

Alessandro Graeff Goldoni

**RESISTÊNCIA À FLEXÃO E COMPRESSÃO EM  
GEOPOLÍMERO COM INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE  
CARBONO**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Federal de Santa Catarina, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Civil.  
Orientador: Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize

Florianópolis  
2014

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

Goldoni, Alessandro Graeff

Resistência à flexão e compressão em geopolímero com  
incorporação de nanotubos de carbono / Alessandro Graeff  
Goldoni ; orientador, Philippe Jean Paul Gleize -  
Florianópolis, SC, 2014.

85 p.

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

Inclui referências

1. Engenharia Civil. 2. Geopolímero. 3. Metacaulim. 4.  
Nanotubos de carbono. 5. Dispersão. I. Gleize, Philippe  
Jean Paul. II. Universidade Federal de Santa Catarina.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Alessandro Graeff Goldoni

**RESISTÊNCIA À FLEXÃO E COMPRESSÃO EM  
GEOPOLÍMERO COM INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE  
CARBONO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Florianópolis, 30 de junho de 2014.

---

Professor Roberto Caldas de Andrade Pinto, Dr.  
Coordenador do Curso

**Banca Examinadora:**

---

Professor Philippe Jean Paul Gleize, Dr.  
Orientador  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Professor Wellington Longuini Repette, Dr.  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Professor Janaíde Cavalcante Rocha  
Universidade Federal de Santa Catarina

---

Professor Adriano Michael Bernardin  
Universidade do Extremo Sul Catarinense



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço minha família, minha namorada e a meus amigos pelo apoio em todos os momentos. Ao meu orientador e todos os membros da banca pelas críticas que ajudaram este trabalho tomar a forma apresentada aqui. As colegas do NANOTEC pela ajuda e por dividirem comigo as tarefas e as experiências de nossos trabalhos. À equipe do Laboratório de Materiais de Construção Civil e do Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil da UFSC. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), FAPESC (Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina) pelo apoio financeiro e a empresa All Química de Porto Alegre que disponibilizou o metacaulim utilizado neste trabalho.



## RESUMO

O geopolímero é tratado como uma alternativa ao cimento Portland, sendo a menor quantidade de CO<sub>2</sub> despejada na atmosfera durante sua produção a principal vantagem. Os nanotubos de carbono são considerados promissores materiais a serem utilizados como reforços de materiais compósitos, possuindo características de resistência a tração e módulo de elasticidade próximos de 54 GPa e 1470 GPa respectivamente. Ressalta-se que no estágio atual de estudos uma grande barreira existente para a utilização dos nanotubos de carbono é a sua efetiva dispersão antes da incorporação em matrizes. Os mesmos são vendidos em feixes altamente aglomerados, sendo que para o uso como reforços, a dispersão em água se torna complicada. Após a procura de um método de dispersar os nanotubos em água com o auxílio de um aditivo policarboxilato como dispersante, reforçou-se uma matriz geopolimérica produzida com metacaulim, silicato e hidróxido de sódio. Foi observado um acréscimo de resistência à flexão e compressão com a incorporação dos nanotubos de carbono. O acréscimo de resistência à flexão foi superior a 40% e para resistência à compressão obteve-se resultados 75% mais resistentes com o uso de nanotubos de carbono. Essas melhorias da resistência à flexão e compressão do geopolímero foram atingidas com teores de 0,2% de nanotubos de carbono em relação à massa de metacaulim. O aditivo superplastificante utilizado apresentou visualmente uma melhora na dispersão dos nanotubos em água, sendo que sua influência nas resistências a flexão e compressão não pode ser comprovada, restando uma dúvida sobre a incompatibilidade do aditivo com o geopolímero.

**Palavras-chave:** geopolímero; metacaulim; nanotubos de carbono; dispersão; resistência à flexão; resistência à compressão.

