

Eduardo Roberto Batiston

**INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM  
MATRIZ DE CIMENTO PORTLAND.**

Tese submetida ao Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Civil da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau de  
Doutor em Engenharia Civil  
Orientador: Prof. Dr. Philippe Jean  
Paul Gleize

Florianópolis  
2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária  
da  
Universidade Federal de Santa Catarina

B333i Batiston, Eduardo Roberto  
Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento  
Portland [tese] / Eduardo Roberto Batiston ; orientador,  
Philippe Jean Paul Gleize. - Florianópolis, SC, 2012.  
150 p.: il., grafs., tabs.

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

Inclui referências

1. Engenharia civil. 2. Cimento portland. 3. Nanomateriais.  
I. Gleize, Philippe Jean Paul. II. Universidade Federal de  
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.  
III. Título.

CDU 624

INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM MATRIZ DE  
CIMENTO PORTLAND

EDUARDO ROBERTO BATISTON

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

-----Prof.  
Dr. Roberto Caldas de Andrade Pinto- Coordenador do PPGEC

-----  
Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize – Orientador

COMISSÃO EXAMINADORA:

-----  
Dr. Ivo José Padaratz- Moderador- ECV/UFSC

-----  
Dr. Romildo Dias Toledo Filho – COPPE-UFRJ/RJ

-----  
Dr. José Márcio Fonseca Calixto – UFMG

-----  
Dr. Alexandre Lago – EMC/UFSC

-----  
Dra. Janaíde Cavalcante Rocha- ECV/UFSC

-----  
Dr. Luis Alberto Gómez - ECV/UFSC

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida aos quais sempre me apego.

Aos meus pais Celso e Luci pela presença, incentivo e dedicação que são uma inspiração para mim. Aos meus irmãos Jardel e Diego pela presentes e companheiros. A minha esposa Thaisa minha amiga e companheira, pelo amor e incentivo.

Aos colegas de GDA, do NANOTEC, do GETEC e dos demais laboratórios, pelas experiências trocadas, pelo auxílio ou simplesmente pelas idéias trocadas nos corredores, muito obrigado pela bagagem e pela amizade.

Ao meu orientador, um grande amigo, e que com entusiasmo sempre nos motivou a buscar mais e melhor.

Aos meus colegas bolsistas de iniciação científica, sempre dispostos a ajudar e compartilhar suas idéias e tempo, sem vocês muito do que foi realizado não seria possível.

A CAPES e ao CNPQ pelo financiamento, sem o qual não poderíamos ter realizado nosso trabalho.

E aos demais que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigado.

## RESUMO

A modificação do cimento Portland pela nanoengenharia é um campo em expansão. Por ser um material de importância econômica relevante, a melhoria nas características dos produtos a base de cimento Portland é de interesse da indústria e da sociedade. Sua estrutura complexa, o torna candidato natural para a nanomanipulação e, a utilização de nanoobjetos é uma alternativa para o aprimoramento de suas características. Nanotubos de carbono, com suas características químicas e físicas singulares vem ganhando relevância na produção dos mais diversos tipos de compósitos. Estudou-se neste trabalho as modificações causadas pela presença de nanotubos de carbono na matriz de cimento. Foram estudadas também duas metodologias de funcionalização para melhorar a interação dos nanotubos com os hidratos presentes na pasta e aprimorar sua dispersão na matriz. Utilizaram-se quatro tipos de nanotubos e um tipo de nanofibra com os quais foram produzidas pastas de cimento de alta resistência. Avaliaram-se as características reológicas das pastas através do squeeze flow, e foi acompanhada a cinética de hidratação através de calorimetria por condução. A resistência mecânica foi medida através de ensaios de resistência à compressão e resistência à flexão e puderam ser estudados ainda os efeitos da presença dos nanotubos no comportamento termofísico das matrizes. Os processos de funcionalização mostraram-se capazes de alterar as características dos nanotubos, porém não foram eficientes em melhorar sua dispersão e a interação com a matriz de cimento. A resistência mecânica não foi afetada de forma significativa pelos nanotubos que modificaram a reologia das pastas provocando aumento da viscosidade e da tensão de escoamento para todas as misturas. As características termofísicas foram alteradas de forma bastante acentuada chegando a aumentos de 20 vezes na difusividade térmica de algumas composições. Os ensaios de difusividade térmica mostraram-se ainda uma potencial ferramenta para identificar o grau de dispersão dos nanotubos na matriz.

Palavras chave:

Cimento Portland, Nanotubos de Carbono, Difusividade térmica.

## ABSTRACT

The changing of nano-structure of Portland cement is a growing field. Due to their economic importance, the improvement of the characteristics of Portland cement-based products is highly interesting for the industry and society. Its complex structure, makes it a natural candidate for nanomanipulation and, the use of nano-objects is an alternative for the improvement of their characteristics. Carbon nanotubes, with their singular physical and chemical characteristics are gaining importance in the production of the most varied types of composites. The modifications caused by the presence of carbon nanotubes in the cement matrix were studied in this work. Two kind of functionalization were tested to improve nanotubes interaction with cement hydrates. Four types of nanotubes and one type nanofiber were used to produce high-strength cement pastes. The rheological characteristics of the pastes were assessed through the squeeze flow method, and cement hydration kinetics was followed by conduction calorimetry. Flexural and compressive strength and thermophysical properties were also assessed.. Results showed that although the functionalization processes were able to change the nanotubes characteristics, these treatments have not been effective in improving their dispersion and interaction with the cement matrix. Thus, mechanical strength was not significantly affected. However viscosity and yield stress were increased by carbon nanotubes for all mixtures. The thermophysical properties, as diffusivity, were highly affected by the presence of nanotubes: up to 20 times increase for some compositions. Thermal diffusivity also showed a potential tool to estimate the degree of dispersion of carbon nanotubes in the cement matrix.

Key-words:

Cement, Carbon Nanotubes, Composites.

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 Estrutura do C-S-H em diferentes escalas de observação (MINET, 2003).</i>	8
<i>Figura 2 Modelo de Feldman e Sereda, que representa a estrutura do C-S-H (REGOURD, 1982).</i>	8
<i>Figura 3 Tipos de ligação entre as folhas de C-S-H (SIERRA apud RAMACHANDRAN, 1984).</i>	9
<i>Figura 4 Curva típica de desenvolvimento de calor de hidratação de um cimento Portland comum.</i>	9
<i>Figura 5 A - Filamentos observados por Radushkevich e Lukijanovich em 1952. B - Nanotubos de carbono observados por Oberlin et al., 1976.</i>	13
<i>Figura 6 Três tipos de hibridação do carbono (SILVA, 2008).</i>	14
<i>Figura 7 Estrutura do C<sub>60</sub> (CAPAZ e CHACHAM, 2003)</i>	14
<i>Figura 8 Nanotubos de carbono com as pontas fechadas (VAISMAN, WAGNER e MARON, 2006).</i>	15
<i>Figura 9 Estruturas de nanotubos de simples camadas perfeitos (FILHO e FAGAN, 2007).</i>	16
<i>Figura 10 Esquema da formação de um nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafite (HERBST, MACEDO e ROCCO, 2004).</i>	17
<i>Figura 11 Detalhe da curvatura de um MWNT (PONCHARAL et al., 2008).</i>	19
<i>Figura 12 Processo de crescimento dos nanotubos de carbono (HERBST, MACEDO e ROCCO, 2004)</i>	21
<i>Figura 13 Mecanismo para formação de nanotubos de carbono (PWT) (DU et al. 2006).</i>	21
<i>Figura 14 Fases do mecanismo de PWT (DU, G. et al., 2006).</i>	22
<i>Figura 15 Exemplos de NTC sintetizados por CVD.</i>	23
<i>Figura 16 Esquema dos orbitais nos fullerenos e nos nanotubos de carbono (NIYOGI et al., 2002)</i>	25
<i>Figura 17 Exemplo de ligação entre anéis aromáticos e NTC (CHEN et al., 2001).</i>	27
<i>Figura 18 Principais rotas de funcionalização covalentes de NTC. (BANERJEE et al., 2005).</i>	29

<i>Figura 19 Esquema da funcionalização e desfuncionalização de um SWNT, com posterior substituição do sítio ativo por um radical de interesse (TASIS et al., 2006).</i>	<i>31</i>
<i>Figura 20 Efeito do processo de oxidação de NTC A) Tratamento de SWNT com HNO<sub>3</sub> (TOUR, 2007) B) Tratamento de SWNT com SOCl<sub>2</sub> e posterior alteração dos radicais com R-NH<sub>2</sub> (VAISMAN, WAGNER e MARON, 2006).</i>	<i>31</i>
<i>Figura 21 Mudança do potencial zeta x pH dos nanotubos de carbono tratados com misturas de ácido nítrico e sulfúrico concentrados para os seguintes tempos: 0h sem tratamento, 10 min de tratamento, 20 minutos de tratamento e 30 minutos de tratamento (ESUMI et al., 1996).</i>	<i>32</i>
<i>Figura 22 Imagens de MET de nanotubos sem tratamento (“a” e “b”) tratados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (“c” e “d”) e tratados com ácido (“e” e “f”) (LI, C-C, et al. 2007).</i>	<i>34</i>
<i>Figura 23 Representação da concentração iônica próxima a uma partícula (Zeta-meter Inc., 2006).</i>	<i>36</i>
<i>Figura 24 Comportamento típico de uma partícula em solução aquosa (Andrade, 2002).</i>	<i>37</i>
<i>Figura 25 Espectro Raman de MWNT “a” NTC puro e “b” NTC modificado com SDS (LIU, GAO e SUN, 2007).</i>	<i>38</i>
<i>Figura 26 Micrografias de uma amostra de pasta de cimento contendo NTC com 3 dias (MAKAR, MARGESON e LUTH, 2005)</i>	<i>40</i>
<i>Figura 27 Micrografias de NTC em pastas de cimento com nanossílica, em A NTC funcionalizado recoberto com produtos hidratados, em B NTC sem funcionalização, não é recoberto. (LI, WANG, ZHAO, 2007).</i>	<i>42</i>
<i>Figura 28 Micrografias dos NTC sintetizados sobre os grãos de cimento anidro, em A um grão de cimento recoberto por NTC, em B e C detalhes dos NTC que compõem o material (NASIBULIN ET AL., 2009)</i>	<i>43</i>
<i>Figura 29 Posicionamento do íon Ca<sup>2+</sup> entre as estruturas de C-S-H e o grupo carboxila do NTC (SANCHEZ e ZHANG, 2008).</i>	<i>45</i>
<i>Figura 30 Energia de ligação entre a superfície grafítica e o C-S-H para diversos meios. (SANCHEZ e ZHANG, 2008)</i>	<i>45</i>
<i>Figura 31 Interação entre C-S-H e Ca(OH)<sub>2</sub> e NTC segundo Li, Wang e Zhao, 2005.</i>	<i>46</i>
<i>Figura 32 Imagens de MEV de uma amostra de MWNT, A) vista geral da amostra B) detalhe da ponta de um MWNT.</i>	<i>54</i>

- Figura 33 Esquema para produção de amostras de pasta de cimento* \_\_\_\_ 57
- Figura 34 Esquema de apoio para o ensaio de flexão, medidas em mm.* \_ 60
- Figura 35 Resultados obtidos a partir de espectrometria RAMAN para as amostras de nanotubos. (A) nanotubo tipo 1 (ST: sem tratamento; TA: tratamento com ácidos; TP: tratamento com peróxido de hidrogênio).* \_\_ 65
- Figura 36 Resultados obtidos a partir de espectrometria RAMAN para as amostras de nanotubos. (B) nanotubo tipo 2 (ST: sem tratamento; TA: tratamento com ácidos; TP: tratamento com peróxido de hidrogênio).* \_\_ 66
- Figura 37 Resultados obtidos a partir de espectrometria RAMAN para as amostras de nanotubos. (C) nanotubo tipo 3 (ST: sem tratamento; TA: tratamento com ácidos; TP: tratamento com peróxido de hidrogênio).* \_\_ 66
- Figura 38 Resultados obtidos a partir de espectrometria RAMAN para as amostras de nanotubos. (D) nanotubo tipo 4 (ST: sem tratamento; TA: tratamento com ácidos; TP: tratamento com peróxido de hidrogênio).* \_\_ 67
- Figura 39 Resultados obtidos a partir de espectrometria RAMAN para as amostras de nanotubos. (E) nanotubo tipo 5 (ST: sem tratamento; TA: tratamento com ácidos; TP: tratamento com peróxido de hidrogênio).* \_\_ 67
- Figura 40 Resultados de potencial zeta das amostras de nanotubos antes e após as funcionalizações. A curva preta representa os nanotubos não tratados a vermelha os nanotubos com tratamento com ácido nítrico e sulfúrico e a verde os nanotubos tratados com peróxido, em “A” os nanotubos tipo 1.* \_\_\_\_\_ 69
- Figura 41 Resultados de potencial zeta das amostras de nanotubos antes e após as funcionalizações. A curva preta representa os nanotubos não tratados a vermelha os nanotubos com tratamento com ácido nítrico e sulfúrico e a verde os nanotubos tratados com peróxido, em “B” os nanotubos tipo 2.* \_\_\_\_\_ 70
- Figura 42 Resultados de potencial zeta das amostras de nanotubos antes e após as funcionalizações. A curva preta representa os nanotubos não tratados a vermelha os nanotubos com tratamento com ácido nítrico e sulfúrico e a verde os nanotubos tratados com peróxido, em “C” as nanofibras tipo 3.* \_\_\_\_\_ 70
- Figura 43 Resultados de potencial zeta das amostras de nanotubos antes e após as funcionalizações. A curva preta representa os nanotubos não tratados a vermelha os nanotubos com tratamento com ácido nítrico e sulfúrico e a verde os nanotubos tratados com peróxido, em “D” os nanotubos tipo 4.* \_\_\_\_\_ 71

- Figura 44 Resultados de potencial zeta das amostras de nanotubos antes e após as funcionalizações. A curva preta representa os nanotubos não tratados a vermelha os nanotubos com tratamento com ácido nítrico e sulfúrico e a verde os nanotubos tratados com peróxido de hidrogênio, em “E” os tipo 5. \_\_\_\_\_71*
- Figura 45 Gráfico  $\log S$  x  $\log f$  mostrando a região de linearidade escolhida para o ajuste do sinal pela equação 9. Nota-se que a inclinação da reta é compatível com o mecanismo de recombinação na superfície com  $f^{1,0}$ . \_\_\_\_\_73*
- Figura 46 Gráfico da fase do sinal pela frequência de modulação, mostrando a melhor curva ajustada para o trecho definido pela linearidade mostrada na figura 38. Esta reta (em vermelho) é o ajuste da equação 9. 73*
- Figura 47 Medida de difusividade térmica para amostras de nanotubos de carbono tipo 1 com e sem funcionalização. \_\_\_\_\_74*
- Figura 48 Medida de difusividade térmica para amostras de nanotubos de carbono tipo 2 com e sem funcionalização. \_\_\_\_\_75*
- Figura 49 Medida de difusividade térmica para amostras de nanotubos de carbono tipo 4 com e sem funcionalização. \_\_\_\_\_75*
- Figura 50 Medida de difusividade térmica para amostras de nanotubos de carbono tipo 5 com e sem funcionalização. \_\_\_\_\_76*
- Figura 51 Fluxo de calor medido com calorímetro de condução da pasta referência (preto) e da amostra contendo 0,05% nanotubo tipo 1 sem funcionalização. \_\_\_\_\_77*
- Figura 52 Parâmetros utilizados para o cálculo do aumento da taxa de liberação de calor durante o período de aceleração da hidratação das pastas de cimento Portland. A reta “A” em vermelho representa a regressão linear correspondente ao intervalo de dados obtidos durante este período,  $\alpha$  representa a inclinação da reta e é calculada a partir da  $\tan^{-1}(\alpha)$ , que é o coeficiente angular da reta e representa o aumento da taxa de liberação de calor durante o intervalo estudado. \_\_\_\_\_78*
- Figura 53 Coeficiente angular da reta que representa o período de aceleração da hidratação das pastas de cimento. \_\_\_\_\_79*
- Figura 54 Calor normal para as pastas de cimento Portland. \_\_\_\_\_80*
- Figura 55 Energia total liberada durante os períodos de aceleração e desaceleração das pastas de cimento Portland. \_\_\_\_\_80*

<i>Figura 56 Energia liberada durante o período de hidratação considerando-se o fator de forma e o teor de nanotubos.</i>	81
<i>Figura 57 Exemplo de curva de carregamento obtida no ensaio de squeeze flow. Neste caso mostram-se as três curvas e a representação da média obtida para a pasta referência.</i>	82
<i>Figura 58 Tensão de escoamento média agrupada por tipo e por teor de nanotubos.</i>	83
<i>Figura 59 Viscosidade média agrupada por tipo e teor de nanotubos.</i>	83
<i>Figura 60 Tensão de escoamento para nanotubos não funcionalizados.</i>	84
<i>Figura 61 Viscosidade para nanotubos não funcionalizados.</i>	84
<i>Figura 62 Tensão de escoamento para misturas com nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio.</i>	85
<i>Figura 63 Viscosidade média das misturas contendo nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio.</i>	85
<i>Figura 64 Viscosidade média para misturas contendo nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico.</i>	86
<i>Figura 65 Tensão de escoamento para as misturas contendo nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico.</i>	86
<i>Figura 66 Viscosidade médias das misturas separadas por tipo de nanotubo. Os nanotubos N1, N2 e N3 são produzidos pela nano amorphus e os nanotubos N4 e N5 são da cheap tubes. Valores dos fatores de forma entre parênteses.</i>	87
<i>Figura 67 Tensão de escoamento média das misturas em relação ao tipo de nanotubo. Valores diretamente proporcionais aos fatores de forma, entre parênteses. Nota-se a divisão dos nanotubos produzidos por empresas diferentes.</i>	87
<i>Figura 68 Esquema de ensaio de resistência à compressão “A” e amostra dos padrões de ruptura apresentados pelos corpos de prova “B”, “C”.</i>	88
<i>Figura 69 Resistência à compressão média para as misturas estudadas.</i>	89
<i>Figura 70 Resistência à compressão média em relação tipo de funcionalização.</i>	89
<i>Figura 71 Resistência à compressão média para os nanotubos tipo 1.</i>	90
<i>Figura 72 Resistência à compressão média para as nanofibras tipo 3.</i>	90
<i>Figura 73 Resistência à compressão média para os nanotubos tipo 2</i>	91

<i>Figura 74 Resistência à compressão média para os nanotubos tipo 4.</i>	91
<i>Figura 75 Resistência à compressão média para os nanotubos tipo 5.</i>	92
<i>Figura 76 No detalhe os nanotubos tipo 4 tratados com ácido nítrico e sulfúrico na matriz de cimento Portland. Não foi observado nenhum nanotubo envolto em hidratos de cimento.</i>	93
<i>Figura 77 Esquema de ensaios de resistência à flexão “A”, em “B” molde utilizado para a produção dos corpos de prova.</i>	93
<i>Figura 78 Resultados da tensão de tração na flexão para a pasta referênci.</i>	94
<i>Figura 79 Tensão de tração na flexão média para os compósitos de cimento Portland e nanotubos de carbono agrupados por tipo de funcionalização.</i>	94
<i>Figura 80 Tensão de tração na flexão para os compósitos de cimento Portland e nanotubos de carbono agrupados por tipo e funcionalização.</i>	95
<i>Figura 81 Tensão de tração média em relação ao fator de forma.</i>	96
<i>Figura 82 Variação da amplitude do sinal PA pela frequência da modulação para a amostra referênci.</i>	97
<i>Figura 83 Difusividade térmica das amostras de pasta de cimento com e sem nanotubos de carbono. Sendo a Ref. pasta de cimento sem NTC, ST pastas com NTC sem tratamento, TP pastas com NTC tratados com peróxido de hidrogênio e TA pastas com NTC tratados com ácido nítrico e sulfúrico.</i>	98
<i>Figura 84 Difusividade térmica das amostras testadas.</i>	98
<i>Figura 85 Ilustração do aparato para mistura de pastas de cimento interna ao calorímetro de condução (TA INSTRUMENTS).</i>	114
<i>Figura 86 Fluxo de calor liberado pelas amostras de pasta de cimento Portland.</i>	115
<i>Figura 87 Potencial zeta para nanotubos tipo 4, foram alterados os tempos de exposição ao ácido para determinar qual seria a metodologia mais adequada a ser adotada.</i>	117
<i>Figura 88 Espectro RAMAN para os nanotubos funcionalizados.</i>	118
<i>Figura 89 Nanotubos tipo 4 antes da funcionalização com ácido nítrico e sulfúrico.</i>	119
<i>Figura 90 Nanotubos tipo 4 após a funcionalização com ácido nítrico e sulfúrico.</i>	119

<i>Figura 91 Exemplo de dispersão dos nanotubos após vários tempos de exposição ao ácido. Nota-se a maior concentração de nanotubos para 9h de mistura.</i>	119
<i>Figura 92 Espectrometria RAMAN para nanotubos funcionalizados com hidrogênio.</i>	120
<i>Figura 93 FEG de amostras de nanotubos de carbono após a funcionalização.</i>	121
<i>Figura 94 Perfil médio obtido pelo ensaio de squeeze flow para os nanotubos tipo 1.</i>	122
<i>Figura 95 Perfil médio obtido pelo ensaio de squeeze flow para os nanotubos tipo 2.</i>	122
<i>Figura 96 Perfil médio obtido pelo ensaio de squeeze flow para as nanofibras tipo 3.</i>	123
<i>Figura 97 Perfil médio obtido pelo ensaio de squeeze flow para os nanotubos tipo 4.</i>	123
<i>Figura 98 Perfil médio obtido pelo ensaio de squeeze flow para os nanotubos tipo 5.</i>	124
<i>Figura 99 Resistência à compressão das pastas contendo nanotubo tipo 1 comparadas a referência.</i>	131
<i>Figura 100 Resistência à compressão das pastas contendo nanotubo tipo 2 comparadas a referência.</i>	132
<i>Figura 101 Resistência à compressão das pastas contendo nanofibras tipo 3 comparadas a referência.</i>	132
<i>Figura 102 Resistência à compressão das pastas contendo nanotubo tipo 4 comparadas a referência.</i>	133
<i>Figura 103 Resistência à compressão das pastas contendo nanotubo tipo 5 comparadas a referência.</i>	133

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 Principais óxidos presentes no cimento Portland</i> _____	5
<i>Tabela 2 Principais fases presentes no cimento Portland.</i> _____	5
<i>Tabela 3 Fases do cimento anidro e seus produtos após a hidratação.</i> ____	6
<i>Tabela 4 Características dos procedimentos de funcionalização com mistura entre ácido nítrico e sulfúrico.</i> _____	33
<i>Tabela 5 Porosimetria por intrusão de mercúrio. Onde PCC é argamassa de cimento Portland referência, PCCF é argamassa com fibra de carbono e PCNT é argamassa com NTC (LI, WANG e ZHAO, 2005).</i> _____	41
<i>Tabela 6 Caracterização do cimento Portland tipo I (o laudo da análise química pode ser consultado no anexo 1). Caracterização mecânica foi fornecida pelo fabricante.</i> _____	49
<i>Tabela 7 Caracterização do aditivo superplastificante fornecida pelo fabricante.</i> _____	50
<i>Tabela 8 Descrição dos nanotubos de carbono e da nanofibra</i> _____	50
<i>Tabela 9 Intensidade do sinal de Raman. A banda G é originária da estrutura hexagonal dos nanotubos enquanto a banda D é causada pelos defeitos superficiais nos nanotubos.</i> _____	68
<i>Tabela 10 Difusividade térmica medida por espectrometria fotoacústica.</i> 74	
<i>Tabela 11 Valor da difusividade térmica para as pastas de cimento e para os nanotubos puros.</i> _____	99
<i>Tabela 12 Índice ID/IG para os nanotubos funcionalizados.</i> _____	118
<i>Tabela 13 Resultado de espectrometria RAMAN para nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio.</i> _____	120
<i>Tabela 14 Valores da tensão de escoamento e da viscosidade para as pastas de cimento com nanotubos de carbono.</i> _____	125
<i>Tabela 15 Valores da viscosidade e tensão de escoamento para a pasta referência.</i> _____	130

## LISTA DE SÍMBOLOS

AC – Corrente Alternada

ADP – Adsorção – Difusão – Precipitação

-COOH – Grupo Funcional Carboxila

CP I S – Cimento Portland Comum com Adição Segundo NBR 5732

C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado

CVD – Deposição Química de Vapor

DC – Corrente Contínua

FEG – Microscópio Eletrônico de Varredura de Emissão de Campo

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

IBM – International Business Machines

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MWNT – Nanotubos com parede de Múltiplas Camadas

NEC – Nippon Electronic Company

NTC – Nanotubo de Carbono

PAA – Ácido Poliacrílico

PWT – Partícula – Fio – Tubo

SDS – Dodecil Sulfonato de Sódio

SWNT – Nanotubos com parede de Simples Camada

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

## SUMÁRIO

<b>Capítulo 1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1. <i>Objetivos</i>	3
1.2. <i>Hipóteses</i>	4
<b>Capítulo 2. Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
2.1. <i>Cimento Portland</i>	5
2.1.1. Principais constituintes do cimento Portland hidratado	6
2.1.2. Hidratação do Cimento Portland	9
2.1.3. Constituição da fase líquida durante a hidratação	11
2.2. <i>Nanotubos de Carbono</i>	12
2.2.1. Tipos e Propriedades dos NTC	13
2.2.2. Métodos de Síntese	19
2.2.3. Métodos de Funcionalização / Dispersão	24
2.3. <i>Compósito NTC/matriz cimento Portland.</i>	38
2.3.1. Dispersão dos NTC na matriz cimentícia.	43
2.3.2. Interação dos NTC com a matriz cimentícia.	44
2.4. <i>Síntese da bibliografia.</i>	46
<b>Capítulo 3. Materiais e métodos</b>	<b>49</b>
3.1. <i>Materiais</i>	49
3.2. <i>Programa experimental</i>	51
3.2.1. Procedimentos de funcionalização	51
3.2.2. Caracterização dos NTC	53
3.2.3. Preparação e análise do compósito cimento/NTC.	56
<b>Capítulo 4. Resultados e discussões.</b>	<b>64</b>
4.1. <i>Caracterização dos nanotubos de carbono</i>	64
4.1.1. RAMAN	64
4.1.2. Potencial zeta	68
4.1.3. Difusividade térmica.	72
4.2. <i>Caracterização das pastas de cimento Portland</i>	76
4.2.1. Calorimetria por condução	76
4.2.2. Squeeze flow	81
4.2.3. Resistência à compressão	88
4.2.4. Resistência à flexão	93
4.2.5. Difusividade térmica	96
<b>Capítulo 5. Conclusões</b>	<b>100</b>
<i>Referências Bibliográficas</i>	102
<b>Apêndice A – Efeitos da exposição de nanotubos tratados com ácido nítrico e sulfúrico a solução de hidróxido de cálcio no período de indução de pastas de cimento.</b>	<b>114</b>

<b>Apêndice B - Estudo preliminar para a funcionalização dos nanotubos de carbono.</b>	<b>116</b>
<i>Funcionalização com ácido nítrico e sulfúrico.</i>	<i>116</i>
<i>Funcionalização com peróxido de hidrogênio:</i>	<i>120</i>
<b>Apêndice C – Resultados dos ensaios de squeeze flow</b>	<b>122</b>
<b>Apêndice D – Resultados médios de resistência à compressão.</b>	<b>131</b>
<b>Anexo 01 - Laudo da análise química do Cimento Portland.</b>	<b>134</b>



## CAPITULO 1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um produto relativamente barato, de fácil utilização e com boas características mecânicas e de durabilidade. Ele é produzido a partir da moagem de clínquer<sup>1</sup> com uma pequena quantidade de gipsita, para impedir a pega instantânea. Suas características o tornaram um dos materiais de construção mais utilizados no mundo. Como a utilização de materiais cimentícios abrange quase todos os tipos de obras, desde construções simples até grandes obras de engenharia, o desenvolvimento de materiais mais eficientes tem impacto econômico, social e ambiental em todos os níveis da sociedade.

A maior parte do aperfeiçoamento das características mecânicas dos cimentos e compósitos cimentícios conseguidos nas últimas décadas vieram da redução da porosidade capilar e melhoramentos no empilhamento das partículas (PELLENQ e DAMME, 2004). Entretanto, a intensidade destes avanços vem diminuindo, principalmente no que se refere ao desempenho, indicando que avanços na melhoria das características mecânicas devam vir do controle e aperfeiçoamento das estruturas mais finas destes materiais, como da nanoporosidade ou do próprio C-S-H (GLEIZE, 2008).

A nanotecnologia trata da manipulação, controle e produção de materiais e sistemas em escala nanométrica, normalmente delimitadas entre 1 e 100 nm. É intrinsecamente multidisciplinar, com aplicações em todas as áreas das ciências.

O controle das nanoestruturas, mais do que a hiperminiaturização, pode proporcionar uma revolução na maneira como utilizamos os materiais para a construção de sistemas e dispositivos. Pode-se criar novos tipos de materiais polifuncionais, aumentar a eficiência energética e a versatilidade de produtos e sistemas.

A indústria da construção deverá se beneficiar das técnicas e materiais nanotecnológicos à medida que o desenvolvimento atinja produtos utilizados no seu dia a dia. A nanotecnologia tem grande potencial para melhorar produtos como aços estruturais, vidros, polímeros e, sobretudo, materiais cimentícios.

---

<sup>1</sup> Clínquer é um composto bem proporcionado de argilas e calcários queimados em altas temperaturas.

Devido a sua estrutura complexa e diferentes morfologias dos produtos hidratados o cimento aparece como bom candidato à manipulação utilizando-se técnicas e conceitos de nanotecnologia (IRC, 2002).

A adição de nanoobjetos ao cimento pode permitir o controle e o melhoramento do comportamento destes materiais, modificando sua nanoestrutura, o que pelas técnicas atuais não poderia ser alcançado. A possibilidade de controle da difusão progressiva de aditivos, o autoreparo através da utilização de nanocapsulas com material adesivo, o controle da fluência, e o aumento da resistência mecânica são alguns exemplos do que pode ser desenvolvido através da aplicação dos conceitos e técnicas geradas pela nanotecnologia.

Por sua vez, os nanotubos de carbono (NTC) vêm, desde sua descoberta em 1991, despertando grande interesse de pesquisadores pelas suas características singulares. Os NTC possuem módulo de elasticidade que pode chegar a grandezas de 1 TPa e ao mesmo tempo serem curvados a grandes ângulos sem quebrar (FLAHAUT, 1999. FAGAN, 2003). Os métodos de produção, purificação e funcionalização dos NTC estão em constante evolução o que, provavelmente, deve torná-los acessíveis ao uso em grande escala nos próximos anos.

Para Vaisman, Wagner e Maron (2006), existem três grandes desafios a serem superados para a utilização eficiente dos NTC como reforço em materiais compósitos:

- 1- O custo, que deve ser reduzido à medida que a demanda aumenta, a partir do desenvolvimento de novos processos de produção e purificação.
- 2- A dispersão, sem uma homogenia distribuição dos nanotubos na matriz, sua eficiência é reduzida tornando os ganhos reais de resistência limitados.
- 3- O alinhamento dos NTC, para que a eficiência seja melhorada, os nanotubos devem estar alinhados paralelamente ao sentido dos esforços aos quais são submetidos, exigindo maior energia para a formação e propagação de fissuras.

Um quarto desafio pode ser citado, principalmente quando pensa-se em reforço em matriz cimentícia, que é a interação eficiente dos nanoobjetos e os compostos da matriz. Sem uma interação adequada poucos efeitos de longo prazo acabam sendo observados, restando

apenas alterações nos processos iniciais ou pequenas modificações estruturais devido a presença de objetos de escala tão diminuta.

Alguns trabalhos já vêm sendo realizados para a produção de compósitos cimento Portland/nanotubo de carbono, em sua maioria obteve-se acréscimo na resistência mecânica, como será visto no capítulo 2.3. Porém, é consenso que sua utilização ainda é um desafio. Para que atinja seu potencial teórico, as técnicas de dispersão e a interação entre a matriz e os nanotubos devem ser melhor entendidas.

Os nanotubos também podem alterar as propriedades termofísicas da pasta de cimento. Aumentando a difusividade térmica da matriz, permitindo assim maior eficiência na evacuação da energia gerada pelos processos de hidratação e minimizando as dilatações/retrações térmicas diferenciais as quais as peças de concreto são submetidas.

### **1.1. Objetivos**

Este trabalho tem como objetivo geral produzir um compósito cimento Portland/nanotubo de carbono de alta resistência.

Pretende-se estudar alguns métodos de funcionalização para melhorar a dispersão dos nanotubos em água. Como consequência promover sua distribuição homogênea na matriz cimentícia e também melhorar a interação destes nanotubos com os compósitos hidratados do cimento.

Com a distribuição homogênea dos nanotubos na matriz cimentícia, serão realizadas avaliações do desempenho do compósito no estado fresco e endurecido.

No primeiro caso serão avaliadas as modificações na cinética de hidratação e na trabalhabilidade<sup>2</sup> das pastas de cimento resultantes da introdução dos nanotubos na matriz, estas análises devem ser realizadas por meio de calorimetria e de ensaios avaliando alguns parâmetros reológicos.

Com o compósito em estado endurecido pretende-se avaliar seu desempenho mecânico através de ensaios de resistência à compressão e à flexão. Pretende-se também estudar o comportamento térmico da

---

<sup>2</sup> Segundo Cardoso (2005) ACI define trabalhabilidade como a propriedade de um concreto ou argamassa no estado fresco que determina a facilidade com que estes podem ser misturados, aplicados, consolidados e acabados a uma condição homogênea.

matriz cimentícia, através de medidas da difusividade térmica dos compósitos.

## **1.2. Hipóteses**

Espera-se que o tratamento químico dos NTC leve à formação de radicais funcionais do grupo carboxila, covalentemente ligados aos átomos de carbono da superfície dos nanotubos. Este processo deve resultar na melhoria da dispersão dos NTC em meio aquoso alcalino.

Em meio alcalino o hidrogênio do grupo carboxila se dissocia restando em sítios reativos que serviriam como agentes dispersivos, núcleos de crescimento para os hidratos de cimento e também como ponto de ancoragem e transferência de esforços mecânicos entre o NTC e a matriz cimentícia.

Após o processo de dispersão e incorporação, é esperado que os NTC absorvam uma parte dos esforços mecânicos impostos à matriz do compósito, resultando no aumento da sua resistência à flexão e à compressão.

Tendo em vista que os radicais adicionados na superfície dos NTC funcionem como núcleos de crescimento para os hidratos de cimento, espera-se que ocorra um adensamento da pasta, devido à nucleação heterogênea. Este efeito pode levar à modificações na estrutura e na distribuição dos hidratos na pasta, e influenciar as características físico-mecânicas do material.

Espera-se que os nanotubos de carbono por possuírem difusividade térmica elevada, quando introduzidos na matriz, proporcionem o aumento da difusividade térmica no compósito resultante, e conseqüentemente aumentem a condutividade térmica da matriz.

## CAPITULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Cimento Portland

O cimento Portland é um composto mineral que em contato com a água passa por reações de hidrólise e hidratação, as quais lhe conferem estabilidade dimensional e resistência mecânica. Sua composição varia de acordo com as matérias primas utilizadas durante a produção. Seus componentes são normalmente expressos na forma de óxido e convenientemente abreviados conforme mostrado na tabela 1 (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

**Tabela 1 Principais óxidos presentes no cimento Portland**

Óxidos	Abreviação
CaO	C
SiO <sub>2</sub>	S
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F
MgO	M
SO <sub>3</sub>	<u>S</u>
H <sub>2</sub> O	H

O grão de clínquer, principal constituinte do cimento, é uma mistura complexa de silicatos e aluminatos distribuídos de forma heterogênia. As principais fases minerais encontradas são listadas por Taylor (1990) como sendo: silicato tricálcico (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>), silicato dicálcico (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), aluminato de cálcio (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) e ferrita ou ferroaluminato de cálcio (Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>), vide tabela 2.

**Tabela 2 Principais fases presentes no cimento Portland.**

Fase	Proporção (%)	Fórmula	Abreviação
Silicato Tricálcico	35 – 65	Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> S
Silicato Dicálcico	10 – 40	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> S
Aluminato de cálcio	0 – 15	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> A
Ferro Aluminato tetracálcico	5 – 15	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>4</sub> AF
Sulfato de cálcio (gipsita)	3	CaSO <sub>5</sub> H <sub>4</sub>	<u>C</u> <u>S</u> <u>H</u> <u>2</u>

Além destas quatro, podem ser encontrados outros compostos em menor quantidade como MgO, Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O. Na constituição do cimento Portland é acrescentada também a gipsita, sulfato de cálcio (CaSO<sub>5</sub>H<sub>4</sub>), com o intuito de controlar a hidratação instantânea dos aluminatos.

### 2.1.1. Principais constituintes do cimento Portland hidratado

Após as reações de hidratação, o cimento Portland, apresenta vários constituintes, sendo os principais: os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), o hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), os sulfoaluminatos de cálcio hidratado (etringita e monossulfato) e os aluminatos hidratados. Normalmente a hidratação dos aluminatos está relacionada com um enrijecimento da pasta de cimento enquanto que os silicatos são responsáveis pelo incremento na resistência mecânica.

Sabe-se que o principal constituinte da pasta de cimento hidratado é o C-S-H, ele representa 70% do material, e é responsável pela maior parte da sua resistência mecânica. Os demais hidratos apresentam-se em menor quantidade, CH em torno de 20%, e os demais constituintes os 10% restantes (REGOURD, 1982).

Cada fase do cimento Portland anidro produz, após o contato com a água, uma família de compostos hidratados, cuja relação é apresentada na tabela 3.

**Tabela 3 Fases do cimento anidro e seus produtos após a hidratação.**

Fases anidras	Fases hidratadas
$\text{C}_3\text{S}$	C-S-H + CH
$\text{C}_2\text{S}$	C-S-H + CH
$\text{C}_3\text{A}$	$\text{C}_2\text{AH}_8 + \text{C}_4\text{AH}_{13} + \text{C}_3\text{AH}_{13}$
$\text{C}_3\text{A} + \text{gipsita}$	$\text{C}_3\text{A}.3\text{CS}. \text{H}_{32} + \text{C}_3\text{A}. \text{CS}. \text{H}_{12} + \text{C}_4\text{AH}_{13}$
$\text{C}_4\text{AF}$	$\text{C}_2(\text{A,F})\text{H}_8 + \text{C}_4(\text{A,F})\text{H}_{13} + \text{C}_3(\text{A,F})\text{H}_6$
$\text{C}_4\text{AF} + \text{gipsita}$	$\text{C}_3(\text{A,F}).3\text{CS}. \text{H}_{32} + \text{C}_3(\text{A,F}). \text{CS}. \text{H}_{12} + \text{C}_4(\text{A,F})\text{H}_{13}$

#### 2.1.1.1. Sulfoaluminatos de cálcio hidratado (etringita e monossulfato)

Os sulfoaluminatos de cálcio hidratado correspondem a menos de 10% do produto de hidratação do cimento Portland. A etringita se apresenta em duas formas morfológicas, etringita primária, que aparece como agulhas hexagonais com alguns micrometros. Já a etringita recristalizada pode ser identificada apenas através de microanálise, pois pode estar misturada ao monossulfato ou ao próprio C-S-H (SCRIVENER, 2004).

