam estáveis em solução de água destilada. Para a dosagem requerida nas composições ocorreu uma certa decantação, o que pode ter prejudicado a dispersão na matriz cimentícia.

Outro método utilizado para avaliar a eficiência do tratamento químico foi a FT-IR. Foram identificados os picos correspondentes às carboxilas, podendo-se

constatar a presença destas funções nas três amostras tratadas, conforme mostrado nas figuras 25, 26 e 27.

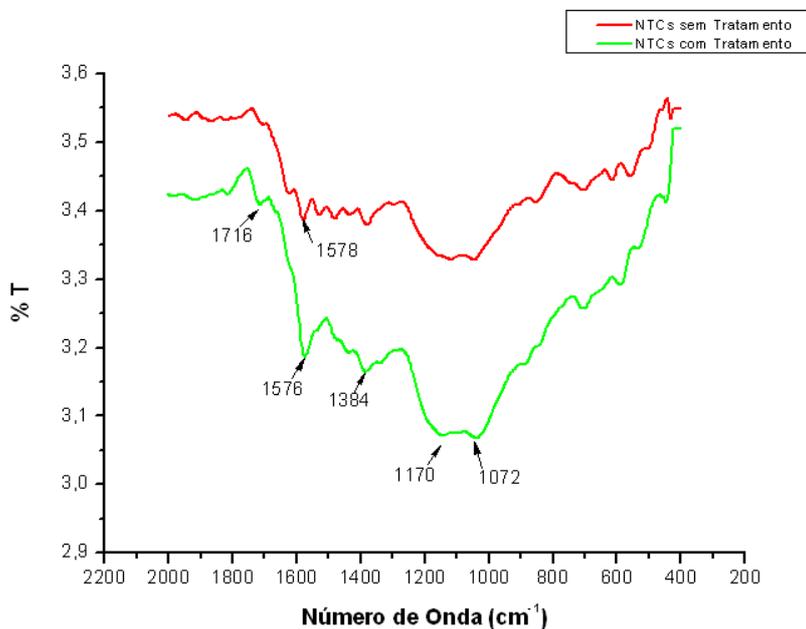


Figura 25 Espectro com transmitância de infravermelho da amostra de NTC tipo 1 antes e após o tratamento químico.

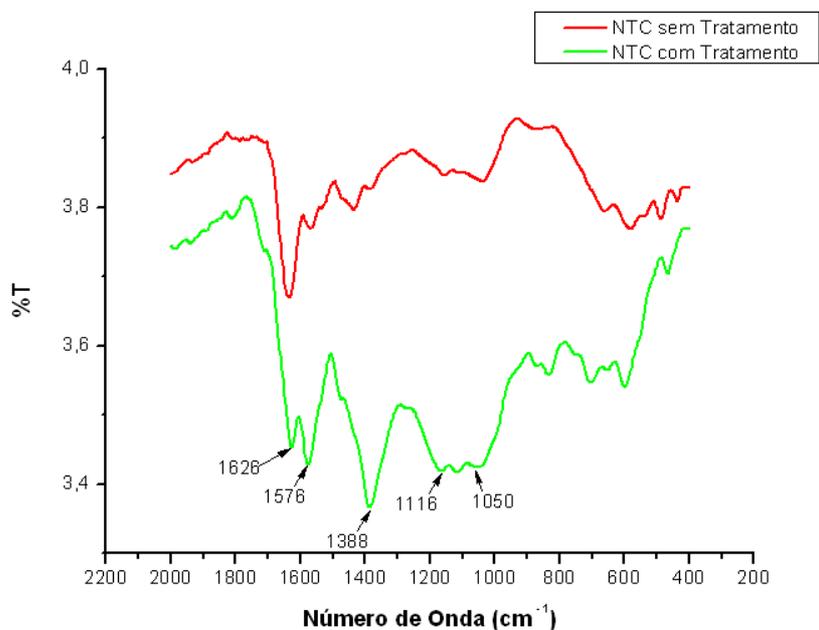


Figura 26 Espectro com transmitância de infravermelho da amostra de NTC tipo 2 antes e após o tratamento químico.

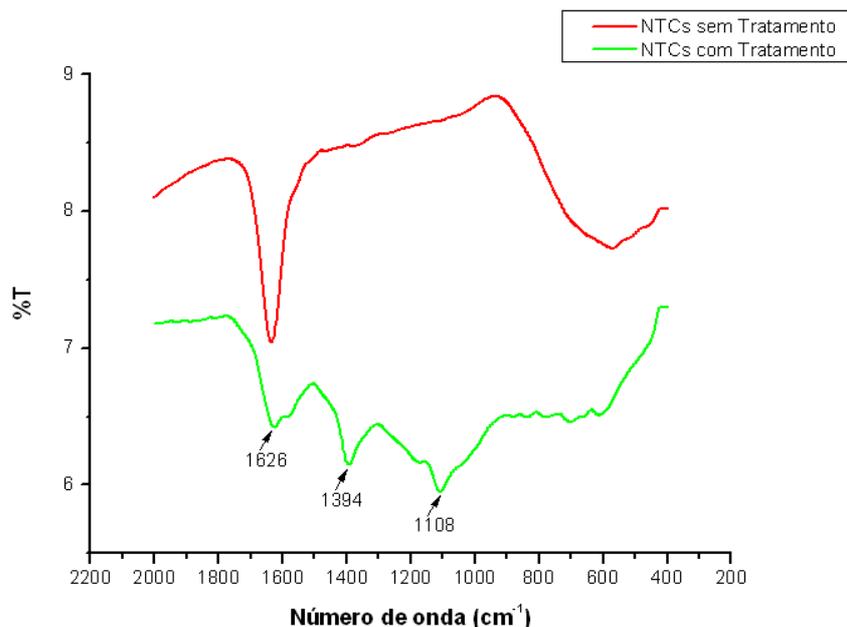


Figura 27 Espectro com transmitância de infravermelho da amostra de NTC tipo 3 antes e após o tratamento químico.

A banda fina em volta 1550 cm^{-1} e a mais larga entre 1100 e 1200 cm^{-1} observadas nos espectros dos NTC tipos 1 e 2 (tratados e não tratados) são tipicamente devidas a esqueleto de carbono (SHAFFER *et al.*, 1998). Segundo Kastner *et al.* (1995), a ausência da banda entre 1100 e 1200 cm^{-1} no caso das nanofibras (tipo 3) pode ser explicada pela alta concentração de defeitos do material, que depende do processo de fabricação.

A banda em 1630 cm^{-1} (amostras tratadas tipo 2 e 3) pode ser devido à contaminação com a água (SHAFFER *et al.*, 1998; HU *et al.*, 2004) e, da mesma maneira a banda em volta de 1070 cm^{-1} (todas as amostras menos o tipo 3 não tratado) é provavelmente devida a uma contaminação pelo CO_2 (HU *et al.*, 2004).

A banda entre 1700 e 1730 cm^{-1} é devida ao grupo carbonila (C=O) do ácido carboxílico; ela é bem visível nos NTC tratados tipo 1 e na forma de ombro (shoulder) nos tipos 2 e 3 (OVEJERO *et al.*, 2006; SHAFFER *et al.*, 1998; HU *et al.*, 2004). Todavia, as três amostras tratadas exibem uma banda bem nítida em volta de 1390 cm^{-1} correspondendo ao grupo hidroxila (O-H) do ácido carboxílico (SHAFFER *et al.*, 1998; HU *et al.*, 2004).

A presença destas últimas bandas confirma a eficiência do tratamento para funcionalizar os NTC.

4.2. ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DA CONSISTÊNCIA (FLOW TABLE)

O ensaio para determinação da consistência foi realizado antes da moldagem dos corpos de prova, numa a temperatura em torno de 28°C e umidade relativa de aproximadamente 80%. Constatou-se que a mistura com 0,5% de NTC tipo 1 obteve a maior abertura na mesa sendo 4,2% maior que a referência, a menor abertura na mesa foi da mistura com 0,5% de NTC tipo 2 ficando 6% menor em relação à referência, conforme pode ser visto na tabela 14.

Tabela 14 Resultado do ensaio de consistência.