## ABSTRACT

The geopolymer is treated as an alternative to Portland cement, being the least amount of CO<sub>2</sub> discharged into the atmosphere during production the leading edge. Carbon nanotubes are considered promising materials to be used as reinforcements for composite materials with characteristics of tensile strength and elastic modulus of 54 GPa near and 1470 GPa, respectively. It is noteworthy that in the current stage of a large existing studies for the use of carbon nanotubes barrier is its effective dispersion prior to incorporation into arrays. They are sold in highly agglomerated beams, and for use as reinforcements, the dispersion in water becomes complicated. After the search of a method for dispersing nanotubes in water with the aid of a polycarboxylate as a dispersant additive, a reinforced geopolymer matrix produced with metakaolin, silicate and sodium hydroxide. An increase of flexural strength and compression was observed with the incorporation of carbon nanotubes. The increase in flexural strength was higher than 40% and compressive strength results obtained 75% stronger with the use of carbon nanotubes. These improvements in flexural strength and compression of geopolymer were hit with levels of 0.2% of carbon nanotubes compared the mass of metakaolin. The superplasticizer used visually presented improved dispersion of nanotubes in water, and its influence on the flexural and compression can not be proven, leaving a doubt about the incompatibility of the additive with the geopolymer.

**Keywords:** geopolymers; metakaolin; carbon nanotubes; dispersion; flexural strength; compressive strength.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Aplicações dos geopolímeros para cada razão Si/Al.....	20
Figura 2 – Alguns exemplos de estruturas químicas dos geopolímeros.	21
Figura 3 - Modelo conceitual da reação de geopolimerização.....	25
Figura 4 - Estrutura dos NTC: (a) folhas de grafite formando nanotubos de carbono (b) tipos de paredes, da esquerda para a direita: zig-zag, armchair ou chiral.....	29
Figura 5 – Etapas da pesquisa.....	37
Figura 6 – Aspecto da mistura com os NTC adicionados diretamente na solução de silicato e hidróxido de sódio, após sonicação.....	46
Figura 7 – Mistura de água, aditivo e nanotubos mostrando a ausência de grumos.....	47
Figura 8 – Formas utilizadas para os ensaios mecânicos: (a) 2x2x10 cm de borracha de silicone, (b) 2x4 cm cilíndrica rígida e (c) 2x2x10 cm rígida.....	49
Figura 9 – Aspecto do geopolímero com NTC (0,34%) adicionado diretamente na solução de hidróxido e silicato de sódio curado ao ar durante 72 horas.....	52
Figura 10 – Resistência à flexão e compressão do geopolímero x idade de ruptura.....	54
Figura 11 – Posicionamento das amostras na prensa: (a) flexão, (b) compressão prismático e (c) compressão cilíndrico.....	55
Figura 12 – Comparativo de resistência à compressão de corpos de prova prismáticos de 2x2 cm com corpos de prova cilíndricos de 2x4 cm de geopolímero.....	61
Figura 13 – Resistências mecânicas do geopolímero para 0,0% de NTC variando-se o teor de aditivo.....	62
Figura 14 – Resistências mecânicas do geopolímero para 0,2% de NTC variando-se o teor de aditivo.....	62
Figura 15 – Amostras de NTC na água com 1% de aditivo policarboxilato em relação ao volume de água (a) antes e (b) depois da dispersão por sonicação.....	63
Figura 16 – Amostras de NTC na água com quantidade de aditivo policarboxilato crescente.....	64
Figura 17 – Aspecto da moldagem dos corpos de prova sem aditivo policarboxilato mostrando a exsudação dos NTC.....	65
Figura 18 – Aspecto da moldagem dos corpos de prova com aditivo policarboxilato mostrando a ausência exsudação dos NTC.....	65
Figura 19 – Resistência à flexão do geopolímero em função do teor de nanotubos de carbono (NTC) e o teor de aditivo policarboxilato.....	66

Figura 20 – Resistência à compressão de corpos de prova prismáticos de 2x2cm do geopolímero em função do teor de nanotubos de carbono (NTC) e o teor de aditivo policarboxilato.....	67
Figura 21 – Resistência à compressão de corpos de prova prismáticos de 2x4cm do geopolímero em função do teor de nanotubos de carbono (NTC) e teor de aditivo policarboxilato.....	67
Figura 22 – Resultado do teste estatístico para o ensaio de resistência à flexão do geopolímero em função do teor de aditivo policarboxilato e teor de nanotubos de carbono.....	68
Figura 23 – Resultados do teste estatístico para o ensaio de resistência à compressão 2x2cm do geopolímero em função do teor de aditivo policarboxilato e teor de nanotubos de carbono.....	69
Figura 24 – Resultados do teste estatístico para ensaio de resistência à compressão 2x4cm em função do teor de aditivo policarboxilato e teor de nanotubos de carbono.....	70
Figura 25 – Resistência à flexão do geopolímero com variação do teor de nanotubos e 1% de aditivo policarboxilato comparado com os resultados obtidos por de Saafi (2013).....	71
Figura 26 – Comparativo da resistência à flexão do geopolímero com nanotubos de fator de forma 17-51 e 333-1500 sem aditivo.....	73
Figura 27 – Comparativo da resistência à compressão em corpos de prova 2x2 cm do geopolímero com nanotubos de fator de forma 17-51 e 333-1500 sem aditivo.....	74
Figura 28 – Comparativo da resistência à compressão dos corpos de prova de 2x4 cm do geopolímero com nanotubos de fator de forma 17-51 e 333-1500 sem aditivo.....	74
Figura 29 – Resistência mecânica do geopolímero com nanotubos de fator de forma 17-50 sem aditivo.....	75