A presença de monossulfato pode ser prejudicial ao concreto, uma vez que o ataque por sulfato transforma os monossulfatos em etringita na presença de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Esse fenômeno pode gerar tensões internas que potencializam o aparecimento de fissuras no concreto comprometendo sua durabilidade (MEHTA E MONTEIRO, 2008).

### 2.1.1.2. Hidróxido de Cálcio

A morfologia do hidróxido de cálcio esta relacionada com o espaço disponível para sua cristalização. Na presença de espaços maiores, em consequência de relações água/cimento elevadas, formam prismas hexagonais característicos. Com a redução dos espaços podem aparecer como aglomerados mal definidos. O hidróxido de cálcio contribui pouco para a resistência mecânica do cimento, e por ser solúvel em água pode colaborar com o aumento da porosidade da pasta (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Materiais contendo sílica amorfa podem reagir com o  $\text{Ca(OH)}_2$  que resultam na produção de C-S-H adicional, provocando uma diminuição gradativa da concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  na pasta. Este processo é também responsável pelo adensamento da pasta, reduzindo sua porosidade e elevando sua resistência mecânica (SHA e PEREIRA, 2001).

A carbonatação ocorre quando o  $\text{Ca(OH)}_2$  entra em contato com o gás carbônico formando  $\text{CaCO}_3$ , muitas vezes com consequências indesejadas para a matriz cimentícia. Este processo pode resultar na redução do pH da fase líquida da pasta endurecida e na ocorrência de retração, o que pode causar a despassivação da armadura e a fissuração da matriz devido tensões geradas por restrições impostas a matriz do compósito (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

### 2.1.1.3. O silicato de cálcio hidratado, C-S-H

A fase silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é o principal constituinte resultante da hidratação da pasta de cimento e, por consequência, é o responsável pela maior parcela da resistência deste composto. Sua constituição não é bem definida, fato que leva a hifenizar-se o termo C-S-H sem relação estequiométrica entre os componentes. Ele apresenta uma relação cálcio/sílica em torno de 1,5 a 2,0 dependendo do tipo de cimento e das condições de hidratação (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Pode ser considerado como um sólido pouco cristalino, formado por partículas finas (diâmetro entre 100 a 200 Å) com alta área interna.

Uma estrutura bastante utilizada como modelo da estrutura morfológica do C-S-H é o mineral tobermorita, daí sua designação ser “*gel de tobermorita*”. Este modelo prevê uma estrutura de base em forma de folhas constituídas por uma estrutura de planos duplos de octaedros de cálcio ligados entre si pelas arestas. A figura 1 mostra a representação da estrutura do C-S-H em diferentes escalas de observação apresentada por Minet (2003).

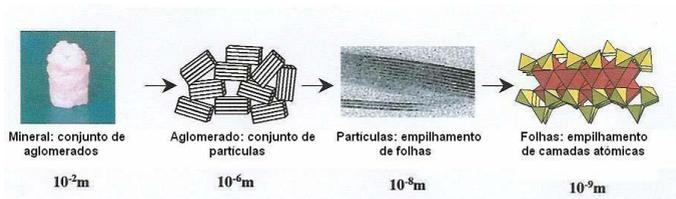


Figura 1 Estrutura do C-S-H em diferentes escalas de observação (MINET, 2003).

No modelo proposto por Feldman e Sereda evidencia-se a morfologia e a forma como a água está presente na estrutura dos C-S-H. Neste modelo a partícula de C-S-H é composta por aglomerados de partículas não muito organizados contendo água adsorvida sobre sua superfície. Estas partículas por sua vez seriam formadas por duas ou três folhas com estrutura semelhantes a da tobermorita, como mostrado na figura 2 (GLEIZE, 2008).

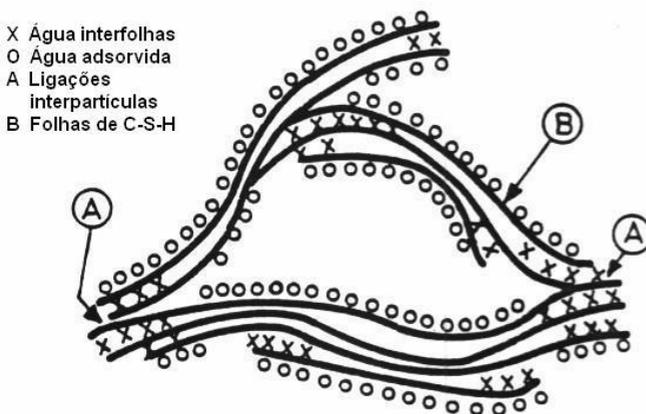
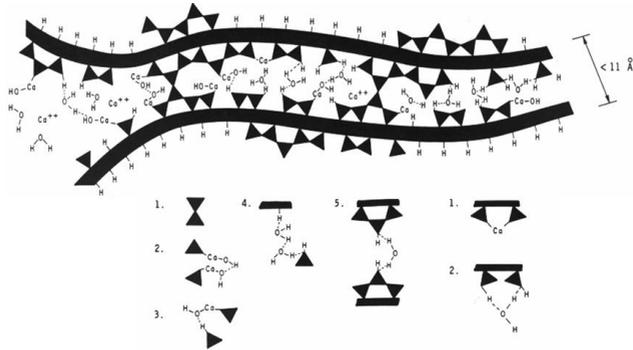


Figura 2 Modelo de Feldman e Sereda, que representa a estrutura do C-S-H (REGOURD, 1982).

Sierra complementou o modelo proposto por Feldman e Sereda atribuindo à manutenção da coesão do C-S-H a dois fatores.

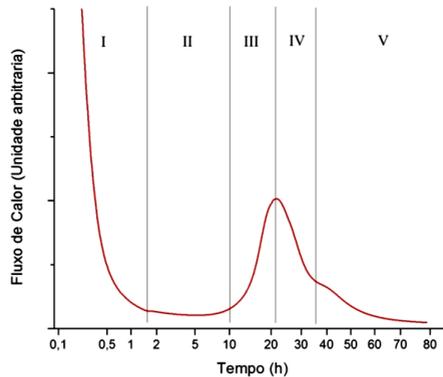
1. A presença de ligações químicas fortes entre as folhas; porém, estas ligações cobririam somente uma pequena parte da superfície das partículas. A ligação entre as partículas seria feita através de interações do tipo força de van der Waals.
2. Há também uma estruturação da água intersticial, conforme pode ser visto na figura 3 (REGOURD, 1982)



**Figura 3** Tipos de ligação entre as folhas de C-S-H (SIERRA apud RAMACHANDRAN, 1984).

### 2.1.2. Hidratação do Cimento Portland

Apesar de não totalmente elucidados, é consenso que os processos de hidratação do cimento são divididos em cinco estágios bem definidos (AITCIN, 2000). As reações de hidrólise e hidratação são exotérmicas e podem ser acompanhados pela curva de calor liberado após a mistura do cimento com a água, como apresentado na figura 4 (JOLICOEUR e SIMARD, 1998).



**Figura 4** Curva típica de desenvolvimento de calor de hidratação de um cimento Portland comum.

Estágio I - Período inicial de hidratação. Imediatamente após o contato com a água ocorre uma intensa dissolução dos compostos anidros mais facilmente ionizáveis ( $\text{KSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ). Estas reações são responsáveis pela liberação de grande quantidade de calor, porém a taxa

de hidratação decresce rapidamente para valores muito baixos. Sua duração é de poucos minutos. O pH da solução aumenta o que potencializa a dissolução dos silicatos e aluminatos, que por sua vez, liberam íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ . Além dos íons silicatos e aluminatos, outros íons que estão presentes na solução são  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , estes últimos em menor quantidade (JOLICOEUR e SIMARD, 1998).

Com o aumento das concentrações iônicas inicia-se a cristalização de alguns compostos, principalmente etringita e C-S-H, formando camadas sobre os grãos de cimento anidro, o que dificulta a difusão da água e dos íons para a solução; este processo é citado como um dos possíveis responsáveis pelo início do período de indução (JOLICOEUR e SIMARD, 1998).

Estagio II - Período de indução. Após a redução da taxa de hidratação, a solução continua hidratando os grãos de cimento, porém de forma lenta; este período é marcado pela manutenção da trabalhabilidade do composto, podendo durar algumas horas.

Para Jolicoeur e Simard (1998), este período é dominado pelas reações dos aluminatos, com o crescimento dos cristais de etringita e espessamento da camada sobre os grãos anidros. Se quantidades muito altas de  $\text{SO}_4^{2-}$  estiverem presentes ocorrerá uma massiva re-cristalização de gipsita podendo gerar falsa pega, caso contrário, se a concentração for muito baixa haverá a nucleação e crescimento de C-A-H, causando a pega instantânea. Na quantidade adequada vários fenômenos físico-químicos contribuirão para a evolução gradual do sistema.

Segundo Odler (1998), apesar da formação de etringita, a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  mantém-se constante devido à dissolução continua dos sulfatos de cálcio. A baixa liberação de calor observada neste período indica a redução da velocidade das reações de hidratação e dissolução.

Estagio III - Período de aceleração e pega. Passado o período de dormência, as reações de hidratação voltam a acelerar, gerando mais calor e aumentando a precipitação de compostos sólidos. Este período é marcado pelo início da pega do cimento e sua duração é de algumas horas.

Para Taylor (1990) e Jolicoeur e Simard (1998), neste período, ocorre a formação de grande quantidade de C-S-H e CH provenientes do  $\text{C}_3\text{S}$ , diminuindo a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na solução. Ocorre também a formação de etringita que consome os íons  $\text{SO}_4^{2-}$ . Grande quantidade de água da mistura é consumida, devido à cristalização dos aluminatos e

formação dos outros produtos hidratados, causando um aumento brusco da viscosidade da pasta devido ao aumento da relação sólido/líquido. Neste período os grãos menores são completamente hidratados, o que pode levar a formação dos chamados grãos de Hadley, enquanto que grãos de tamanho médio e grande continuam a hidratar e formam C-S-H mais denso (ODLER, 1998; SCRIVENER, 2004).

Estágio IV - Período de desaceleração e endurecimento. Após a aceleração das reações, os hidratos precipitados começam a impedir a dissolução dos compostos ainda não hidratados, a taxa de hidratação diminui e o esqueleto sólido do composto adquire resistência mecânica. Sua duração é de algumas horas até alguns dias.

Estágio V - Período de cura. A partir da redução da taxa de hidratação a maioria dos grãos de cimento já está completamente coberta por compostos hidratados; os grãos menores foram consumidos e o esqueleto sólido do composto passa a ganhar resistência mecânica significativa. As reações de hidratação passam a ser predominantemente de natureza topoquímica. Este período tem duração de vários dias.

Neste período pode ocorrer o aparecimento de um “*shoulder*”<sup>3</sup> no gráfico de fluxo de calor. Segundo Quarcioni (2008) este *shoulder* é causado pela hidratação da fase ferrita.

Além da evolução do calor liberado, a hidratação pode ser acompanhada também pela determinação dos teores das fases anidras e hidratadas, pela concentração iônica na fase aquosa, pela determinação do teor de água combinada e pela retração química (TAYLOR, 1990).

### 2.1.3. Constituição da fase líquida durante a hidratação

Segundo Odler (1998), análises da fase líquida retirada da pasta no decorrer do período de hidratação, por meio de filtração ou centrifugação, mostram que imediatamente após a mistura os principais íons presentes são  $K^+$  e o  $Na^+$  originários dos sulfatos juntamente com certa quantidade de  $SO_4^{2-}$ . As concentrações de  $K^+$  e  $Na^+$  podem variar bastante, de aproximadamente 5 a 50 mmol/l de  $Na^+$  e de 20 a 200 mmol/l de  $K^+$ , dependendo da solubilidade dos sulfatos e da relação água/cimento.

---

<sup>3</sup> Shoulder, ombro em tradução literal. Refere-se a uma mudança na taxa de liberação de calor, mas que não chega a causar a formação de um novo pico distinto.

Já os íons  $\text{Ca}^{2+}$  são originários da dissolução da cal livre e devido à hidratação dos silicatos de cálcio, saturam a solução rapidamente, entre 1 e 3 h após a mistura com a água. Sua concentração cai devido à formação de etringita e pela precipitação de portlandita, enquanto a concentração dos íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  aumenta (TAYLOR, 1990, ODLER, 1998).

O  $\text{SO}_4^{2-}$  inicialmente originário da decomposição dos sulfatos tem sua concentração regulada pela relação água/cimento e o tipo de sulfato presente no cimento (anidro, dihidratado ou hemihidratado). Estes íons são consumidos para formação de etringita e podem ser adsorvidos pelas superfícies do C-S-H. Sua concentração diminui até chegar próxima a zero em alguns dias após a mistura do cimento com a água.

As hidroxilas  $\text{OH}^-$  são resultantes da dissolução do hidróxido de cálcio e da hidrólise dos silicatos. Sua concentração aumenta durante o processo de hidratação, e eles são um dos principais responsáveis pela regulação do pH da solução. Sua concentração está relacionada com a concentração dos íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$ .

## 2.2. Nanotubos de Carbono

A possibilidade da produção de filamentos à base de carbono através da decomposição de hidrocarbonetos foi mencionada pela primeira vez por Hughes e Chambers no ano de 1889 numa patente norte-americana. Em 1952 foram feitas as primeiras imagens de estruturas tubulares de carbono com dimensões nanométricas, publicadas no *The Journal of Physical Chemistry of Rússia* por Radushkevich e Lukijanovich (figura 5-A).

Em 1976 foram obtidas as primeiras imagens de nanotubos de carbono, por Oberlin et al. (figura 5-B). No ano de 1985, Kroto et al. observaram os fullerenos, estruturas formadas por carbono na forma de esferas. Finalmente em 1991 Sumio Iijima da NEC (Nippon Electric Company), observa estruturas tubulares formadas por varias camadas de grafeno, as quais são chamadas de nanotubos de carbono (NTC). E em 1993 Sumio Iijima e Ichihashi da NEC e Donald Bethune et al. da IBM - USA em trabalhos independentes, sintetizam pela primeira vez NTC de paredes simples.

A escalada de descobertas sobre as propriedades, métodos de síntese e possibilidades de utilização vêm crescendo desde então, e hoje, já é possível encontrar produtos com adição de nanotubos de carbono

sendo comercializados. Um exemplo são raquetes de tênis e polímeros reforçados para a indústria aeroespacial.

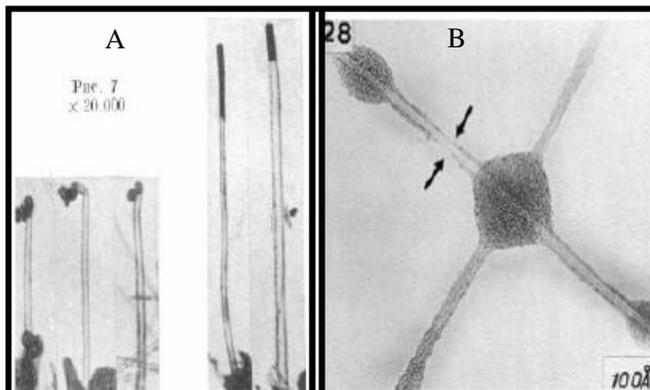


Figura 5 A - Filamentos observados por Radushkevich e Lukijanovich em 1952. B - Nanotubos de carbono observados por Oberlin et al., 1976.

### 2.2.1. Tipos e Propriedades dos NTC

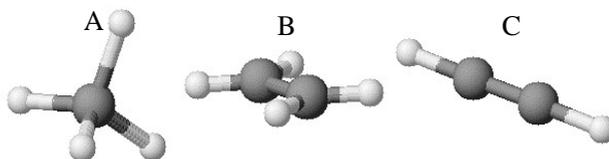
O carbono é um elemento singular da tabela periódica, sua versatilidade é comprovada pela variedade de características presentes nas estruturas formadas por este elemento. O carbono possui quatro elétrons na camada de valência o que possibilita a formação de orbitais híbridos para a formação de ligações químicas. Dependendo do tipo de ligação atômica, os elétrons de valência do carbono podem ocupar diferentes lacunas nos orbitais mais externos, minimizando a energia total do sistema. Quando, nestas ligações, ocorre a sobreposição de orbitais distintos do tipo “s” com “p” por exemplo, diz-se que o átomo apresenta hibridação.

O carbono possui três tipos de hibridação que são exemplificadas a seguir:

- No diamante, o carbono tem hibridação do tipo  $sp^3$  e forma estruturas tetragonais com ligações  $\sigma$  entre todos os átomos vizinhos, resultando em um material com alta dureza e grande estabilidade química (figura 6A).
- Já a grafite, que possui hibridação  $sp^2$  apresenta estrutura bidimensional, com ligações do tipo  $\sigma$  apenas na direção do plano, e ligações  $\pi$  entre planos, o que explica suas

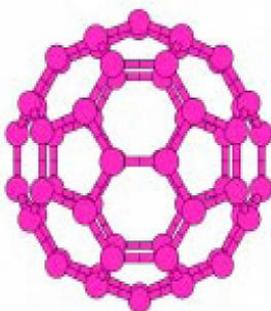
propriedades lubrificantes e seu comportamento eletrônico (figura 6B).

- Em moléculas como a do acetileno, apresentam ligação  $\sigma$  apenas em um eixo devido à hibridação do tipo  $sp$ , as outras ligações são do tipo  $\pi$ , mais fracas (figura 6C) (FAGAN, 2003; MARCHIORI, 2007).



**Figura 6** Três tipos de hibridação do carbono (SILVA, 2008).

Até a década de 1980 duas estruturas cristalinas clássicas formadas apenas de átomos de carbono eram bem conhecidas, a grafite e a do diamante. Como mencionado anteriormente, no ano de 1985 os químicos Harold Kroto, da Universidade de Sussex no Reino Unido, James Heath, Sean O'Brian, Robert Curl e Richard Smalley da Universidade de Rice nos Estados Unidos, em um estudo conjunto sobre sublimação de carbono demonstraram a presença de estruturas na forma de esferas formadas por anéis pentagonais e hexagonais de carbono (CAPAZ e CHACHAM, 2003). A forma mais conhecida destas esferas, denominadas fullerenos, são os  $C_{60}$  também chamadas de *buckyball*, mostrado na figura 7.

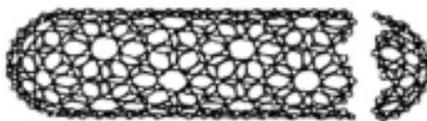


**Figura 7** Estrutura do  $C_{60}$  (CAPAZ e CHACHAM, 2003)

Os fullerenos são muito reativos, podendo combinar-se com grande quantidade de compostos e, atualmente, podem ser encontrados em alguns tipos de cosméticos e produtos industriais.

Os nanotubos de carbono observados por Iijima em 1991 foram sintetizados através de descarga de arco elétrico. Eles eram formados por várias camadas de grafeno na forma de tubos com diâmetro de alguns nanômetros. Estes tubos apresentam normalmente comprimento da ordem de alguns micrometros, porém atualmente já é possível produzi-los com alguns milímetros<sup>4</sup>.

De uma maneira simplificada pode-se olhar um nanotubo de carbono de parede simples como uma única folha de grafeno enrolada para formar um tubo. Os nanotubos de carbono normalmente apresentam suas extremidades fechadas por cúpulas, formadas por redes hexagonais e pentagonais semelhantes à fullerenos (FIGURA 8).



**Figura 8** Nanotubos de carbono com as pontas fechadas (VAISMAN, WAGNER e MARON, 2006).

Muito semelhante em estrutura ao grafeno, seus átomos de carbono possuem hibridação  $sp^2$ , o que lhe confere alta estabilidade química. As regiões mais reativas são as extremidades, pois os anéis pentagonais não são tão estáveis, e regiões de defeitos no corpo do tubo, onde os átomos de carbono não têm todas as ligações químicas satisfeitas (SUN e GAO, 2003).

Outra característica importante é sua área superficial. Devido a suas dimensões eles dificilmente mantêm-se isolados, ou seja, os tubos interagem entre si formando feixes e aglomerados unidos por interações físicas, forças de van der Waals, o que prejudica sua dispersão em meios líquidos. Sua baixa molhabilidade também é um empecilho para a formação de suspensões homogêneas em água, sendo este um dos maiores desafios para a utilização comercial deste material (VAISMAN, WAGNER e MARON, 2006).

---

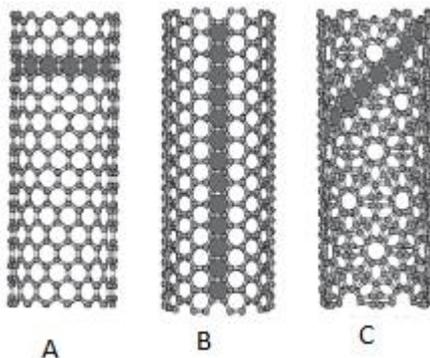
<sup>4</sup> <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010165070517> visitado em 05/07/2008.

Os nanotubos de carbono apresentam características singulares devido a sua estrutura e dimensões. Sua alta resistência mecânica, propriedades eletro-eletrônicas, estabilidade química entre outras, vem tornando este material objeto de um grande número de estudos. Seu módulo de elasticidade teórico pode atingir grandezas da ordem de 1 TPa em tração, e ao mesmo tempo podem ser dobrados a grandes ângulos sem apresentar fissura (FLAHAUT, 1999. FAGAN, 2003). Outra característica peculiar dos nanotubos de simples camada é que todos os seus átomos estão na superfície, tornando as interações superficiais extremamente importantes no seu processo de utilização (CHEN et al., 2001).

Dois tipos de nanotubos podem ser sintetizados: os nanotubos de parede simples, como já mencionado, e os de paredes múltiplas, como os obtidos por Iijima (1991), que são formados pela sobreposição de nanotubos de paredes simples concêntricos. Estes últimos têm síntese mais simples, e possuem um valor comercial inferior aos nanotubos de parede simples, o que os torna atrativos para utilização na produção de materiais compósitos.

Podem ser encontrados três tipos distintos de organização dos átomos em relação ao eixo do nanotubo de carbono, característica esta conhecida como quiralidade:

1. Nanotubos do tipo zig-zag (figura 9 A)
2. Nanotubos do tipo poltrona (figura 9 B)
3. Nanotubos do tipo espiral ou chiral (figura 9 C)



**Figura 9** Estruturas de nanotubos de simples camadas perfeitos (FILHO e FAGAN, 2007).

O tipo de nanotubo a ser formado depende do ângulo chiral, que é o ângulo formado entre a direção zig-zag da rede gráfrica e o vetor chiral, que representa a resultante entre os vetores unitários da rede hexagonal ( $\hat{a}_1$  e  $\hat{a}_2$ ) multiplicados pelos seus respectivos coeficientes (n e m), calculado pela equação 1. A representação gráfica do vetor chiral pode ser vista na figura 10.

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

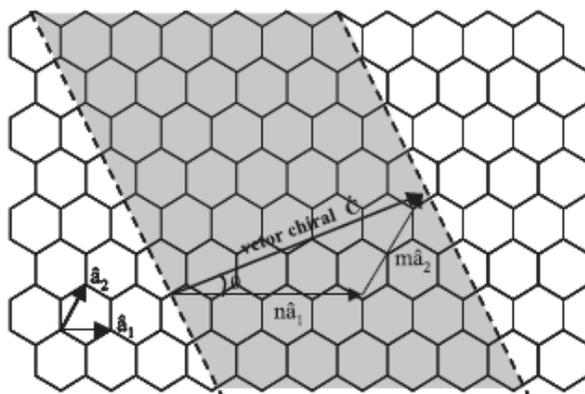


Figura 10 Esquema da formação de um nanotubo de carbono a partir de uma folha de grafite (HERBST, MACEDO e ROCCO, 2004).

O vetor chiral aponta dois sítios cristalográficos equivalentes, ele representa também o comprimento da circunferência do tubo. Pode-se calcular o diâmetro do nanotubo ( $d_t$ ) através da relação entre o vetor chiral ( $\vec{C}h$ ) e os coeficientes “m” e “n” pela equação 2.

$$d_t = \frac{|\vec{C}h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (2)$$

onde  $a = 1,42 \times \sqrt{3}$  que é o parâmetro de rede da grafite em angstroms.

O ângulo chiral pode variar de  $0^\circ$  a  $30^\circ$  tendo como extremo inferior nanotubos do tipo zig-zag, e em  $30^\circ$  nanotubos tipo poltrona. Para os demais ângulos formam-se nanotubos do tipo espiral (FAGAN, 2003; HERBST, MACEDO e ROCCO, 2004.).

Nos nanotubos de carbono de paredes múltiplas, formados por vários tubos concêntricos, cada tubo pode assumir qualquer uma das formas apresentadas. Observa-se também que não é possível controlar a formação dos nanotubos a ponto de produzir nanotubos completamente perfeitos ou com apenas uma quiralidade. Os processos de purificação e seleção de nanotubos com quiralidade específica têm que ser realizados após a síntese do material.

A folha de grafeno é naturalmente semicondutora; já as características dos nanotubos de carbono vão depender do diâmetro e de sua quiralidade, podendo ser semicondutor ou condutores.

Os nanotubos do tipo espiral e zig-zag podem comportar-se como condutores ou semicondutores dependendo do diâmetro dos tubos. Quando muito pequenos podem gerar interações entre os orbitais dos átomos da parede alterando suas características eletrônicas. Já os nanotubos do tipo poltrona comportam-se sempre como condutores (FAGAN, 2003; HERBST, MACEDO e ROCCO, 2004.).

As propriedades mecânicas dos nanotubos são singulares, com alto módulo de elasticidade e resistências que superam as dos aços de alta resistência em três e dez vezes, respectivamente. Dependendo do tipo de nanotubo e da presença de defeitos, podem resistir até 63 GPa na tração e alcançar 1500 GPa para módulo (GAO et al.,1998. WALTERS et al., 1999; YU et al., 2000; THOSTENSON et al., 2001).

As características mecânicas dos nanotubos de paredes múltiplas além de dependerem do diâmetro, comprimento e quiralidade ainda são influenciadas pelas interações entre os nanotubos de camada simples que o compõe.

Os nanotubos que formam um MWNT<sup>5</sup> perfeito são ligados entre si através de interações fracas, forças de van der Waals, devido a sua área de contato. Isto gera um fácil deslizamento axial entre os nanotubos quando submetidos a esforços de tração ou torção. Quando utilizados como reforço em materiais compósitos os nanotubos comportam-se como SWNT<sup>6</sup>, pois apenas o tubo externo responde a solicitações de tração sendo que o conjunto de tubos internos contribui para a rigidez e

---

<sup>5</sup> MWNT – Nanotubo com parede de múltiplas camadas

<sup>6</sup> SWNT – Nanotubos com parede de simples camada

auxilia na resistência a esforços radiais e à flexão como pode ser visto na figura 11 (LORDI e YAO, 1998; PONCHARAL et al., 1999).

Quando o nanotubo mais externo apresenta alguns defeitos em sua superfície, a interação entre os nanotubos pode ser modificada. Estas interações diminuem o escorregamento entre os planos resultando numa melhora da resistência mecânica quando submetidos à tração. Mesmo com baixa concentração de defeitos, contanto que os nanotubos sejam mais longos, cerca de um defeito ativo para cada 300nm já é suficiente para alterações significativas em suas características (HUHTALA et al., 2004).

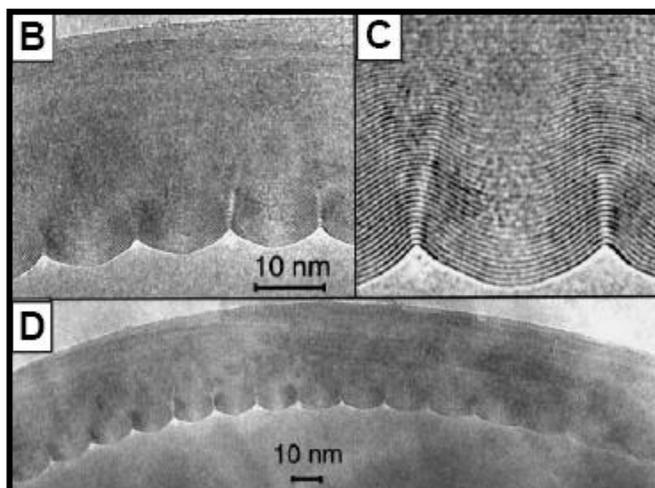


Figura 11 Detalhe da curvatura de um MWNT (PONCHARAL et al., 2008).

Isto ocorre devido ao aparecimento de sítios reativos que ligam os nanotubos externos e os internos promovendo uma transferência de esforços entre eles, o que não ocorre em tubos sem defeitos. Porém se a quantidade de defeitos no nanotubo periférico for muito alta ele pode perder sua função estrutural e o nanotubo posterior acaba absorvendo os esforços, comportando-se novamente como SWNT (HUHTALA et al., 2004).

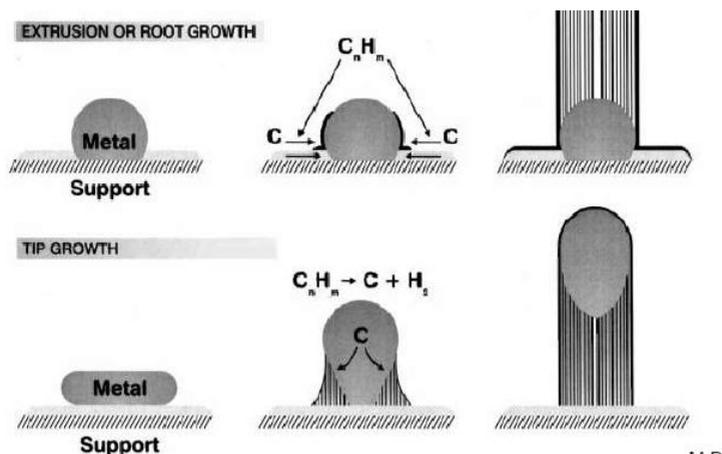
### 2.2.2. Métodos de Síntese

Segundo Vaisman, Wagner e Maron (2006), um dos empecilhos para a utilização dos nanotubos em materiais compósitos é seu custo, que pode

variar de poucos centavos a até algumas centenas de dólares por grama<sup>7</sup>, dependendo do tipo, do método de síntese e dos níveis de purificação. Os mecanismos de síntese e crescimento dos nanotubos de carbono resultam em materiais com diferentes níveis de pureza. Seu entendimento resulta na melhoria dos processos de síntese e na obtenção de materiais mais puros, que por sua vez reduz a necessidade de pós-tratamentos diminuindo seu custo final.

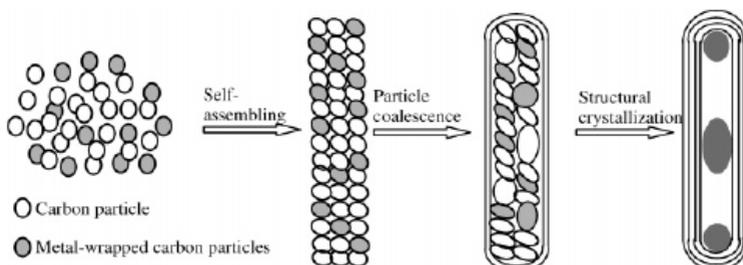
Os nanotubos de carbono formam-se na tentativa de minimizar o excesso de energia dos átomos da periferia da folha de grafeno. Quando tomado um plano de grafeno com poucos átomos, cerca de 30 a 100 átomos, a concentração de energia relativa da borda para os átomos internos é significativamente grande. Este excesso de energia força o material a encontrar alguma alternativa para minimizá-la, a formação de tubos fechados é uma delas. (SÓLORSANO, 2008)

Foram observados dois mecanismos que resultam na formação e crescimento de nanotubos de carbono. Um, quando o carbono está na forma gasosa e o catalisador é sólido, aqui chamado de ADP (adsorção – difusão - precipitação), é mostrado na figura 12. O outro, onde tanto o catalisador como o carbono encontram-se na forma gasosa chamado de PWT (*Particle – wire - tube*) observado por Du et al. (2006) ilustrado na figura 13.



<sup>7</sup> Alguns valores podem ser consultados no site [www.nanoamor.com](http://www.nanoamor.com), visitado em 19/03/2009.

**Figura 12** Processo de crescimento dos nanotubos de carbono (HERBST, MACEDO e ROCCO, 2004)



**Figura 13** Mecanismo para formação de nanotubos de carbono (PWT) (DU et al. 2006).

No mecanismo ADP os átomos de carbono no estado gasoso primeiro adsorvem na superfície de gotículas nanométricas de metais catalisadores localizados no substrato de suporte para em seguida, pelo processo de difusão seletiva, migrar para a parte inferior da gotícula formando o nanotubo. Este processo resulta em nanotubos de carbono que têm seu diâmetro e o número de camadas dependentes das características das gotículas de catalisador.

No segundo mecanismo, PWT, tanto o catalisador quanto o carbono estão na forma gasosa, os átomos encontram-se e formam fios sólidos para só então reorganizar sua estrutura e formar nanotubos. Este processo foi evidenciado através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão onde é possível observar os estágios deste mecanismo (FIGURA 14) (DU et al.,2006).

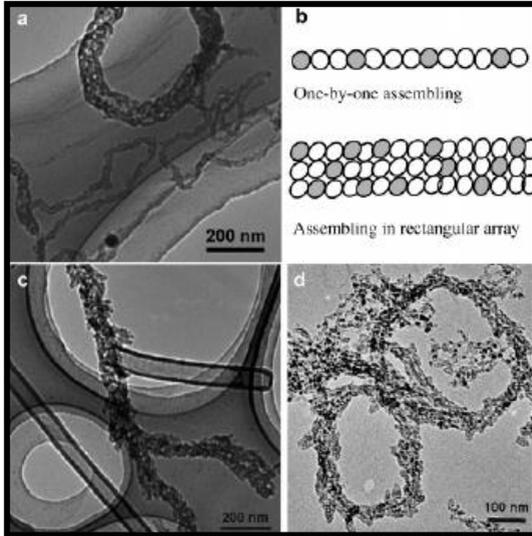


Figura 14 Fases do mecanismo de PWT (DU, G. et al., 2006).

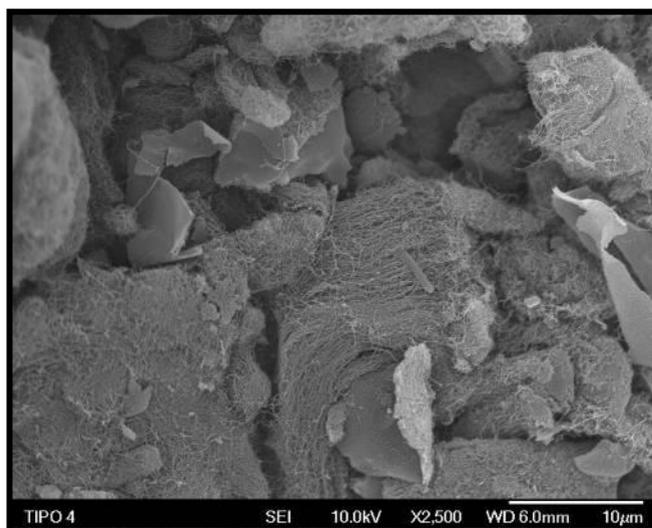
Existem vários métodos para produção de nanotubos de carbono, dentre os quais destacam-se três, a descarga de arco a ablação por laser e a CVD (*chemical vapor deposition*). Cada método possui características distintas e resulta na formação de nanotubos com estrutura e pureza diferentes.

A descarga de arco é um processo com princípios relativamente simples, onde dois eletrodos de grafite são aproximados e um arco elétrico é formado entre eles. A temperatura do plasma gerado pelo arco elétrico atinge cerca de 3000°C e vaporiza o carbono dos eletrodos. Após este processo os átomos de carbono começam a se acumular no catodo, e na presença de metais catalisadores inicia-se o crescimento dos nanotubos de carbono (ROCHA, 2005). Este método produz nanotubos de alta qualidade, porém a quantidade de material amorfo e partículas indesejadas são elevadas, tornando os processos de purificação onerosos.

A ablação por laser consiste em vaporizar um eletrodo de grafite utilizando-se laser de alta potência. O gás rico em carbono é contido por um invólucro de quartzo aquecido e os nanotubos se depositam nas regiões mais frias do equipamento, as paredes do reator e no coletor. Apesar do custo de produção maior que a descarga por arco, a ablação

por laser produz menos subprodutos diminuindo a necessidade de purificação posterior (MARCHIORI, 2007).

A CVD utiliza gás rico em carbono, para produção de nanotubos de carbono. Este gás é decomposto a temperaturas em torno de 500°C. Este método permite o crescimento de nanotubos alinhados ao substrato possibilitando um maior controle sobre os parâmetros de crescimento (FIGURA 15). É uma técnica bastante utilizada devido à alta produção e menor necessidade de purificações posteriores (MARCHIORI, 2007). Porém os nanotubos sintetizados por CVD apresentam maior quantidade de defeitos o que pode restringir algumas aplicações potenciais.



**Figura 15** Exemplos de NTC sintetizados por CVD.

Muitas vezes após a síntese faz-se necessária a purificação dos materiais resultantes para reduzir a quantidade de partículas indesejadas na amostra. Para a eliminação de carbono amorfo e catalisadores, normalmente se utiliza a oxidação térmica. Para a remoção de fullerenos podem ser utilizadas a micro-filtragem e a extração com  $CS_2$ <sup>8</sup>. Alguns catalisadores são removidos utilizando-se tratamentos com ácidos ou para catalisadores magneticamente ativos utiliza-se a separação magnética (SÓLORSANO, 2006).

---

<sup>8</sup> Dissulfato de carbono.

Os principais desafios para utilização de técnicas de purificação estão na redução do número de etapas, na conservação da estrutura dos NTC, na separação dos nanotubos por quiralidade e por tamanho. Contudo, muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com estes objetivos.