Composição	Medida 01 (mm)	Medida 02 (mm)	Medida 03 (mm)	Média (mm)	Desvio padrão (mm)
Referência	221	219	222	221	1,5
NTC tipo 1 0,25%	217	214	216	216	1,5
NTC tipo 2 0,25%	219	220	219	219	0,6
NTC tipo 3 0,25%	211	212	211	211	0,6
NTC tipo 1 0,5%	232	228	229	229	2,1
NTC tipo 2 0,5%	206	207	210	210	2,1
NTC tipo 3 0,5%	216	210	212	212	3,1

Neste ensaio também pôde-se observar que as argamassas ficavam bastante aderidas ao tronco de cone devido a presença de MHEC. Este ensaio não é muito preciso e sua repetibilidade é influenciada por fatores como a umidade relativa do ar, umidade da bandeja, temperatura ambiente entre outros, logo, serve apenas de indicativo de comportamento. Teve como objetivo constatar as condições de consistência visando minimizar diferenças de adensamento.

4.3. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO

Para o ensaio de resistência à flexão foram utilizados 4 corpos de prova por mistura. A resistência dos corpos com adição de NTC foi maior que a referência, todavia esta diferença é pequena, contrariando os resultados obtidos por Li *et al.* (2005) que mediram aumento em até 25%. Pode-se observar na figura 28 e na tabela 16 um gráfico das médias de resistência à flexão e os resultados individuais por corpo de prova, respectivamente.

Esta diferença nos resultados pode estar ligada à diferença da relação comprimento (L) / diâmetro (d) dos NTC utilizados nos ensaios. Enquanto Li *et*

al. (2005) utilizou NTC com fator de forma (L/d) de até 50.000, os NTC utilizados nesta pesquisa apresentavam um fator de forma de no máximo 375, conforme pode ser visto na tabela 15. Observando a figura 28 e a tabela 15 pode-se constatar que é para o maior teor de NTC do tipo 2 que se tem o maior ganho de resistência à flexão, cerca de 5%, o que vem a reforçar a afirmação de que o fator de forma teria importância relevante na resistência à flexão.

Tabela 15 Fatores de forma dos NTC utilizados na pesquisa.

	NTC utilizados na pesquisa.			Li <i>et al.</i> (2006)	Gleize (2005)
	NTC 1	NTC 2	NTC 3		
Diâmetro (nm)	40-60	40-70	240-500	10-30	2-3
Comprimento (μm)	0,5-2	5-15	5-40	0,5-500	10
L/d	17-50	125-375	10-166	17-50000	3300-5000

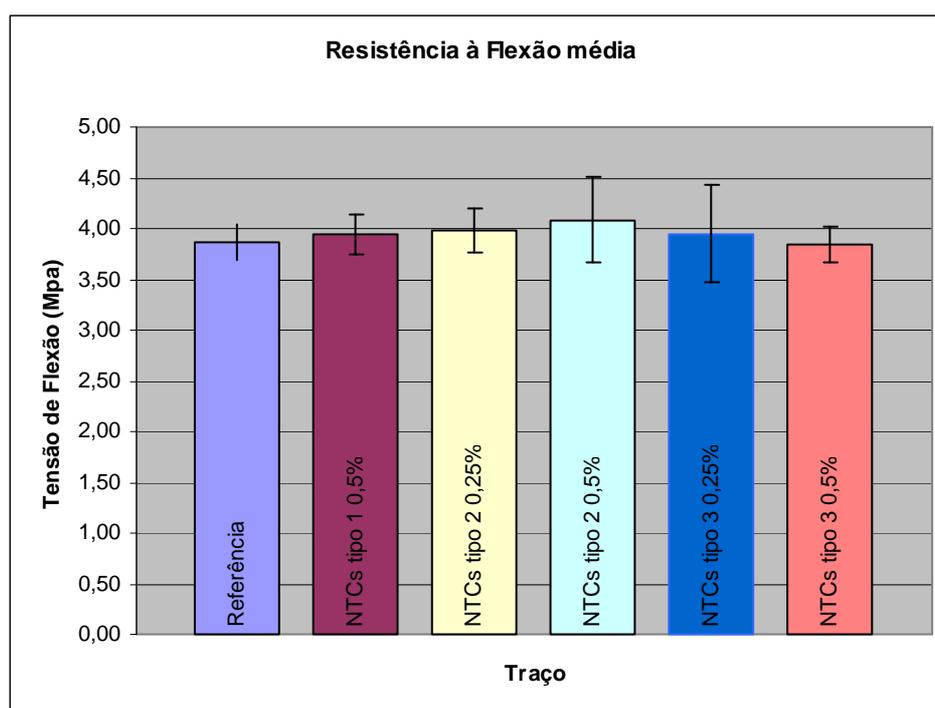


Figura 28 Médias de resistência à tração na flexão dos Corpos de prova.

Tabela 16 Resistência à tração na flexão.

Composição	Tensão de Tração na Flexão (MPa)				Médias (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Coef. Var. (%)
	CP A	CP B	CP C	CP D			
Referência	3,94	3,97	4,06	3,82	3,94	0,099	2,52
NTC tipo 1 0,5%	4,15	3,99	3,96	3,87	3,99	0,113	2,84
NTC tipo 2 0,5%	4,19	4,24	3,90	4,19	4,13	0,152	3,68
NTC tipo 3 0,5%	3,78	4,14	4,09	3,56	3,89	0,274	7,03
NTC tipo 2 0,25%	4,35	4,13	4,08	3,66	4,06	0,287	7,07
NTC tipo 3 0,25%	4,0	3,9	4,2	4,0	4,0	0,1057	2,63

4.3.1. Comportamento tensão X deformação na flexão

As deformações dos corpos de prova durante a flexão foram medidas para verificar a influência da presença de NTC no comportamento tensão X deformação dos corpos de prova. Porém, todos os corpos de prova romperam de forma brusca, característica de material frágil, podendo esta característica estar relacionada ao fator de forma dos NTC. Supõe-se que os NTC não eram longos o suficiente para impedir a propagação das fissuras, e não puderam atuar de forma a aumentar a capacidade portante no regime de pós-fissuração. A figura 29 mostra os comportamentos médios de tensão X deformação apresentados pelos corpos de prova ensaiados.

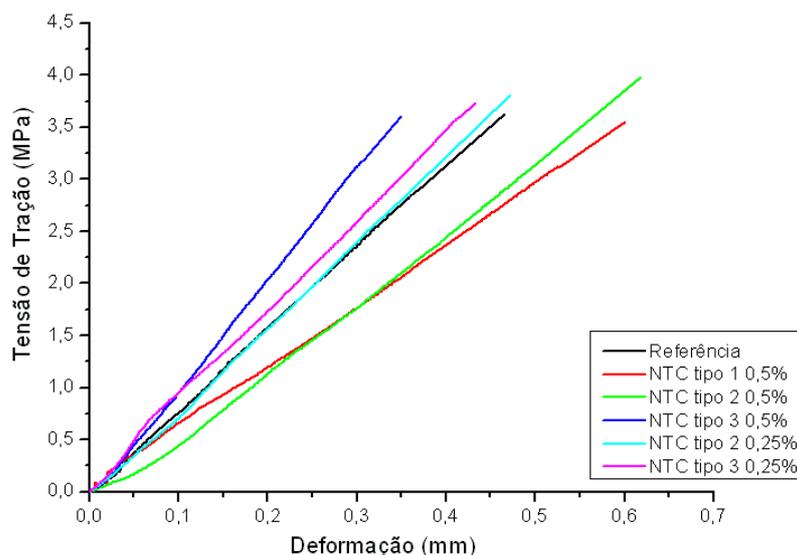


Figura 29 Comportamento médio da curva tensão X deformação para os corpos de prova rompidos à flexão.

4.4. ENSAIO DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

O ensaio de resistência à compressão seguiu as indicações da NBR 13279 (2005), que sugere o rompimento das duas partes restantes dos corpos de prova rompidos à flexão.

Na figura 30 verificou-se que todas as misturas com adição de NTC obtiveram acréscimo na resistência (os resultados individuais constam do anexo I). Isto pode estar ligado à densificação da estrutura da pasta causada pela presença dos NTC durante o processo de hidratação; Li *et al.* (2005) observaram uma diminuição da porosidade média da pasta de cimento com NTC e um acréscimo de até 19% na resistência, o que reforça a possibilidade de que sua presença na estrutura melhore o comportamento à compressão.