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Razões molares ideais entre os reagentes da mistura propostos por Davidovits (1982) para geopolimerização.....	26
Tabela 2 – Resultados da literatura mostrando o efeito da incorporação de NTC em algumas características mecânicas de materiais cimentícios. ....	34
Tabela 3 – Características dos nanotubos utilizados.....	38
Tabela 4 – Composição química do metacaulim utilizado.....	39
Tabela 5 – Propriedades físicas do metacaulim utilizado.....	39
Tabela 6 – Quantidades de material utilizado na produção de geopolímero.....	40
Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do aditivo com base de policarboxilato utilizado.....	40
Tabela 8 – Composição química dos precursores do geopolímero (% em massa).....	41
Tabela 9 – Massas molares dos componentes dos precursores do geopolímero.....	41
Tabela 10 – Quantidades de cada componente do geopolímero e razões molares.....	42
Tabela 11 – Cálculo da concentração de hidróxido de sódio no geopolímero.....	44
Tabela 12 - Resistências à flexão e compressão do geopolímero sem superplastificante e nanotubos adicionados diretamente na solução de silicato e hidróxido de sódio rompidos com 24 horas.....	50
Tabela 13 – Resistências à flexão e compressão do geopolímero sem superplastificante e nanotubos adicionados diretamente na solução de silicato e hidróxido de sódio rompidos com 72 horas.....	50
Tabela 14 – Experimento fatorial.....	56
Tabela 15 – Características do nanotubo com menor fator de forma.....	57
Tabela 16 – Resultados dos ensaios de medidas de resistências à flexão e compressão.....	60
Tabela 17 – Resistência à flexão e compressão do geopolímero com nanotubos de fator de forma 17-50.....	73

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Al: alumínio

AlO<sub>4</sub>: aluminatos

Ba: bário

Ca: cálcio

C-S-H: silicato de cálcio hidratado (C = CaO, S = SiO<sub>2</sub> e H = H<sub>2</sub>O)