### 2.2.3. Métodos de Funcionalização / Dispersão

Para que a produção de compósitos contendo NTC seja eficiente, é indispensável a sua homogeneia dispersão e compatibilidade com a matriz. Vários trabalhos vêm sendo realizados com este objetivo, sendo propostos diversos mecanismos para se chegar a uma distribuição homogeneia dos nanotubos nos mais diversos meios. Podem-se dividir as metodologias para funcionalização dos nanotubos de carbono em dois grandes grupos, classificados segundo os tipos de interação entre as moléculas e os nanotubos (TASIS et al., 2006; FILHO, FAGAN, 2007; PARK et. al., 2008):

1. Interações não covalentes, que baseiam-se nas interações físicas através de forças de van der Waals e ligações do tipo empilhamento  $\pi$ - $\pi$ .
2. Interações covalentes, que utilizam processos de alteração química da superfície dos nanotubos para ligar moléculas diretamente em sua estrutura.

Os nanotubos de carbono possuem estruturas semelhantes a do grafeno, conforme já mencionado, porém devido a sua curvatura, o comportamento químico dos átomos de carbono é modificado. Dois efeitos estão presentes no aumento da reatividade dos nanotubos em relação ao grafeno, o efeito de energia de piramidação, resultado da torção das ligações “ $\sigma$ ” e o alinhamento dos orbitais “p”.

A curvatura dos nanotubos impõe distorções nas ligações “ $\sigma$ ” dos orbitais “sp” dos átomos que formam a estrutura do tubo, ocasionando um aumento da sua energia, que é conhecida como energia de piramidação. Ela é inversamente proporcional ao diâmetro do nanotubo, logo em tubos de menor diâmetro espera-se uma maior reatividade. Nas extremidades a energia de piramidação é significativamente maior, pois o ângulo de torção nunca é inferior a  $9,7^\circ$ , independente do diâmetro do tubo.

Os orbitais “p” posicionam-se perpendicularmente a superfície do tubo, e podem ser encontrados alinhados ou desalinhados, dependendo da quiralidade dos nanotubos (FIGURA 16); quando alinhados tornam-se

mais reativos facilitando as interações com o corpo do tubo (NIYOGI et al., 2002).

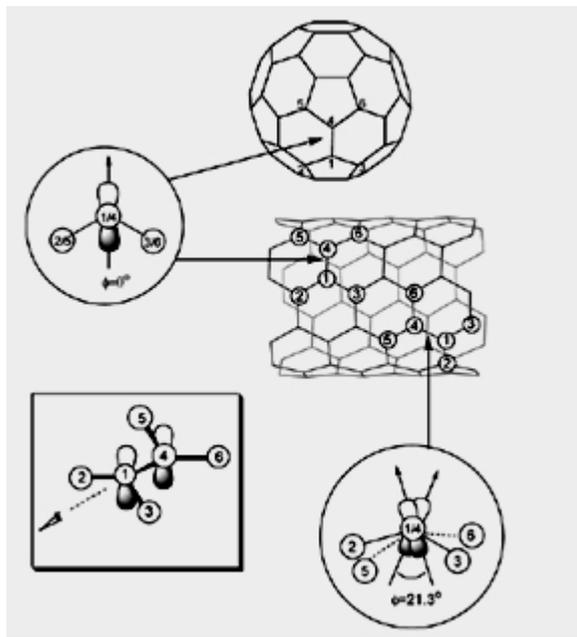


Figura 16 Esquema dos orbitais nos fullerenos e nos nanotubos de carbono (NIYOGI et al., 2002)

A diferença de estabilidade química no nanotubo ocasiona o aparecimento de duas zonas reativas: as extremidades, que possuem reatividade mais elevada, e o corpo do nanotubo que é mais estável. No processo de funcionalização pode ocorrer a concentração de moléculas e radicais nas extremidades dos tubos, causado pela maior reatividade destes pontos. Deve-se então adequar os métodos de tratamento e os tipos de compostos aos quais os nanotubos são expostos, visando melhorar a distribuição destas moléculas tornando a funcionalização mais eficiente.

### 2.2.3.1. Interações não covalentes

Os processos de funcionalização por interações não covalentes utilizam-se de interações físicas como as forças de van der Waals ou por ligações fracas do tipo empilhamento  $\pi$ - $\pi$  para adequar o comportamento dos nanotubos à sua utilização.

Diversos autores defendem o uso destes métodos quando se deseja manter as características originais dos nanotubos, sem causar danos a sua estrutura (CHEN et al., 2001; LIU et al., 2007).

Como as interações ocorrem na superfície do NTC, sem a necessidade de formação de ligação do tipo  $\sigma$ , a sua estrutura gráfica é mantida intacta, porém como o nanotubo fica envolto por moléculas de dispersante, seu comportamento em relação ao solvente e aos nanotubos vizinhos muda, melhorando sua dispersão. Isto é importante, principalmente, quando se trabalha com SWNT, pois a indução de defeitos na estrutura ocasiona grandes modificações nas características finais dos nanotubos (CHEN et al., 2001).

A forte interação entre o agente solubilizador e o nanotubo é essencial para a eficiência da dispersão (LUI et al., 2007). Exemplos de funcionalizações através de ligações não covalentes são a utilização de polímeros do tipo SDS<sup>9</sup>, PAA<sup>10</sup>, polivinil, poliestireno (NING et al., 2004; GLEIZE, 2005), além de biomoléculas e outros (LIU, et al., 2007).

Para os surfactantes o contato se dá entre as superfícies altamente hidrofóbicas dos nanotubos e as caudas também hidrofóbicas dos surfactantes. Após a adsorção das moléculas, formam-se micelas em torno dos tubos que forçam o afastamento entre os tubos e interagem com o solvente estabilizando a solução. A densidade e homogeneidade destas micelas na superfície dos NTC dependem da concentração do agente surfactante na solução (VAISMAN, WAGNER e MARON, 2006; LIU et al., 2007; FILHO e FAGAN, 2007).

A concentração crítica para formação das micelas é uma característica importante, e que torna o uso de surfactantes desvantajoso em certas situações, pois exige grandes quantidades de moléculas para que se tenha uma formação eficiente destas estruturas (LIU et al., 2007). O uso de tensoativos e de moléculas ligadas por interação não covalentes normalmente é reversível e torna a dispersão disponível por tempos muito restritos (LIU et al., 2007).

---

<sup>9</sup> SDS - Dodecil Sulfonato de Sódio

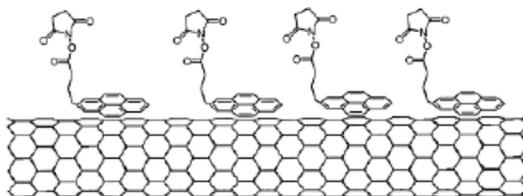
<sup>10</sup> PAA – Ácido Poliacrílico

No trabalho de Bandyopadhyaya et. al. (2002), foi utilizada goma arábica<sup>11</sup> como polímero adsorvente e observaram-se melhorias na dispersão e estabilidade da suspensão de nanotubos em água. Entretanto, segundo Cwirzen, Habermehl-Cwirzen e Penttala (2008), a adição de goma arábica diminuiu o tempo de estabilidade da suspensão, para cerca de 2 horas, quando os nanotubos foram pré-tratados com ácido poliacrílico. Isso demonstra também a importância da compatibilidade dos tratamentos aplicados aos nanotubos para a conservação da estabilidade das misturas, e evidencia o maior desafio destas técnicas de dispersão, que é a manutenção da estabilidade da dispersão por longos períodos de tempo.

Para superar este desafio surgiram trabalhos com o objetivo de desenvolver processos de dispersão utilizando interações não covalentes, mas com efeitos irreversíveis.

Um caminho apontado pela bibliografia é a utilização de moléculas que apresentam anéis aromáticos em sua constituição. Estes anéis interagem com a parede do NTC formando ligações do tipo empilhamento  $\pi$ - $\pi$  (FIGURA 17) que é uma ligação relativamente forte, se comparada a forças de van der Waals, e não provoca danos na estrutura grafítica dos NTC, tornando a funcionalização permanente (CHEN et al., 2001; LIU, GAO e SUN, 2007; LIU et al., 2007; XUE et al., 2008).

Apesar da ligação do tipo  $\pi$  ser covalente, ela não causa alteração na estrutura grafítica dos nanotubos, assim alguns autores a classificam como interação não covalente.



**Figura 17** Exemplo de ligação entre anéis aromáticos e NTC (CHEN et al., 2001).

Este tipo de funcionalização permite a utilização de uma vasta gama de reagentes aromáticos. Liu, Gao e Sun, (2007) utilizaram lignosulfonato para potencializar a dispersão de MWNT. Através de medidas de

---

<sup>11</sup> Goma arábica é uma resina natural extraída da *Acácia spp*, é composta de polissacarídeos, sendo utilizada como espessante e estabilizante (CUNHA; de PAULA e FEITOSA, 2009).

potencial zeta<sup>12</sup> dos NTC antes e após o tratamento, demonstraram que o lignosulfonato envolve os NTC tornando sua superfície carregada negativamente melhorando a dispersão por repulsão eletrostática.

Mesmo com a vasta quantidade de alternativas apresentadas na bibliografia, não existe um consenso quanto a uma metodologia geral para dispersão de NTC através de interações não covalentes sendo necessária a adaptação das técnicas para cada situação específica. Muitas delas envolvem grande número de etapas, o que dificulta sua utilização. Porém estas rotas vêm sendo bastante estudadas, pois conservam a estrutura grafitica e o comportamento original dos NTC.

#### 2.2.3.2. Interações covalentes

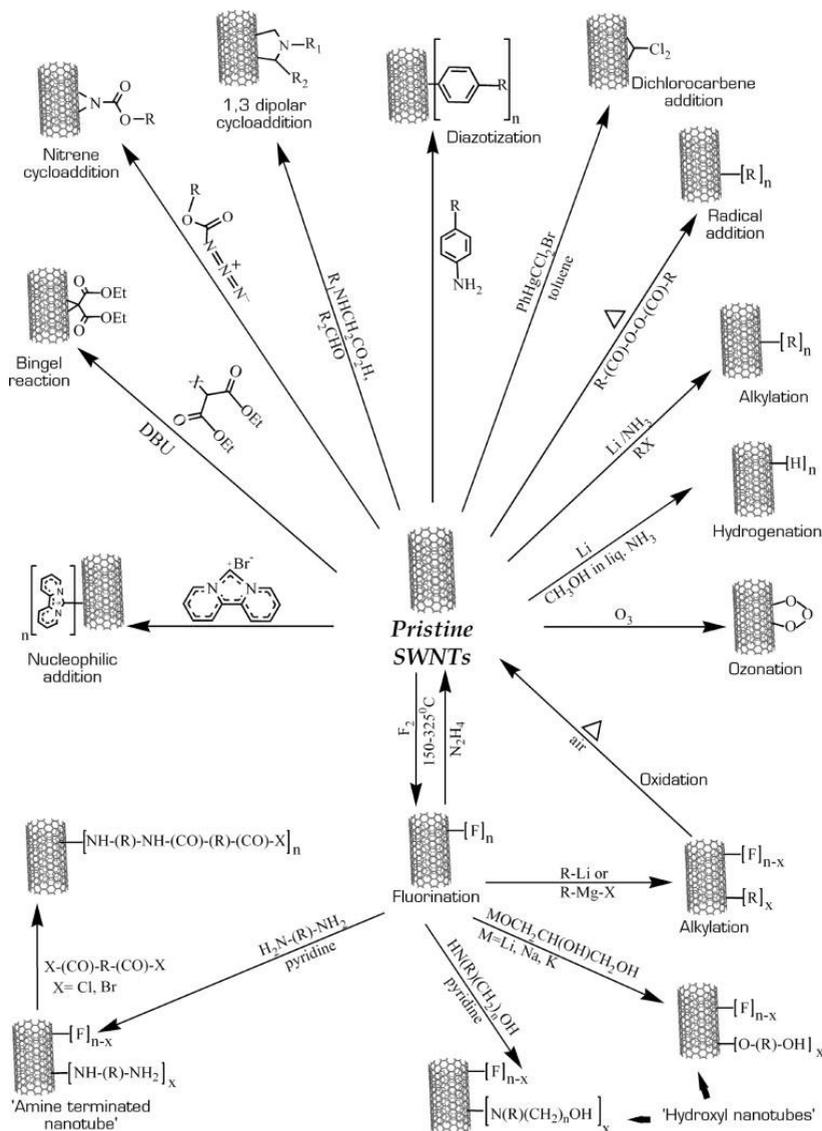
Estes tipos de funcionalização compreendem um grande número de processos, como pode ser visto na figura 18, que resultam em interações covalentes fortes entre o nanotubo e o grupo funcional. Uma das vantagens destes métodos é a irreversibilidade do processo e a estabilidade da suspensão por longos períodos de tempo.

Como a interação entre os NTC e os radicais químicos é feita através de ligações  $\sigma$ , apenas regiões dos NTC onde existem discordâncias ou defeitos estruturais serão reativas. A indução destes defeitos muitas vezes causa a deterioração da estrutura externa dos MWNT e dos SWNT, resultando na perda das suas propriedades físico-químicas (LIU et al., 2007).

A reatividade dos tubos é inversamente proporcional ao seu diâmetro, logo, quanto maior o diâmetro do tubo mais agressivo deve ser o tratamento para se obter um número de sítios reativos adequado. Muitas vezes, durante o processo de funcionalização, nanotubos de menor diâmetro podem ser muito danificados ou mesmo destruídos. Assim, deve-se ter cuidado na seleção do processo e nos tempos de tratamento sob pena de prejudicar as características de interesse dos nanotubos ou até reduzir sua presença na amostra.

---

<sup>12</sup> A medida do potencial zeta indica a carga da superfície da partícula e é utilizada como referência para determinar a estabilidade da dispersão: quanto mais distante de zero, mais estável é a mistura



**Figura 18** Principais rotas de funcionalização covalente de NTC. (BANERJEE et al., 2005).

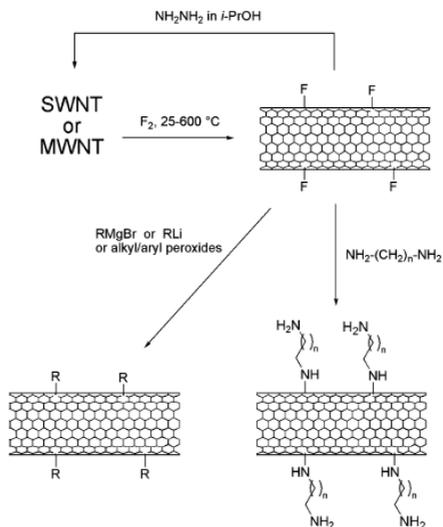
Segundo Sun et al (2002), pode-se, a grosso modo, subdividir os processos de funcionalização covalente em dois grupos:

- (i)- Fixação direta do grupo funcional na estrutura gráfica do nanotubo.
- (ii)- Utilização de nanotubos vinculados a ácidos carboxílicos.

No primeiro caso citam-se alguns processos como a fluoração, hidrogenação, reações com nitretos, carbetos e outros radicais (MICKELSON et al. 1998; PEKKER et al., 2001; HOLZINGER et al., 2001 apud SUN et al., 2002).

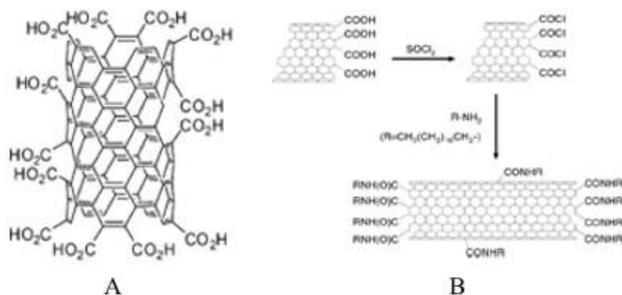
A fluoração ocorre quando são adicionados átomos de flúor na superfície dos nanotubos. Mickelson et al. (1998) que utilizaram fluoreno como fonte de flúor, destacam como vantagem da técnica a possibilidade de desfuncionalização e utilização dos sítios deixados pelo flúor para a fixação de outros radicais (FIGURA 19). Porém, os autores observaram a destruição dos nanotubos quando submetidos à fluoração com temperaturas acima de 500°C, e a não presença de flúor quando o tratamento foi realizado à 150°C.

Para a hidrogenação dos nanotubos um método comumente utilizado é a chamada “redução Birch” (PEKKER et al., 2001; SUN et al., 2002; TESIS et al., 2006), que utiliza lítio e metanol dissolvidos em amônia líquida. Segundo Pekker et al. (2001), a adição de hidrogênio reativo causa um incremento na resistência e na anisotropia dos nanotubos, devido a modificações nas interações entre os átomos de carbono. Foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de transmissão que comprovaram a modificação na ordenação das camadas dos nanotubos causadas pelo hidrogênio.



**Figura 19** Esquema da funcionalização e desfuncionalização de um SWNT, com posterior substituição do sítio ativo por um radical de interesse (TASIS et al., 2006).

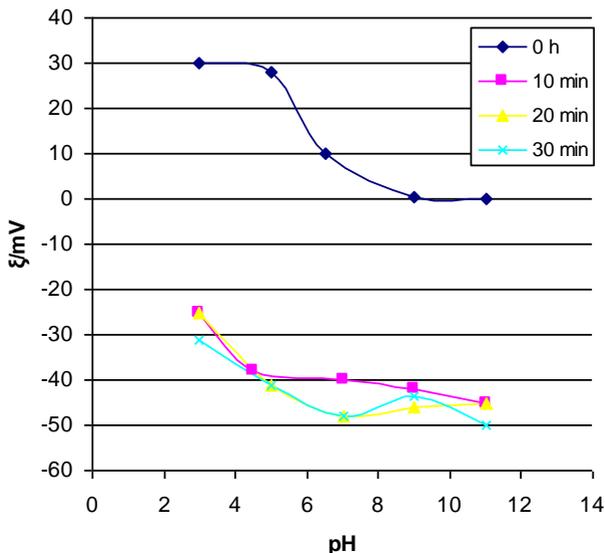
O segundo grupo definido por Sun et al. (2002) é o uso de radicais de ácidos carboxílicos como sítios de ancoragem para outras moléculas (FIGURA 20 A e B).



**Figura 20** Efeito do processo de oxidação de NTC A) Tratamento de SWNT com  $\text{HNO}_3$  (TOUR, 2007) B) Tratamento de SWNT com  $\text{SOCl}_2$  e posterior alteração dos radicais com  $\text{R-NH}_2$  (VAISMAN, WAGNER e MARON, 2006).

O uso de ácidos concentrados, seja individualmente ou em conjunto, é comum para funcionalizar nanotubos de carbono e resulta na adição de carboxilas em sua superfície. Em um estudo para identificar os efeitos do tratamento químico na obtenção de dispersão de nanotubos individuais, Esumi et al. (1996) testou o uso de ácido nítrico concentrado ( $\text{HNO}_3$ ) individualmente e em conjunto com ácido

sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). A alteração do potencial zeta das amostras foi utilizada para indicar a eficiência do tratamento (FIGURA 21).



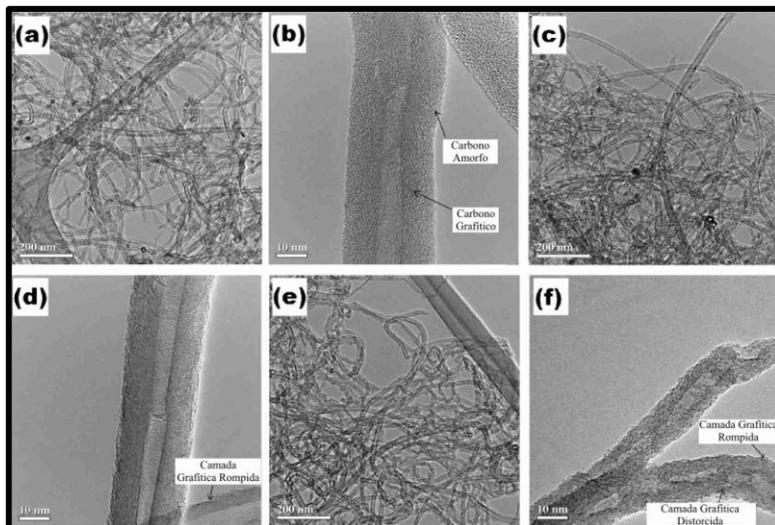
**Figura 21** Mudança do potencial zeta x pH dos nanotubos de carbono tratados com misturas de ácido nítrico e sulfúrico concentrados para os seguintes tempos: 0h sem tratamento, 10 min de tratamento, 20 minutos de tratamento e 30 minutos de tratamento (ESUMI et al., 1996).

A utilização da mistura de ácidos nítrico e sulfúrico é bastante difundida sendo empregada por outros pesquisadores. A relação  $\text{HNO}_3$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em volume comumente utilizada é de 1:3, e os tempos de exposição variam entre 3 e 5 h (TCHOUL et al. 2007). Este tipo de tratamento pode ser utilizado para o encurtamento e purificação dos nanotubos (LIU et al. 1998). Segundo Tchoul et al. (2007) a taxa de encurtamento foi estimada em 130 nm/h para esta mistura de ácidos. Logo, deve-se tomar precauções para evitar a destruição dos nanotubos pelo tratamento e, como os nanotubos de menor diâmetro tendem a ser mais reativos, seu tempo de exposição à mistura de ácidos deve ser reduzido. Outros trabalhos onde foi utilizado este tipo de mistura são relacionados na tabela 4.

**Tabela 4 Características dos procedimentos de funcionalização com mistura entre ácido nítrico e sulfúrico.**

Tipo de NTC	Ø ext. (nm)	Compr. (µm)	Tempo (min)	Temp. (°C)	Prop. da mist.	Autores
-	-	-	10 a 30	140 °C	1:3	Esumi et al., (1996)
MWNT	10	0,10	30	-	1:3	Shaffer, Fan, Windle, (1998)
MWNT	-	-	180	Amb.	1:3	Eitan et al., (2003)
MWNT	10-30	0,5-500	180	Amb.	1:3	Li et al., (2005)
MWNT	40-60	-	1440	Amb.	1:3	Lin et al., (2006)
SWNT	-	0,75	-	20 °C	1:3	Marshall et al., (2006)
MWNT	10-50	5-20	120	123°C	1:3	Li et al., (2007)

Outro método proposto para introdução destes radicais na superfície dos nanotubos de carbono é o tratamento com peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) que, segundo Li et al. (2007), pode ser uma alternativa à oxidação por ácidos concentrados. O  $H_2O_2$  seria menos agressivo e preservaria melhor a estrutura dos nanotubos de carbono, como mostra a figura 22 (LI et al, 2007).



**Figura 22** Imagens de MET de nanotubos sem tratamento (“a” e “b”) tratados com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (“c” e “d”) e tratados com ácido (“e” e “f”) (LI, C-C, et al. 2007).

Li et al. (2007) comprovaram a presença de radicais carboxilas nas amostras tratadas com peróxido de hidrogênio por espectrometria FT-IR.

Segundo Bahr e Tour (2002), pode-se utilizar também uma mistura de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, conhecido como “piranha”. Este método, inspirado no conhecimento da química da grafite é bastante eficiente na remoção de material amorfo e na introdução de radicais funcionais oxigenados como carboxilas, anidridos, quinonas e ésteres. Ainda segundo Bahr e Tour (2002) estes radicais funcionais também podem ser adicionados através de tratamento com ozônio.

Após a fixação dos radicais funcionais na superfície dos nanotubos de carbono, estas podem ser utilizadas como pontos de ancoragem para diversos tipos de compostos. Conhecido como enxerto, podem tornar os NTC compatíveis com as matrizes dos compósitos.

### 2.2.3.3. Ensaio de caracterização dos nanotubos de carbono

Uma das técnicas utilizadas para a caracterização dos nanotubos de carbono é a medida de potencial zeta.

Pode-se, através desta técnica, comparar os NTC resultantes dos tratamentos químicos, definindo os tempos de exposição adequados para se obter dispersões estáveis. Para compreender o significado da medida

do potencial zeta de uma partícula, deve-se primeiramente entender como as cargas elétricas se organizam na superfície das partículas eletricamente carregada em solução.

Segundo Duncan (1975) e Rangel (2006), quando em solução aquosa, normalmente, uma partícula adquire carga elétrica superficial. Estas cargas podem originam-se de três formas distintas:

1. Ionização: quando a partícula possuir estruturas ionizáveis sob a superfície, libera cátions ou anions resultando em partículas carregadas eletricamente. Esta característica é fortemente ligada ao pH da solução: as partículas geralmente assumem carga positiva em pH baixos (mais ácidos), e carga negativa em pH elevados (mais alcalinos).
2. Adsorção iônica; se na solução houver íons disponíveis, estes podem migrar e adsorver na superfície das partículas podendo, em certos casos, inverter a carga superficial das partículas. Na presença de tenso-ativos iônicos, sua adsorção regula a carga superficial das partículas.
3. Dissolução iônica: substâncias iônicas podem apresentar dissolução preferencial, fenômeno que resulta na formação de partículas com carga elétrica preferencial na superfície.

De modo geral, partículas em solução aquosa têm carga superficial negativa, pois cátions são mais hidrófilos e apresentam maior tendência de permanecer em solução, enquanto os anions tendem a permanecer adsorvidos na superfície das partículas (DUNCAN, 1975).

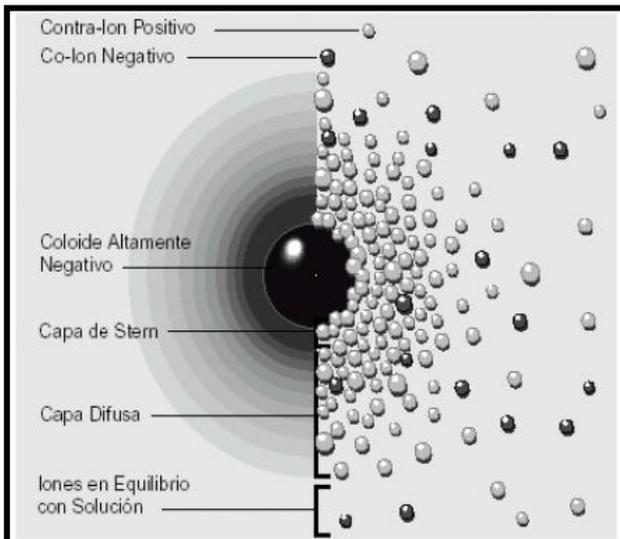
Para descrever o comportamento das cargas elétricas superficiais em partículas coloidais em suspensão foi proposto o modelo de dupla camada elétrica.

Segundo Rangel (2006), o modelo de Gouy e Chapman descreve de maneira adequada a dupla camada elétrica. Este modelo prevê que as camadas não são monoiónicas e que a camada mais externa, chamada camada difusa, tem seus íons relativamente livres para difundir na fase líquida.

As forças que mantêm os íons nas camadas diminuem com a distância, e nota-se um ponto de equilíbrio onde as concentrações iônicas representam as concentrações da solução.

Na figura 23 podem-se observar as duas camadas descritas pelo modelo. A camada mais interna conhecida como camada de Stern e a camada difusa. Nota-se um plano que delimita as duas camadas conhecido como plano de cisalhamento. A medida do potencial elétrico neste local é o potencial zeta ( $\xi$ ).

O potencial zeta é fortemente influenciado pelo pH da solução. O pH modifica a capacidade de ionização da partícula, bem como a concentração de íons na solução, resultando em um comportamento típico de partículas em solução aquosa, conforme pode ser visto na figura 24. O ponto onde o potencial é zero, chamado ponto isoelétrico, representa a solução mais instável, pois as cargas superficiais tendem a neutralidade o que potencializa a coagulação entre as partículas (ANDRADE, 2002).



**Figura 23** Representação da concentração iônica próxima a uma partícula (Zeta-meter Inc., 2006).

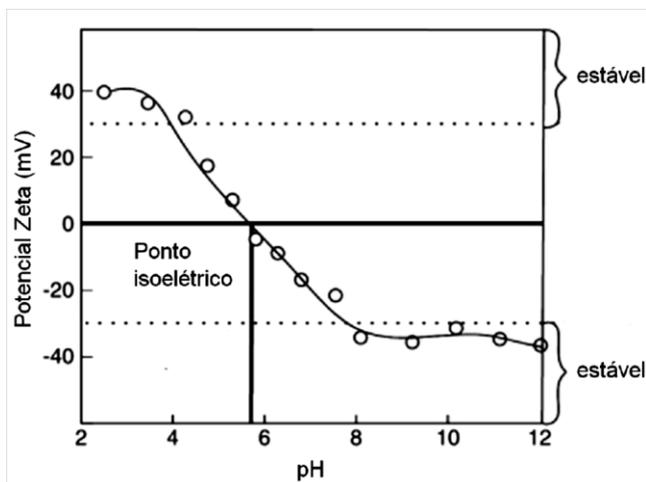


Figura 24 Comportamento típico de uma partícula em solução aquosa (Andrade, 2002).

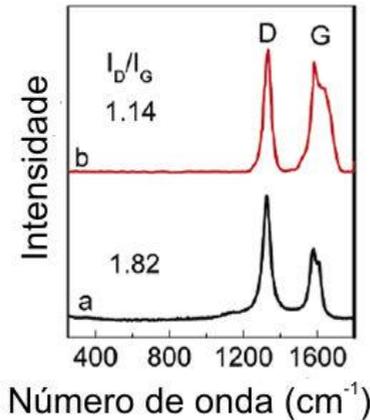
Além do potencial zeta pode-se também utilizar a espectrometria Raman, que é uma ferramenta importante na caracterização de NTC, principalmente de SWNT, pois permite a determinação de vários parâmetros estruturais, tais como: os índices (n,m), diâmetro e quiralidade vistos no item 2.2.1.

Os espectros Raman são obtidos quando uma amostra é irradiada por um laser monocromático com comprimento de onda na faixa visível ou no infravermelho próximo. Mede-se o espectro de radiação espalhada utilizando-se um espectrômetro apropriado. A intensidade das linhas Raman são baixas, chegando a cerca de 0,001% da intensidade da fonte, o que torna sua detecção uma tarefa relativamente difícil (SKOOG, D. A., 2002).

Para os MWNT o espectro Raman característico possui dois picos principais conhecidos como banda “G” e “D”. Segundo Liu et al. (2007) as bandas G localizam-se normalmente entre  $1550$  e  $1605\text{ cm}^{-1}$  e a banda D podem ser observadas em  $1350\text{ cm}^{-1}$  (FIGURA 25). Segundo Liu, Gao e Sun (2007) a banda G é originária de vibrações tangenciais das ligações  $sp^2$  da rede hexagonal; já a banda D é formada devido a defeitos na rede hexagonal das camadas dos MWNT, resultando em distorções induzidas pela hibridação  $sp^3$ .

Ainda segundo Liu, Gao e Sun (2007) a razão entre a intensidade dos picos D e G, índice  $I_D/I_G$ , aumenta quando os NTC são tratados por processos que geram ligações covalentes, ao contrário de métodos não

covalentes. Neste caso, para funcionalização com lignosulfonato os defeitos podem ser camuflados pela presença do polímero resultando em uma relação  $I_D/I_G$  menor.



**Figura 25** Espectro Raman de MWNT “a” NTC puro e “b” NTC modificado com SDS (LIU, GAO e SUN, 2007).

Outros autores utilizaram espectrometria Raman como uma ferramenta de caracterização de MWNT funcionalizados com os mais diversos procedimentos. Cui et al. (2003) utilizaram espectroscopia Raman para caracterizar nanotubos submetidos à purificação a altas temperaturas, Sakellariou et al. (2007) caracterizaram nanotubos tratados com benzociclobuteno e Datsyuk et al. (2008) trabalharam com funcionalizações químicas como tratamentos com HCl,  $\text{HNO}_3$ , mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  e misturas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Além destas técnicas existem outras como a XPS e análise térmica, que podem ser utilizadas para caracterizar os nanotubos. Contudo não são objeto de estudo desta tese.

### 2.3. Compósito NTC/matriz cimento Portland.

Por serem frágeis, os compostos à base de cimento Portland não respondem adequadamente a esforços de tração, sendo necessário o uso de artifícios para evitar a transferência destes esforços para a matriz. O desenvolvimento do concreto armado foi um grande salto para a disseminação dos materiais a base de cimento pelo mundo. A utilização de fibras no reforço de concreto mostra resultados satisfatórios na

redução das fissuras, porém, estes reforços não impedem a formação das microfissuras, o que limita sua aplicação.

Uma das formas de se modificar as características de um compósito em escalas menores (nanoescala) é a adição de materiais de dimensões nanométricas a sua matriz. Esta adição alteraria a morfologia e as interações entre as partículas que compõem a matriz promovendo modificações homogêneas em todo o material.

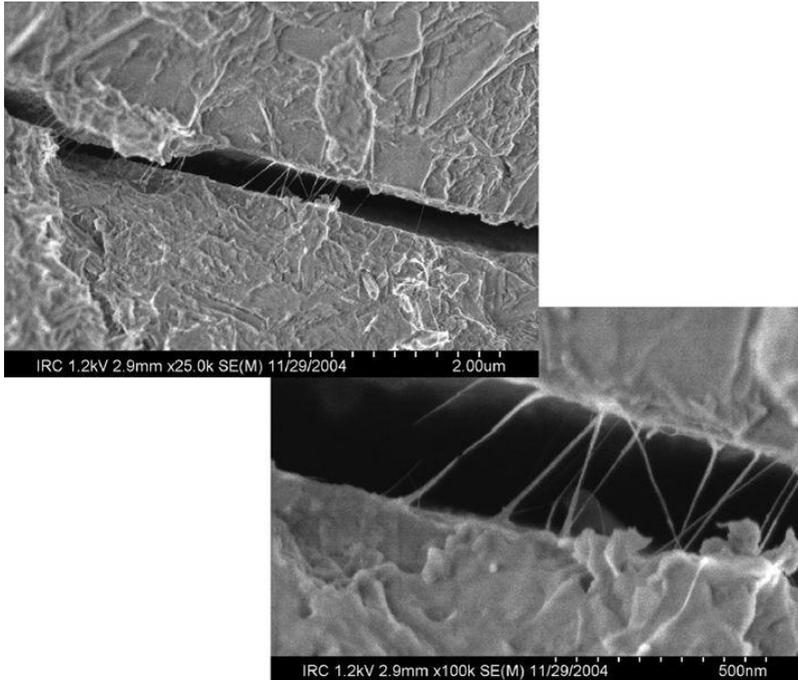
A produção de compósitos NTC/cimento é citada pela primeira vez por Makar e Beaudoin (2003) onde a incorporação dos NTC foi analisada através de microscopia eletrônica. Apesar de não apresentarem resultados de ensaios mecânicos, estes autores destacam como principais vantagens no uso de NTC em comparação as fibras tradicionais a sua grande resistência, o aumento do fator de forma, e o seu diâmetro reduzido, que seriam responsáveis pela melhor distribuição dos esforços mecânicos, além de aumentar a área de contato fibra/matriz melhorando a ancoragem das fibras na matriz.

Para Kowald (2004) com o uso de NTC em argamassas de cimento para concreto de ultra alta resistência pode-se obter aumentos da ordem de 7% na resistência à compressão para 7 dias e de 12% quando curados por 14 dias, sendo as resistências atingidas de 153 MPa e 169 MPa para as respectivas idades. Entretanto, para relações a/c superiores a 0,39, não foi observada diferença significativa. Notou-se uma piora na trabalhabilidade das argamassas contendo NTC em especial quando estes eram funcionalizados, utilizando-se ácido nítrico e sulfúrico, o que aumentou a demanda por superplastificante.

Makar, Margeson e Luth (2005) publicaram um estudo da dureza Vickers de corpos de prova de cimento portland com NTC. Os resultados mostraram que apesar da pequena quantidade de NTC adicionados, 0,02% em massa de NTC/cimento, ocorreu aumento na dureza Vickers em relação às referências. Entretanto com o passar do tempo esta diferença diminuiu e após 20 dias todos os corpos de prova com NTC apresentavam dureza menor que as referências. Um aspecto importante que pode ser observado nestes resultados é que para uma relação a/c alta, cerca de 0,8, a dureza foi menor para os corpos de prova com adição em todos os ensaios. Isto pode indicar que a porosidade reduz a eficiência da incorporação dos NTC na matriz cimentícia.

Através de imagens de microscopia eletrônica é possível observar a presença de NTC entre as fissuras da pasta (FIGURA 26). Segundo

Makar, Margeson e Luth (2005), estas imagens demonstram o potencial dos NTC em reforçar a matriz cimentícia reduzindo a sua fissuração, fenômeno que não estaria diretamente ligado à medida de dureza Vickers do material.



**Figura 26** Micrografias de uma amostra de pasta de cimento contendo NTC com 3 dias (MAKAR, MARGESON e LUTH, 2005)

Também em 2005, Li, Wang e Zhao, trabalhando com argamassa de cimento Portland, obtiveram acréscimo na resistência à compressão e à flexão da ordem de 19% e 25%, respectivamente. As argamassas moldadas por Li, Wang e Zhao (2005) possuíam relação a/c de 0,45 e a porcentagem de NTC incorporados foi de 0,5% em massa de cimento. Observou-se também a redução da porosidade medida através de porosimetria por intrusão de mercúrio aos 28 dias. Nota-se uma redução de quase 50% na porosidade em poros com diâmetro menor que 50 nm, conforme tabela 5.

**Tabela 5 Porosimetria por intrusão de mercúrio. Onde PCC é argamassa de cimento Portland referência, PCCF é argamassa com fibra de carbono e PCNT é argamassa com NTC (LI, WANG e ZHAO, 2005).**

	Vol. Total mercúrio (ml/g)	Raio médio (nm)	Dens. Apar. (g/cm <sup>3</sup> )	Poros. (2nm <d< 5µm)	Poros. (d < 50nm)	Poros. (d ≥ 50nm)
PCC	0,0737 ± 8,4%	15,23 ± 8,6%	2,41 ± 0,83%	17,76 ± 9,2%	15,09 ± 9,1%	2,67 ± 8,7%
PCCF	0,1097 ± 6,5%	20,72 ± 8,2%	2,13 ± 0,5%	23,37 ± 6,8%	13,48 ± 5,6%	9,89 ± 6,6%
PCNT	0,0445 ± 7,6%	8,65 ± 5,7%	2,43 ± 2,0%	10,8 ± 4,7%	10,13 ± 9,3%	1,47 ± 9,1%

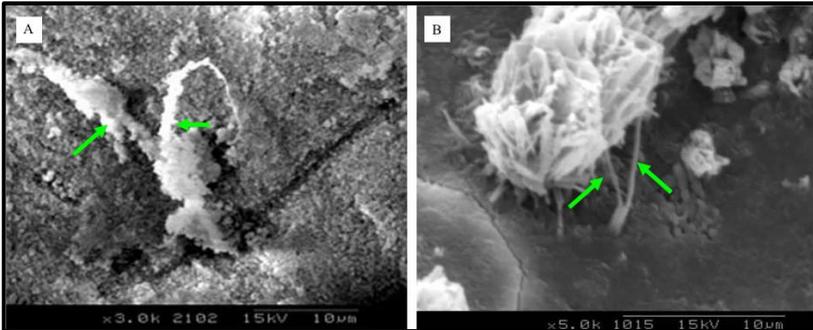
Brenner, Kavi e Guan-Yu (2006) publicaram uma patente na qual descrevem um procedimento de mistura de NTC na matriz de argamassas, porém com resultados modestos. Para a mistura contendo NTC, areia, água e superplastificante à base de policarboxilato observaram-se incrementos médios de 5,05% na resistência a compressão.