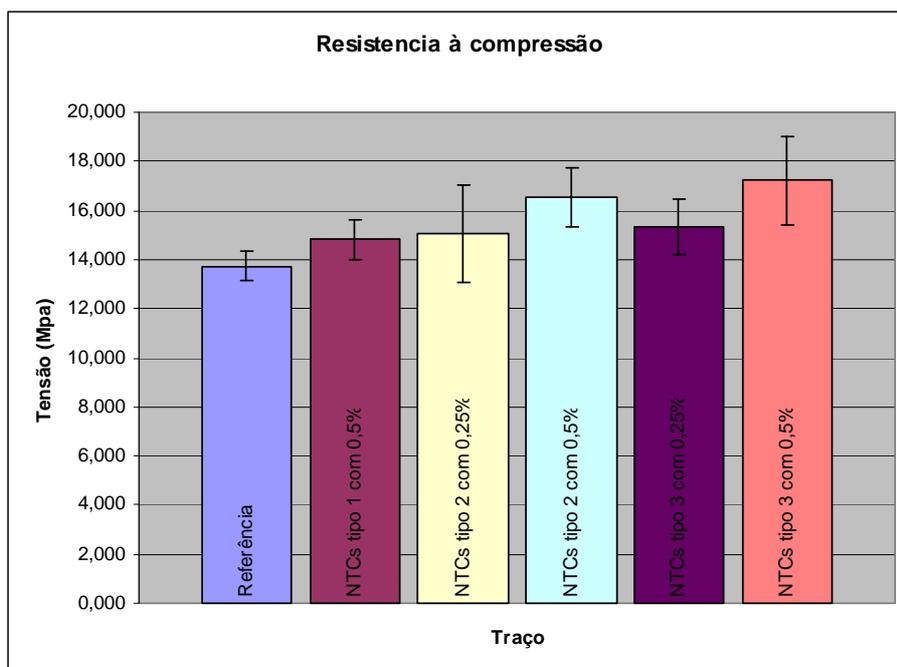


Figura 30 Médias de resistência à compressão dos corpos de prova.

A argamassa com 0,5% de NTC tipo 3 apresentou a maior resistência. Constatou-se que existe diferença significativa da resistência entre a argamassa referência e as argamassas compostas com NTC tipo 2 e 3 com teor de 0,5%, como pode ser demonstrado pelo teste de Duncan.

Tabela 17 Análise de variância entre os resultados de resistência a compressão dos corpos de prova.

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	62,53886	5	12,50777	4,845586	0,001376	2,437694
Dentro dos grupos	108,4134	42	2,581271			
Total	170,9522	47				

Vários fatores podem ter influenciado os resultados, entre eles pode-se destacar a dispersão das fibras na matriz que é tida como a principal característica para eficiência deste tipo de reforço em materiais compósitos. A dispersão dos NTC na mistura não foi eficiente sendo que apenas uma pequena parte dos NTC foi homogeneizada na pasta o restante apresentou-se na forma de pequenos grãos espalhados na matriz e pouco contribuíram no comportamento mecânico do material. A diferença de resistência observada entre as argamassas pode ser atribuída à adsorção de água nas paredes dos NTC. No momento da mistura este material encontrava-se seco e devido a sua grande área superficial, possivelmente ocorreu adsorção de certa quantidade de água em sua superfície o que causaria uma redução na relação água / cimento. Outra possibilidade é a redução da porosidade causada pela nucleação heterogênea resultante da presença dos NTC na mistura, o que causaria um adensamento da pasta, conforme foi relatado por Li *et al.* (2005).

4.5. ENSAIO DE RETRAÇÃO AUTÓGENA

O ensaio de retração autógena foi realizado em corpos de prova de 24 à 200 horas após a mistura. Os resultados mostram que os NTC não tem grande influência na retração autógena, tendo até uma tendência de aumento da retração como pode ser visto nas figuras 31 a 36. Possivelmente devido à aceleração das reações de hidratação na presença de NTC, pela nucleação heterogênea, gerando um aumento da retração autógena pela formação de uma quantidade maior de hidratos, que por sua vez poderia ser compensada parcialmente pelo reforço da estrutura da pasta de cimento hidratado, resultando numa pequena diferença na retração autógena.

Gleize (2005) obteve redução na retração autógena (figura 10) utilizando NTC de diâmetro de 2 a 3 nm, e comprimento médio de 10µm. Esta redução se

mostrou constante durante a repetição de seus ensaios, o que nos leva a crer que o fator de forma também pode estar atuando na melhoria destas características (tabela 15). No entanto para a mistura com 0,25% de NTC tipo 1, que tem um fator de forma baixo apresentou redução de 8% na retração autógena comparado à referência, o que contraria a tendência mostrada pelas outras amostras.

Existem duas hipóteses distintas para explicar o comportamento das pastas no ensaio de retração autógena.

A primeira é a de que os NTC tenham algum efeito. Sendo assim poderiam estar atuando de três formas:

1. Na diminuição da porosidade média, o que aumentaria os efeitos da depressão capilar e conseqüentemente da retração autógena;
2. Na aceleração da hidratação resultando na formação de maiores quantidades de hidratos e novamente aumentando a retração autógena;
3. Atuando como nanoreforço da estrutura, reduzindo a retração e gerando um efeito compensatório em relação aos fatores 1 e 2.

A segunda é a de que os NTC não têm nenhum efeito sobre a velocidade de hidratação nem na porosidade, logo não atuam sobre a retração autógena. Isto pode ocorrer devido a fatores como:

- Baixo teor na mistura
- Dispersão não otimizada
- Não atuarem como nanoreforço, sendo a porosidade a principal responsável pelo comportamento na matriz.

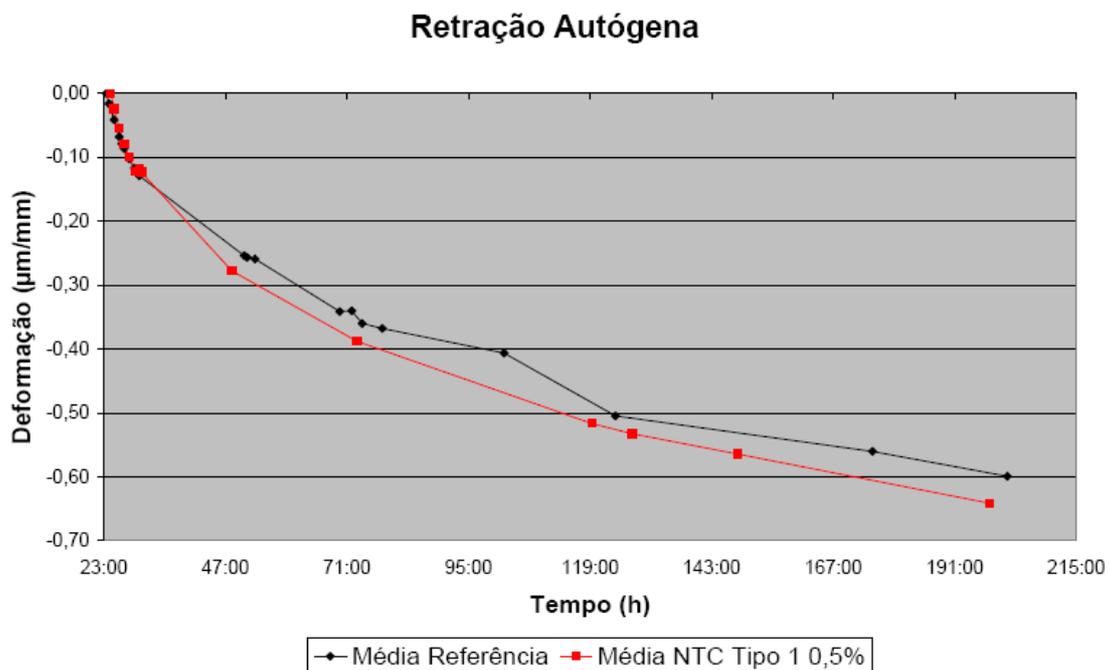


Figura 31 Comparativo entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,5% de NTC tipo 1.

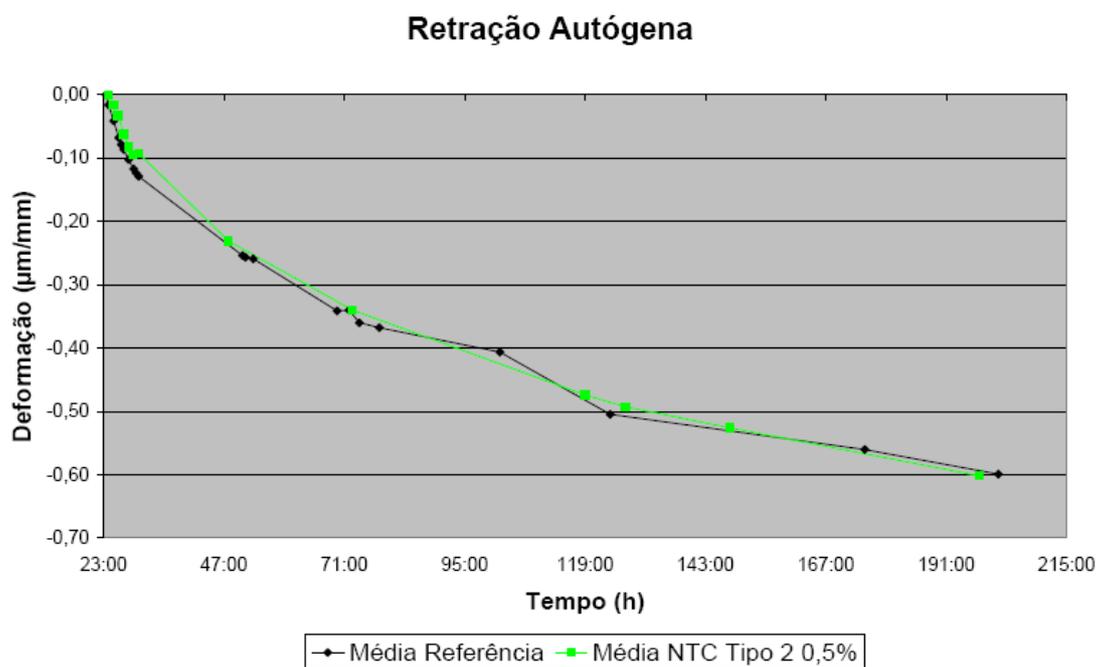


Figura 32 Comparativo entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,5% de NTC tipo 2.

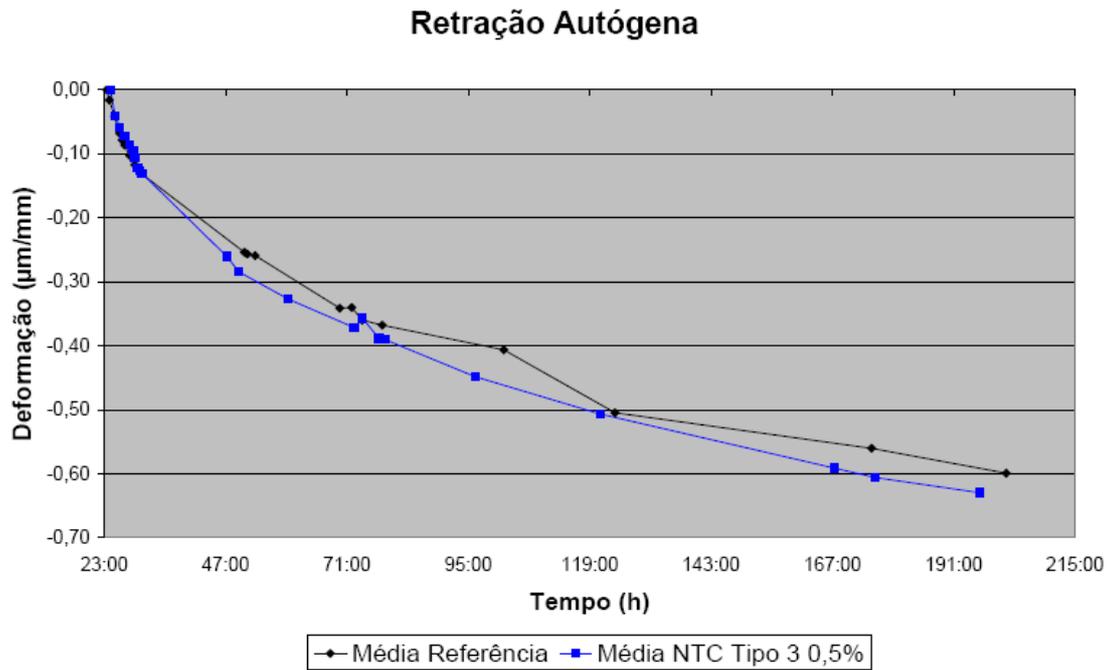


Figura 33 Comparativo entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,5% de NTC tipo 3.

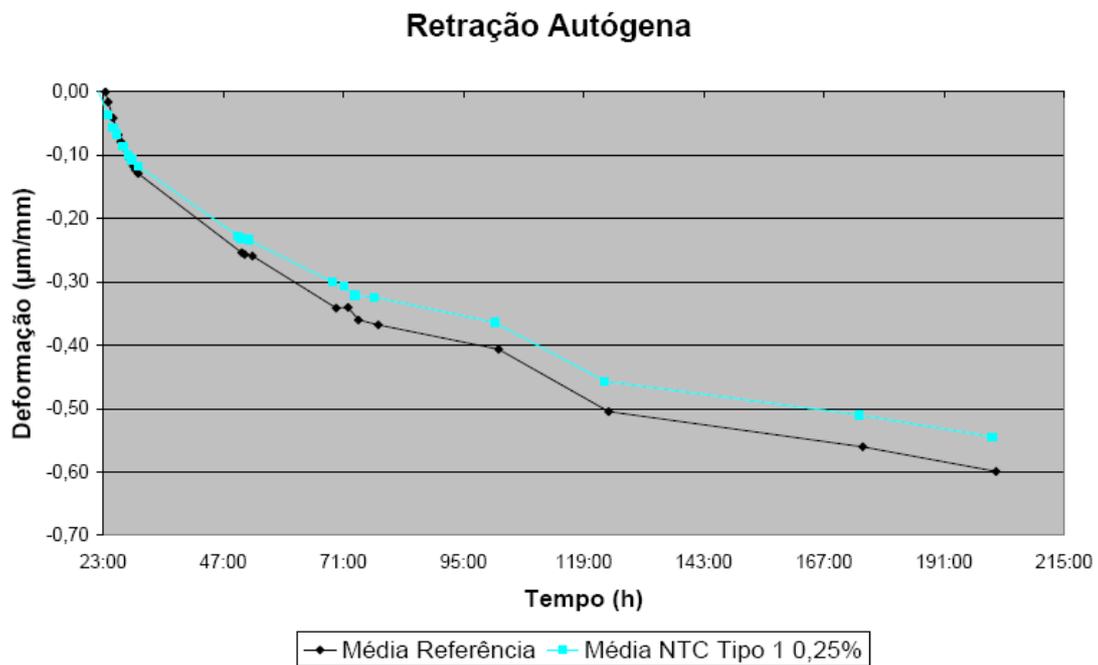


Figura 34 Comparativo entre a retração autógena média da pasta referência e da pasta com 0,25% de NTC tipo 1.