Li, Wang e Zhao (2007) publicaram um estudo sobre a resistência elétrica e a sensibilidade a pressão de pastas de cimento contendo NTC. Foram analisadas pastas com relação água cimento de 0,40, com NTC funcionalizados e não funcionalizados, com pequena diferença entre as composições. Foi utilizada também nanosilica na confecção das pastas, o que ajudou na melhoria da interação NTC/matriz cimentícia. A microestrutura da pasta também foi analisada através de microscopia eletrônica. A dispersão dos NTC tanto funcionalizados quanto não funcionalizados foi homogênea. Contudo, os NTC funcionalizados apareceram recobertos por C-S-H, o que não ocorreu com o NTC sem funcionalização, como pode ser visto na figura 27.

Batiston (2007) trabalhando com argamassa obteve 22% de aumento na resistência á compressão e cerca de 5% de aumento na resistência á flexão. As argamassas com relação água cimento de 0,45 foram moldadas utilizando-se teores de até 0,5% de NTC funcionalizados em relação a massa de cimento, aditivo superplastificante a base de policarboxilato e metilcelulose. Foi avaliada também a retração autógena em pastas de cimento, com relação água cimento de 0,25, não

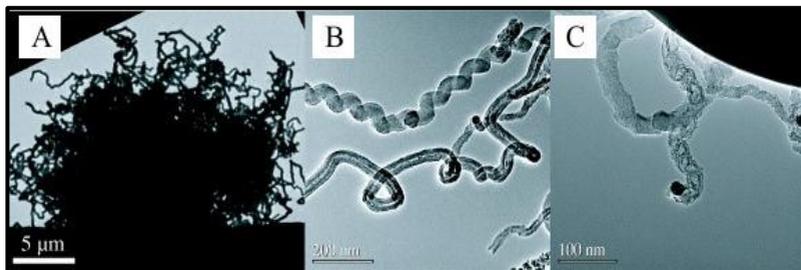
sendo encontrada diferença significativa para os compósitos com adição de NTC.

Cwirzen, Habemehl-Cwirzen e Penttala (2008) obtiveram melhora de até 50% na resistência à compressão de pastas de pastas de cimento com relação água/cimento entre 0,25 e 0,4, apesar do baixo teor de NTC adicionado (0,045 a 0,15% em massa de cimento). Foram utilizados nanotubos não funcionalizados e funcionalizados com a fixação de carboxilas. Os corpos de prova foram moldados em moldes de Teflon sob um leve vácuo e não foram submetidos à vibração.



**Figura 27** Micrografias de NTC em pastas de cimento com nanosilica, em A NTC funcionalizado recoberto com produtos hidratados, em B NTC sem funcionalização, não é recoberto. (LI, WANG, ZHAO, 2007).

Nasibulin et al. (2009) propuseram a fabricação de cimento com nanotubos de carbono crescidos diretamente em seus grãos. Segundo estes autores, o custo de produção é baixo e o processo poderia ser facilmente incorporado ao fluxo de produção convencional do cimento. Em seus experimentos, Nasibulin et al. (2009) utilizaram pasta de cimento portland comum, com aditivos a base de policarboxilato. Foram observaram ganhos de até 2 vezes na resistência à compressão e uma redução de até 70 vezes na resistividade elétrica da pasta de cimento para 28 dias de cura úmida. Contudo, para idades menos avançadas (7 dias) ocorreu uma redução da resistência mecânica. Através de imagens em microscópios eletrônicos é possível observar a distribuição dos NTC, bem como sua sobre os grãos de cimento anidros (FIGURA 28).



**Figura 28** Micrografias dos NTC sintetizados sobre os grãos de cimento anidro, em A um grão de cimento recoberto por NTC, em B e C detalhes dos NTC que compõem o material (NASIBULIN ET AL., 2009)

O crescimento de nanotubos de carbono diretamente sobre o grão de cimento foi proposto por Ladeira et al. (2009), onde destaca o baixo custo como uma das principais vantagens sobre os demais métodos de incorporação de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias.

Melo et. al, 2011, trabalhando com argamassas obtiveram incrementos da ordem de 34% na resistência à compressão. Os nanotubos eram previamente tratados com ácido nítrico concentrado com o intuito de adicionar radicais carboxila (-COOH) e as argamassas foram produzidas utilizando-se surfactantes, como naftaleno e melanina, para melhorar a dispersão dos nanotubos e reduzir o consumo de água.

Ludvig et. al, 2011, demonstra a técnica de crescimento de nanotubos diretamente sobre os grãos de clínquer e obtiveram aumento na resistência mecânica para misturas para 7 e 28 dias de cura. Os efeitos de nanoreforço são atribuídos a alterações na hidratação e/ou ao efeito de ponte que reforça as microfissuras.

### 2.3.1. Dispersão dos NTC na matriz cimentícia.

No trabalho apresentado por Makar e Beaudoin (2004) foram propostos dois procedimentos para melhorar a dispersão dos NTC na matriz cimentícia. Uma rota foi a agitação dos NTC em água na presença de superplastificante. Porém, não ficou claro se através deste procedimento seria possível a dispersão das quantidades necessárias para o bom desempenho do material, algo entre 2 e 10% em relação a massa de cimento segundo Makar e Beaudoin (2004). A segunda rota é a utilização de uma solução de NTC dispersos em etanol, na qual foi acrescentada certa quantidade de cimento seguido por agitação da mistura. O etanol foi evaporado e o material restante foi analisado. Esta

segunda rota foi utilizada por Makar, Margeson e Luth (2005) para confecção dos corpos de prova com NTC.

O método de funcionalização utilizado por Kowald (2004) foi a oxidação pela exposição dos NTC a mistura de ácido nítrico e sulfúrico seguida pela dispersão em água com um aditivo superplastificante a base de policarboxilato. Para as misturas com NTC não tratados, o uso do aditivo policarboxilato também foi necessário devido a utilização de baixas relações a/c, em torno de 0,22, para a confecção dos corpos de prova. Devido à sua alta área específica, os NTC acabam adsorvendo uma parte da água e do aditivo, tornando-os indisponíveis para o cimento, o que acarretou o aumentando da demanda por superplastificante.

Este mesmo método de funcionalização foi utilizado por Li, Wang e Zhao (2005),(2007) e por Batiston (2007), resultando na melhora da dispersão dos nanotubos na água de amassamento e conseqüentemente na matriz cimentícia.

Para funcionalizar os NTC, Cwirzen, Habemehl-Cwirzen e Penttala (2008) utilizaram ácido poliacrílico (PAA). Foram produzidas ainda misturas de NTC com ácido poliacrílico e goma arábica, porém esta mistura permanecia estável apenas por 2 h.

### 2.3.2. Interação dos NTC com a matriz cimentícia.

Devido a sua grande área superficial, é esperado que as principais interações entre os nanotubos de carbono e as matrizes dos compósitos aos quais ele é incorporado sejam de natureza física (interações através de forças de van der Waals). Porém, no caso dos materiais a base de cimento é interessante que interações de maior grau energético sejam alcançadas, maximizando a aderência entre a matriz, principalmente as estruturas de C-S-H, e os nanotubos de carbono.

Alguns autores atribuem às ligações entre os grupos carboxilas, (-COOH), e o C-S-H uma das formas de tornar os componentes do compósito NTC/cimento solidários quando submetidos a carregamentos mecânicos. Os grupos carboxílicos ionizam em soluções alcalinas tornando-se carregados negativamente possibilitando a interação, através de cátions  $\text{Ca}^{2+}$ , dos nanotubos com o C-S-H e o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Estudos sobre a interação entre o C-S-H e superfícies de grafite funcionalizadas foram realizados por Sanchez e Zhang (2008). Através de simulações computacionais foram quantificadas as energias de

ligação entre alguns tipos de radicais presentes em superfícies de grafite e o C-S-H. Estes radicais seriam originados através de funcionalizações com ácido nítrico ou com amônia. Os resultados demonstram predominância de forças eletrostáticas no processo de interação das superfícies de C-S-H e da grafite, sugerindo que a presença de grupos carboxila (-COOH) é, entre os radicais testados, o mais adequado para melhorar a interação entre o C-S-H e os nanotubos de carbono. O melhor resultado obtido foi utilizando grupos carboxilas ionizados, ou seja, que liberaram um próton  $H^+$ , e na presença de cátions  $Ca^{2+}$  que atuariam como pontes entre a superfície de grafite e a do C-S-H (FIGURA 29). Nestas condições foi obtido um incremento de uma ordem de magnitude para a energia de interação (FIGURA 30).

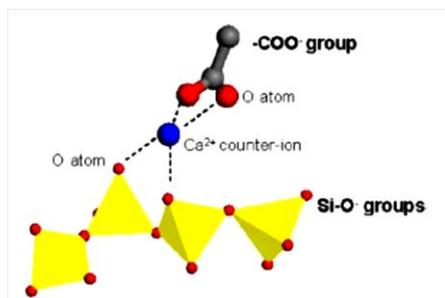


Figura 29 Posicionamento do íon  $Ca^{2+}$  entre as estruturas de C-S-H e o grupo carboxila do NTC (SANCHEZ e ZHANG, 2008).

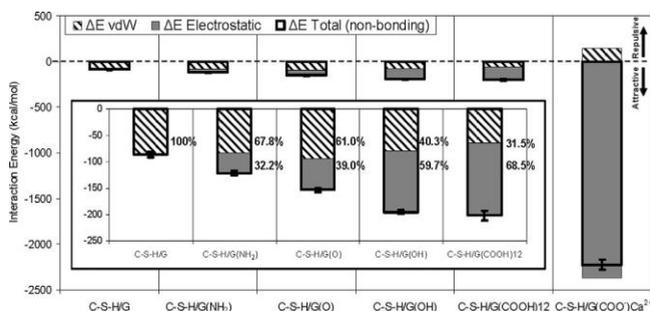


Figura 30 Energia de ligação entre a superfície grafítica e o C-S-H para diversos meios. (SANCHEZ e ZHANG, 2008)

Existem indicações que a energia total de ligação seria proporcional ao número de grupos carboxilas presentes nas superfícies dos NTC; porém, esta relação não é linear e existe um ponto ótimo, a ser definido, a partir do qual os ganhos de energia diminuem ou até cessam (SANCHEZ e ZHANG, 2008). Outro ponto a ser considerado é que a introdução

destes grupos carboxilas na superfície dos NTC deve ser precedida da quebra de algumas ligações “ $\sigma$ ” dos átomos de carbono, e isto pode causar a perda de resistência mecânica e a inviabilidade do reforço promovido pelos NTC na matriz.

Outros autores também citam estas interações entre grupos carboxilas e as estruturas de C-S-H. Li, Wang e Zhao (2005) apresentam um espectro de FT-IR no qual, podem ser identificados bandas correspondentes a ligações entre carboxilas e hidróxido de cálcio e a fase C-S-H em pastas de cimento, comprovando que a interação que ocorre é do tipo covalente (FIGURA 31). Cwirzen, Habermehl-Cwirzen e Penttala (2008) sugerem que as interações entre os grupos -OH presentes nos NTC e o C-S-H seria um dos fatores de melhoria na transferência de esforços mecânicos pelo compósito NTC/matriz cimentícia. Porém, além da alteração na resistência à compressão, não há apresentação de evidência demonstrando esta afirmação.

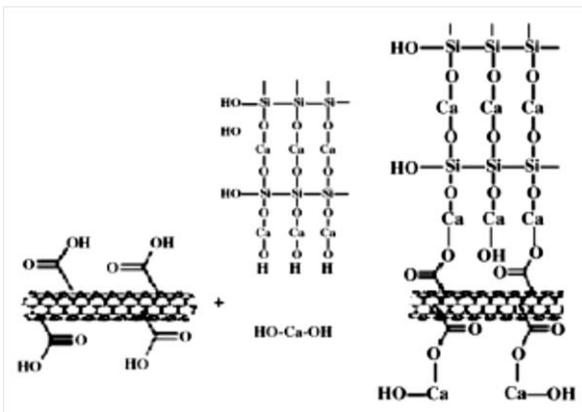


Figura 31 Interação entre C-S-H e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e NTC segundo Li, Wang e Zhao, 2005.

#### 2.4. Síntese da bibliografia.

As aplicações da nanotecnologia podem melhorar o desempenho dos materiais utilizados na construção civil, em especial o cimento. Suas características e importância econômica o tornam um material ideal para aprimoramento através destas técnicas e conceitos.

Quando misturado com a água, o cimento forma uma fase líquida rica em íons, principalmente  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . Esta solução tem pH próximo a 12, o que é regulado pela presença de  $\text{OH}^-$ . Estas condições variam durante a pega e endurecimento, porém o pH da solução líquida

se mantém, logo qualquer material a ser adicionado na matriz, deve, de alguma maneira, permanecer disperso em soluções com pH altos, em torno de 12.

As principais fases presentes no cimento após a hidratação são, os C-S-H e  $\text{Ca(OH)}_2$ , estas fases correspondem a quase 90% do material, sendo o C-S-H o responsável pela resistência mecânica do compósito. Os outros 10% são formados basicamente pelos sulfoaluminatos e os monossulfatos.

Os NTC são estruturas de carbono com alto potencial de aplicações, desde as áreas médicas até a produção de compósitos reforçados para a indústria da aviação. Sua estabilidade química e resistência mecânica e alta condutividade térmica e elétrica o tornam um material adequado para modificações de matrizes de materiais cimentícios. Entretanto, para que sejam eficientes, os NTC devem ser dispersos adequadamente na matriz. Sua interação com os compostos hidratados do cimento deve ser adequada, para isso, devem ser funcionalizados.

Um grande número de processos pode ser utilizado para a funcionalização dos NTC a fim de se obter um material compatível com as características da matriz cimentícia. Entre eles destaca-se a introdução de radicais carboxilas. Alguns autores sugerem que a interação entre os NTC funcionalizados e os principais compostos do cimento hidratado seja através destes radicais, especialmente na presença do  $\text{Ca}^{2+}$ , que serviriam de base para a fixação tanto do C-S-H quanto do  $\text{Ca(OH)}_2$ .

O método mais comum e simples para a introdução deste tipo de sítio reativo é o tratamento com ácido nítrico e sulfúrico, como pode ser visto na tabela 4. Vários autores utilizaram este processo para obter NTC funcionalizados. Também é consenso a utilização das proporções de 1:3 em volume de ácido nítrico e ácido sulfúrico concentrado. Contudo o tempo de exposição varia bastante. Como o tratamento é bastante agressivo, faz-se necessária a caracterização dos NTC e das dispersões para que a metodologia seja adequada a cada utilização.

A suspensão dos NTC em peróxido de hidrogênio foi sugerida por Li et al. (2007) como uma alternativa menos agressiva ao tratamento com ácidos. Segundo este autor o peróxido de hidrogênio gera bons resultados de dispersão e preserva de maneira mais eficiente a estrutura dos NTC.

Segundo Makar e Beaudoin (2004), a quantidade necessária para a atuação eficiente dos NTC na matriz cimentícia seria de 2 a 10% de NTC em relação à massa de cimento. Este índice é baseado na experiência de reforço com fibras; porém vários autores obtiveram aumento da resistência com adições bem menores. Os trabalhos de Kowald (2005), Li, Wang e Zhao (2005; 2007), Batiston (2007), Cwirzen, Habemehl-Cwrzen e Penttala (2008) e Melo (2009) mostraram que pequenas quantidades de adição, entre 0,045% e 0,5%, já provocam alterações na resistência mecânica do compósito. A utilização de pequenas quantidades de nanotubos é particularmente interessante pela redução de custo desta adição que ainda é um empecilho para sua utilização em escala comercial.

Como visto no item 2.3 a porosidade parece ser uma característica importante na eficiência da adição dos NTC em materiais cimentícios. Quanto mais densa a matriz mais eficiente torna-se o reforço. Para isso devem-se utilizar pastas com baixa relação água/cimento e, quando possível, artifícios para reduzir a quantidade de ar incorporado na matriz.

Conforme visto na bibliografia a presença de NTC na matriz cimentícia pode resultar em aumento da resistência mecânica do compósito; contudo não foi identificada exatamente a forma como este nanomaterial promove este efeito. Alguns trabalhos sugerem que seja através do reforço mecânico, semelhante a fibras, ou através de um adensamento da pasta, ocasionando a redução da porosidade. Outro mecanismo de alteração do comportamento da pasta de cimento é a aceleração da hidratação por meio da nucleação heterogênea. A interação dos grupos – COOH com os compostos hidratados do cimento também podem promover alterações na nanoestrutura da pasta e resultar na modificação do comportamento do compósito (MAKAR, MARGESON e LUTH, 2005; LI, WANG e ZHAO, 2005, 2007).

### CAPITULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para melhor compreensão das fases que compõem este trabalho a descrição dos métodos foi dividida em duas partes. Na primeira serão apresentados os métodos de funcionalização e de caracterização que foram utilizados na preparação dos nanotubos de carbono para a incorporação na pasta de cimento. Na segunda etapa serão descritos os métodos de preparação e caracterização das pastas de cimento Portland.

#### 3.1. Materiais

O cimento utilizado nesta pesquisa foi o CP-I S 32. Sua caracterização físico-química é mostrada na tabela 6. Este cimento foi escolhido por apresentar menor quantidade de adições reativas evitando a influência de outros componentes na interação da matriz com os NTC.

**Tabela 6** Caracterização do cimento Portland tipo I (o laudo da análise química pode ser consultado no anexo 1). Caracterização mecânica foi fornecida pelo fabricante.

Composto	Teor	Resistência Mecânica (MPa)	
SiO <sub>2</sub>	20,17	Idade (dias)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,06	1	23,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,33	3	29,2
CaO	60,96	7	35,0
MgO	3,54	28	40,2
SiO <sub>3</sub>	3,43	Ensaio Físicos	
K <sub>2</sub> O	1,10	Início de pega (min.)	100
Na <sub>2</sub> O	0,09	Fim de pega (min.)	180
Perda ao Fogo	3,05	Finura # 200 (%)	0,8
Res. Insol.	0,27	Finura # 325 (%)	5,3
		Superfície específica (cm <sup>2</sup> /g)	3460
		Massa Específica (g/cm <sup>3</sup> )	3,11

Foi utilizada água destilada, para produzir as dispersões evitando a inserção de íons ou moléculas indesejadas ao sistema.

Devido à baixa relação a/c, como descrito a seguir, houve a necessidade da utilização de superplastificante. Foi selecionado um

superplastificante com base química de policarboxilato já utilizado comercialmente, marca Basf<sup>13</sup>. Sua caracterização consta na tabela 7.

**Tabela 7 Caracterização do aditivo superplastificante fornecida pelo fabricante.**

Função Principal	Superplastificante 3ª Geração
Aspecto	Bege
pH	5 a 7
Viscosidade	95 a 160 cps
Base química	Policarboxilatos
Densidade	1,067 a 1,107 g/cm <sup>3</sup>
Sólidos	28,5 a 31,5%

Visando reduzir ao máximo a porosidade e gerar uma matriz mais compacta e homogênea foi utilizado também um aditivo redutor de ar ou anti-espumante. Foi escolhido um composto de tetrabutílfosfato, com grau de pureza de 98%, da marca Vetec. Este produto é utilizado comercialmente e evita a formação e a manutenção de bolhas de ar na matriz cimentícia.

Para incorporação na pasta de cimento foram utilizados quatro tipos de NTC e um tipo de nanofibra. Estes materiais diferenciam-se entre si pelo fator de forma, conforme tabela 8. Foram adquiridos das empresas Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. e Cheap Tubes, Inc.. Todos os nanotubos e nanofibras foram sintetizados a partir da técnica de CVD, possuem grau de pureza entre 93% a 98% e foram fornecidos na forma de pó seco.

**Tabela 8 Descrição dos nanotubos de carbono e da nanofibra**

Tipo	Dens. (g/cm <sup>3</sup> )	Ø interno (nm)	Ø externo (nm)	Comp. (µm)	Fator de Forma	Pur. (%)	For.*
Ntc -1	1,7 – 1,9	5-10	40-60	0,5-2	17-50	95-98	A
Ntc -2	2,1	5-40	40-70	5-15	125-375	94	A
Nfí. -3	1,9	0,5-10	240-500	5-40	10-166	95	A
Ntc -4	1,5 -1,9	-	8-15	10-50	666-6250	95	B

<sup>13</sup> Superplastificante GLENIUM 51 produzido pela Basf S.A. Unidade de químicos para a construção.

Ntc - 5	1,5-1,9	-	20-30	10-30	333- 1500	95	B
------------	---------	---	-------	-------	--------------	----	---

\* “A” refere-se à empresa Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. enquanto “B” refere-se à Cheap Tubes, Inc.

Os principais contaminantes presentes nas amostras de NTC são, segundo os fabricantes, o ferro seguido pelo carbono amorfo, com concentrações próximas a 4,3 e 3,0% respectivamente.

### 3.2. Programa experimental

O programa experimental possibilitou o cumprimento dos objetivos definidos neste trabalho. Os experimentos e metodologias propostos foram construídos a partir de registros bibliográficos e também da experiência adquirida durante a realização da pesquisa da dissertação de mestrado (BATISTON, 2007).

#### 3.2.1. Procedimentos de funcionalização

Para a funcionalização dos nanotubos de carbono foi escolhida a adição de radicais carboxilas na superfície dos nanotubos.

Os procedimentos a serem seguidos visam adicionar o maior número possível de radicais carboxilas na superfície dos tubos, porém, resguardando a integridade estrutural destes. Com este objetivo dois procedimentos foram selecionados:

1. Suspensão dos NTC em peróxido de hidrogênio
2. Suspensão dos NTC em mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$

##### 3.2.1.1.1. Tratamento dos NTC com peróxido de hidrogênio

Os procedimentos de funcionalização através de tratamento com peróxido de hidrogênio foram definidos a partir da metodologia proposta por Li et al. (2007). Os parâmetros foram fixados utilizando-se técnicas de caracterização auxiliares, como determinação do potencial zeta, comparações visuais de dispersão e microscopia eletrônica de varredura (FEG).

A metodologia adotada foi uma adaptação do procedimento realizado por Li et al. (2007) com as seguintes etapas:

- 1- Adição do peróxido de hidrogênio aquecido a 108 °C aos NTC.

- 2- Agitação da mistura por 30 minutos em um agitador orbital, com o objetivo de homogeneizar a mistura permitindo que toda a massa de NTC entre em contato com o peróxido de hidrogênio.
- 3- Agitação da mistura em um aparelho de ultra-som, com frequência de 54kHz por mais 2h.
- 4- Resfriamento da mistura ao ar.
- 5- Filtração e lavagem dos NTC com água destilada até que o resíduo atingisse pH de  $6 \pm 1$ .
- 6- Os NTC funcionalizados foram então misturados a uma solução aquosa de  $\text{Ca(OH)}_2$  (com concentração de 1 g/l) e deixados em repouso por 6h, com o objetivo de neutralizar os sítios ácidos. Este procedimento diminui o efeito dos NTC no período de indução, como pode ser visto no apêndice A.
- 7- Os NTC foram novamente filtrados e lavados para a remoção do excesso de  $\text{Ca(OH)}_2$  para então serem utilizados na produção do compósito.

#### 3.2.1.1.2. Tratamento dos NTC com mistura de $\text{HNO}_3$ e $\text{H}_2\text{SO}_4$

O procedimento adotado foi uma adaptação do método de Eitan et al. (2003). Porém, antes da agitação da mistura por ultra-som, esta foi misturada num agitador orbital, para que possa ser homogeneizada, e todos os NTC tenham contato com o ácido. Os parâmetros utilizados para a funcionalização dos nanotubos através desta técnica foram fixados a partir dos conhecimentos adquiridos por meio de ensaios auxiliares como determinação do potencial zeta, comparações visuais de dispersões e através de imagens de microscopia eletrônica de varredura, como visto no apêndice B. Os procedimentos que foram realizados adotam os seguintes passos:

- 1- A mistura de ácido nítrico concentrado e de ácido sulfúrico concentrado, nas proporções de 1:3 em volume, foram adicionados aos NTC em um frasco erlenmeyer. A mistura então foi agitada por 30min em um misturador orbital.
- 2- Após a agitação, a mistura foi passada a um balão de fundo redondo e misturada utilizando-se ultra-som de frequência de 54kHz por 9h.
- 3- Em seguida diluiu-se a mistura com água destilada nas proporções de 1:5, em volume, deixando descansar por 1h.

- 4- Realizou-se a filtração da solução, com posterior lavagem dos NTC retidos na membrana de acetato de celulose até que o pH da fase líquida atingisse valores de aproximadamente  $6 \pm 1$ .
- 5- Os NTC funcionalizados foram então misturados a uma solução aquosa de  $\text{Ca(OH)}_2$  por 6h, com o objetivo de neutralizar os sítios ácidos.
- 6- Os NTC foram novamente filtrados e lavados para a remoção do excesso de  $\text{Ca(OH)}_2$  para então serem utilizados na produção do compósito.

### 3.2.2. Caracterização dos NTC

A caracterização dos NTC antes e após a funcionalização foi realizada através de espectroscopia Raman, medição do potencial zeta, microscopia eletrônica de varredura.

#### 3.2.2.1. Espectroscopia Raman

Para preparação das amostras os nanotubos secos foram depositados em suportes de latão onde foram prensados com uma espátula de aço inoxidável para formar uma pastilha, que foi submetida ao ensaio.

Foi utilizado um espectrômetro Raman marca Renishaw, modelo Ínvia, localizado no departamento de engenharia mecânica da UFSC, equipado com laser de argônio de comprimento de onda de 514,5nm, na região do verde do espectro de luz visível.

Foram utilizadas duas ampliações no microscópio para verificar a variabilidade das medidas. Porém para a análise dos dados constatou-se que a ampliação de 50x foi a mais adequada, pois apresentou menos ruídos e um sinal de melhor qualidade.

#### 3.2.2.2. Determinação de potencial zeta

Para este ensaio foi utilizado um equipamento Zetasizer nano série V5.10 marca Malvern localizado no laboratório da A2D (Agência para o Desenvolvimento Cerâmico) da UFSC. As soluções aquosas de NTC foram analisadas em diversos pH para definição do ponto isoelétrico, sempre que possível, utilizando-se um titulador acoplado ao equipamento de medida. Seu comportamento em solução, especialmente em pH alcalinos, mais precisamente próximos a 11,5 e 12 são mais importantes, uma vez que representam as condições aproximadas

encontradas na pasta de cimento. Para a correção do pH foi utilizado ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio.

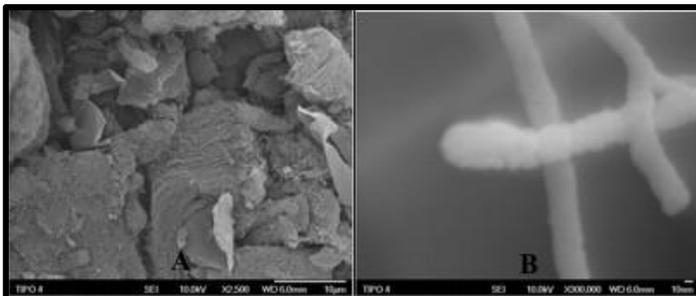
A maior dificuldade para a preparação das amostras, e que pode gerar erro de análise, é a concentração necessária adequada ao ensaio. Muitas vezes coletam-se os nanotubos que permanecem dispersos por mais tempo e não uma média significativa da amostra. Para tentar evitar estes problemas as amostras de nanotubos foram preparadas fracionando-se uma pequena quantidade de material seco e promovendo a dispersão com auxílio do ultra-som. Esta dispersão era por sua vez fracionada ainda em agitação em concentrações menores até que se obtivessem amostras adequadas.

### 3.2.2.3. Microscopia eletrônica

O aperfeiçoamento das técnicas de microscopia eletrônica é um dos marcos no desenvolvimento da nanotecnologia, possibilitando um acompanhamento mais preciso das características dos materiais e de seu comportamento. Foram empregadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na caracterização dos NTC antes e após a funcionalização.

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução permite resoluções menores que 1nm. Esta técnica é importante, pois ao contrário da MET<sup>14</sup>, a preparação das amostras é mais simples e podem ser utilizadas amostras mais espessas.

Na figura 32, é possível identificar com clareza os NTC, seus aglomerados e contaminações presentes na amostra.



**Figura 32** Imagens de MEV de uma amostra de MWNT, A) vista geral da amostra B) detalhe da ponta de um MWNT.

<sup>14</sup> Microscopia eletrônica de transmissão.

O MEV não se restringe às visualizações de MWNT. Niyogi et al (2002) utilizaram esta técnica para comprovar a eficiência da purificação de SWNT. Contudo, as imagens obtidas por MEV são imagens de superfície, ou seja, só é possível a visualização da superfície da amostra, impedindo o detalhamento dos planos gráficos ou a determinação precisa dos diâmetros.

A técnica de MEV é muito utilizada quando os NTC estão impregnados em compósitos, pois possibilita uma visão geral da sua distribuição e interação com a matriz. Flahaut et al. (2000) obtiveram imagens em MEV de compósitos de óxido de ferro e nanotubos de carbono, com o objetivo de estudar sua microestrutura. Datsyur et al. (2008) caracterizaram MWNT após diversos tipos de funcionalização através de MEV, onde foram comparadas as morfologias dos nanotubos após cada tratamento.

A preparação das amostras de NTC para MEV consiste em fixar pequenas quantidades de material em suportes de latão (*stub*) e realizar o recobrimento utilizando-se ouro. O recobrimento é necessário para melhorar a condutividade da superfície facilitando a focalização e obtenção das imagens. As amostras devem estar secas e isentas de óleos ou materiais voláteis, pois serão submetidas a alto vácuo e a presença de tais contaminantes impede a estabilização do vácuo impedindo o ensaio.

O MEV também é uma ferramenta importante na caracterização de materiais à base de cimento. As principais fases identificadas através de MEV são o C-S-H,  $\text{Ca(OH)}_2$ , etringita, monossulfato de cálcio e grãos de cimento não hidratados. A morfologia do C-S-H é variada, desde aglomerados com fibras curtas até estruturas compactas e densas (SILVA, 2001). O  $\text{Ca(OH)}_2$  pode ser encontrado na forma cristalina, como placas hexagonais bem definidas, ou ainda como aglomerados com forma geométrica indefinida. A etringita apresenta-se na forma de cristais prismáticos aciculares enquanto o monossulfato é encontrado na forma de placas.

As amostras de pasta de cimento destinadas a caracterização por MEV foram fragmentadas em partículas menores que 2 mm, para análise da superfície de fratura. Estes fragmentos foram então congelados em nitrogênio líquido e secos através da liofilização, seguindo-se os processos descritos a seguir no item 3.2.3.5. Estas amostras secas foram ser fixadas nos *stubs* utilizando-se cola a base de prata e recobertas com ouro. Após a preparação, as amostras foram mantidas em dessecador

com sílica gel até o momento do ensaio para evitar a reumidificação e carbonatação.

Para a realização dos ensaios foi utilizada a estrutura do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. O microscópio empregado para imagens de MEV é da marca JEOL JSM 6701F.

### 3.2.3. Preparação e análise do compósito cimento/NTC.

As pastas de cimento produzidas com adição de nanotubos de carbono foram avaliadas comparativamente com pastas sem adição.

A porosidade parece ter influencia no desempenho da adição dos NTC na matriz cimentícia. Logo, para tentar potencializar os efeitos destas adições optou-se por produzir pastas de cimento com baixa relação a/c, que foi fixada em 0,3. Devido à baixa quantidade de água na mistura fez-se necessário o uso de aditivo superplastificante. Foi adotada a dosagem em 0,1% em massa de cimento. Este teor foi definido a partir de ensaios preliminares onde foi determinada a quantidade necessária de aditivo que permitisse a moldagem dos corpos de prova da mistura com alto teor de NTC, com menor fluidez, e também a realização do ensaio de *squeeze flow* da mistura referência, mais fluida.

Com o objetivo de reduzir ainda mais a porosidade da mistura tornando-a mais densa foi acrescentado também um aditivo anti-espumante, o tributílfosfato. Seu teor, estabelecido a partir dos trabalhos de Li, Wang e Zhao (2005), foi fixado em 0,1% em massa de cimento. Tanto os aditivos quanto a água de mistura tiveram seus teores fixados para todas as misturas, diminuindo a variabilidade do processo.

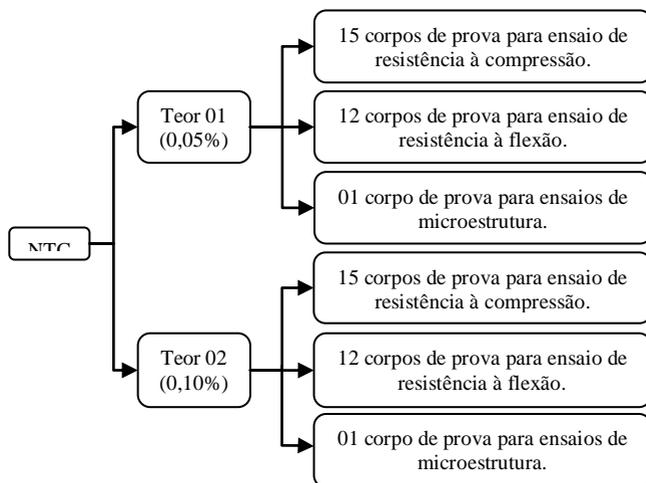
Os nanotubos foram dispersos previamente na água de mistura com o auxílio de um agitador mecânico por trinta segundos, em seguida a mistura era colocada em uma cuba de ultra-som por mais cinco minutos. A dispersão de nanotubos era utilizada assim que saia do ultra-som para evitar ao máximo a aglomeração do material.

As pastas de cimento Portland foram preparadas em um misturador mecânico, onde foram acrescentadas primeiramente a água, em seguida o cimento Portland. A adição do cimento deu-se por trinta segundos, e seguiu-se a mistura por mais trinta segundos com o misturador em velocidade baixa. Passou-se o misturador para a velocidade alta por mais trinta segundos e então o equipamento era desligado e a cuba raspada por um minuto. Retornando a misturar com o equipamento em velocidade alta adicionou-se o superplastificante permanecendo a

mistura por mais trinta segundos. Era então acrescentado o anti-espumante e a mistura prosseguiu por mais um minuto quando o equipamento era desligado e as amostras preparadas. Todo o processo de mistura durou quatro minutos desde a adição do cimento na água até o equipamento ser desligado pela última vez.

As pastas de cimento foram avaliadas no estado fresco através de “squeeze flow” e calorimetria de condução isotérmica. Estes ensaios permitiram acompanhar as alterações na trabalhabilidade da pasta, para o “squeeze flow”, e da cinética de hidratação para a calorimetria.

No estado endurecido, foram avaliadas características como resistência à compressão e à flexão, e a difusividade térmica. Como foram utilizados cinco tipos de NTC não funcionalizados com dois tipos de funcionalização e dois teores diferentes foram produzidas 30 combinações de pastas com NTC e uma referência. Cada lote foi formado por 15 corpos de prova para o ensaio de resistência à compressão, 12 para flexão e 1 para retirada de amostras para microscopia eletrônica e difusividade térmica conforme esquema da figura 33.



**Figura 33** Esquema para produção de amostras de pasta de cimento

### 3.2.3.1. “Squeeze flow”

Para a avaliação do comportamento reológico das pastas de cimento foi utilizada a técnica de “squeeze flow”. Esta técnica permite determinar a viscosidade e a tensão de escoamento do material, utilizando-se as equações 3 e 4, respectivamente (Meeten et al. 2000).

$$\eta = 64Ft / 3\pi(h^{-2} - h_0^{-2})D^4 \quad (3)$$

$$\tau_0 = 12hF / \pi D^3 \quad (4)$$

onde F é força (N), t é tempo (s),  $h_0$  é altura inicial (mm), h é altura final (mm), D é o diâmetro do punção (mm),  $\eta$  é a viscosidade (MPa.s) e  $\tau_0$  é a tensão de escoamento (Pa).

Para a realização do ensaio foi utilizada uma prensa universal, marca INSTRON modelo 5569. Foram moldados discos de pasta com 93mm de diâmetro e 10mm de altura; foi utilizado um punção de aço inoxidável com 25mm de diâmetro. Os corpos de prova foram ensaiados confinados. Segundo Min et al (1994), para que as tensões de compressão resultantes deste confinamento possam ser minimizadas a relação  $D_{amostra}/d_{punção}$  devem ser maior que 3. A velocidade de aplicação da carga foi de 0,1mm/min seguindo as indicações de Agopyan et al. (2005), e a profundidade de penetração foi de 5mm.

### 3.2.3.2. Calorimetria de condução isotérmica.

Como as reações de hidratação são exotérmicas, pode-se acompanhar o desenvolvimento dos processos de hidratação das pastas de cimento através da calorimetria de condução isotérmica. Foi utilizado um calorímetro isothermal marca TA instruments, modelo TAM air, a temperatura de 21°C.

Foram retiradas amostras em cada moldagem realizada, devidamente acondicionadas em frascos e lacradas. Foi realizado um leve adensamento e os frascos foram introduzidos no equipamento para o acompanhamento da hidratação.

As amostras tiveram massa variável entre 6 e 25g. Contudo a intensidade do sinal foi referente a massa de cimento, sendo apresentada de forma específica (/g de cimento) e não nominal. O ciclo de preparação de amostras, coleta e início das leituras de condução de calor não ultrapassaram 15 minutos.

A partir deste ensaio foram obtidos dois sinais. Um de fluxo de calor, que foi utilizado para determinar o ponto de início do período de aceleração. E o calor acumulado, que representa a energia gerada pelo sistema.

### 3.2.3.3. Resistência à compressão

Para o ensaio de resistência à compressão foram utilizados corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 20 mm e 40 mm de altura. Foi utilizada uma prensa marca INSTRON modelo 5569, que possui escala de velocidade de 0,005 a 5 mm/min. A velocidade de ensaio foi de 2,5 mm/min. Os ensaios foram realizados no laboratório NANOTEC (laboratório de nanotecnologia aplicada a construção civil) do departamento de engenharia civil da UFSC.

As faces do corpo de prova foram regularizadas por meio do corte de uma pequena fatia, utilizando uma cortadeira metalográfica Isomet da marca Buehler.