Retração Autógena

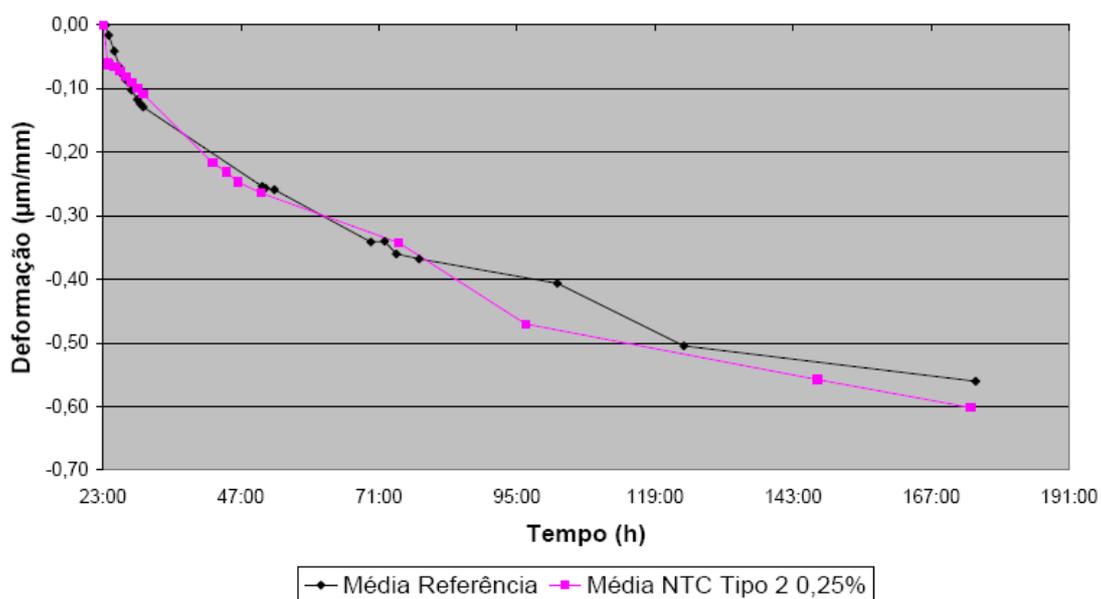


Figura 35 Comparativo entre a retração autóloga média da pasta referência e da pasta com 0,25% de NTC tipo 2.

Retração Autógena

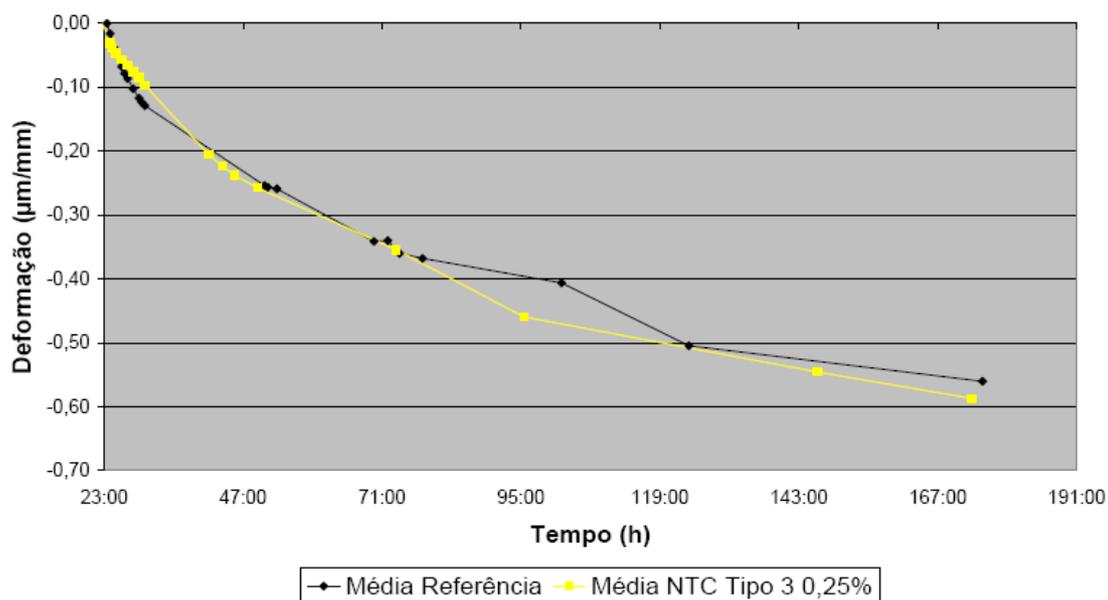


Figura 36 Comparativo entre a retração autóloga média da pasta referência e da pasta com 0,25% de NTC tipo 3.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

Após o tratamento químico com ácidos os NTC tiveram sua dispersão na água melhorada, a mistura permanecendo relativamente estável. Para as proporções utilizadas na moldagem dos corpos de prova, observou-se uma pequena decantação o que indicou que os NTC não foram totalmente dispersos, o que pode ter prejudicado a distribuição homogênea destes na matriz cimentícia.

Com o auxílio da FT-IR, pôde-se observar a existência de grupos hidroxilas e carbonilas nas amostras de NTC, comprovando a eficiência do tratamento químico na modificação da estrutura da superfície dos NTC. No entanto não determinou se quantitativamente se a presença destes grupos carboxílicos fixados na superfície dos NTC foi suficiente para gerar os efeitos desejados nas matrizes de cimento.

Não foi constatado ganho significativo de resistência à flexão, apesar das misturas com NTC terem apresentado valores superiores de até 5%. Estes resultados contradizem o trabalho realizado por Li *et al.* (2005), no qual obtiveram aumento de até 25% na resistência à flexão. Esta diferença pode estar ligada ao fator de forma dos NTC utilizados na pesquisa. Li *et al.* (2005), utilizaram NTC com fator de forma até 130 vezes maior que os dos NTC utilizados no presente trabalho.

O comportamento tensão x deformação não foi afetado pela presença de NTC. O compósito continua comportando-se como material frágil, sem o aparecimento de nenhum indicio de melhora do comportamento pós-fissuração. Na resistência à compressão, observou-se um acréscimo de até 29% na resistência. Este aumento pode ter relação com a diminuição da porosidade causada pela presença dos NTC na estrutura. A redução da porosidade é citada por Li *et al.* (2005), em ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, no qual constatou a diminuição do diâmetro médio dos poros de pastas de cimento hidratado contendo NTC.

Foi observada uma tendência de aumento na retração autógena com a incorporação dos NTC, este fato pode ter ocorrido pelo refinamento dos poros

da pasta de cimento, já que seus efeitos são mais significativos em poros de diâmetro menores que 50nm. Outro fator, é o provável aumento da quantidade de hidratos causado pela nucleação heterogênea devido à presença dos NTC. É possível também que o fator de forma tenha influência na eficiência da incorporação deste tipo de nanomaterial, mostrando-se significativo principalmente em esforços de tração.

Apesar de parecer promissor, os NTC não se mostraram eficientes no reforço de argamassas e pastas de cimento Portland. Deve ser melhorada a dispersão dos NTC para que se tenha condição de medir de forma mais correta sua influencia e sua viabilidade do uso como reforço em matrizes cimentíceas.

Cabe ressaltar que a incorporação de nanomateriais por si só não é suficiente para que se controlem todas as características de um material, deve-se prosseguir na investigação de como as estruturas se comportam na presença de tais materiais e de como estas características podem ser manipuladas através dessas adições.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.

- Quantificar e melhorar a dispersão dos NTC na água e na pasta de cimento, testando outros métodos de tratamento e funcionalização.
- Estudar a interface NTC / matriz cimentícia e a interação química entre os compostos.
- Verificar a influência do fator de forma dos NTC no comportamento à flexão e na fissuração de materiais cimentícios.
- Avaliar os efeitos dos NTC na hidratação e na microestrutura da pasta de cimento.
- Estudar o efeito das impurezas contidas nos NTC na eficiência da sua incorporação em matrizes cimentícias.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

AITCIN, P.C. **Concreto de Alto Desempenho**. Tradução de Geraldo G. Serra, São Paulo: Pini, 2000.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-63, 2000.

ANDREWS, R.; WEISENBERGER, M.C. Carbon nanotube polymer composites. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 8, p. 31–37, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). Standart Test Method for Flexural Strength of Hydraulic-Cement Mortar (C -348). Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Areia normal para ensaio de cimento**: NBR 7214. Rio de Janeiro, 1982.

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

_____. **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência**: NBR 13276. Rio de Janeiro, 2002.

_____. **Argamassa para assentamento e revestimento de parede e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**: NBR 13279. Rio de Janeiro, 2005.

BALAZSI, C.; KONYA, Z.; WEBER, F.; BIRO, L.P.; ARATO, P. Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites. **Materials Science and Engineering**, v. 3, p. 1133–1137, 2003.

BALTHAR, V.K.C.B.L.M. **Retração Autógena e Evolução de Propriedades Mecânicas de Pastas Pozolânicas**. 2004. 128f. Dissertação de Mestrado (Ciência em engenharia civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE., Rio de Janeiro RJ.

BASTOS, P.K.X. **Retração e desenvolvimento de propriedades mecânicas de argamassas mistas de revestimento**. 2001. 172f. Tese de Doutorado (Engenharia de construção civil e urbana) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo SP.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre Reinforced Cementitious Composites**. 1.ed. England: Elsevier Science Publishers Ltd, 1990. 449 p.

BETIOLI, A. M. **Degradação de fibras PET em materiais à base de cimento Portland**. 2003. 140 f. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

BIERCUK, M.J.; LLAGUNO, M.C.; RADOSAVLJEVIC, M.; HYUN, J. K.; JOHNSON, A.T.; FISCHER, J.E. Carbon nanotube composites for thermal management. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 2767-2771, 2002.

CAPAZ, R. B.; Chanchan, Hélio. Nanotubos e a Nova Era do Carbono, **Ciência Hoje**, Rio de Janeiro RJ, v. 33, 198, p 20-27, Outubro de 2003.

DIAMOND, S., **The Microstructure of Cement Paste in Concrete**, In: Congr. Int. de Química do Cimento, Rio de Janeiro, Brasil, 8, v. 1, (1986) 122-147.

ESUMI, K.; ISHIGAMAI, M.; NAKAJIMA, A.; SAWADA, K.; HONDA, H.. **Chemical treatment of carbon nanotubes**, Carbon, v. 34, p 279, Dezembro de 1995.

FIGUEIREDO, A. D. **Concreto com fibras de aço**. São Paulo: EPUSP, 2000. 69 p. (Série Boletim Técnico BT/PCC/260).

FLAHAUT, E.; PEIGNEY, A.; LAURENT, C. ; MARLIERE, C.; CHASTEL, F. ; ROUSSET, A ;. Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties. **Acta Materialia**, v. 48, n. 14, p. 3803-3812, 2000.

FOLLIOT, A. ; BUIL, M.. **La structuration progressive de la pierre de ciment, in “Le béton hydraulique”**. Paris. Presse de l’ Ecole National des Ponts et Chaussées, 1982.

GAO, G.H.; CAGIN, T.; GODDARD, W.A. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 9, n. 3, p. 184-191, 1998

GARCIA, B.S. Retrait au jeune âge du béton. Développement d’une méthode expérimentale et contribution à l’analyse physique du retrait endogène. **Laboratoire Central des Ponts et Chaussées**, 2001.

GLEIZE, P.J.P. Relatório de estagio Pós-Doutoral para CAPES, 2005.

GLEIZE, P.J.P. ; CYR, M. ; ESCADEILLAS, G. . Effects of metakaolin on autogenous shrinkage of cement pastes – Em impressão -. **Cement & concrete composites**, 2006.

GLEIZE, P.J.P. **A nanotecnologia aplicada a materiais cimentícios**. Palestra, XI Encontro Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído - ENTAC 2006, ANTAC, Florianópolis – SC, 2006.

GONG, X.; LIU, J.; BASKARAN, S.; VOISE, R.D.; YOUNG, J.S. Surfactant assisted processing of carbon nanotube/polymer Composites. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 4, p.1049-1052, 2000.

HERBST, M.H.; MACEDO, M.I.F.; ROCCO, A.M.. Tecnologia dos Nanotubos de carbono: Tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar, **Química Nova**, São Paulo SP, v.27, 06, p 986-992, Janeiro/ Fevereiro de 2004.

HOOD, E., Nanotechnology: Looking As We Leap. **Environmental Health Perspectives**, v. 112, n. 13, p. A740-A749, 2004.

HU C.G., W.L. ; WANG, K.J. ; LIAO, G.B ; LIU, Y.T.W. Systematic investigation on the properties of carbon nanotube electrodes with different chemical treatments. **Journal of Physics and Chemistry of Solids** v. 65 1731–1736, 2004.

HU, Y.; SHENDEROVA, O.A.; HU, Z.; PADGETT, C.W.; BRENNER, D.W. Carbon nanostructures for advanced composites. **Reports of Progress in Physics**, v. 69, p. 1847–1895, 2006

HUA, C., ACKER, P., EHRLACHER, A. **Analyses and models of the autogenous shrinkage of hardening cement paste**. Cement and Concrete Research, v. 25, n. 7, pp. 1457-1468, 1995.

IJIMA, S., Helical microtubules of graphitic carbon, **Nature**, v. 354, p 56-58, Novembro de 1991.

IRC. Innovations em Construction. Institut de recherche en construction, Conseil National de Recherche du Canada. v. 7, n. 4, p. 8, Dezembro de 2002.

JINWEI, N.; JUNJI, Z.; YUBAI, P.; JINGKUN, G., **Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO₂ matrix composites**, Ceramics International, v. 30, p 63-67, Março de 2003.

JUENGER, M.C.G. **Quantifying microstructural variations in cement pastes: implications on drying shrinkage**, Ph.D., Northwestern University, Illinois, 1999.

KASTNER, J., WINTER, J.;KUZMANY, H., **Raman Spectroscopy of Conjugated Carbon Systems: Polymers, Carbynes and Fullerenes**. Materials Science Forum, v. 191, p. 161, 1995.

LE MAROIS, G. **Enjeux et Perspectives Economiques des Nano-Materiaux**. Seminaire OMNT / Nanomateriaux. MinEFI/DiGITIP. v.20 p. 29/01/2004

LI, G.Y.; WANG, P.M; ZHAO, X. Mechanical Behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes, **Carbon**, v. 43, p 1239-1245, Dezembro de 2004.

MAKAR J.M.; BEAUDOIN J.J. **Carbon nanotubes and their application in the construction industry**. International Symposium on Nanotechnology in Construction, Royal Society of Chemistry. Anais, p 331-341, 2003.

MARSHALL, W.M.; SIMINA P.N.; JOSEPH G. S., Measurement of Functionalised Carbon Nanotube Carboxylic Acid Groups Using a Simple Chemical Process. **Carbon**, v. 44, p 1137-1141, 2006.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo : Pini, 1994.

MELO, N.A.A., **Estudo da Retração em Argamassa de Escoria Ativada**, 2002, 161f, Dissertação de Mestrado (Engenharia de construção civil e urbana) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

MITANI H., **Variations volumiques des matrices cimentaires aux très jeunes âges : approche expérimentale des aspects physiques et microstructuraux**. Tese de Doutorado. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2003

NING, J.; ZHANG, J.; PAN, Y.; GUO, J. Fabrication and mechanical properties of SiO₂ matrix composites reinforced by carbon nanotube. **Materials Science and Engineering**, v. A357, p. 392-396, 2003.

NING, J.; ZHANG, J.; PAN, Y.; GUO, J. Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO₂ matrix composites. **Ceramics International**, v. 30, p. 63-67, 2004.

OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; JÚNIOR, F.A.S.; PANDOLFELLI, V.C.. Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite. **Cerâmica** v. 46 p. 300, 2000.

OVEJERO G.; SOTELO J. L.; ROMERO M. D.; RODRIGUEZ A.; OCANA M. A.; RODRIGUEZ G.; GARCIA J.. Multiwalled carbon nanotubes for liquid-phase oxidation. Functionalization, characterization, and catalytic activity. **Industrial & Engineering Chemistry Research** v.45 p. 2206-2212, 2006

PEIGNEY, A. ; LAURENT, C.H. ;FLAHAUT, E. ; ROUSSET, A.. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. **Ceramics International**, v. 26, n. 6, p. 667-683, 2000.

PEIGNEY, A. ; LAURENT, C.H. ; DUMORTIER, O. ; ROUSSET, A.. Carbon nanotubes- Fe-alumina nanocomposites. Part I: influence of the Fe content on the synthesis of powders. **J. of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 14, p. 1995-2004, 1998.

PEIGNEY A.; LAURENT, C.H.; DUMORTIER, O.; ROUSSET, A.. Carbon nanotubes- Fe-alumina nanocomposites. Part II: microstructure and mechanical properties of the hot-pressed composites. **J. of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 14, p. 2005-2013, 1998.