O cálculo da resistência à compressão foi obtido através da equação 5:

$$R_c = \frac{F_c}{\pi R^2} \quad (5)$$

sendo  $R_c$  a resistência à compressão em megapascal (MPa),  $F_c$  a carga máxima aplicada em Newton (N), e  $R$  o raio do cilindro em milímetros (mm).

Os corpos de prova foram ensaiados após 28 dias de cura submersa em água saturada com cal.

Os resultados foram tratados utilizando-se o software Origin-Pro, importando-se os dados originais obtidos da prensa Instron. As curvas foram plotadas e foi utilizado o software para calcular a média entre as curvas. O software calcula a média dos valores de “Y”, tensão de compressão, entre os dados subsequentes e interpola os dados de “X”, deslocamento, assim equalizando os valores das curvas o que permite o cálculo da média entre elas.

### 3.2.3.4. Resistência à flexão

Para o ensaio de resistência à flexão foram utilizadas placas de pasta de cimento hidratado com dimensões médias de 5 X 20 X 60 mm<sup>3</sup>. O aparato de ensaio permite a aplicação da carga no centro do corpo de prova conforme o esquema mostrado na figura 34. Foi utilizada uma

prensa Instron, modelo 5569, que possui escala de velocidade de 0,005 a 5 mm/min. A velocidade de ensaio foi de 0,01 mm/min.

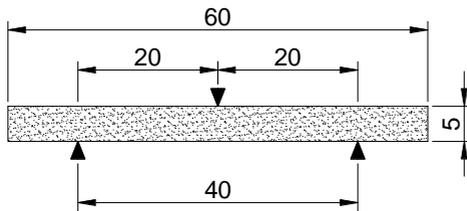


Figura 34 Esquema de apoio para o ensaio de flexão, medidas em mm.

Para o cálculo da resistência à flexão foi utilizada a equação 6:

$$R_f = \frac{1,5F_1L}{bh^2} \quad (6)$$

sendo  $R_f$  a resistência à flexão em megapascal (MPa),  $F_1$  a carga máxima aplicada em Newton (N), e  $L$  a distância entre os apoios em milímetros (mm),  $b$  a largura do corpo de prova em milímetros (mm) e  $h$  a altura também em milímetros (mm).

### 3.2.3.5. Método de secagem das amostras.

Para diversos procedimentos de caracterização e também para interromper a hidratação em certa idade as amostras de pasta de cimento hidratadas devem ser adequadamente secas. Com este objetivo podem ser utilizados vários procedimentos, tais como: secagem em estufa a 105 °C, secagem em estufa a vácuo, o “*d-drying*” e o “*freeze drying*”

Pela facilidade de utilização os métodos de secagem em estufa são bastante utilizados, contudo, observa-se que estes métodos provocam distorções nos resultados de porosimetria, devido ao colapso dos poros e microporos (KORPA e TRETTIN, 2006). Segundo Gallé (2001) quando as amostras são secas em estufa a 105 °C ocorre uma superestimativa da porosidade total. Apesar de eficiente na remoção da água não ligada, esta técnica mostra-se inadequada para o estudo da microestrutura de pastas de cimento devido às alterações impostas a amostra durante a secagem.

A técnica conhecida como “*D-drying*” consiste em armazenar a amostra em um recipiente conectado a uma “armadilha” a baixa temperatura, usualmente -80 °C, mantendo-a sob vácuo até sua secagem completa. Nesta técnica a água evapora da amostra e congela na “armadilha”, secando a amostra. Este método é citado como um dos mais adequados

para secagem de amostras de materiais cimentícios para estudo de microestrutura (COOK e HOVER, 1999; GALLÉ, 2001; KORPA e TRETTIN, 2006).

Na técnica de “*freeze drying*” a amostra deve ser congelada rapidamente a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  e então submetida a vácuo para que o gelo formado em seus poros sublime. Segundo Korpa e Trettin (2006) este método é o mais adequado para estudo da microestrutura de materiais cimentícios. No trabalho de Gallé (2001), esta técnica resultou no menor diâmetro inicial de poro entre as técnicas testadas, evidenciando uma menor alteração da porosidade da amostra. Ainda segundo Gallé (2001) o congelamento brusco forma gelo microcristalino nos poros reduzindo a pressão interna que seria responsável pelo colapso da estrutura porosa do material. Entretanto, o tempo de secagem utilizando-se esta técnica mostrou-se maior quando comparada as outras, e a remoção da água não ligada foi inferior a obtida pela técnica de “D-drying” (KORPA, A., TRETTIN, R., 2006).

Neste trabalho foi utilizado o método de “*freeze drying*” tendo em vista a disponibilidade do equipamento necessário e as vantagens oferecidas por esta técnica na preservação da microestrutura das amostras.

#### 3.2.3.6. Difusividade térmica

Passado o período de cura foram extraídos discos com 5mm de espessura das amostras de pasta de cimento que foram secos utilizando-se o processo de *freeze drying*<sup>15</sup>. Foi empregado um liofilizador ligado a uma bomba de vácuo por 72h para que a massa das amostras permanecesse constante.

Após a secagem o material foi moído e peneirado com uma peneira de malha  $45\mu\text{m}$ . O pó resultante foi prensado em pastilhas com 10mm de diâmetro e espessura que variou de 225 a  $350\mu\text{m}$ . Estas pastilhas foram utilizadas para medir a difusividade térmica das amostras.

As medições de espectroscopia fotoacústica foram realizadas com uma configuração de célula fotoacústica aberta. Esta configuração consistiu de uma lâmpada de 250 W quartzo-tungstênio-halogênio e uma fonte de alimentação 605 Bentham. A luz é cortada mecanicamente por um seccionador Perkin-Elmer (modelo 197) e focada sobre a amostra. A

---

<sup>15</sup> Secagem por *freeze dry* consiste no congelamento da amostra em nitrogênio líquido e posterior liofilização.

amostra é montada diretamente na frente de um microfone elétrico. A tensão de saída do microfone é conectada a um computador através de um amplificador, a fim de registrar a amplitude e a fase do sinal PA em funções da frequência de modulação. As medidas foram tomadas na faixa de frequência de modulação de 10 a 270 Hz, a fim de atingir o regime térmico de amostras espessas.

Quando um feixe intermitente de luz incide sobre o material dentro de uma célula fotoacústica de gás, a luz absorvida é convertida em calor e um sinal de PA é criado.

Ao considerar o regime de absorção superficial, na configuração de célula fotoacústica aberta, desde que o predomínio do mecanismo seja difusão, a difusividade térmica da amostra ( $\alpha_s$ ) pode ser obtida através da equação (7) (PERONDI, 1987):

$$\alpha_s = f_c \cdot l_s^2 \quad (7)$$

onde  $f_c$  é a frequência modulada de transição do regime térmico de amostras finas ( $f < f_c$ ) para o regime térmico de amostras espessas ( $f > f_c$ ). Na expressão  $l_s$  é a espessura da pastilha. Assim a frequência no ponto de cruzamento da inflexão da curva foi utilizada para calcular a difusividade térmica da amostra (ABDELALIM et al., 2010).

Para a obtenção da difusividade térmica dos nanotubos puros, com e sem funcionalização, identificou-se como mais adequados os modelos de materiais semicondutores onde podem ocorrer três tipos de mecanismos para a geração de sinal:

- 1- Geração de sinal por recombinação em volume
- 2- Geração de sinal por recombinação na superfície
- 3- Flexão termoelástica

Caso o sinal tenha origem na recombinação em volume o trecho linear do gráfico  $\log S \times \log f$  terá inclinação próxima a -1,5 ( $f^{-1,5}$ ).

Caso seja originado por processos de recombinação superficial ou flexão termoelástica a inclinação desta reta será próxima a -1,0 ( $f^{-1,0}$ ). Para os mecanismos de recombinação em volume ou recombinação na superfície a difusividade térmica pode ser obtida pelo ajuste da curva a equação

$$\Phi_{ph} = C + \tan^{-1} \left[ \frac{(aD/v)(\omega\tau_{eff} + 1)}{(aD/v)(1 - \omega\tau_{eff}) - 1 - (\omega\tau_{eff})^2} \right] \quad (8)$$

$$\text{onde } a = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}}, \tau_{eff} = \tau(D/\alpha_s - 1), \text{ e } \omega = 2\pi f \quad (9)$$

Caso a reta não se ajuste a esta equação o mecanismo responsável pelo sinal é a flexão termoelástica, neste caso a difusividade pode ser obtida pelas equações

$$\Phi_{ph} = \phi_0 + \tan^{-1} \left[ \frac{1}{a\sqrt{f} - 1} \right] \quad (10)$$

$$a = l_s \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_s}} \quad (11)$$

Estes ajustes podem ser obtidos via software. Neste caso foi utilizado o programa Origin-Pro.

## CAPITULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

### 4.1. Caracterização dos nanotubos de carbono

#### 4.1.1. RAMAN

O ensaio de espectrometria RAMAN foi realizado com o objetivo de medir a variação da densidade de defeitos superficiais dos nanotubos de carbono, para assim estimar a indução de hibridações  $sp^3$  promovidas pela inclusão de carboxilas resultantes do processo de funcionalização. A densidade de defeitos por sua vez, pode ser utilizada para avaliar a qualidade da dispersão ligada à repulsão eletrostática gerada pelos sítios ativos.

Observa-se que o tratamento com ácidos “TA” reduz o índice  $I_D/I_G$ <sup>16</sup> (FIGURA 36 e TABELA 9) indicando que a exposição prolongada ao ácido promove a esfoliação da camada mais externa dos nanotubos o que expõe um tubo interno com menos defeitos, além de promover a remoção do material amorfo, que são os responsáveis pela formação da banda D (LIU, GAO e SAN, 2007). Este efeito foi observado em todos os nanotubos com exceção do nanotubo tipo 4: este nanotubo possui diâmetro reduzido (média de 11,5 nm) o que o torna mais reativo que os demais. Isto pode ter gerado a formação de fragmentos de material grafítico com alto grau de defeitos, como sugerido por Datsyuk et al., 2008.

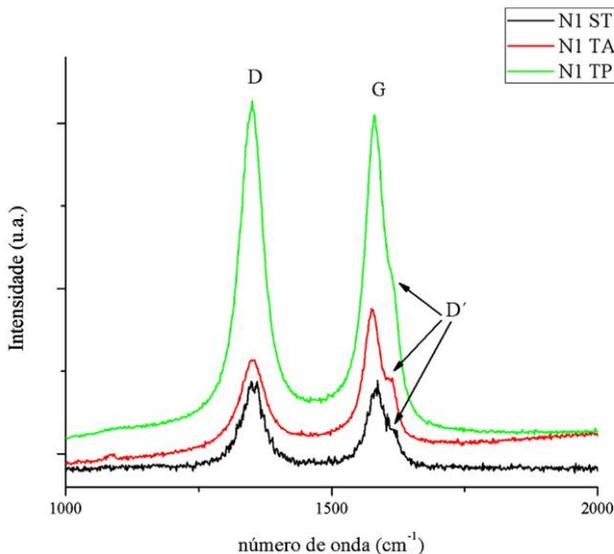
Na maioria dos nanotubos tratados fica evidente a presença de um ombro “shoulder” conhecido como banda D’, anexa à banda G (1650), causado pela desordem das ligações e defeitos da estrutura (DATSYUK et. al., 2008). A presença deste ombro evidencia de maneira complementar a introdução de algum tipo de desordem na estrutura dos nanotubos, possivelmente a presença de hibridação  $sp^3$  (FIGURA 36).

Quanto ao tratamento com peróxido de hidrogênio “TP” pode-se notar, conforme observado na tabela 9, o aumento do índice  $I_D/I_G$  para quase todos os tipos de nanotubos o que comprova o aumento dos defeitos superficiais. Uma vez que este tratamento é considerado mais brando,

---

<sup>16</sup> As bandas G e D são resultado da hibridação  $sp^2$  da rede hexagonal e  $sp^3$  presentes nos defeitos na rede grafítica, respectivamente. A razão entre a intensidade da banda D e da banda G é um parâmetro que indica a densidade de desordem e defeitos estruturais no material (LIU, GAO e SAN, 2007).

não promove a esfoliação dos nanotubos e a redução dos fragmentos de partículas grafiticas é minimizada, resultando em um aumento da densidade de defeitos no material. O acréscimo do índice  $I_D/I_G$  teve como exceção os nanotubos tipo 5. Nota-se também que o ombro  $D'$  é pouco pronunciado nesta amostra, podendo indicar que para este diâmetro de tubo o tratamento promoveu apenas uma “limpeza da amostra” sem formação pronunciada de defeitos ou indução de desordens estruturais.



**Figura 35** Resultados obtidos a partir de espectrometria RAMAN para as amostras de nanotubos. (A) nanotubo tipo 1 (ST: sem tratamento; TA: tratamento com ácidos; TP: tratamento com peróxido de hidrogênio).

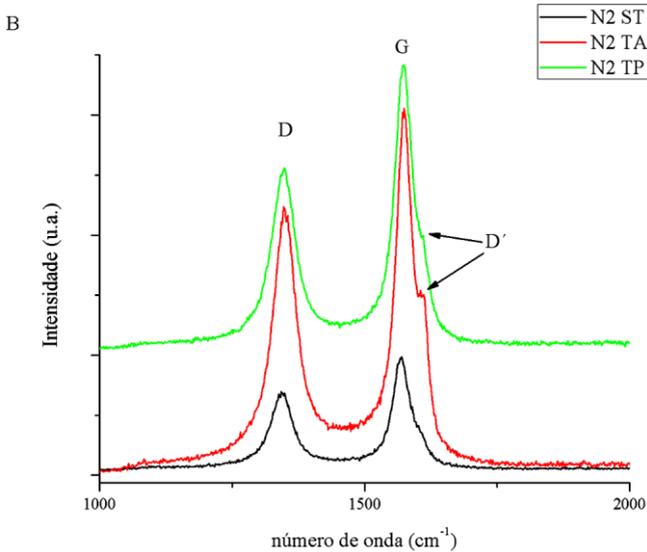


Figura 36 Resultados obtidos a partir de espectrometria RAMAN para as amostras de nanotubos. (B) nanotubo tipo 2 (ST: sem tratamento; TA: tratamento com ácidos; TP: tratamento com peróxido de hidrogênio).

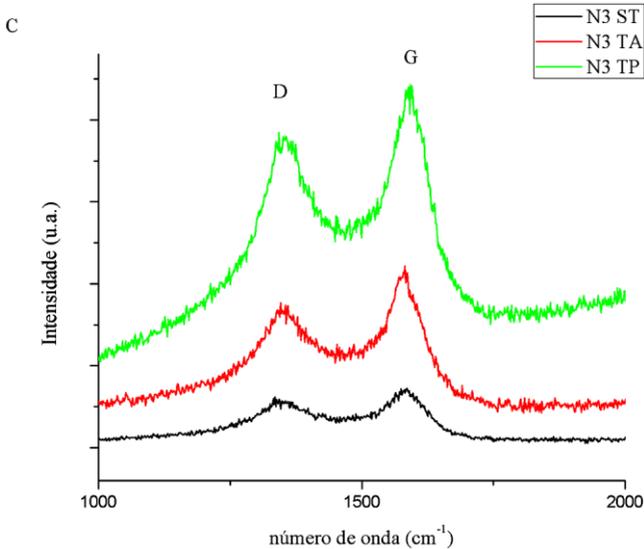


Figura 37 Resultados obtidos a partir de espectrometria RAMAN para as amostras de nanotubos. (C) nanotubo tipo 3 (ST: sem tratamento; TA: tratamento com ácidos; TP: tratamento com peróxido de hidrogênio).

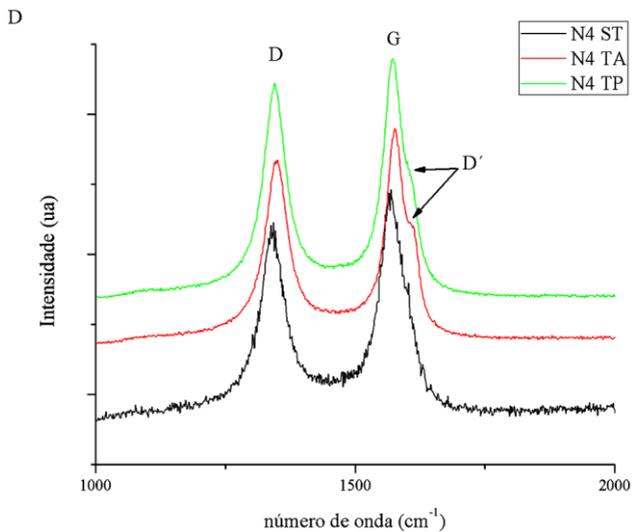


Figura 38 Resultados obtidos a partir de espectrometria RAMAN para as amostras de nanotubos. (D) nanotubo tipo 4 (ST: sem tratamento; TA: tratamento com ácidos; TP: tratamento com peróxido de hidrogênio).

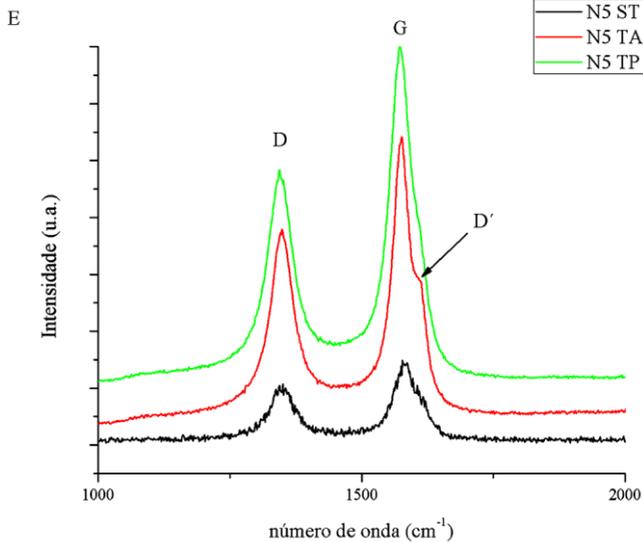


Figura 39 Resultados obtidos a partir de espectrometria RAMAN para as amostras de nanotubos. (E) nanotubo tipo 5 (ST: sem tratamento; TA: tratamento com ácidos; TP: tratamento com peróxido de hidrogênio).

**Tabela 9** Intensidade do sinal de Raman. A banda G é originária da estrutura hexagonal dos nanotubos enquanto a banda D é causada pelos defeitos superficiais nos nanotubos.

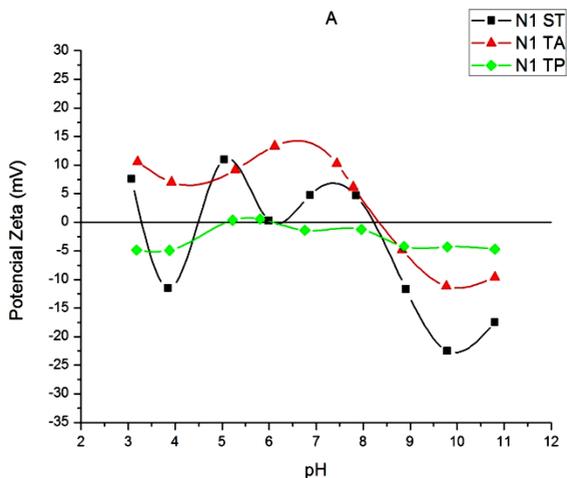
Tipo	Banda I <sub>D</sub>	Banda I <sub>G</sub>	Índice I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
N1 ST	279	281	0,992883
N1 TA	398	553	0,719711
N1 TP	1069	1018	1,050098
N2 ST	1393	1980	0,703535
N2 TA	3265	4978	0,655886
N2 TP	4845	6480	0,747685
N3 ST	295	356	0,828652
N3 TA	884	1109	0,797115
N3 TP	1898	2216	0,856498
N4 ST	759	850	0,892941
N4 TA	5544	5870	0,944463
N4 TP	8180	9056	0,903269
N5 ST	214	297	0,720539
N5 TA	758	1084	0,699262
N5 TP	798	1232	0,647727

Observou-se ainda que as duas famílias de nanotubos (N1 e N2) apresentaram um comportamento semelhante, apresentando decréscimo no índice I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> em relação às referências (ST) quando funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico e um pequeno acréscimo quando funcionalizados com peróxido de hidrogênio. Esta semelhança é atribuída a proximidade dos seus diâmetros externos médios, 50 nm e 55 nm respectivamente, o que os tornam nanotubos com reatividade química parecida. Este comportamento é observado também na nanofibra (N3) que possui um diâmetro bastante superior, média de 370 nm. Estes nanotubos e a nanofibra foram produzidos pela mesma empresa o que pode estar ligado com a semelhança de comportamento.

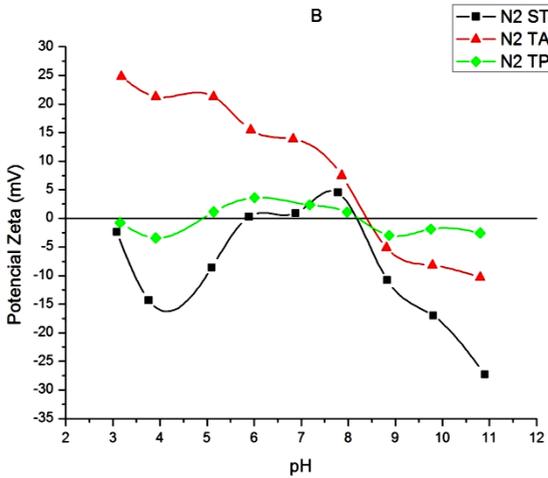
#### 4.1.2. Potencial zeta

As suspensões de nanotubos apresentaram-se instáveis para a maior parte da faixa de pH testada. Com exceção dos nanotubos tipo 1, 2 e 3 “TA”, observa-se mais de um ponto isoelétrico em várias dispersões, e abruptas mudanças de comportamento para faixas de pH próximas. O

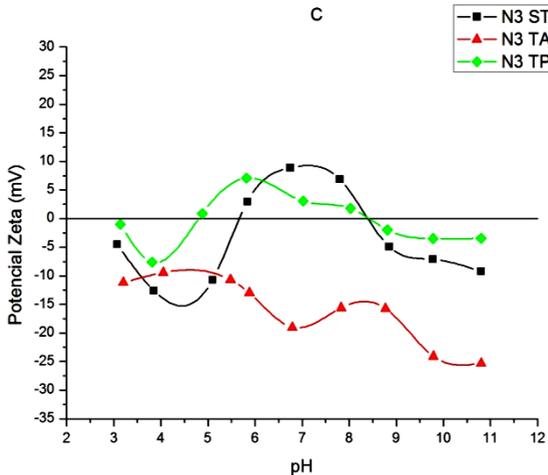
comportamento típico esperado, principalmente dos nanotubos funcionalizados, era de uma redução do potencial zeta para todas as faixas de pH conforme relatado por Esumi et al., 1996. O efeito de redução foi observado apenas para as amostras de nanofibras tipo 3 TA, conforme pode ser visto na figura 37.



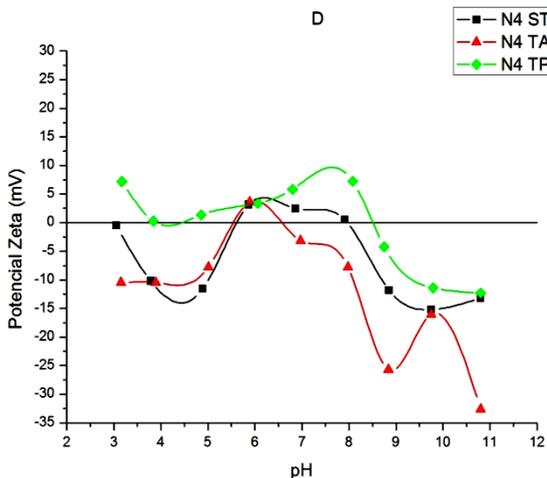
**Figura 40** Resultados de potencial zeta das amostras de nanotubos antes e após as funcionalizações. A curva preta representa os nanotubos não tratados a vermelha os nanotubos com tratamento com ácido nítrico e sulfúrico e a verde os nanotubos tratados com peróxido, em “A” os nanotubos tipo 1.



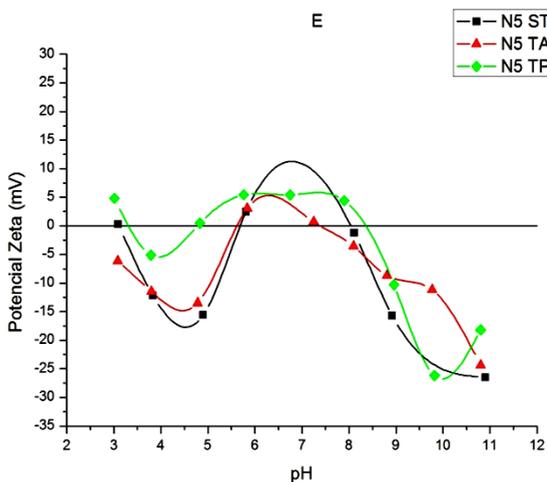
**Figura 41** Resultados de potencial zeta das amostras de nanotubos antes e após as funcionalizações. A curva preta representa os nanotubos não tratados a vermelha os nanotubos com tratamento com ácido nítrico e sulfúrico e a verde os nanotubos tratados com peróxido, em “B” os nanotubos tipo 2.



**Figura 42** Resultados de potencial zeta das amostras de nanotubos antes e após as funcionalizações. A curva preta representa os nanotubos não tratados a vermelha os nanotubos com tratamento com ácido nítrico e sulfúrico e a verde os nanotubos tratados com peróxido, em “C” as nanofibras tipo 3.



**Figura 43** Resultados de potencial zeta das amostras de nanotubos antes e após as funcionalizações. A curva preta representa os nanotubos não tratados a vermelha os nanotubos com tratamento com ácido nítrico e sulfúrico e a verde os nanotubos tratados com peróxido, em “D” os nanotubos tipo 4.



**Figura 44** Resultados de potencial zeta das amostras de nanotubos antes e após as funcionalizações. A curva preta representa os nanotubos não tratados a vermelha os nanotubos com tratamento com ácido nítrico e sulfúrico e a verde os nanotubos tratados com peróxido de hidrogênio, em “E” os tipo 5.

Para pH próximo a 11, oito das 15 amostras tiveram potencial zeta dentro da faixa considerada por Andrade, 2002, como suspensão instável, o que poderia resultar em formação de grumos e aglomerados de nanotubos na pasta de cimento. Estes resultados mostram que apesar do tratamento de funcionalização não foi garantida uma dispersão estável e homogênea dos nanotubos na matriz de cimento Portland.

As amostras de nanofibras tipo 3, 4 e 5 funcionalizadas com ácido nítrico e sulfúrico (TA) foram as que obtiveram potencial zeta mais próximo ao estável. Sendo que também foram observadas amostras de nanotubos não tratados tipo 1, 2 e 5 contidas nesta faixa de potencial zeta.

Em todas as amostras a funcionalização com peróxido de hidrogênio produziu suspensões menos estáveis, reforçando a menor intensidade do tratamento.

Um fator que pode ter contribuído para o comportamento instável dos nanotubos é o fato de que todas as amostras foram previamente expostas à solução com hidróxido de cálcio, como parte do processo de funcionalização. O hidróxido de cálcio funcionaria como agente neutralizador dos sítios de  $-\text{COOH}$  que tem caráter ácido e podem influenciar no período de indução da pasta de cimento. Este efeito foi observado em estudos preliminares através de medidas de calorimetria por condução relatados no apêndice A.

#### 4.1.3. Difusividade térmica.

Antes da produção das pastas de cimento foi avaliada a difusividade térmica dos nanotubos de carbono<sup>17</sup>. A definição do intervalo de frequência para o cálculo da difusividade térmica para o nanotubo tipo 1 é mostrada na figura 38. Foi identificado o mecanismo de recombinação na superfície, permitindo a determinação da difusividade pelo ajuste da curva com a equação 8, como visto na figura 39.

---

<sup>17</sup> As nanofibras foram retiradas da análise, pois apresentaram comportamento dispar dos demais. Elas devem ser objeto de um novo estudo.

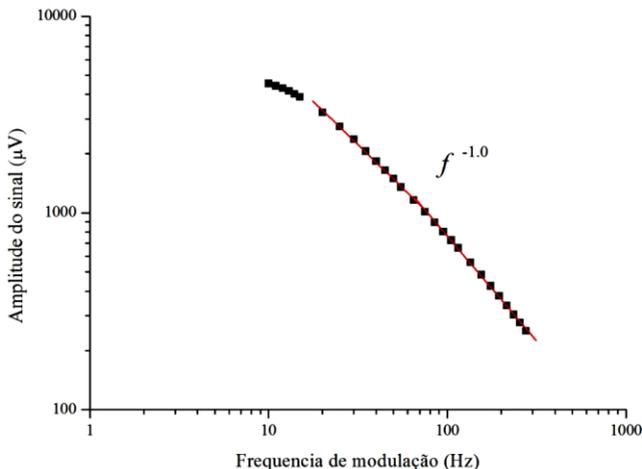


Figura 45 Gráfico  $\log S \times \log f$  mostrando a região de linearidade escolhida para o ajuste do sinal pela equação 9. Nota-se que a inclinação da reta é compatível com o mecanismo de recombinação na superfície com  $f^{-1.0}$ .

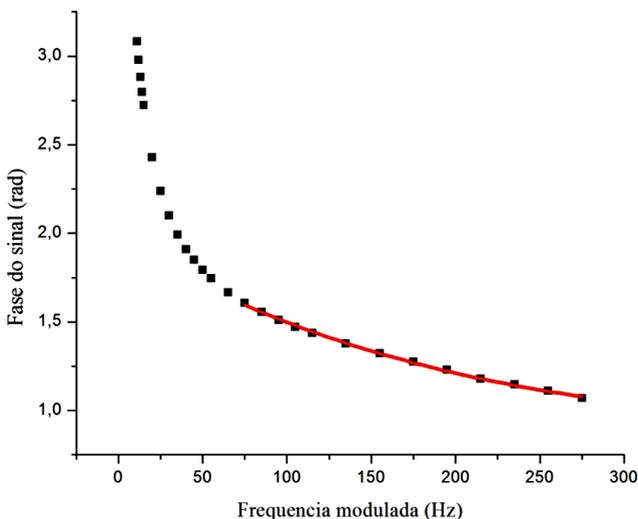


Figura 46 Gráfico da fase do sinal pela frequência de modulação, mostrando a melhor curva ajustada para o trecho definido pela linearidade mostrada na figura 38. Esta reta (em vermelho) é o ajuste da equação 9.

Este procedimento foi adotado em todas as curvas obtidas nos ensaios de PAS com nanotubos de carbono. Para todos os nanotubos de carbono o mecanismo de geração do sinal fotoacústico foi identificado como a recombinação na superfície.

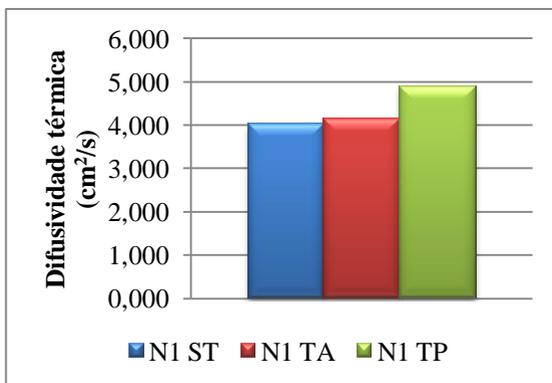
Os nanotubos apresentaram valores de difusividade térmica bastante elevada, conforme pode ser observado na tabela 10, compatíveis com as medidas por Xie, Cai e Wang, 2007.

**Tabela 10 Difusividade térmica medida por espectrometria fotoacústica.**

Amostra	Difusividade térmica ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )		
	ST	TA	TP
N1	4,024	4,160	4,896
N2	3,349	4,060	3,945
N4	4,272	4,180	4,153
N5	4,522	3,980	3,992

Os nanotubos tipo 1 e 2 apresentaram aumento da difusividade térmica quando funcionalizados, a difusividade térmica dos nanotubos tipo 4 e 5 foi reduzida pelos processos de funcionalização. Atribui-se este fato ao seu comprimento elevado o que faz com que permaneçam enrolados o que dificulta o fluxo de calor pela amostra, uma vez que este se dá preferencialmente no sentido longitudinal dos nanotubos conforme sugerido por Kim et al, 2001 (FIGURA 40).

O tipo funcionalização não parece afetar de forma drástica os nanotubos, com exceção dos nanotubos tipo 1. A diferença entre funcionalizações foi pequena (menor que 5%) indicando que o resultado dos processos de funcionalização (introdução de sítios ativos) não foi suficientemente diferente para modificar os mecanismos de difusão de calor para os nanotubos mais longos. Os nanotubos tipo 1, que possuem comprimento inferior aos demais, foram mais suscetíveis a essas mudanças.



**Figura 47** Medida de difusividade térmica para amostras de nanotubos de carbono tipo 1 com e sem funcionalização.

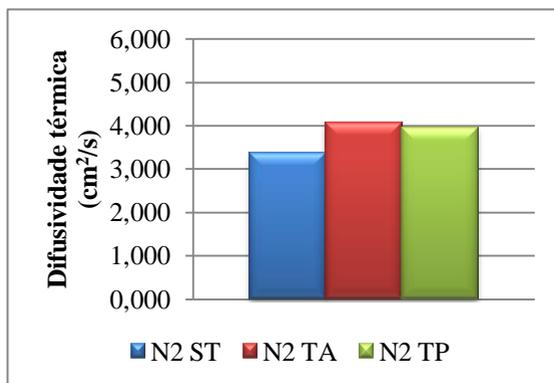


Figura 48 Medida de difusividade térmica para amostras de nanotubos de carbono tipo 2 com e sem funcionalização.

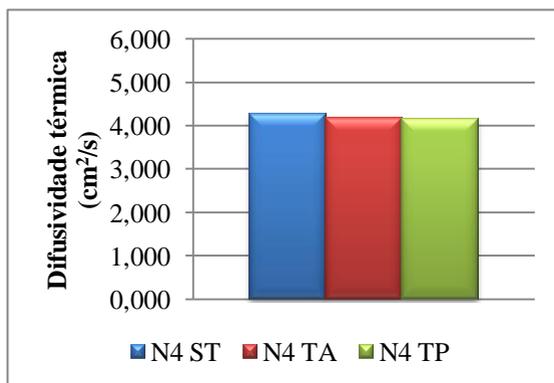


Figura 49 Medida de difusividade térmica para amostras de nanotubos de carbono tipo 4 com e sem funcionalização.

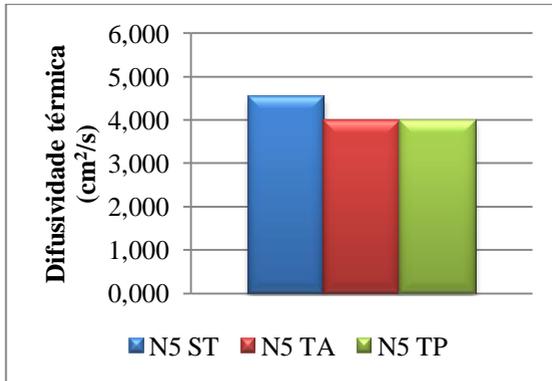


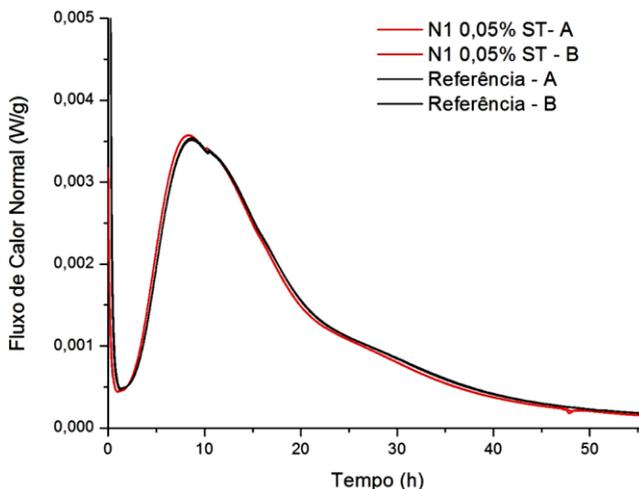
Figura 50 Medida de difusividade térmica para amostras de nanotubos de carbono tipo 5 com e sem funcionalização.

## 4.2. Caracterização das pastas de cimento Portland

### 4.2.1. Calorimetria por condução

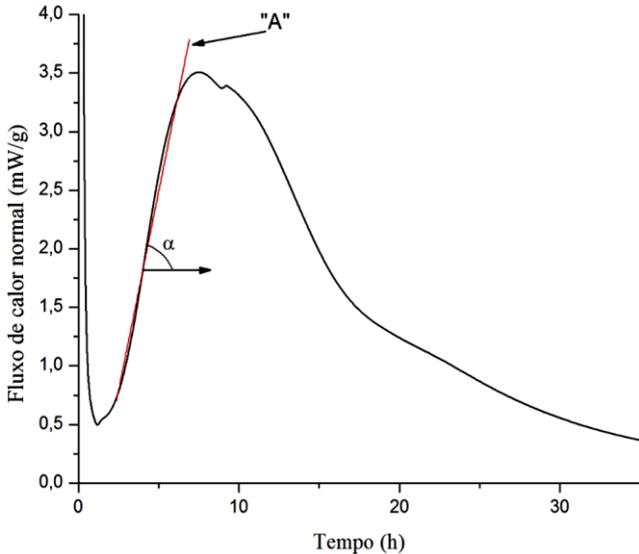
Os ensaios de calorimetria por condução tiveram como objetivo investigar se a introdução dos nanotubos de carbono afetaria ou não os processos de hidratação da pasta de cimento. A partir dos estudos preliminares presentes no apêndice A observou-se que, sem a neutralização com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  os nanotubos funcionalizados com ácido causaram um aumento significativo do período de indução. Provavelmente devido ao pH dos nanotubos que acabou mantendo-se mais ácido pela presença dos sítios carboxílicos, que tem natureza ácida, do que quando estes não eram funcionalizados. As misturas testadas posteriormente passaram então por um processo de neutralização utilizando-se  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  como descrito em 3.2.1.1.1 e 3.2.1.1.2.

De modo geral todas as pastas de cimento Portland tiveram cinética de hidratação semelhante, como visto na figura 42. O pico de reatividade química aparece em torno de 8h a 10h após a mistura com a água, sendo o tempo estimado de pega inicial e final entre 4h e 7h, respectivamente.



**Figura 51 Fluxo de calor medido com calorímetro de condução da pasta referência (preto) e da amostra contendo 0,05% nanotubo tipo 1 sem funcionalização.**

Foram observados efeitos de nucleação heterogênea que causaram variação na liberação de energia durante a hidratação. Estes efeitos foram evidenciados através da determinação do aumento da taxa de liberação de calor durante o período de aceleração da hidratação das pastas de cimento Portland. Este aumento da taxa de liberação de calor, por sua vez, foi calculado através do coeficiente angular da regressão linear correspondente ao período em análise, conforme ilustrado na figura 43.



**Figura 52** Parâmetros utilizados para o cálculo do aumento da taxa de liberação de calor durante o período de aceleração da hidratação das pastas de cimento Portland. A reta “A” em vermelho representa a regressão linear correspondente ao intervalo de dados obtidos durante este período,  $\alpha$  representa a inclinação da reta e é calculada a partir da  $\tan^{-1}(m)$ , que é o coeficiente angular da reta e representa o aumento da taxa de liberação de calor durante o intervalo estudado.

Observou-se que ocorre uma tendência dos nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio apresentarem uma ascendência mais acentuada na curva de fluxo de calor, (figura 44), evidenciando sua maior potencialidade em prover pontos de nucleação quando comparados aos demais nanotubos. Os nanotubos sem funcionalização não interferiram na cinética de hidratação, mostrando que permaneceram aglomerados e não formaram pontos de nucleação suficientes para acelerar os processos de precipitação de hidratos durante este período. Assim como os nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico, que apresentaram um pequeno aumento no fluxo de calor, porém bem inferior aos nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio.

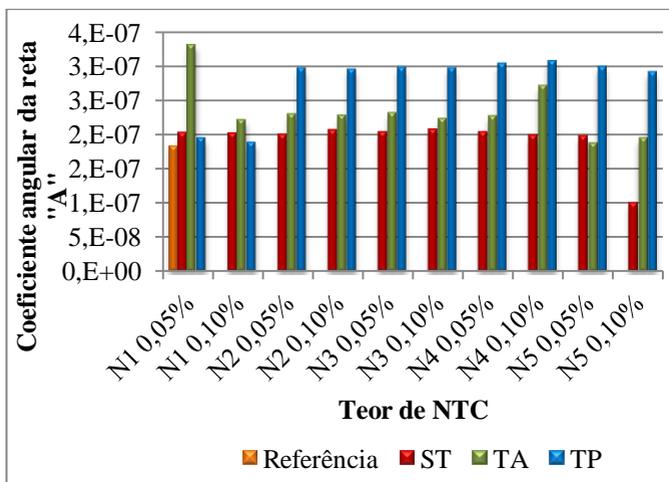


Figura 53 Coeficiente angular da reta que representa o período de aceleração da hidratação das pastas de cimento.

Não foi observada correlação do coeficiente angular da reta “A” para o período de aceleração com o índice  $I_D/I_G$ , indicando que a concentração de defeitos estruturais e presença de sítios ativos não foi um fator determinante para a variação da taxa de hidratação entre as misturas. Porém, o espectro RAMAN evidenciou uma degradação mais acentuada dos nanotubos tratados com ácido nítrico e sulfúrico, o que pode ter diminuído a sua potencialidade de formação de pontos de nucleação. Quando comparado com o potencial zeta das amostras em pH próximos a 10 também não foi observado sinal de correlação.

A quantidade total de calor liberado foi calculada a partir da integração, via software<sup>18</sup>, da curva de fluxo de calor correspondente aos períodos de aceleração e desaceleração. Foram obtidas curvas de calor acumulada conforme a figura 45. Os valores de calor total seguiram o padrão da taxa de liberação de energia, sendo que as misturas contendo nanotubos tratados com peróxido de hidrogênio atingiram maiores valores de calor liberado conforme pode ser visto na figura 46, reforçando a potencialidade de formação de pontos de nucleação promovida pelo tratamento com peróxido de hidrogênio.

<sup>18</sup> Microcal™ Origin™ Copyright© 2002, Microcal Software, Inc. USA.

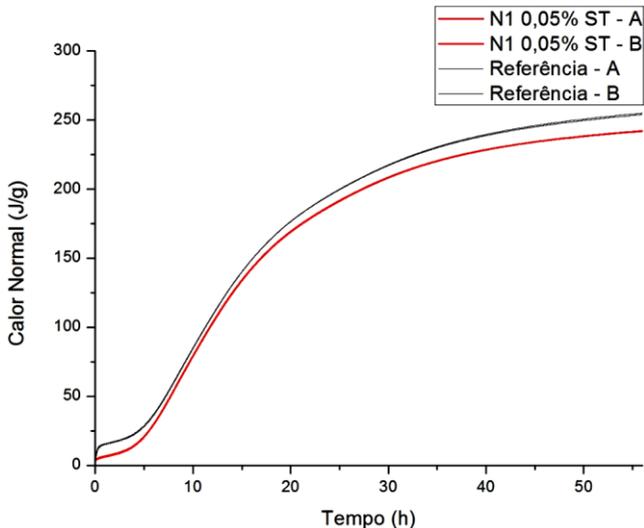


Figura 54 Calor normal para as pastas de cimento Portland.

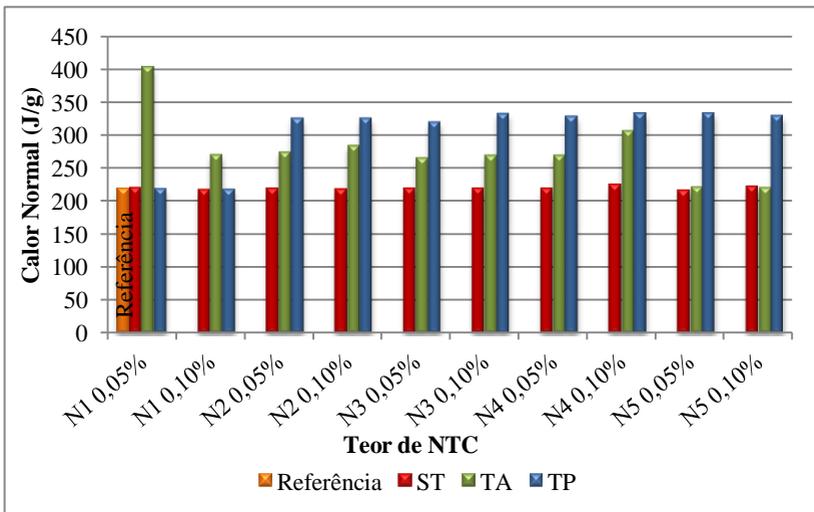
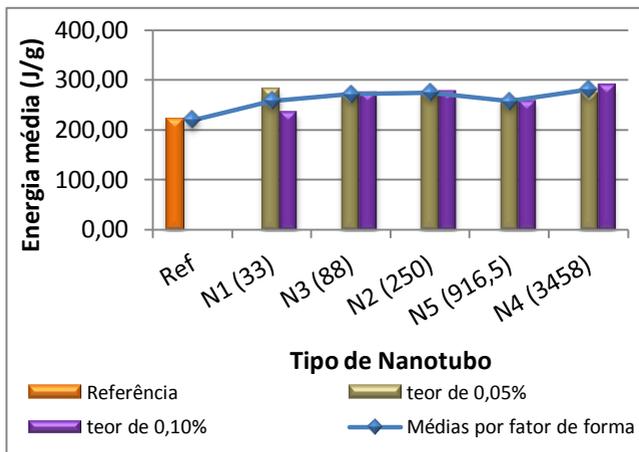


Figura 55 Energia total liberada durante os períodos de aceleração e desaceleração das pastas de cimento Portland.

Também não foi observada correlação entre o potencial zeta e o índice  $I_D/I_G$  e o calor normal, reforçando que a energia liberada durante a hidratação foi pouco afetada por fatores como potencial zeta e a densidade de defeitos superficiais.

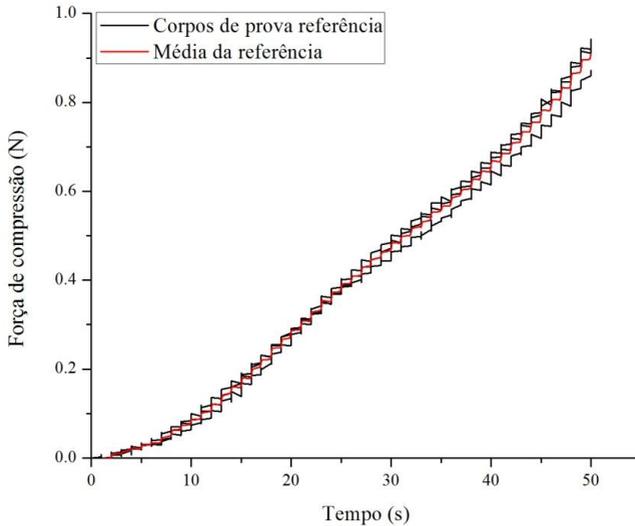
Em relação ao fator de forma, a energia total mostra uma leve tendência de acréscimo, com exceção do nanotubo tipo 5 (FIGURA 47). Esta tendência, porém não foi linear: um acréscimo de mais de 100 vezes no fator de forma do nanotubo tipo 1 para o tipo 4 praticamente não provocou alteração na energia média liberada. O teor parece não afetar significativamente a liberação de energia durante o período estudado demonstrando uma baixa interação entre os nanotubos e as fases em hidratação.



**Figura 56** Energia liberada durante o período de hidratação considerando-se o fator de forma e o teor de nanotubos.

#### 4.2.2. Squeeze flow

Os resultados para o squeeze flow mostram a influência da presença dos nanotubos de carbono nas condições reológicas da pasta de cimento. A partir das curvas de carga, figura 48, foram calculadas a tensão de escoamento e a viscosidade das misturas seguindo as indicações descritas em 3.2.3.1.



**Figura 57** Exemplo de curva de carregamento obtida no ensaio de squeeze flow. Neste caso mostram-se as três curvas e a representação da média obtida para a pasta referência.

Nota-se que com a adição dos nanotubos tanto a viscosidade quanto a tensão de escoamento tiveram acréscimo, mesmo quando os nanotubos não foram funcionalizados (FIGURAS 49 e 50).

Os nanotubos tratados com peróxido de hidrogênio apresentaram o maior acréscimo médio entre as misturas com teor de 0,05%; contudo a diferença entre as funcionalizações não foi significativa. Para as misturas com 0,10% de adição tanto os nanotubos sem funcionalização quanto os funcionalizados com peróxido de hidrogênio tiveram o mesmo aumento médio na tensão de escoamento enquanto nas misturas funcionalizadas com ácido nítrico e sulfúrico este acréscimo foi menor.

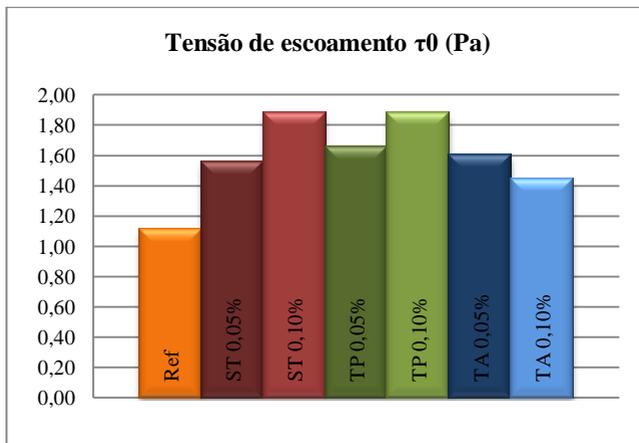


Figura 58 Tensão de escoamento média agrupada por tipo e por teor de nanotubos.

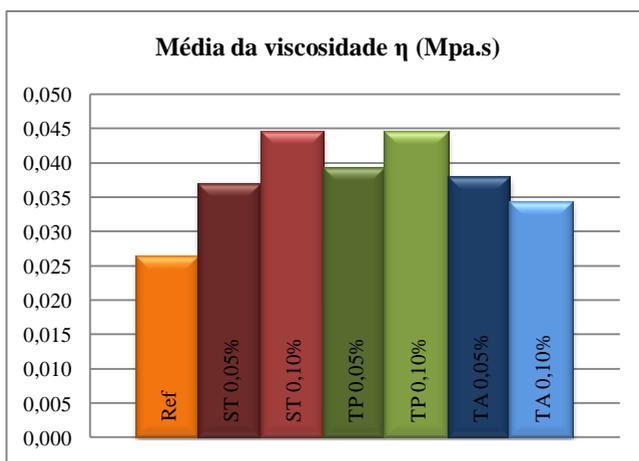


Figura 59 Viscosidade média agrupada por tipo e teor de nanotubos.

A tensão de escoamento e a viscosidade das misturas contendo nanotubos não funcionalizados não apresentaram uma tendência em relação ao teor de material adicionado, destacando-se os nanotubos tipo 4 que apresentaram maior diferença entre os teores de 0,05% e 0,10% (FIGURAS 51 e 52). Isto se deve ao seu elevado fator de forma, média de 3458. As misturas contendo nanofibra do tipo 3, apesar dum fator de forma menor, também apresentaram acréscimo significativo nos dois parâmetros calculados. Estes nanotubos possuem diâmetro muito maior que os demais, média de 370nm, o que os tornam as partículas com maior volume entre os nanotubos testados, interferindo de maneira

significativa na interação entre as partículas em suspensão. Vale lembrar que todos os nanotubos foram dosados em massa.

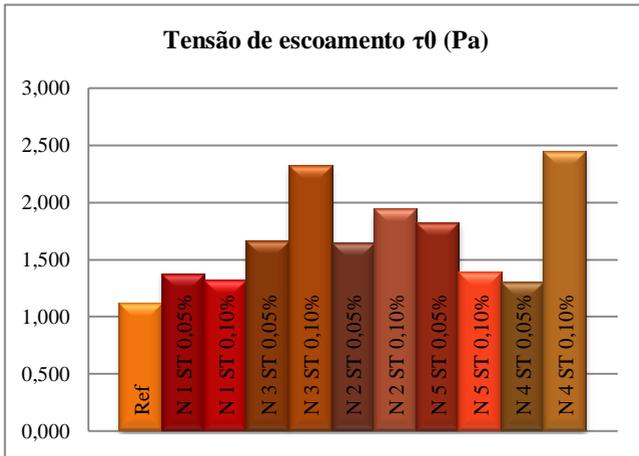


Figura 60 Tensão de escoamento para nanotubos não funcionalizados.

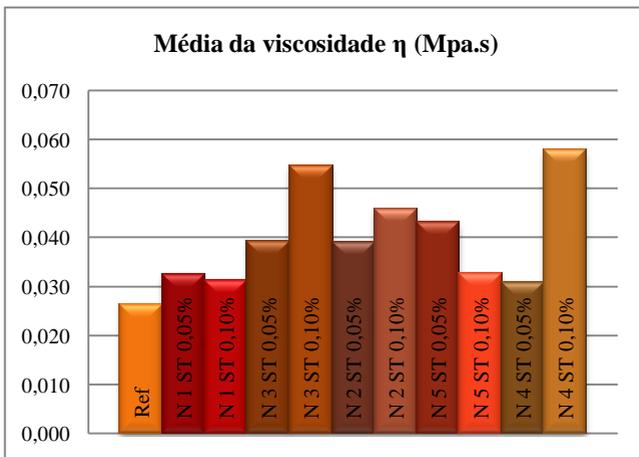
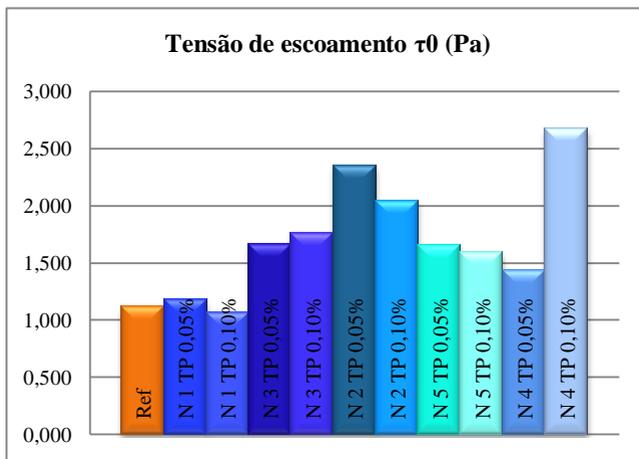


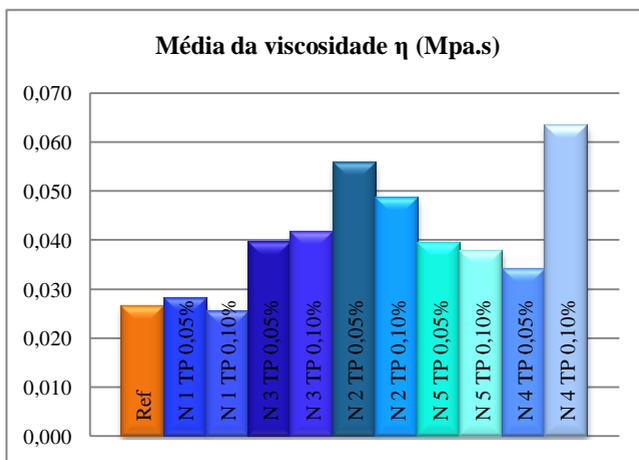
Figura 61 Viscosidade para nanotubos não funcionalizados.

Tanto a viscosidade quanto a tensão de escoamento das misturas contendo nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio parecem não apresentar uma tendência em relação ao teor de nanotubos adicionados (FIGURA 53 e 54). Porém novamente os nanotubos tipo 4 parecem apresentar maior diferença entre os teores, sendo esta variação atribuída ao fator de forma.

De maneira contrária ao constatado para os nanotubos sem funcionalização, as nanofibras tipo 3 não apresentaram uma variação tão grande quando funcionalizados. Isso pode estar ligado à interação com a água, que é fortemente melhorada com a funcionalização, permitindo que as partículas se dispersem e interajam isoladamente com o restante da suspensão, diminuindo o efeito na reologia da mistura.



**Figura 62** Tensão de escoamento para misturas com nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio.



**Figura 63** Viscosidade média das misturas contendo nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio.

Os nanotubos tratados com ácido nítrico e sulfúrico apresentaram, em média, viscosidade e tensão de escoamento inversamente proporcional ao teor de material adicionado, com exceção dos nanotubos tipo 4 e o tipo 5, este último com diferença ínfima. A diferença de comportamento pode estar relacionada com o fator de forma, uma vez que estes dois nanotubos possuem fator de forma relativamente maior que os demais (FIGURAS 55 e 56).

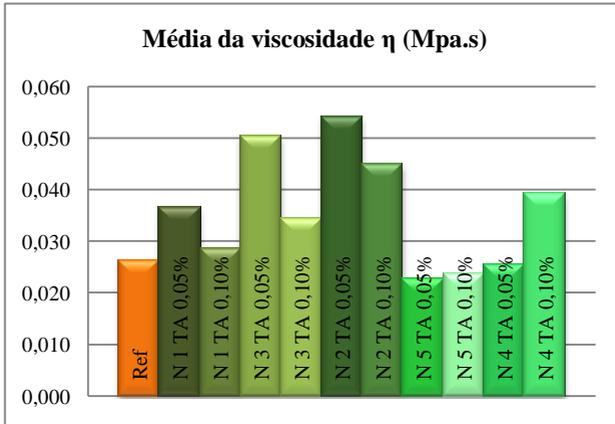


Figura 64 Viscosidade média para misturas contendo nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico.

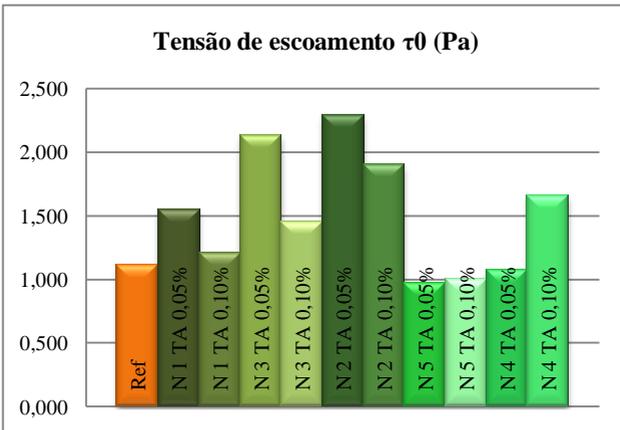
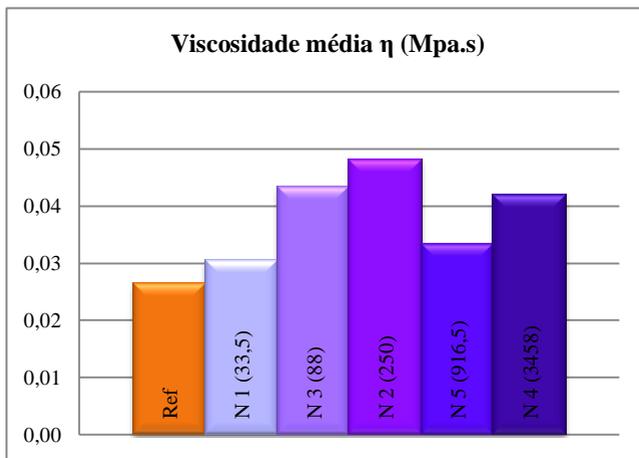


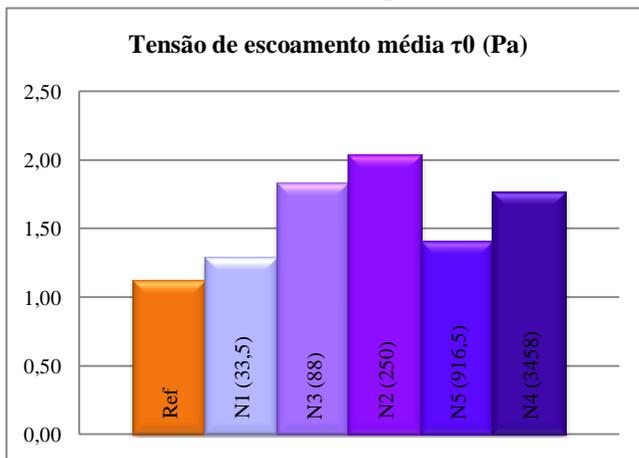
Figura 65 Tensão de escoamento para as misturas contendo nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico.

Isolando-se a viscosidade e separando-a em grupos ordenados pelo fator de forma, observa-se que todas as combinações apresentaram maior

viscosidade. Contudo um fato chama a atenção (FIGURA 57): os valores são crescentes em relação ao fator de forma dentro dos grupos fabricados pela mesma empresa, o que mostra a variabilidade de comportamento dos nanotubos dependendo dos parâmetros de produção. Fato este que se repete quando analisa-se a tensão de escoamento (FIGURA 58).



**Figura 66** Viscosidade médias das misturas separadas por tipo de nanotubo. Os nanotubos N1, N2 e N3 são produzidos pela nano amorphus e os nanotubos N4 e N5 são da cheap tubes. Valores dos fatores de forma entre parênteses.



**Figura 67** Tensão de escoamento média das misturas em relação ao tipo de nanotubo. Valores diretamente proporcionais aos fatores de forma, entre parênteses. Nota-se a divisão dos nanotubos produzidos por empresas diferentes.

Os valores de tensão de escoamento e viscosidade podem ser consultados no apêndice C, onde também encontram-se os gráficos de carga média por tempo das misturas testadas.

#### 4.2.3. Resistência à compressão

Os ensaios de resistência a compressão foram realizados utilizando-se corpos de prova cilíndricos de pequenas dimensões, com diâmetro de 20 mm e altura de 40 mm, sobre uma rótula metálica lubrificada, conforme figura 59 A. O rompimento deu-se, por compressão simples, conforme pode ser comprovado nas figuras 59 B e C.



**Figura 68** Esquema de ensaio de resistência à compressão “A” e amostra dos padrões de ruptura apresentados pelos corpos de prova “B”, “C”.

Os resultados obtidos para resistência à compressão mostraram que, de maneira geral, não ocorreram acréscimos de resistência nas pastas contendo nanotubos de carbono. Os resultados para resistência à compressão média para as misturas podem ser consultados no apêndice D.

Se considerada a média por funcionalização mostrada na figura 60, é possível observar que não foram obtidas diferenças significativas entre as misturas e a referência. As misturas com nanotubos sem funcionalização apresentaram decréscimo na resistência quando seu teor passa de 0,05% para 0,10%, indicando que a maior concentração de

nanotubos reduz a dispersão e promove a heterogeneidade da matriz, propiciando a formação de zonas de fraqueza que facilitam a ruptura do material (FIGURA 61). Quando funcionalizados reverteu-se este efeito, o que comprova a melhora na dispersão provocada pela funcionalização resultando em uma matriz com melhor homogeneidade. Porém as diferenças entre classes, de tratamento e teor, não são significativas.

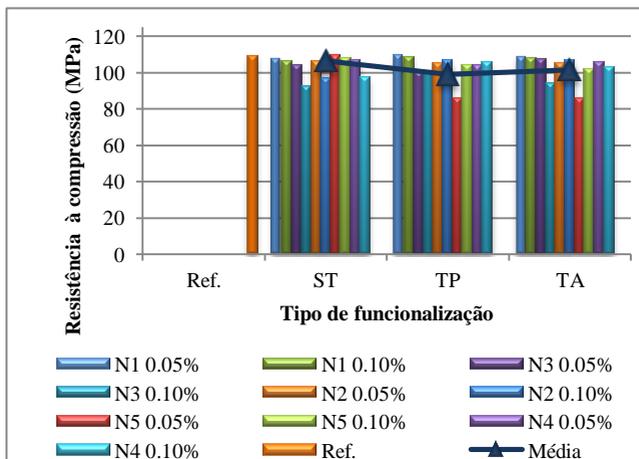


Figura 69 Resistência à compressão média para as misturas estudadas.

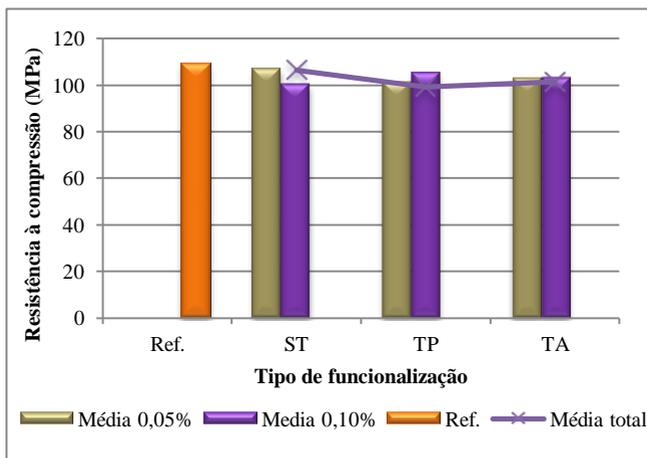
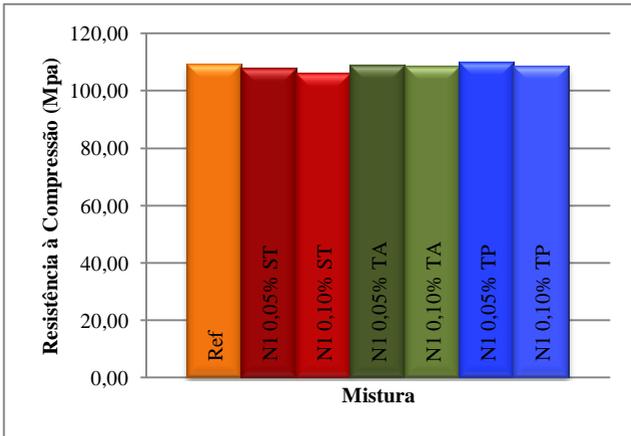


Figura 70 Resistência à compressão média em relação tipo de funcionalização.

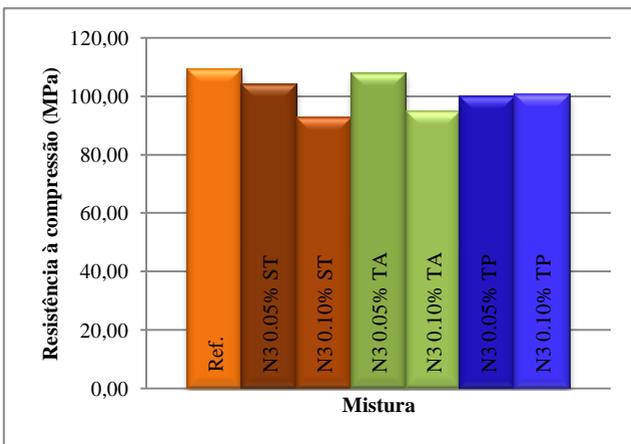
As misturas contendo nanotubos tipo 1 foram as que apresentaram menor variação quando comparados os teores e funcionalização (FIGURA 62). Como estes nanotubos são muito curtos, em comparação

aos demais (cerca de  $2\mu\text{m}$ ), sua dispersão não foi afetada pelos tratamentos e a variação em massa não foi suficiente para impor algum efeito significativo na matriz.



**Figura 71 Resistência à compressão média para os nanotubos tipo 1.**

Para as nanofibras tipo 3 a diferença de comportamento aparece de forma mais acentuada. Nota-se que a funcionalização com ácido nítrico e sulfúrico para o teor de 0,05% apresentou o melhor resultado, porém a adição de mais nanotubos na pasta, passando para o teor de 0,10%, causou uma redução na resistência, fato este atribuído a piora de dispersão provocada pelo aumento da concentração de nanotubos (FIGURA 63).



**Figura 72 Resistência à compressão média para as nanofibras tipo 3.**

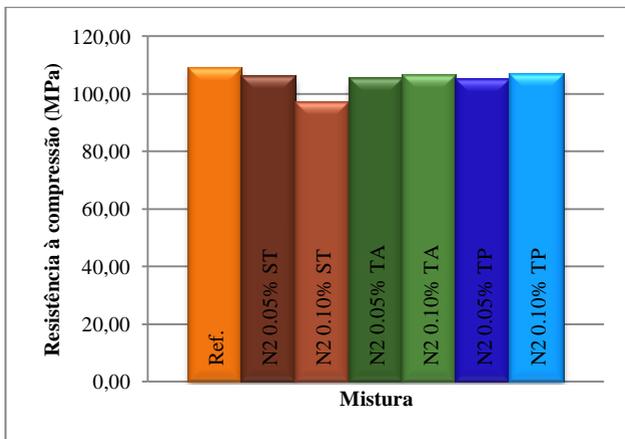


Figura 73 Resistência à compressão média para os nanotubos tipo 2

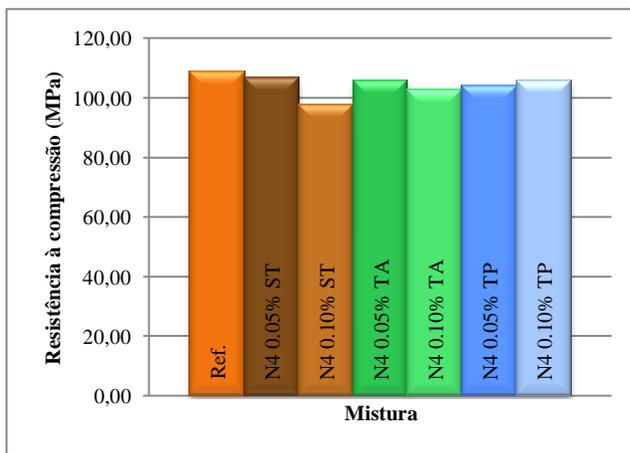
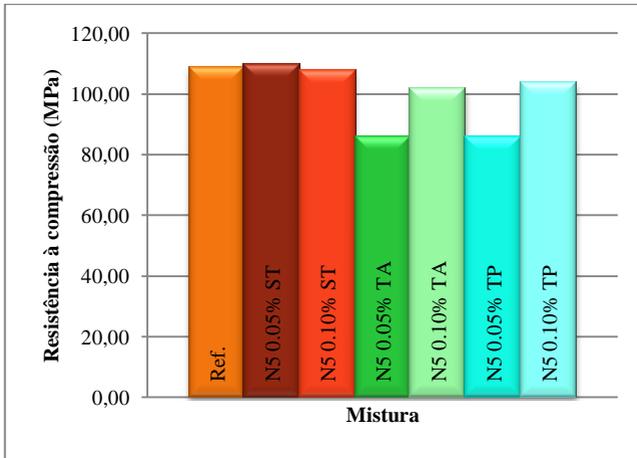


Figura 74 Resistência à compressão média para os nanotubos tipo 4.



**Figura 75 Resistência à compressão média para os nanotubos tipo 5.**

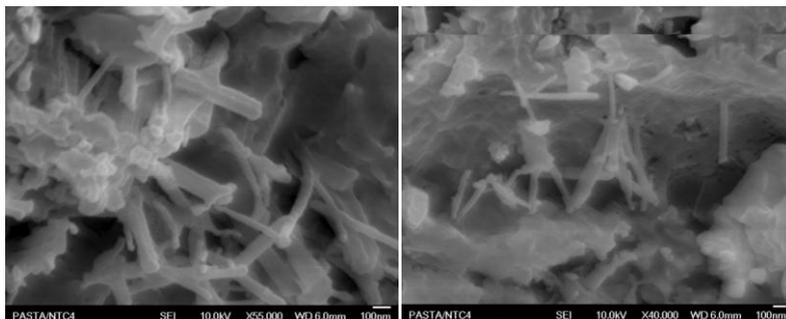
Se observadas as figuras 64 e 65 nota-se um comportamento semelhante, nas misturas com nanotubos sem funcionalização onde apresentam queda na resistência quando aumenta-se o teor de nanotubos de 0,05% para 0,10% e praticamente uma manutenção da resistência à compressão para os nanotubos funcionalizados. Com exceção dos nanotubos tipo 5, que apresentaram resistências crescentes quando passaram de um teor de 0,05% para 0,10%, contudo a resistência inicial, para o teor de 0,05%, foi inferior para estas misturas (FIGURA 66).

Como observado em 4.2.1 a presença de nanotubos causou uma pequena aceleração na hidratação das pastas de cimento Portland. Portanto era de se esperar que este efeito fosse medido na forma de ganho de resistência, contudo não foi o caso.

O baixo teor utilizado pode ser um dos fatores que levaram a diminuição da resistência. A introdução de uma fase heterogênia na mistura causa pontos de fraqueza na matriz e o ganho local, pelo reforço da fibra, não foi capaz de compensar estas perdas. Estes resultados contradizem alguns relatos bibliográficos, onde apresentaram-se ganhos de resistência mesmo com baixos teores de adição, cerca de 0,02% em relação a massa de cimento (CWIRZEN, HABEMEHL-CWIRZEN E PENTTALA, 2008).

A diminuição da resistência mecânica pode ser atribuída, ainda, à falta de interação entre a matriz de cimento Portland e os nanotubos. Pode-se evidenciar esta falta de interação através das imagens de microscopia eletrônica (FEG), figura 67, nas quais os nanotubos aparecem

ligeiramente aglomerados e não envoltos em material hidratado como sugere a bibliografia (LI, WANG e ZHAO, 2005).



**Figura 76** No detalhe os nanotubos tipo 4 tratados com ácido nítrico e sulfúrico na matriz de cimento Portland. Não foi observado nenhum nanotubo envolto em hidratos de cimento.

Nestas imagens constata-se ainda que a dispersão dos nanotubos não foi completamente adequadas o que agrava ainda mais a heterogeneidade da matriz e contribui para a redução da resistência mecânica.

#### 4.2.4. Resistência à flexão

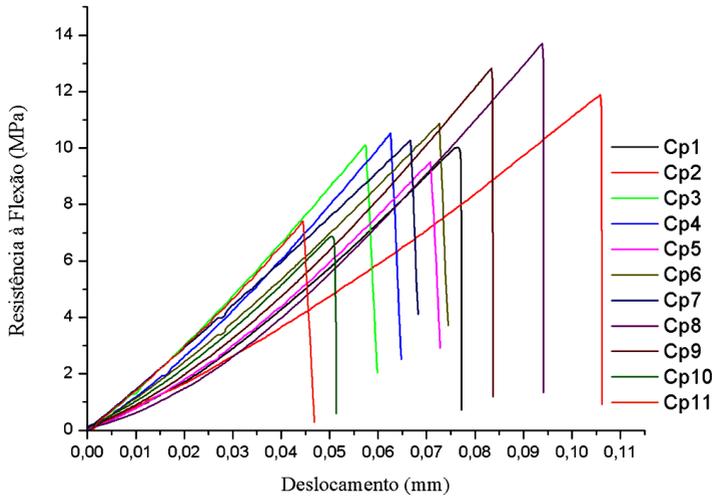
A resistência à flexão foi obtida através de ensaio em três pontos. Foram utilizadas pastilhas de 5 mm de altura, 20 mm de largura e 60 mm de comprimento, sendo que o vão ensaiado era de 40 mm conforme figura 68. Foram utilizados inicialmente 12 corpos de prova por mistura, porém devido à fragilidade das pastilhas algumas foram perdidas.



**Figura 77** Esquema de ensaios de resistência à flexão “A”, em “B” molde utilizado para a produção dos corpos de prova.

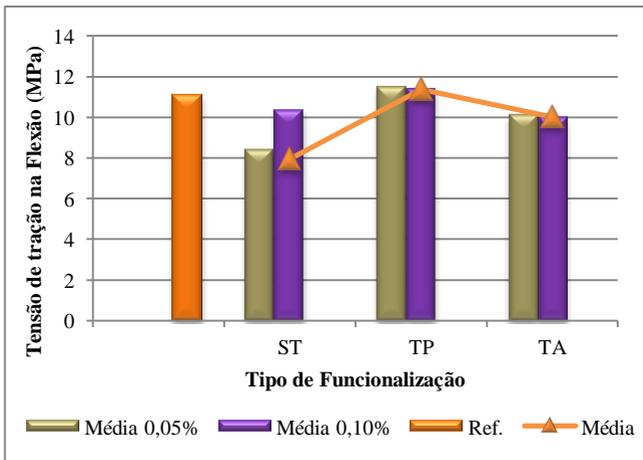
Os resultados obtidos nestes ensaios apresentaram uma dispersão considerável, como mostra o gráfico de tensão na flexão pela deslocamento da pasta referência mostrado na figura 69. Contudo o

coeficiente de variação para os resultados de tensão de tração na flexão permaneceu abaixo de 25% o que foi considerado adequado.