PELISSER, F.. **Avaliação do desempenho de concreto reforçado com fibras de polietileno tereftalato**. 2002. Dissertação (Mestrado em Construção Civil)- Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

PRATT P.L.. Current Developments in Cement and Concrete Microstructure, **Engineering Foundation**, (1986) 107-116.

QIAN, D.; DICKEYA, E.C.; ANDREWS, R.; RANTELL, T.. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 20, p. 2868-2870, 2000.

REGOURD, M., **L'hydratation du ciment Portland, em Le Béton Hydraulique**, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Ed. BARON J. E SAUTEREY R., p. 193-221, Paris, 1982.

RICHARDSON, I.G.; GROVES, G.W.. Microstructure and Microanalysis of Hardened Ordinary Portland Cement Pastes", **Jornal of Materials Science**, v.28 (1993) 265-277.

RUAN, S.L.; GAO, P.; YANG, X.G.; YU, T.X.. Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5643–54, 2003.

SHAFFER, M. S. P.; FAN, X.; WINDLE, A. H.. Dispersion and packing of carbon nanotubes. **Carbon** v. 36, n°11, pp. 1603–1612, 1998

SIEGEL, R.W.; CHANG, S.K.; ASH, B.J.; STONE, J.; AJAYAN, P.M.; DOREMUS, R.W., SCHADLER, L.S. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites. **Scripta Materialia**, v. 44, p. 2061–2064, 2001.

SKOOG, D. A.; HOLLER F.J.; NIEMAN T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5ª ed, trad. Ignez Caracelli, Porto Alegre : Bookman, 2002.

SUN, J.; GAO, L.; JIN, X. Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes. **Ceramics International**, v. 31, p. 893–896, 2005(a).

SUN, J.; GAO, L.; IWASA, M.; NAKAYAMA, T.; NIIHARA, K. Failure investigation of carbon nanotube/3Y-TZP nanocomposites. **Ceramics International**, v. 31, p. 1131–1134, 2005(b).

TANESI, J.; FIGUEIREDO, A. D. **Fissuração por retração em concretos reforçados com fibras de polipropileno**. São Paulo: EPUSP, 1999. 25 p.(Série Boletim Técnico BT/PCC/239).

TANG, Y.; CONG, H.; ZHONG, R.; CHENG, H-M. Thermal expansion of a composite of single-walled carbon nanotubes and nanocrystalline aluminum. **Carbon** v. 42, p. 3251–3272, 2004

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**, Academic Press, 1992

TAYLOR, G. D. **Materials in Construction**. London: Longman Science & Technical, 2ed, 284p, 1994.

TECNICAL RECOMMENDATION FOR THE TESTING AND USE OF CANSTRUCTION MATERIALS – RILEM **Flexural strength of mortar: LUMA 7**. Londres 1991.

THOMAS, J.J.; JENNINGS, H.M.; ALLEN, A.J.. The surface area of cement paste as measured by neutron scattering: evidence for two C-S-H morphologies, **Cement and Concrete Research**, v.28 p 897-905, 1998.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T-W.; Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n.13, p. 1899-1912, 2001.

WANSOM, S.; KIDNER N. J.; WOO L. Y.; MASON T. O., AC-impedance response of multi-walled carbon nanotube/cement composites, **Cement & Concrete Composites**, in press, 2006.

YOUN, R.J.; SONG, Y.S.. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. **Carbon**, p 2-8, Janeiro de 2005.

YU M.F.; 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.

ZHU W.; BARTOS P.J.M; PORRO A. Application of nanotechnology in construction, **Materials and Structures**, v. 37, p 649-658, 2004

ANEXOS

ANEXO I - RESULTADOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Resistência à compressão dos corpos de prova

Composição	Resistência à compressão (MPa)							
	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
Referência	13,39	14,01	13,21	13,00	13,01	13,86	14,41	15,04
NTC tipo 1 0,5%	15,00	14,70	14,56	14,38	17,07	14,18	14,47	14,12
NTC tipo 2 0,5%	18,97	18,71	12,53	13,35	17,55	16,86	16,90	17,41
NTC tipo 3 0,5%	17,05	17,16 3	18,97	19,31	16,98	17,63	15,31	15,38
NTC tipo 2 0,25%	15,21	15,11	15,20	15,66	12,23	14,70	15,36	17,09
NTC tipo 3 0,25%	12,91	17,50	13,98	13,18	16,97	18,42	13,83	16,05

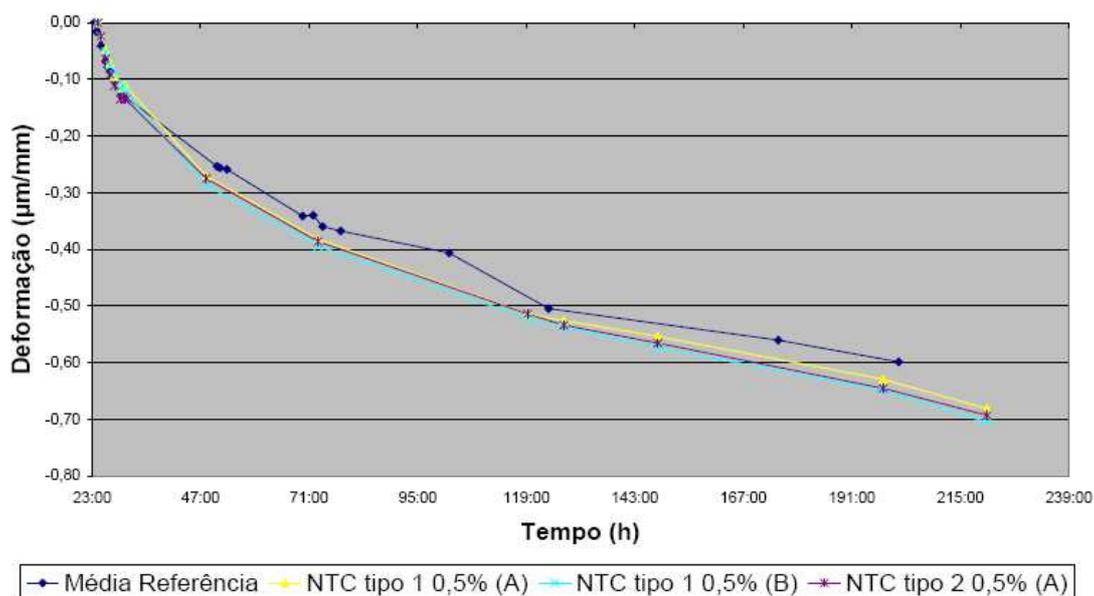
Resistência à compressão média dos corpos de prova

Composição	Médias (Mpa)	Desvio Padrão	Coef. Var.
Referência	14,08	0,86	6,10
NTC tipo 1 0,5%	14,96	1,41	9,45
NTC tipo 2 0,5%	17,18	0,35	2,04
NTC tipo 3 0,5%	16,33	1,16	7,12
NTC tipo 2 0,25%	14,84	2,01	13,57
NTC tipo 3 0,25%	16,32	1,92	11,78

ANEXO II - RESULTADOS DE RETRAÇÃO AUTÓGENA

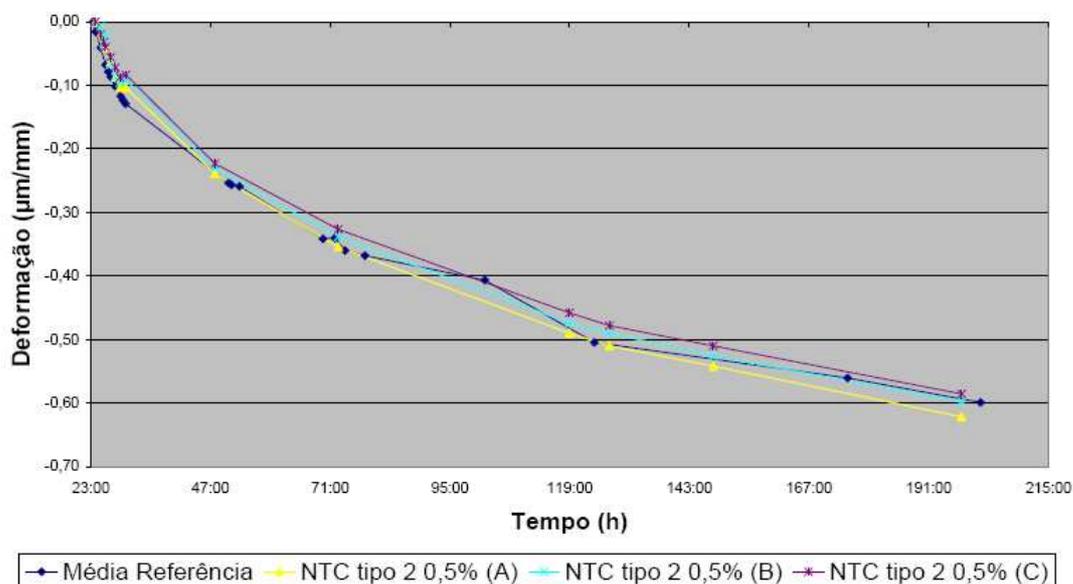
Comparativo entre a retração autóloga média da referência e as retrações individuais dos corpos de prova com 0,5% de NTC tipo 1.

Retração Autóloga



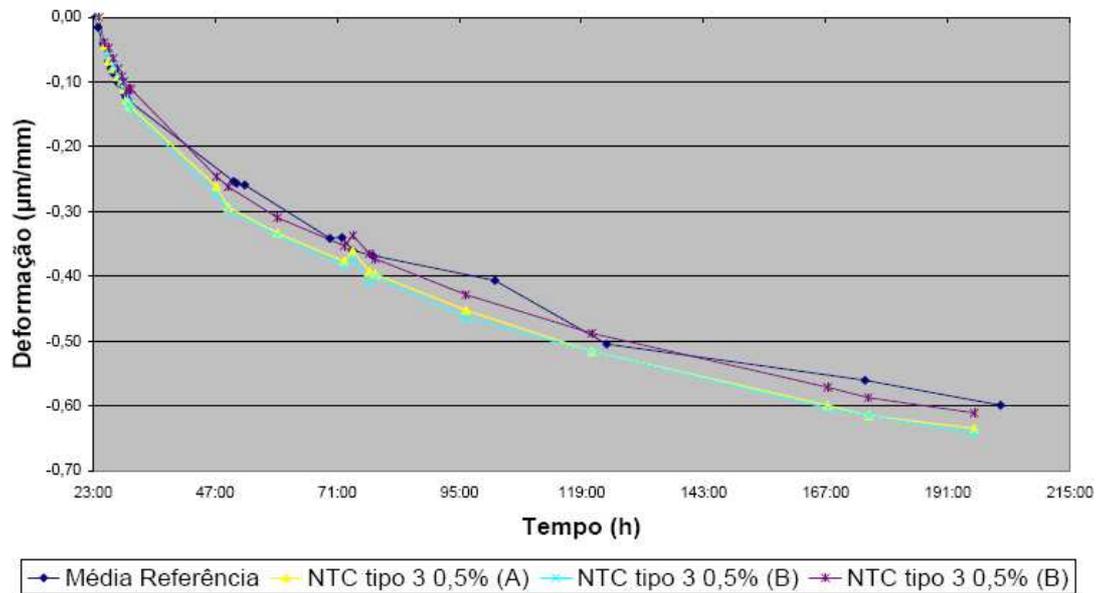
Comparativo entre a retração autóloga média da referência e as retrações individuais dos corpos de prova com 0,5% de NTC tipo 2.

Retração Autóloga



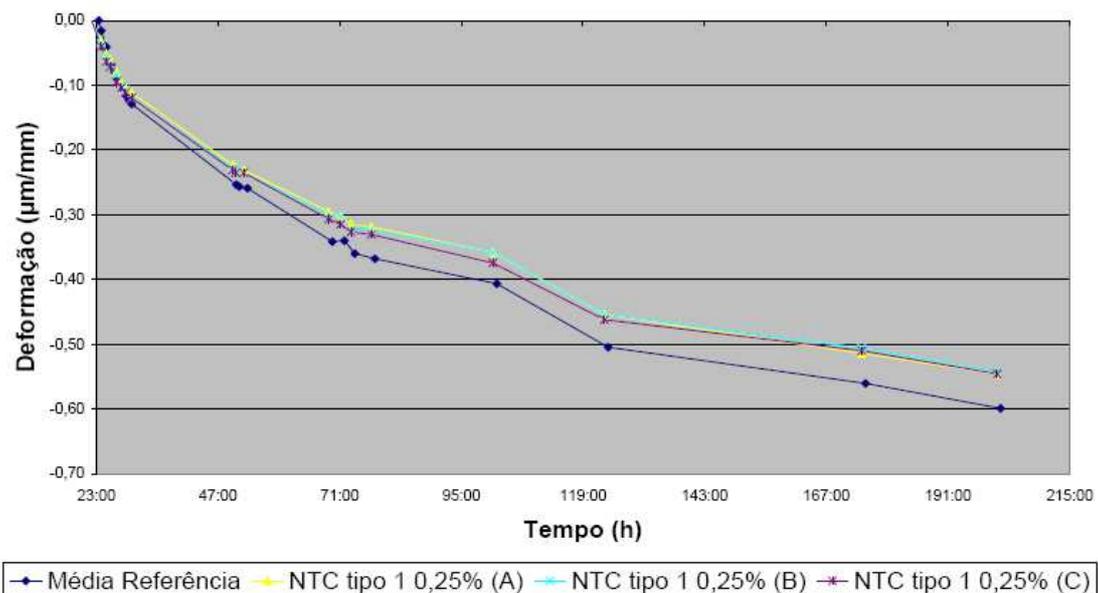
Comparativo entre a retração autógena média da referência e as retrações individuais dos corpos de prova com 0,5% de NTC tipo 3.

Retração Autógena



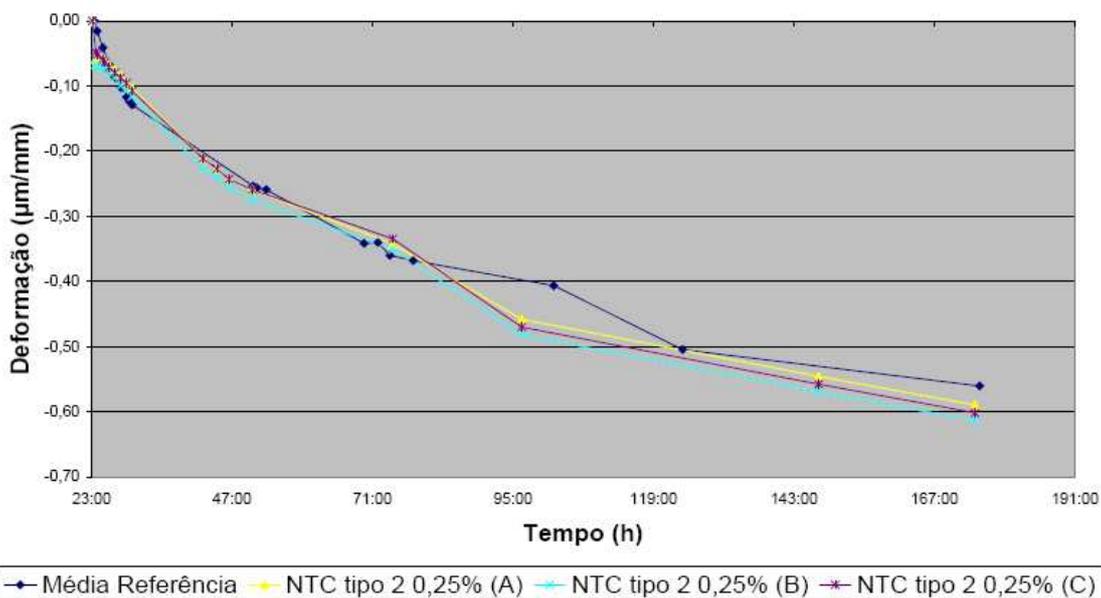
Comparativo entre a retração autógena média da referência e as retrações individuais dos corpos de prova com 0,25% de NTC tipo 1.

Retração Autógena



Comparativo entre a retração autógena média da referência e as retrações individuais dos corpos de prova com 0,25% de NTC tipo 2.

Retração Autógena



Comparativo entre a retração autógena média da referência e as retrações individuais dos corpos de prova com 0,25% de NTC tipo 3.

Retração Autógena