**Figura 78** Resultados da tensão de tração na flexão para a pasta referência.

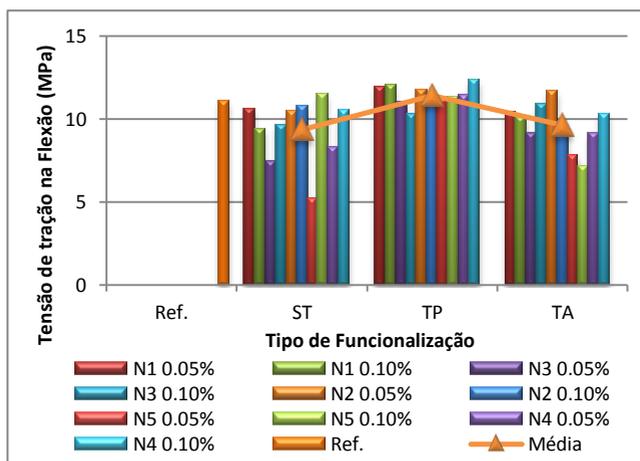
Observou-se decréscimo na resistência à flexão das pastas contendo nanotubos de carbono, exceto para os nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio (FIGURA 70).



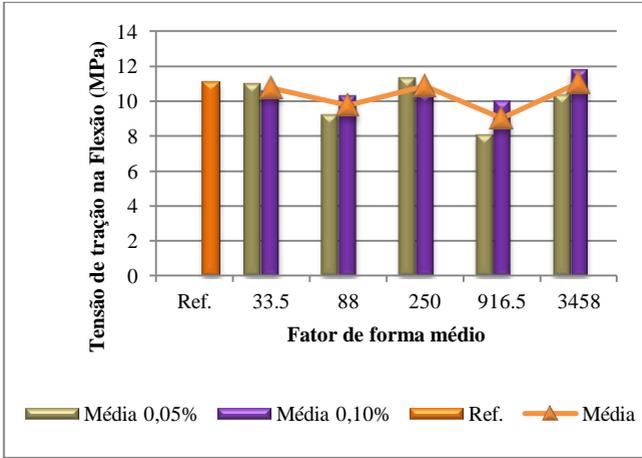
**Figura 79** Tensão de tração na flexão média para os compostos de cimento Portland e nanotubos de carbono agrupados por tipo de funcionalização.

Considerando os resultados obtidos pelo espectro RAMAN, há indicações que os nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico foram deteriorados de forma mais severa que os funcionalizados com peróxido de hidrogênio, prejudicando as características mecânicas dos nanotubos e consequentemente reduzindo sua capacidade de absorção dos esforços impostos à matriz. Os nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio apresentaram maior densidade de defeitos superficiais. Estes defeitos servem de ancoragem para os nanotubos o que contribui para um aumento da resistência quando comparados às misturas contendo nanotubos sem funcionalização ou funcionalizadas com ácido nítrico e sulfúrico.

Quando analisados separadamente por tipo de nanotubos observou-se uma maior homogeneidade de resultados para a funcionalização com peróxido de hidrogênio, sugerindo que este tratamento melhora as características da matriz (FIGURA 71).



**Figura 80** Tensão de tração na flexão para os compostos de cimento Portland e nanotubos de carbono agrupados por tipo e funcionalização.

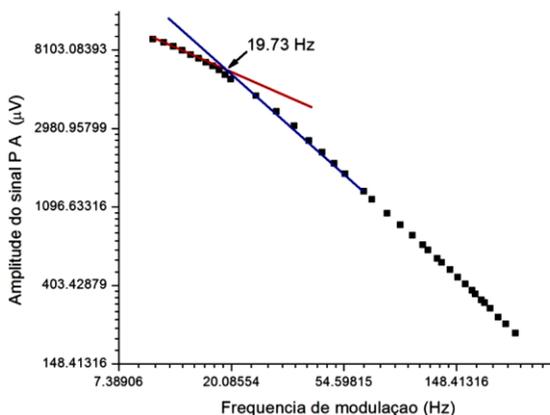


**Figura 81** Tensão de tração média em relação ao fator de forma.

O fator de forma não apresentou grande influência sobre a resistência à flexão. Isso pode ser atribuído a falta de interação fibra/matriz, o que prejudica a transferência de esforço mecânico e não permite a melhora das características da matriz (FIGURA 72).

#### 4.2.5. Difusividade térmica

A figura 73 mostra a curva para a medida do sinal da célula fotoacústica em função da modulação da frequência para a amostra referência. A pastilha tinha 220 $\mu$ m de espessura e, usando a equação (8), para a frequência característica de 19,73 Hz calculou-se a sua difusividade térmica em  $0.0095 \pm 0.0004 \text{ cm}^2/\text{s}$ .



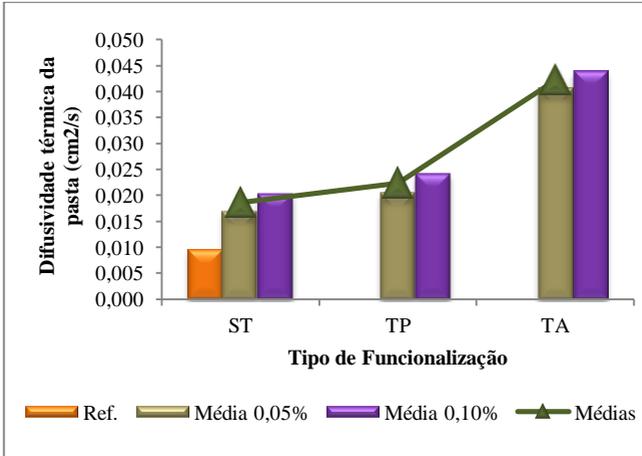
**Figura 82** Variação da amplitude do sinal PA pela frequência da modulação para a amostra referência.

Na literatura a difusividade térmica para pasta de cimento com 28 dias é de  $0,0056 \text{ cm}^2/\text{s}$  (ABDELALIM et al., 2010). Esta diferença pode estar ligada a variações da porosidade, uma vez que as amostras foram produzidas com pó prensado.

De maneira geral as pastas moldadas com NTC mostraram aumento na difusividade térmica, como podem ser vistos na figura 74.

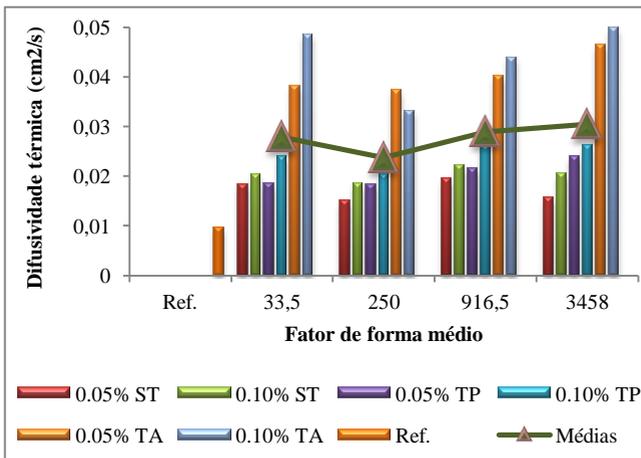
A influência da dispersão dos NTC na matriz pôde ser evidenciada pelo aumento da difusividade entre as amostras sem funcionalização e funcionalizadas. Quanto mais dispersos os NTC na matriz maior foram os incrementos da difusividade térmica, pois as fibras formam uma rede e dissipam melhor a energia pela amostra, conforme sugerido por Walson et al, 2006 em um estudo sobre impedância em pastas de cimento contendo nanotubos de carbono.

Nota-se também que os NTC funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico produziram os compósitos com maior difusividade térmica. Fato que está relacionado com a intensidade da funcionalização que promove uma grande dispersão dos nanotubos quando comparada a funcionalização com peróxido de hidrogênio, menos agressivo.



**Figura 83** Difusividade térmica das amostras de pasta de cimento com e sem nanotubos de carbono. Sendo a Ref. pasta de cimento sem NTC, ST pastas com NTC sem tratamento, TP pastas com NTC tratados com peróxido de hidrogênio e TA pastas com NTC tratados com ácido nítrico e sulfúrico.

Observa-se o baixo incremento de difusividade promovido pelo aumento do teor de nanotubos na matriz, o que sugere que pouca concentração de nanotubos já provoca uma saturação para a melhoria da dispersão de calor pela pasta de cimento como mostrado na figura 75.



**Figura 84** Difusividade térmica das amostras testadas.

Os nanotubos de carbono apresentaram difusividade térmica elevada, cerca de  $4 \text{ cm}^2/\text{s}$ , compatível com as medidas realizadas por Xie, Cai e

Wang, 2007, sendo possível através da média ponderada das fases pasta de cimento / nanotubos de carbono obter uma aproximação razoável do comportamento da matriz (TABELA 13).

**Tabela 11 Valor da difusividade térmica para as pastas de cimento e para os nanotubos puros.**

<b>Amostra</b>	<b>Difusividade térmica (cm<sup>2</sup>/s)</b>		
Referência	0.0097		
	ST	TA	TP
N1 0,05%	0,01821	0,0381	0,01836
N1 0,10%	0,01203	0,0484	0,02385
N2 0,05%	0,01488	0,0373	0,0183
N2 0,10%	0,01839	0,0331	0,02032
N4 0,05%	0,01551	0,0403	0,02401
N4 0,10%	0,02036	0,0438	0,02632
N5 0,05%	0,01941	0,0465	0,215
N5 0,10%	0,02221	0,0499	0,02625
NTC1	4,024	4,16	4,896
NTC2	3,3489	4,06	3,9447
NTC4	4,2717	4,18	4,1525
NTC5	4,5218	3,98	3,9915

A diferença na difusividade térmica do compósito deve-se, desta forma, a introdução dos nanotubos na matriz não por uma modificação das fases presentes ou de sua densidade, mas sim pela interconexão destes nanotubos que, por serem altamente condutores, promoveram um acréscimo significativo deste parâmetro.

A medida de difusividade térmica mostrou-se sensível ao grau de dispersão. Fato que é relevante para o estudo deste tipo de compósito, uma vez poucas técnicas são descritas como capazes de determinar o grau de dispersão dos nanotubos de neste meio. Contudo é importante observar que o ensaio de difusividade térmica não foi sensível a alteração do fator de forma.

## CAPITULO 5. CONCLUSÕES

A presença de nanotubos de carbono na pasta de cimento Portland reduziu sua resistência mecânica, porém foi possível produzir amostras com alta resistência à compressão próximas a 100 MPa. A introdução de material heterogêneo na matriz causa variação na microestrutura e aumentou a formação de zonas fracas, o que prejudicou o desempenho mecânico da matriz. Os teores utilizados para a produção das misturas foram baixos, 0,05% e 0,10% em massa de cimento, o que pode ter minimizado o efeito de reforço promovido pelos nanotubos, e que não foi capaz de superar o prejuízo causado pela introdução da heterogeneidade.

Os processos de funcionalização provocaram alterações na estrutura dos nanotubos. Os nanotubos funcionalizados com ácido nítrico e sulfúrico apresentaram redução da densidade de defeitos provocada pela esfoliação das camadas externas dos nanotubos e pela destruição do material amorfo. Este efeito destaca o caráter agressivo deste procedimento de funcionalização. Já a funcionalização com peróxido de hidrogênio provocou um acréscimo no índice  $I_D/I_G$ , indicando o aumento na densidade de defeitos estruturais. A menor agressividade dessa funcionalização provocou um aumento na introdução de defeitos na superfície dos nanotubos sem que estes fossem totalmente removidos.

A dispersão foi um fator de dificuldade na produção de matrizes de cimento Portland/nanotubos com melhor desempenho mecânico. Apesar da funcionalização, não foi possível garantir uma dispersão homogênea e a melhora na interação entre os nanotubos e os hidratos de cimento. A aglomeração dos nanotubos durante a preparação das pastas de cimento culminando na redução da resistência mecânica dos compósitos. A agressividade do processo de funcionalização com ácido nítrico e sulfúrico prejudicou ainda mais a resistência da matriz cimentícia quando comparada aos nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio. A neutralização dos nanotubos com hidróxido de cálcio, apesar de reduzir o efeito de aumento do período de indução, prejudicou a dispersão dos nanotubos, sendo necessária uma avaliação mais apurada dos efeitos em longo prazo deste tratamento para provar sua utilidade.

Tanto a viscosidade quanto a tensão de escoamento apresentaram incremento para todas as misturas com nanotubos. O aumento do fator

de forma provoca diminuição da fluidez da pasta, porém de maneira não linear. Observou-se que os nanotubos produzidos por empresas diferentes apresentam comportamento distinto, evidenciando a variabilidade do material produzido. Os processos de funcionalização provocaram uma leve redução na viscosidade e na tensão de escoamento se comparadas com misturas com nanotubos não tratados. Esse fato está ligado com a melhoria da interação dos nanotubos com a água, que melhora a dispersão e conseqüentemente facilita a mobilidade das partículas na pasta.

A cinética de hidratação foi pouco afetada pelos nanotubos, porém foi possível observar um incremento na taxa de hidratação, e posteriormente no calor liberado durante o período de aceleração e desaceleração. A presença de pequenas partículas na suspensão auxilia os processos de nucleação heterogênea e facilita a formação de hidratos, o que explica estes resultados. O período de indução não sofreu influência da presença dos nanotubos, o pico de reatividade química das misturas ficou em torno de 9 a 10 horas após a mistura com a água e o período de início e fim de pega foi estimado em torno de 4h e 7h, respectivamente. Mostrando que apesar de acelerar a hidratação não foi suficiente para reduzir a densidade das amostras de cimento.

A incorporação de NTC na matriz cimentícia provoca um incremento da difusividade térmica do compósito. Este incremento está relacionado com a concentração e a dispersão dos nanotubos na matriz. A funcionalização utilizando ácido sulfúrico e nítrico foi mais eficiente que a funcionalização com peróxido de hidrogênio, produzindo compósitos com maior difusividade térmica. A técnica de espectrometria fotoacústica se mostrou sensível as diferenças de dispersão e concentração de nanotubos no compósito, determinando valores diferentes para cada tipo de funcionalização, contudo o tipo de nanotubo não foi um fator de diferenciação.

## Referências Bibliográficas

ABDELALIN, A.; ABDALLAH, S.;EASAWI, K.; NEGM, S.; TALAAT, H. **Thermal properties of hydrated cement pastes studied by the photoacoustic technique**. 15th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena - ICPPP15, IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series 214, 2010.

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

ANDRADE, J.E. de **Síntese, Caracterização e Modificação de Nanopartículas de Prata com 5-Fluorouracil sob a Influência do pH**. 2002. 161 p. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, SE. Brasil.

AGOPYAN, A.K.; CARDOSO, F.A.; PILEGGI, R.G; JOHN, V.M.; CARBONE, C. **Análise reológica de pastas para revestimento a base de gesso por squeeze-flow**, Simpósio Brasileiro de Tecnológica de Argamassa, IV, Florianópolis-SC, 2005.

BAHR, J. L.; TOUR, J. M. Covalent Chemistry of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Journal Material Chemistry**, v. 12, p. 1952-1958. 2002.

BANDYOPADHYAYA, R.; NATIV-ROTH, E.; REGEV, O.; YERUSHALMI-RAZEN, R. Stabilization of individual carbon nanotube in aqueous solution, **Nanoletters**, v. 2, p. 25-28, 2002.

BATISTON, E.R. **Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbon em matriz de cimento**. 2007. 80 p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. Brasil.

BETHUNE, D.S.; KLANG, C.H.; VRIES, M.S. DE; GORMAN, G. ; SAVOY, R. ; VAZQUEZ, J. ; BEYER, R. Cobalt Catalised Growth of Carbon Nanotube With Single Atomic Layer Walls. **Nature**, v. 363, p. 605-607. 1993.

BETIOLI, A.M. **Influência dos Polímero MHEC e EVA na Hidratação e Comportamento Reológico de Pastas de Cimento Portland**. 2007. 188 p. Tese Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. Brasil.

BRENNER, M.; KAVI, A.M.; LI, M.G. **Carbon nanotube fiber reinforced cement and concrete**, US. Patent n° 106,672, 2006.

CAPAZ, R.B.; CHACHAN, H. Nanotubos a Nova Era do Carbono, **Ciência Hoje**, v. 33, p. 20-27. 2003.

CARDOSO, F.A.; PILEGGI, R.G.; JOHN, V.M. **Caracterização reológica de argamassas pelo método de squeeze-flow**, Simpósio Brasileiro de Tecnologia de argamassa, IV, Florianópolis-SC, 2005.

CHEN, R.J.; ZHANG, Y.; WANG, D.; DAI, H. Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, p. 3838-3839. 2001.

COOK, R.A.; HOVER, K.C. Mercury Porosimetry of Hardened Cement Pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, p. 933-943. 1999.

CUI, S.; CANET, R.; DERRE, A.; COUZI, M.; DELHAES, P. Characterization of Multiwall Carbon Nanotubes and Influence of Surfactant in the Nanocomposite Processing. **Carbon**, v. 41, p. 797-809. 2003.

CUNHA, PABLYANA LEILA R. da; de PAULA, REGINA CÉLIA M.; FEITOSA, JUDIT P. A. Polissacarídeos da biodiversidade brasileira: uma oportunidade de transformar conhecimento em valor econômico. **Química Nova**, v. 32, p.649-660. 2009.

CWIRZEN, A.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; PENTTALA, V. Surface Decoration of Carbon Nanotubes and Mechanical Properties of Cement/Carbon Nanotube Composite. **Advances in Cement Research**, v. 20, n. 2, p. 65-73. 2008.

DITMARS, D. A.; BERNSTEIN, G.; CHANG, S. S.; ISHIHARA, S.; WEST, E. D. Enthalpy and Heat-Capacity Standard Reference Materials Synthetic Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) from 10 to 2250 K. **J. Res. Nat. Bur. Stand** v.87, n. 2, p. 159-163. 1982.

DATSYUK, V.; KALYVA, M.; PAPAGELIS, K.; PARTHENIOS, J. ; TISIS, D. ; SIOKOU, A. ; KALLITSIS, I.; GALIOTIS, C. Chemical

oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes. **Carbon** v. 46, p. 833-840. 2008.

DU, G.; FENG, S.; ZHAO, J.; SONG, C. ; BAI, S. ; ZHU, Z. Particle-Ware-Tube Mechanical for Carbon Nanotube Evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 15405-15414. 2006.

DUNCAN, J.S., **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies**, tradução Juergen Heinrich Maar, São Paulo: USP, 1975.

EITAN, A.; JIANG, K.; DUKES, D.; ANDREWS, R.; SCHADLER, L. S. Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes: Toward the Tailoring of the Interface in Polymer Composites. **Chemistry Material**, v. 15, p. 3198-3201. 2003.

ESUMI, K.; ISHIGAMI, M.; NAKAJIMA, A. Chemical Treatment of Carbon Nanotubes. **Carbon**, v. 34, p. 279-281. 1996.

FAGAN, S.B. **Funcionalização de Nanotubos de Carbono : Uma Abordagem de Primeiros Princípios**. 2003. 196 p. Tese Doutorado – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS. Brasil.

FERNANDES, C.P. **Estudo dos processos de condensação e migração de umidade em meios porosos consolidados, análise experimental de uma argamassa de cal e cimento**. 1990. 135 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, 1990.

FILHO, A.G. de S.; FAGAN, S.B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1695-1703. 2007.

FLAHAUT, E. **Synthese par Voie Catalytique et Caractérisation de Composites Nanotubes de Carbone – Métal – Oxyde. Poudres et matériaux denses**. Thèse de Doctorat em Science des Matériaux. Université Paul Sabatier, Toulouse, França.1999.

FLAHAUT, E. ; PEIGNEY, A. ; LAURENT, C. ; MARLIÈRE, C. ; CHASTEL, F. ; ROUSSET, A. Carbon Nanotubes –Metal –Oxide Nanocomposites : Microstructure, Eletrical Conduivity and Mechanical Properties. **Acta Materialia**, v. 48, p. 3803-3812. 2000.

FLAHAUT, E., **Synthese par voie catalytique et caractérisation de composites nanotubes de carbone - métal - oxyde. Poudres et matériaux denses.** Thèse de Doctorat em Science des Matériaux. Université Paul Sabatier, Toulouse. Franca. 1999.

GALLÉ, C. Effect of Drying on Cement-Based Materials Pore Structure as Identified by Mercury Intrusion Porosimetry : A comparative Study Between Oven-, Vacuum-, and Freeze-Drying. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1467-1477. 2001.

GAO, G.; ÇAGIN, T.; GODDARD III, W.A. Energetics, Structure, Mechanical and Vibrational Properties of Single Wall Carbon Nanotube. **Nanotechnology**, v. 9, p. 184-191. 1998.

GLEIZE, P.J.P. **Nanotecnologia e Concreto.** Simpósio Internacional Sobre Concreto. IV, 2008, Fortaleza-CE. IBRACON, <<http://sinco2008.sobral.org/artigos/Philippe%20Gleize.pdf>> visitado em 10/02/2009.

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

HERBST, M.H.; MACÊDO, M.I.F.; ROCCO, A.M. Tecnologia dos Nanotubos de Carbono: Tendências e Perspectivas de uma Área Multidisciplinar. **Química Nova**, v. 27, p. 986-992. 2004.

HU, C.; LIAO, H.; LI, F.; ZIANG, J.; LI, W.; DUO, S.; LI, M. Noncovalent Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Siloxane Polyether Copolymer. **Materials Letter**, v. 62, p. 2585-2588. 2008.

HUGNES, T.; CHAMBERS, C. **Manufacture of carbon filaments**, US. Patent n° 405,480, 1889.

HUHTALA, M.; KRASHENINNIKOV, A.V.; AITTONIEMI, J.; STUART, S.J.; NORDLUND, K.; KASKI, K. Improved Mechanical Load Transfer Between Shells of Multiwalled Carbon Nanotubes. **Physical Reviews B**, v. 70, p. 45404(8). 2004.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-Shell carbon nanotubes of 1 nm diameter, **Nature**, v. 363, p. 603-605, 1993.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-8, 1991.

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

JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. A. Chemical Admixture-Cement Interactions: Phenomenology and Physico-Chemical Concepts. **Cement & Concrete Composites**, v. 20, p. 87-101. 1998.

KIM, M.; HONG, J.; HONG, C.H.; SHIM, S.E. Preparation of Silica-Layered Multi-Walled Carbon Nanotubes Activated by Grafting of Poly(4-vinylpyridine). **Synthetic Metals**, v. 159, p. 62-68. 2009.

KIM, M.; HONG, J.; LEE, J.; HONG, C.K.; SHIM, S.E. Fabrication of Silica Nanotubes Using Silica Coated Multi-Walled Carbon Nanotubes os the Template. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, p. 321-326. 2008.

KORPA, A.; TRETTIN, R. The Influence of Different Drying Methods on Cement Paste Microstructures as Reflected by Gas Adsorption: Comparison Between Freeze-Drying (F-Drying), D-Drying, P-Drying and Oven-Drying Methods. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 634-649. 2006.

KOWALD, T. **Influence of Surface-Modified Carbon Nanotubes on Ultra High Performance Concrete**. International Symposium on Ultra High Performance Concrete, 2004, Kassel, Germany . p. 195-202.

KROTO, H.W.; HEATH, J.R.; O'BRIEN, S.C.; CURL, R.F.; SMALLEY, R.E. C<sub>60</sub>: Bulckmisterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162-163. 1985.

LADEIRA, L. O.; ORLANDO, L. L.; ELETO, D. S. E.; GRIBEL, L. R.; SANTAROSA, F. A.; DE SOUZA, A. E. **Producing carbon nanotubes for nanostructure composite by integrating with cement clinker for nanostructure products and nanostructure cement in conventional cement industry, involves using cement clinker as support for carbon nanotubes**. Patente No: WO2009132407-A2; BR200802018-A2; CA2722945-A1. Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

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

LEE, J. T.; CHU, Y. J.; WANG, F. M.; YANG, C. R. ; LI, C. C. Aqueous Processing of Lithium-Ion Battery Cathodes Using Hydrogen Peroxide-Treated Vapor-Grown Carbon Fibers for Improvement of Electrochemical Properties. **Journal Material Science**, v. 42, p. 10118-10123. 2007.

LI, C.C.; LIN, J.L.; HUANG, S.J.; LEE, J.T.; CHEN, C.H. A New and Acid-Exclusive Method for Dispersing Carbon Multi-Walled Nanotubes in Aqueous Suspensions. **Colloids and Surfaces A**, v. 297, p. 275-281. 2007.

LI, G. Y.; WANG. M. P.; ZHAO, X. Pressure-Sensitive Properties and Microstructure of Carbon Nanotube Reinforced Cement Composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 29, p. 377-382. 2007.

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. 2005.

LIN, S.T.; WEI, K.L.; LEE, T.M.; CHIOU, K.C.; LIN, J.J. Functionalizing multi-walled carbon nanotubes with poly(oxyalkylene)-amidoamines. **Nanotechnology**, v. 17, p. 3197-3203. 2006.

LIU, J.; RINZLER, A.G.; DAI, H.; HAFNER, J.H.; BRADLEY, R.K.; BOUL, P.J.; IVERSON, T.; SHELIMON, K.; HUFFMAN, C.B.; RODRIGUES-MACIAS, F.; SHON, Y.S.; LEE, T.R.; COBERT, D.T.; SMALLEY, R. E. Fullerene Pipes. **Science**, v. 280, p. 1253-1256. 1998.

LIU, J.; ZUBIRI, M. R.; VIGOLO, B.; DOSSOT, M.; FORT, Y.; EHRHARDT, J-J.; MCRAE, E. Efficient Microwave-Assisted Radical Functionalization of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Carbon**, v. 45, p. 885-891. 2007.

LIU, Y.; GAO, L.; SUN, J. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Sodium Lignosulfonate and Subsequent Quantum Dot Decoration. **Journal Physical Chemistry C**, v. 111, p. 1223-1229. 2007.

LIU, Y.; GAO, L.; ZHENG, S.; WANG, Y.; SUN, J.; KAJIURA, H.; LI, Y.; NODA, K. Debundling of Single-Walled Carbon Nanotubes by Using Natural Polyelectrolytes. **Nanotechnology**, v. 18, p. 365702(6). 2007.

LIU, Z.; SUN, X.; NAKAYAMA-RATCHFORD, N.; DAI, H. Supramolecular Chemistry on Water-Soluble Carbon Nanotubes for Drug Loading and Delivery. **ACSnano**, v. 1, p. 50-56. 2007.

LORDI, V.; YAO, N. RADIAL Compressor and Controlled Cutting of Carbon Nanotubes. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, p. 2509-2512. 1998.

LUDVIG, PETER ; CALIXTO, J. M. F. ; LADEIRA, LUIZ ORLANDO ; GASPAR, IVAN C. P. . Using Converter Dust to Produce Low Cost Cementitious Composites by in-situ Carbon Nanotube and Nanofiber Synthesis. **Materials**, v. 4, p. 575-584, 2011.

MAKAR, J.; BEAUDOIN, J.J. **Carbon Nanotubes and Their Application in the Construction Industry**. International Symposium on Nanotechnology in Construction, 2003, Paisley, Scotland . p. 331-341.

MAKAR, J.; MARGESON, J.; LUTH, J. **Carbon Nanotube/Cement Composites – Early Results and Potential Applications**. International Conference on Construction Material: Performance, Innovations and Structural Implications, III, 2005, Vancouver, B.C. p. 1-10.

MARCHIORI, R. **Produção por Ablação a Laser e Caracterização de Nanotubos de Carbono**. 2007. 209 p. Tese Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. Brasil.

MARSHALL, M.W.; POPA-NITA, S.; SHAPTER, J.G. Measurement of Functionalised Carbon Nanotube Carboxylic Acid Group Using a Simple Chemical Process. **Carbon**, v. 44, p. 1137-1141. 2006.

MEETEN, G.H. Yield Stress of structured fluids measured by squeeze flow. **Rheologica Acta**, Berlin, v. 39, p. 399- 408, 2000.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 3.ed. São Paulo: IBRACON, 2008. 674 p.

MELO NETO, A.A. **Estudo da Retração em Argamassa de Escoria Atívada**. 2002. 161 p. Dissertação de mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP. Brasil.

MELO, V. S. ; CALIXTO, J. M. F. ; Ladeira, Luiz Orlando ; SILVA, Adriano de Paula e . Macro- and Micro-Characterization of Mortars Produced with Carbon Nanotubes. *ACI Materials Journal*, v. 108, p. 327-332, 2011.

MICKELSON, E.T.; HUFFMAN, C.B.; RINZLER, A.G.; SMALLEY, R.E.; HAUGE, R.H.; MARGRAVE, J.L. Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Chemical Physical Letters**, v. 296, p. 188-194. 1998.

Microcal™Origin™ Copyright© 2002, Microcal Software, Inc. USA.

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

NASIBULIN, A.G.; SHANDAKOV, S.D.; NASIBULINA, L.I.; CWIRZEN, A.; MUDIMELA, P.R.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; GRISHIN, D.A.; GAVRILOV, Y.V.; MALM, J.E.; TAPPER, U.; TIAN, Y.; PENTTALA, V.; KARPPINEN, M.J.; KAUPPINEN, E.I. A Novel Cement-Based Hybrid Material. **New Journal of Physics**, v. 11, p. 023013(11). 2009.

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

NING, J.; ZHANG, J.; PAN, Y.; GUO, J. Surfactants Assisted Processing of Carbon Nanotube-Reinforced SiO<sub>2</sub> Matrix Composites. **Ceramics International**, v. 30, p. 63-67. 2004.

NIYOGI, S.; HAMON, M.A.; HU, H.; ZHAO, B.; BHOWMIK, P.; SEN, R.; ITKIS, E.; HADDON, R.C. Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 1105-1113. 2002.

OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, **Journal of Crystal Growth**, v. 32, p. 335-349. 1976.

ODLER, I. Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. In: **Chemistry of Cement and Concrete**. 4 ed. London: Arnold, 1998.

PAGONA, G.; TAGMATARCHIS, N.; FAN, J.; YDASAKA, M.; IJIMA, S. Cone-End Functionalization of Carbon Nanohorns. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 3918-3920. 2006.

PARK, J.H.; ALEGAONKAR, P.S.; JEON, S.Y.; YOO, J.B. Carbon Nanotube Composite: Dispersion routes and Field Emission Parameters. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 753-759. 2008.

PEKKER, S.; SALVETAT, J.P.; JAKAB, E.; BONARD, J.M.; FORRÓ, L. Hydrogenation of Carbon Nanotubes and Graphite in Liquid Ammonia. **Journal Physical Chemistry B**, v. 105, p. 7938-7943. 2001.

PELLENQ, R.J.M.; DAMME, H.V. Why does Concrete Set?: The Nature of Cohesion Forces in Hardened Cement-Based Materials. **Material Research Society Bulletin**, p. 319-323. 2004.

PONCHARAL, P.; WANG, Z.L.; UGART, D.; HEER, W.A.DE. Eletrostatic Deflection and Eletromechnical Resonance of Carbon Nanotubes. **Science**, v. 283, p. 1513-1516. 1999.

QUARCIONI, V. A. **Influência da Matéria Prima e dos Fornos de Calcinação nas Características da Cal Virgem**. 2008, 180p. Tese Doutorado – Escola Politécnica da USP, São Paulo.

RADUSHKEVICH, L.V.; LUKYANOVICH, V.M. “O Strukturu ungljeroda, obrazujucesjosja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte” **Zurn Fisis Chim.**, v. 26, p. 88-95, 1952.

RAMACHANDRAN, V.S. **Concrete Admixtures Handbook**, Noyes Publications, Park Ridge - NJ, USA, 1984.

RANGEL, R.N. **Colóides: Estudo Introdutório**, 1ed. São Paulo: LCTE, 2006.

REGOURD, M. L'hydratation du ciment Portland, In : **Le Baton Hydraulique**, Paris ,1982. p. 193-221.

ROCHA, C.G. **Propriedades Físicas de Nanotubos de Carbono**. 2005. Tese Doutorado – Universidade Federal Fluminense- Rio de Janeiro, RJ. Brasil.

SAKELLARIOU, G.; JI, H.; MAYS, J.W.; HADJICHRISTIDIS, N.; BASKARAN, D. CONTROLLED Covalent Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes Using [4 + 2] Cycloaddition of Benzocyclobutenes. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 6370-6372. 2007.

SANCHEZ, F.; ZHANG, L. Molecular Dynamics Modeling of the Interface Between Surface Functionalized Graphitic Structures and Calcium-Silicate-Hydrate: Interaction Energies, Structure, and Dynamics. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 323, p. 349-358. 2008.

SCRIVENER, K.L. Backscattered Electron Imaging of Cementitious Microstructures: Understanding and Quantification. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, p. 935-945. 2004.

SHA, W.; PEREIRA, G.B. Differential Scanning Calorimetry Study of Ordinary Portland Cement Paste Containing Metakaolin and Theoretical Approach of Metakaolin Activity. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, p. 455-461. 2001.

SHAFFER, M. S. P.; FAN, X.; WINDLE, A. H. Dispersion and Packing of Carbon Nanotubes. **Carbon**, v. 36, n. 11, p. 1603-1612. 1998.

SILVA, D. A. da. **Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland**. 2001. 246 p. Tese Doutorado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. Brasil.

SILVA, P. Notas de aula. Disponível em <[http://www2.ufp.pt/~pedros/qo2000\\_isomeria.htm](http://www2.ufp.pt/~pedros/qo2000_isomeria.htm)> visitado em 11/11/2008.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 5. ed. Canada: John Wiley & Sons, Inc, 1991.

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

SÓLORSANO, G. Developing Nano-Structured Materials by Controlling Solid State Phase Transformation and Synthesis. Notas de aula. Disponível em <<http://www.ica.ele.puc-rio.br/nanotechnotasAula9.pdf>> visitado em 12/02/2008 .

SUN, J.; GAO, L. Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in Ceramic Matrix by Heterocoagulation. **Carbon**, v. 41, p. 1063-1068. 2003.

SUN, Y-P.; FU, K.; LIN, Y.; HUANG, W. Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, p. 1096-1104. 2002.

TASIS, D.; TAGMATARCHIS, N.; BIANCO, A.; PRATO, M. Chemistry of Carbon Nanotubes. **Chemical Reviews**, v. 106, p. 1105-1136. 2006.

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

TCHOUL, M. N.; FORD, W. T.; LOLLI, G.; RESASCO, D. E.; AREPALLI, S. Effect of Mild Nitric Acid Oxidation on Dispersability, Size, and Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Chemistry Material**, v. 19, p. 5765-5772. 2007.

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, p. 1899-1912. 2001.

US PATENTS AND TRADEMARK OFFICE - **Carbon Nanotube-Fiber Reinforced Cement and Concrete**, BRENNER, M.; KAVI, A.M.; LI, M.G.Y. Patent Application Publication, 20080134942, Junho de 2008.

VAISMAN, L.; WAGNER, D. H.; MAROM, G. The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes. **Advances In Colloid and Interface Science**, v. 128, n. 130, p. 37-46. 2006.

WALTERS, D.A.; ERICSON, L.M.; CASAVANT, M.J.; LIU, J.; COLBERT, D.T.; SMITH, K.A.; SMALLEY, R.E. Elastic Strain of Freely Suspended Single Wall Carbon Nanotube Rope. **Applied Physics Letter**, v. 74, p. 3803-3805. 1999.

WANG, Y.; IQBAL, Z.; MITRA, S. Rapid, Low Temperature Microwave Synthesis of Novel Carbon Nanotube – Silicon Carbide Composite. **Carbon**, v. 44, p. 2804-2808. 2006.

WANSOM, S.; KIDNER, N. J.; WOO, L. Y.; MASON, T. O. AC-Impedance Response of Multi-Walled Carbon Nanotube/Cement Composites. **Cement & Concrete Composites**, v. 28, p. 509-519. 2006.

XUE, C.H.; ZHOU, R.J.; SHI, M.M.; GAO, Y.; WU, G.; ZHANG, X.B.; CHEN, H.Z.; WANG, M. The Preparation of Highly Water-Soluble Multi-Walled Carbon Nanotubes by Irreversible Noncovalent Functionalization with a Pyrene-Carrying Polymer. **Nanotechnology**, v. 19, p. 215604(7). 2008.

YU, M.F.; LOURIE, O.; DYER, M.J.; MOLONI, K.; KELLY, T.F.; RUOFF, R.S. Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotube Under Tensile Load. **Science**, v. 287, p. 637-640. 2000.

ZETA-METER, INC. Disponível em: <<http://www.zeta-meter.com/5min.pdf>> visitado em 29 de março 2009.

ZHANG, Y.; SHEN, Y.; HAN, D.; WANG, Z.; SONG, J.; NIU, L. Reinforcement of Silica With Single-Walled Carbon Nanotubes Through Covalent Functionalization. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, p. 4592-4597. 2006.

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

## APÊNDICE A – EFEITOS DA EXPOSIÇÃO DE NANOTUBOS TRATADOS COM ÁCIDO NÍTRICO E SULFÚRICO A SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO NO PERÍODO DE INDUÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO.

Realizou-se um estudo preliminar sobre a influência dos nanotubos na hidratação do cimento Portland. Para isto utilizou-se o aparato de mistura interna do calorímetro de condução mostrado na figura 80.

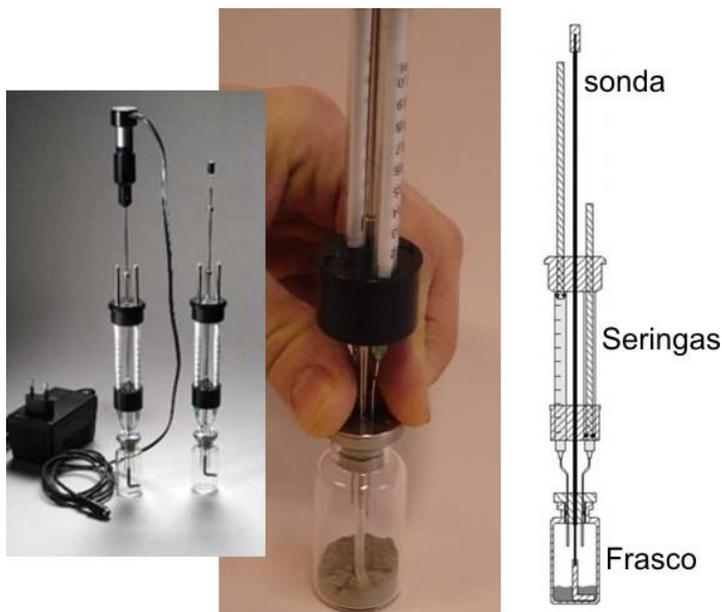


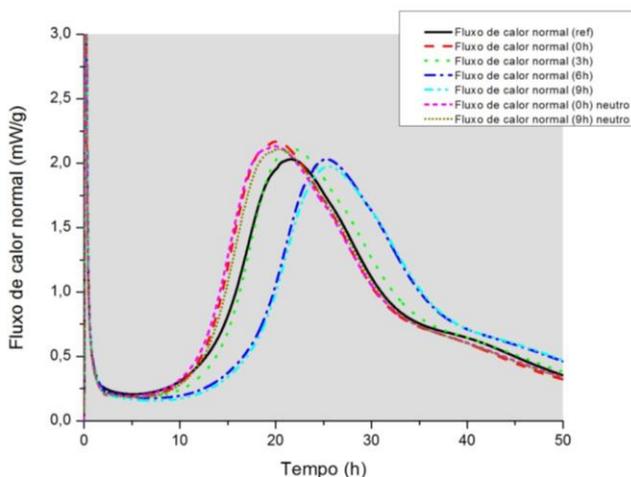
Figura 85 Ilustração do aparato para mistura de pastas de cimento interna ao calorímetro de condução (TA INSTRUMENTS).

As misturas foram realizadas durante 5 min e então deixadas em repouso até o final do experimento. Os resultados podem ser vistos na figura 81.

Para os nanotubos sem funcionalização ocorreu uma pequena redução do período de indução, possivelmente devido à nucleação heterogênea causada por sua presença na mistura. Porém quando submetidos à funcionalização, estes nanotubos induziram um aumento do período de dormência, sendo que a maior redução observada ocorreu com os nanotubos que foram expostos por 9 horas a mistura de ácido nítrico e sulfúrico.

Estes nanotubos foram então expostos a uma solução aquosa de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  com concentração de 1g/l por 24h. Estes nanotubos foram lavados para a remoção do excesso de hidróxido de cálcio e secos ao ar para novamente serem utilizados na produção de pasta de cimento.

Para isolar o efeito do hidróxido de cálcio nas misturas com nanotubos com funcionalização foram realizados dois testes, com nanotubos funcionalizados e com nanotubos não funcionalizados, expostos a solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Para estas pastas voltou-se a ter o comportamento inicialmente observado para os nanotubos sem tratamento. Isto indica que os nanotubos funcionalizados capturam íons da solução, o que dificulta a saturação e o início do período de aceleração da pasta de cimento. Este efeito é anulado no momento em que os sítios ativos de hidroxilas,  $-\text{COOH}$ , responsáveis por esta retenção foram neutralizados pela solução de hidróxido de cálcio.



**Figura 86 Fluxo de calor liberado pelas amostras de pasta de cimento Portland.**

Este procedimento então foi adotado como padrão para a preparação das demais amostras de nanotubos utilizadas nesta pesquisa.

## **APÊNDICE B - ESTUDO PRELIMINAR PARA A FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO.**

### **Funcionalização com ácido nítrico e sulfúrico.**

Foi realizado um estudo do efeito de alguns parâmetros do método de tratamento nos nanotubos para que então pudesse ser definida a metodologia do tratamento dos nanotubos com ácido.

Os nanotubos tipo 4 foram selecionados para realização desta avaliação pois possuem o fator de forma mais elevado e menor diâmetro; são também os nanotubos mais reativos e mais passivos a formarem grumos compactos e enrolados, o que dificulta a dispersão destes nanotubos. Três tempos de exposição ao ácido e seu efeito sobre os nanotubos forma avaliados.

Os nanotubos foram expostos a uma mistura contendo 1 (uma) parte de ácido nítrico concentrado (65%) e 3 (três) partes ácido sulfúrico concentrado (92%) em volume durante 3 (três), 6 (seis) e 9 (nove) horas. As misturas continham 100 ml de ácido e 10mg de nanotubos. Durante o tempo de exposição as amostras foram mantidas em uma cuba de agitação com ultra som. Foi mantida a temperatura ambiente durante todo o processo.

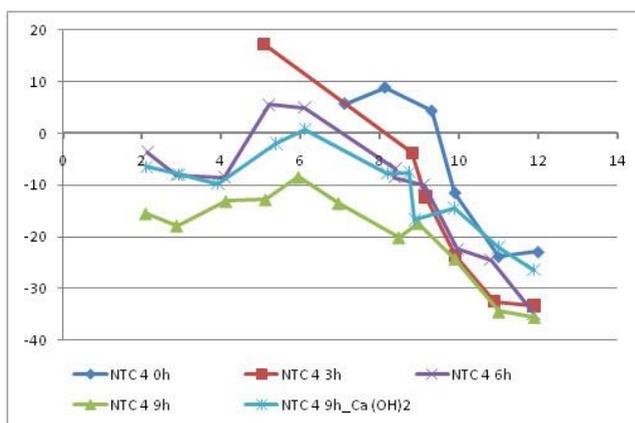
Ao final da agitação as amostras eram diluídas em água destilada na razão de 100 ml de água para cada 1 ml de ácido. A solução era armazenada e permanecia em repouso por 1 hora, para então ser filtrada. O material retido na membrana de filtração foi lavado com água destilada e filtrada até que o resíduo atingisse pH de  $6 \pm 1$ .

O potencial zeta foi escolhido para determinar o grau de estabilidade da suspensão e determinar quais tempos seriam mais adequados para reproduzir na pesquisa. Obtiveram-se os seguintes resultados:

Os nanotubos não tratados apresentam um comportamento típico de partícula em solução com ponto isoelétrico em pH de aproximadamente 9,8. Os nanotubos funcionalizados por 3h tiveram pequenas alterações no comportamento, seu ponto isoelétrico passou para pH 8. Para o tempo de 6h de funcionalização foi obtida a suspensão menos estável para a faixa de pH testada, apresentando dois pontos isoelétricos em pH 4,8 e 7,0. Isto indica que o material testado apresentava-se muito suscetível a mudanças de pH e possivelmente encontrava-se em um estado de transição de estabilidade química. Quando funcionalizados por

9h os nanotubos apresentaram maior estabilidade para faixa de pH testada, não apresentando ponto isoelétrico.

Foi testada também uma amostra com nanotubos funcionalizados expostos a neutralização com hidróxido de cálcio. Nota-se que os valores de potencial zeta aproximam-se um pouco da neutralidade, indicando que foram reduzidos os sítios ativos rapidamente ionizáveis, que geram carga negativa em solução. Isto também reforça o que foi observado no apêndice A que os sítios ativos de carboxilas capturam íons e podem alterar o processo de hidratação da pasta de cimento (FIGURA 82).



**Figura 87** Potencial zeta para nanotubos tipo 4, foram alterados os tempos de exposição ao ácido para determinar qual seria a metodologia mais adequada a ser adotada.

Nota-se que quando a suspensão está com pH próximo a 12 todas as misturas de nanotubos tratados apresentam potencial zeta mais baixo, isto indica que a suspensão será mais estável a este pH.

A espectroscopia RAMAN mostrou um acréscimo na relação de intensidade entre as bandas D e G, indicando um aumento na quantidade de defeitos estruturais na superfície dos nanotubos. Estes defeitos formam os sítios reativos, e são um dos objetivos do processo de funcionalização.

Como pode ser observado na tabela 16 e na figura 83 não ocorreu aumento da relação entre a intensidade das bandas D e G com o aumento do tempo de exposição à mistura de ácidos, indicando uma estabilidade da reação.

Tabela 12 Índice ID/IG para os nanotubos funcionalizados.

NTC	Banda D	Banda G	Índice $I_D/I_G$
NTC 4 0h	759	850	0,8929
NTC 4 3h	2080	1960	1,0612
NTC 4 6h	3853	3729	1,0332
NTC 4 9h	5870	5544	1,0583

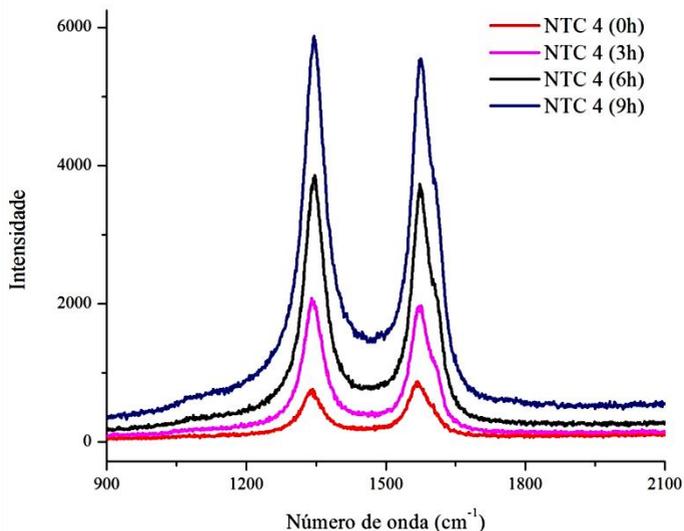


Figura 88 Espectro RAMAN para os nanotubos funcionalizados.

Uma das preocupações com este processo de funcionalização era a destruição dos nanotubos. Para assegurar que não ocorreram modificações significativas na geometria dos nanotubos após a funcionalização foram realizadas microscopias eletrônicas de varredura. Estas microscopias indicaram que, apesar de agressiva, a funcionalização manteve intacta a estrutura dos nanotubos, como pode ser observado na figuras 84 e 85.

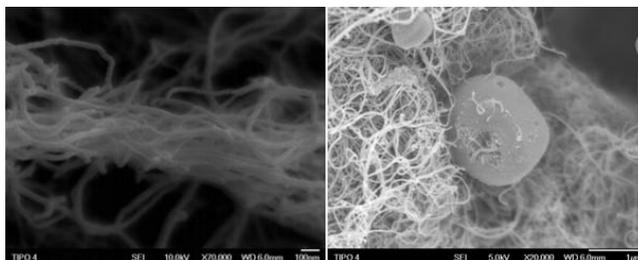


Figura 89 Nanotubos tipo 4 antes da funcionalização com ácido nítrico e sulfúrico.

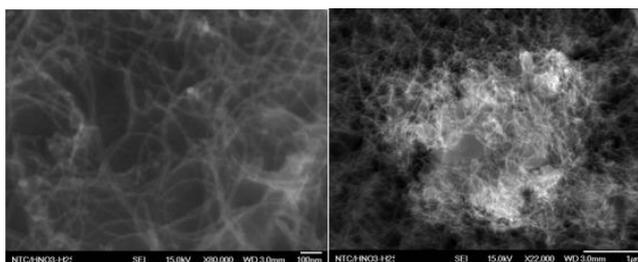


Figura 90 Nanotubos tipo 4 após a funcionalização com ácido nítrico e sulfúrico.

Quando é realizada uma comparação visual da quantidade de material em suspensão nota-se que os nanotubos tratados por 9h matem uma quantidade maior de material em suspensão, como pode ser visto na figura 86.

Esta diferença está ligada ao número de radicais carboxilas fixado na superfície dos nanotubos, quanto maior este número mais concentrada pode tornar-se a suspensão.

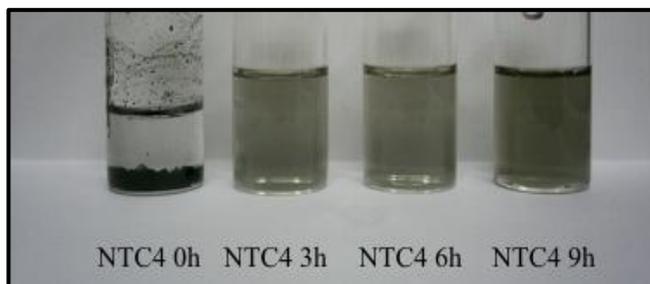


Figura 91 Exemplo de dispersão dos nanotubos após vários tempos de exposição ao ácido. Nota-se a maior concentração de nanotubos para 9h de mistura.

Decidiu-se então utilizar os nanotubos funcionalizados por 9h no ácido, e este método foi replicado para os demais nanotubos.

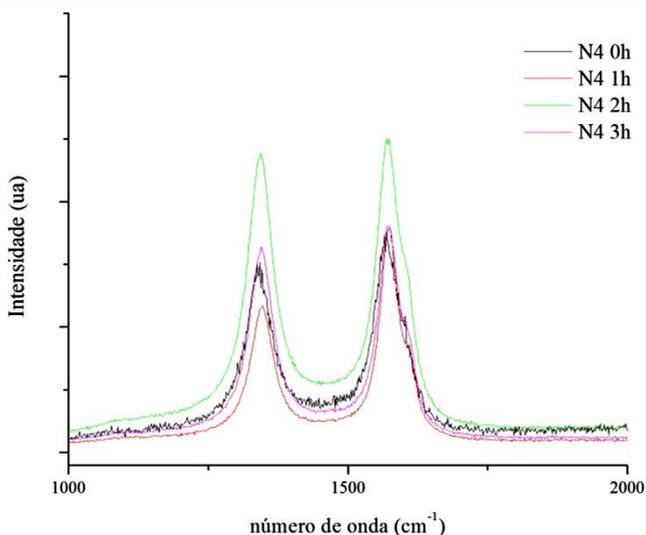
### Funcionalização com peróxido de hidrogênio:

Um estudo semelhante foi realizado com os nanotubos para funcionalização com peróxido de hidrogênio, também com o N4.

Como pode ser visto na tabela 17 o índice  $I_D/I_G$  não sofreu alterações significativas entre os tempos de 2h e 3h indicando uma estabilização química dos nanotubos. O padrão de sinal RAMAN gerado para as amostras é mostrado na figura 87.

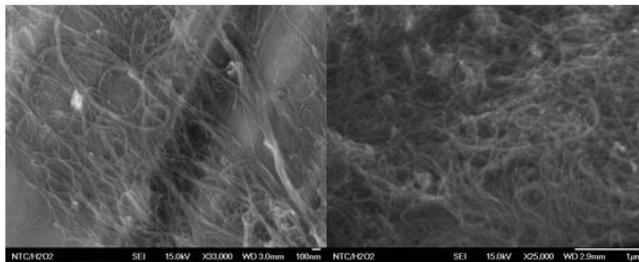
**Tabela 13 Resultado de espectrometria RAMAN para nanotubos funcionalizados com peróxido de hidrogênio.**

NTC	Banda D	Banda G	Relação $I_D/I_G$
NTC 4 0h	759	850	0,8929
NTC 4 1h	5866	8978	0,6534
NTC 4 2h	11939	12524	0,9533
NTC 4 3h	8180	9056	0,9032



**Figura 92 Espectrometria RAMAN para nanotubos funcionalizados com hidrogênio.**

A análise por FEG mostrou que não ocorreu deterioração aparente dos nanotubos como pode ser visto na figura 88.



**Figura 93 FEG de amostras de nanotubos de carbono após a funcionalização.**

Optou-se por utilizar a metodologia com 3h de exposição ao peróxido, pois não alterou as características dos nanotubos e pela verificação visual parecia dispersar mais material entre as amostras testadas.

## APÊNDICE C – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE SQUEEZE FLOW

Seguem os gráficos com resultados para ensaio de squeeze flow das pastas de cimento Portland (FIGURAS 89 a 93).

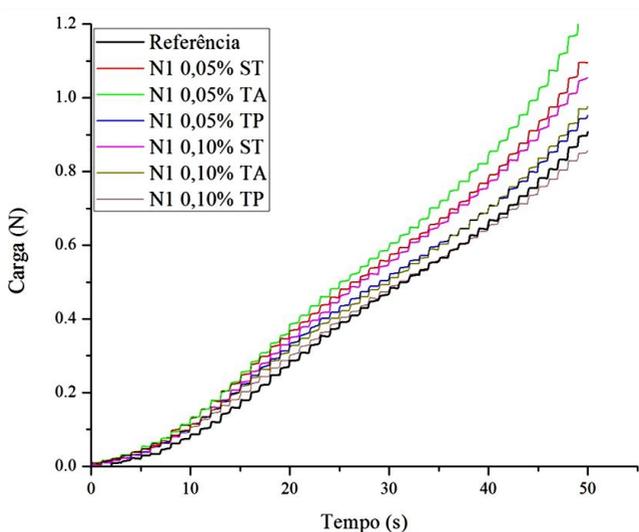


Figura 94 Perfil médio obtido pelo ensaio de squeeze flow para os nanotubos tipo 1.

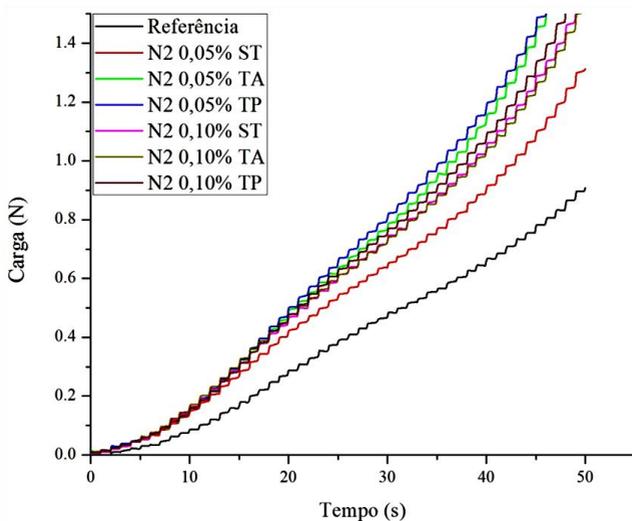


Figura 95 Perfil médio obtido pelo ensaio de squeeze flow para os nanotubos tipo 2.

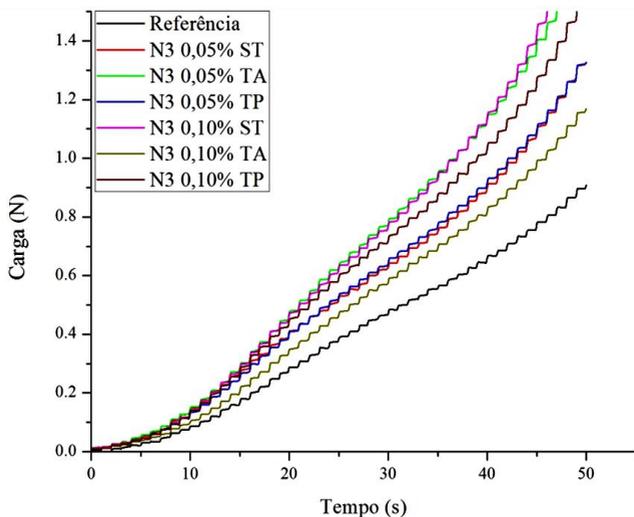


Figura 96 Perfil médio obtido pelo ensaio de squeeze flow para as nanofibras tipo 3.

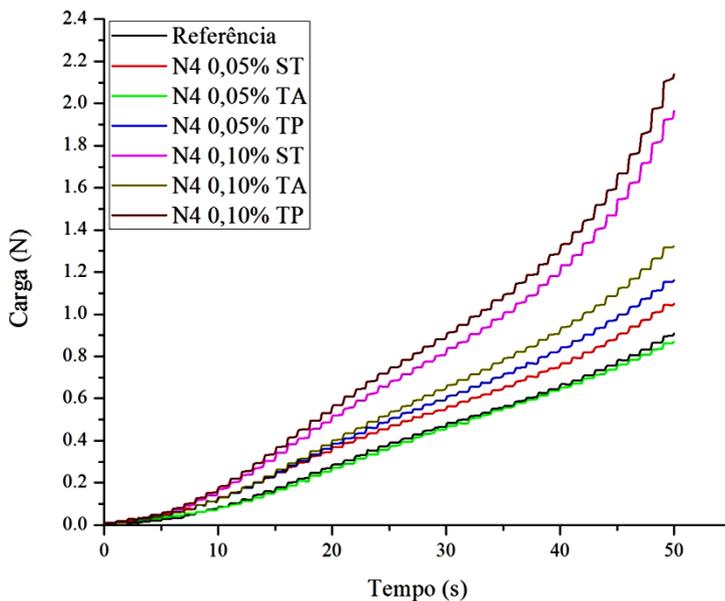


Figura 97 Perfil médio obtido pelo ensaio de squeeze flow para os nanotubos tipo 4.

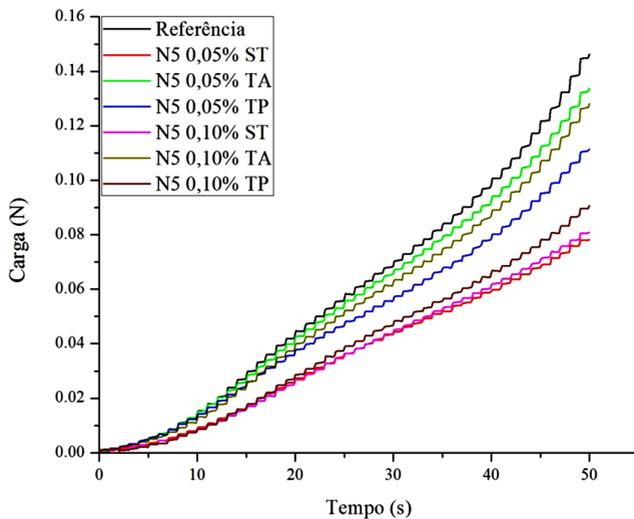


Figura 98 Perfil médio obtido pelo ensaio de squeeze flow para os nanotubos tipo 5.

Os resultados de tensão de escoamento e viscosidade foram obtidos individualmente das curvas e podem ser vistos na tabela 18 e 19.

**Tabela 14 Valores da tensão de escoamento e da viscosidade para as pastas de cimento com nanotubos de carbono.**

<b>N 1 ST 0,05%</b>					<b>N 1 TP 0,05%</b>					<b>N 1 TA 0,05%</b>							
cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)			
1	0,95	50	1,16	0,02	1	0,88	50	1,07	0,02	1	1,17	50	1,43	0,03			
2	1,18	50	1,44	0,03	2	0,99	50	1,21	0,02	2	1,24	50	1,51	0,03			
3	1,24	50	1,51	0,03	3	1,03	50	1,26	0,03	3	1,38	50	1,68	0,04			
Média		1,37		0,033		Média		1,182		0,028		Média		1,545		0,037	
Desvio Padrão		0,18		0,004		Desvio Padrão		0,095		0,002		Desvio Padrão		0,131		0,003	
CV		13,627				CV		8,035				CV		8,464			
<b>N 2 ST 0,05%</b>					<b>N 2 TP 0,05%</b>					<b>N 2 TA 0,05%</b>							
cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)			
1	1,16	50	1,41	0,03	1	1,71	50	2,09	0,05	1	1,61	50	1,96	0,04			
2	1,31	50	1,60	0,03	2	1,83	50	2,23	0,05	2	2	50	2,44	0,05			
3	1,56	50	1,90	0,04	3	2,22	50	2,71	0,06	3	2,01	50	2,45	0,05			
Média		1,643		0,039		Média		2,348		0,056		Média		2,291		0,054	
Desvio Padrão		0,247		0,006		Desvio Padrão		0,326		0,008		Desvio Padrão		0,279		0,007	
CV		15,043				CV		13,888				CV		12,177			

<b>N 3 ST 0,05%</b>					<b>N 3 TP 0,05%</b>					<b>N 3 TA 0,05%</b>				
cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)
1	1,33	50	1,62	0,03	1	1,37	50	1,67	0,04	1	1,64	50	2,00	0,04
2	1,45	50	1,77	0,04	2	1,33	50	1,62	0,03	2	1,7	50	2,07	0,04
3	1,28	50	1,56	0,03	3	1,38	50	1,68	0,04	3	1,88	50	2,29	0,05
Média		1,655		0,039	Média		1,663		0,039	Média		2,128		0,050
Desvio Padrão		0,107		0,003	Desvio Padrão		0,032		0,001	Desvio Padrão		0,153		0,004
CV		6,456			CV		1,945			CV		7,178		
<b>N 4 ST 0,05%</b>					<b>N 4 TP 0,05%</b>					<b>N 4 TA 0,05%</b>				
cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)
1	0,95	50	1,16	0,02	1	1,17	50	1,43	0,03	1	0,83	50	1,01	0,02
2	1,14	50	1,39	0,03	2	1,25	50	1,52	0,03	2	0,84	50	1,02	0,02
3	1,11	50	1,35	0,03	3	1,11	50	1,35	0,03	3	0,96	50	1,17	0,02
Média		1,304		0,031	Média		1,439		0,034	Média		1,072		0,025
Desvio Padrão		0,125		0,003	Desvio Padrão		0,086		0,002	Desvio Padrão		0,088		0,002
CV		9,576			CV		5,969			CV		8,252		

<b>N 5 ST 0,05%</b>					<b>N 5 TP 0,05%</b>					<b>N 5 TA 0,05%</b>					
cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	
1	1,5	50	1,83	0,04	1	1,32	50	1,61	0,03	1	0,75	50	0,91	0,02	
2	1,49	50	1,82	0,04	2	1,46	50	1,78	0,04	2	0,78	50	0,95	0,02	
3	1,47	50	1,79	0,04	3	1,29	50	1,57	0,03	3	0,84	50	1,02	0,02	
Média		1,818		0,043		Média		1,659		0,039		Média		0,966	
Desvio Padrão		0,019		0,000		Desvio Padrão		0,111		0,003		Desvio Padrão		0,056	
CV		1,027				CV		6,688				CV		5,801	
<b>N 1 ST 0,10%</b>					<b>N 1 TP 0,10%</b>					<b>N 1 TA 0,10%</b>					
cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	
1	1,1	50	1,34	0,03	1	0,8	50	0,97	0,02	1	0,848	50	1,03	0,02	
2	1,1	50	1,34	0,03	2	0,832	50	1,01	0,02	2	0,984	50	1,20	0,02	
3	1,04	50	1,27	0,03	3	0,987	50	1,20	0,02	3	1,13	50	1,38	0,03	
Média		1,321		0,031		Média		1,068		0,025		Média		1,207	
Desvio Padrão		0,042		0,001		Desvio Padrão		0,122		0,003		Desvio Padrão		0,172	
CV		3,208				CV		11,456				CV		14,284	

<b>N 2 ST 0,10%</b>					<b>N 2 TP 0,10%</b>					<b>N 2 TA 0,10%</b>							
cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0(P)$ a)	$\eta(M)$ pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0(P)$ a)	$\eta(M)$ pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0(P)$ a)	$\eta(M)$ pa.s)			
1	1,44	50	1,76	0,04	1	1,6	50	1,95	0,04	1	1,32	50	1,61	0,03			
2	1,63	50	1,99	0,04	2	1,62	50	1,98	0,04	2	1,67	50	2,04	0,04			
3	1,68	50	2,05	0,04	3	1,8	50	2,20	0,05	3	1,67	50	2,04	0,04			
Média		1,936		0,046		Média		2,046		0,049		Média		1,900		0,045	
Desvio Padrão		0,155		0,004		Desvio Padrão		0,135		0,003		Desvio Padrão		0,247		0,006	
CV		7,997				CV		6,583				CV		13,009			
<b>N 3 ST 0,10%</b>					<b>N 3 TP 0,10%</b>					<b>N 3 TA 0,10%</b>							
cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0(P)$ a)	$\eta(M)$ pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0(P)$ a)	$\eta(M)$ pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0(P)$ a)	$\eta(M)$ pa.s)			
1	1,62	50	1,98	0,04	1	1,34	50	1,63	0,03	1	1,08	50	1,32	0,03			
2	1,72	50	2,10	0,05	2	1,16	50	1,41	0,03	2	1,12	50	1,30	0,03			
3	2,34	50	2,86	0,06	3	1,81	50	2,21	0,05	3	1,36	50	1,66	0,03			
Média		2,315		0,055		Média		1,757		0,042		Média		1,451		0,034	
Desvio Padrão		0,477		0,011		Desvio Padrão		0,410		0,010		Desvio Padrão		0,185		0,004	
CV		20,601				CV		23,360				CV		12,762			

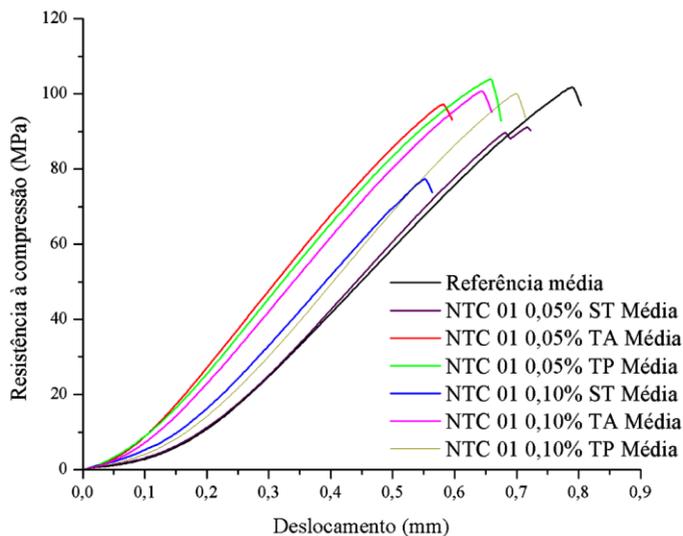
<b>N 4 ST 0,10%</b>					<b>N 4 TP 0,10%</b>					<b>N 4 TA 0,10%</b>				
	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)		carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)		carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)
1	2	50	2,44	0,05	1	2,26	50	2,76	0,06	1	1,14	50	1,39	0,03
2	2,09	50	2,55	0,06	2	2,12	50	2,59	0,06	2	1,55	50	1,89	0,04
3	1,9	50	2,32	0,05	3	2,18	50	2,66	0,06	3	1,37	50	1,67	0,04
Média		2,442		0,058	Média		2,674		0,063	Média		1,655		0,039
Desvio Padrão		0,116		0,003	Desvio Padrão		0,086		0,002	Desvio Padrão		0,251		0,006
		CV		4,760			CV		3,212			CV		15,185
<b>N 5 ST 0,10%</b>					<b>N 5 TP 0,10%</b>					<b>N 5 TA 0,10%</b>				
cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)	cp	carga (N)	Temp o (s)	$\tau_0$ (P a)	$\eta$ (M pa.s)
1	0,97	50	1,18	0,02	1	1,15	50	1,40	0,03	1	0,76	50	0,92	0,02
2	1,17	50	1,43	0,03	2	1,61	50	1,96	0,04	2	0,79	50	0,96	0,02
3	1,25	50	1,52	0,03	3	1,15	50	1,40	0,03	3	0,9	50	1,10	0,02
Média		1,382		0,033	Média		1,594		0,038	Média		0,999		0,024
Desvio Padrão		0,176		0,004	Desvio Padrão		0,325		0,008	Desvio Padrão		0,090		0,002
		CV		12,763			CV		20,377			CV		9,026

**Tabela 15 Valores da viscosidade e tensão de escoamento para a pasta referência.**

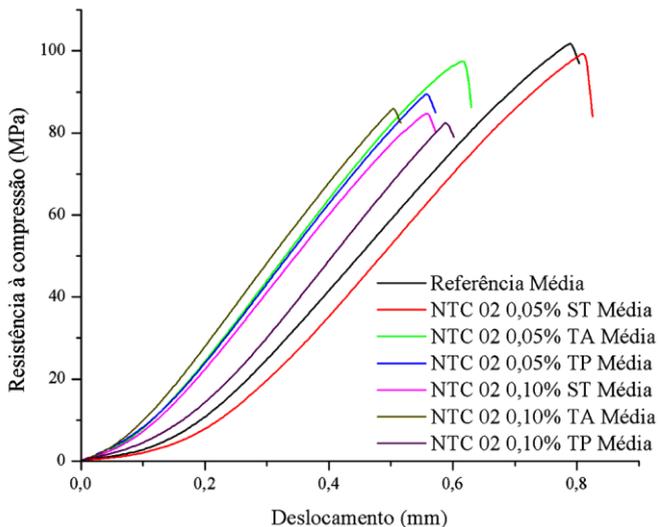
<b>Referência</b>				
cp	carga (N)	Tempo (s)	$\tau_0$ (mPa)	$\eta$ (Mpa.s)
1	0.87	50	1.064	0.025
2	0.93	50	1.137	0.027
3	0.93	50	1.137	0.027
Média			1.113	0.026
Desvio Padrão			0.042	0.001
			CV	3.807

## APÊNDICE D – RESULTADOS MÉDIOS DE RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO.

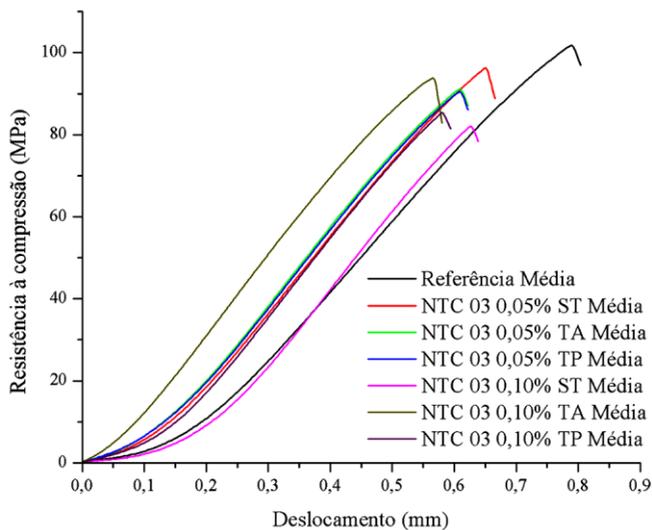
Seguem as curvas de resistência à compressão média versus deslocamento para as amostras de pasta de cimento Portland comparadas com a referência (FIGURAS 94 a 98).



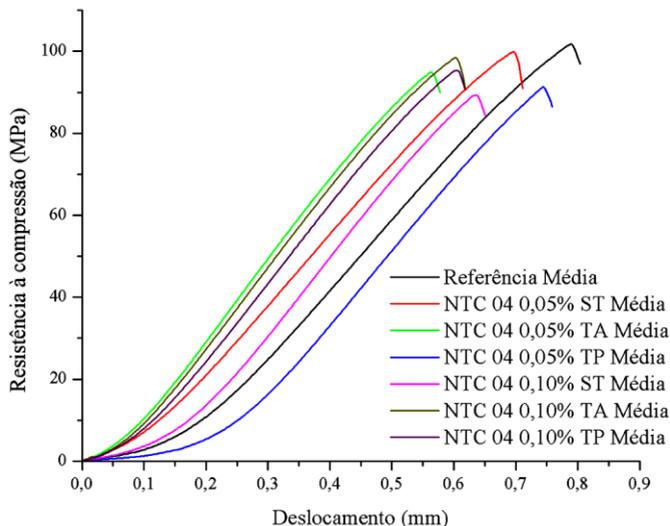
**Figura 99 Resistência à compressão das pastas contendo nanotubo tipo 1 comparadas a referência.**



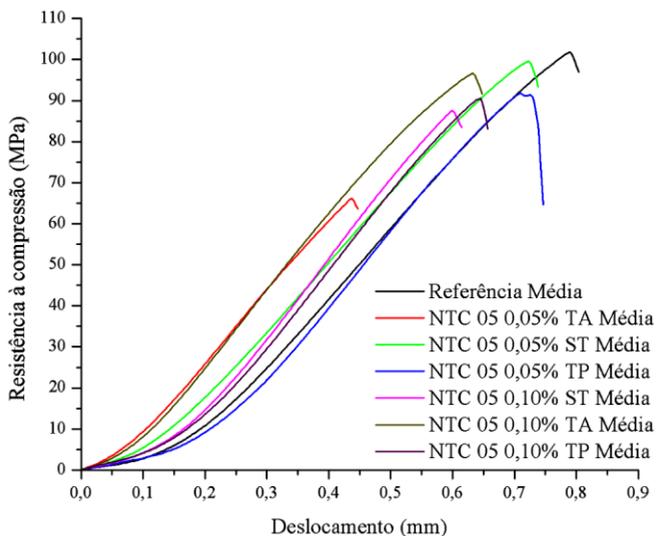
**Figura 100** Resistência à compressão das pastas contendo nanotubo tipo 2 comparadas a referência.



**Figura 101** Resistência à compressão das pastas contendo nanofibras tipo 3 comparadas a referência.



**Figura 102** Resistência à compressão das pastas contendo nanotubo tipo 4 comparadas a referência.



**Figura 103** Resistência à compressão das pastas contendo nanotubo tipo 5 comparadas a referência.

## ANEXO 01 - LAUDO DA ANÁLISE QUÍMICA DO CIMENTO PORTLAND.



RELATORIO DE ENSAIO Nº: 7255/10 23/12/2010 Página 1 de 1

### Identificação do Cliente/Solicitante:

Nome: 0  
 Endereço: Universidade Federal de Santa Catarina - Depto de Eng. Civil - Bairro: Trindade  
 Cidade: Florianópolis UF: SC CEP: 88040-900

### Informações da Amostra:

Identificação da Amostra: Cimento  
 Amostra: Matéria-Prima Tipo de Amostra: Não declarado  
 Quantidade de Amostra: 450g Data do recebimento: 21/12/2010  
 Forma da amostra: Pó Nº da Requisição do Serviço: Não declarado

### DETERMINAÇÃO DA ANÁLISE QUÍMICA POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATOMICA

Ensaio Realizado Segundo: PR-CFI-097, PR-CFI-098 e PR-CFI-103 Ensaio finalizado em: 23/12/2010

Elementos	Teor (%)	Elementos	Teor (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,08	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
CaO	53,41	Li <sub>2</sub> O	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,41	BaO	N.D.
K <sub>2</sub> O	1,03	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N.D.
MgO	5,45	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 0,1
MnO	0,03	PbO	N.D.
Na <sub>2</sub> O	0,12	SnO	0,11
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	ZnO	N.D.
SiO <sub>2</sub>	19,58	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	< 0,1
TiO <sub>2</sub>	0,16	Perda Fogo	2,90

### Análise Química Qualitativa

Elementos Majoritários	Si, S, Ca;
Elementos em Pequeno Percentual	F, Mg, Al, K, Fe;
Elementos Traços	Na, Cl, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Hb, Sr, Zr.

### Observações:

O somatório dos óxidos não totaliza 100% /

Priscila Joaquim Vitorotte  
Técnico(a) LDCM

Auroa Stela Wossing Warnock  
Coordenadora LDCM (CRQ 13400213)

**CLÁUSULA DE RESPONSABILIDADE:** Os resultados têm significação restrita, aplicando-se tão somente à amostra enviada. / Não se admite qualquer responsabilidade referente à validade da amostragem e identificação da amostra a menos que esta tenha sido elevada mediante supervisão do CTC/anal/LDCM. Salvo menção expressa, as amostras foram selecionadas pelo solicitante. / A reprodução deste relatório só será autorizada na forma de uma reprodução integral. / O CTC/anal não se torna responsável pelo uso que o solicitante, outra pessoa ou entidade venham a dar aos dados ou indicações contidas no presente relatório, em prejuízo ou benefício das marcas comerciais que o solicitante tenha podido dar como identificação das amostras submetidas ao estudo. / Os resultados que são obtidos através de cálculos matemáticos são apresentados com valores arredondados.

Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais - LDCM

SICM - Inc em Criciúma - Centro de Tecnologia em Materiais  
 Rua General Lauro Sodré, 300 - Bairro Comerciário - Cx. Postal 3247 - CEP 88802-300 - Criciúma - SC  
 Tel.: (48) 2431-7100 - Fax: (48) 2432-0052 - ldm@ccsena.br - http://www.scsena.br