CVD: chemical vapor deposition

EDS: espectrometria de energia dispersiva de raios-x

FTIR: espectroscopia no infravermelho

GPa: Gigapascal

Hz: Hertz

IBM: International Business Machines

J: Joule

K: potássio

Li: lítio

MAS: rotação da amostra em torno do ângulo mágico

mol: quantidade de matéria

Na: sódio

Nanotec: Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil

NMR: espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear

NTC: nanotubos de carbono

MWNT: nanotubo de carbono de paredes múltiplas

O: oxigênio

SEM: microscópio eletrônico de varredura

Si: silício

SiO<sub>4</sub>:silicatos

SWNT: nanotubo de carbono de parede única

TEM: microscópio eletrônico de transmissão

TPa: Terapascal

XRD: difratometria de raios-x

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
1.1 OBJETIVO .....	16
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	16
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
2.1 GEOPOLÍMERO .....	19
<b>2.1.1 Definição</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1.2 Classificação</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1.3 Caracterização</b> .....	<b>21</b>
<b>2.1.4 Precursores</b> .....	<b>23</b>
2.1.4.1 Metacaulim .....	23
2.1.4.2 Ativadores .....	23
<b>2.1.5 Mecanismos de ativação</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1.6 Obtenção do geopolímero</b> .....	<b>25</b>
2.1.6.1 Dosagem .....	25
2.1.6.2 Cura .....	26
2.2 NANOTUBOS DE CARBONO .....	28
<b>2.2.1 Definição</b> .....	<b>28</b>
<b>2.2.2 Classificação</b> .....	<b>29</b>
<b>2.2.3 Características e comportamento</b> .....	<b>30</b>
<b>2.2.4 Método de síntese</b> .....	<b>30</b>
<b>2.2.5 Funcionalização e dispersão</b> .....	<b>31</b>
<b>2.2.6 Nanotubos de carbono como reforços em matrizes cimentícias e geopoliméricas</b> .....	<b>33</b>
2.3 SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA .....	36
<b>3. MÉTODO DA PESQUISA</b> .....	<b>37</b>
3.1 TIPO E TRATAMENTO DOS NTC .....	38
3.2 MATERIAIS PRECURSORES DO GEOPOLÍMERO .....	38
3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ATIVADORA .....	44
3.4 DISPERSÃO DOS NANOTUBOS .....	44
<b>3.4.1 Adição dos NTC diretamente na solução de silicato e hidróxido de sódio</b> .....	<b>45</b>
<b>3.4.2 Dispersão dos NTC numa solução de água com superplastificante</b> .....	<b>46</b>
3.5 PRODUÇÃO DO GEOPOLÍMERO .....	47
3.6 RESISTÊNCIA À FLEXÃO E À COMPRESSÃO .....	53
3.7 EXPERIMENTO FATORIAL .....	56
3.8 NÚMERO DE AMOSTRAS .....	56

3.9 INFLUÊNCIA DO FATOR DE FORMA .....	57
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>59</b>
4.1 EFEITO DO TAMANHO E FORMA DO CORPO DE PROVA NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO GEOPOLÍMERO .....	59
4.2 EFEITO DO TEOR DE ADITIVO POLICARBOXILATO NAS RESISTÊNCIAS À FLEXÃO E COMPRESSÃO DO GEOPOLÍMERO .....	61
4.3 EFEITO DO TEOR DE NANOTUBOS DE CARBONO NAS RESISTÊNCIAS À FLEXÃO E COMPRESSÃO DO GEOPOLÍMERO COM OU SEM ADITIVO POLICARBOXILATO .....	63
4.4 EFEITO DO FATOR DE FORMA DOS NANOTUBOS DE CARBONO NAS RESISTÊNCIAS À FLEXÃO E COMPRESSÃO DO GEOPOLÍMERO .....	72
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>76</b>
5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>78</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Autores como Gartner (2004) e Repette<sup>1</sup> (ISAIA, 2008) tratam dos geopolímeros como alternativa para o cimento Portland, considerando-os promissores substitutos para várias aplicações. Sua principal vantagem seria a redução de emissões causadoras do efeito estufa. Além disso, os geopolímeros têm características muito atrativas, como resistência térmica, rápido ganho de resistência, comparando-se com o cimento Portland, baixa permeabilidade, resistência a ataques ácidos e a ciclos de congelamento e descongelamento (DAVIDOVITS, 1991; DUXSON; FERNANDEZ-JIMENEZ; et al., 2007).

Estudos vêm sendo desenvolvidos na compreensão dessas propriedades e o conhecimento disponível já permite a obtenção de materiais com as características adequadas para as aplicações desejadas. Durabilidade, resistência ao fogo e a meios agressivos tornaram-se conhecidas há alguns anos, sendo que o benefício ambiental de se usar um produto menos agressivo, faz com que governos e empresas estejam trabalhando para que se possa utilizar o geopolímero em larga escala (VAN DEVENTER; PROVIS; DUXSON, 2012).

No Brasil, alguns trabalhos têm sido desenvolvidos na área dos geopolímeros. Na Universidade Federal de Santa Catarina podem-se citar os trabalhos de Livi (2013) que produziu pastas geopoliméricas a partir de cinza volante, assim como o trabalho desenvolvido na produção de geopolímero com cinzas pesadas extraídas da indústria de papel (SANTA, 2012). No estado de Santa Catarina existe outro grupo de pesquisa estudando os geopolímeros, pode-se citar o trabalho desenvolvido por Blissari et al. (2011). Nos últimos dois anos o número de trabalhos com esse material aumentou consideravelmente, sendo assunto para pesquisas em várias universidades. Citam-se aqui apenas alguns dos estudos realizados: Instituto Militar de Engenharia (BIGNO et al., 2005; LIMA; SILVA; THAUMATURGO, 2008; PEREIRA, D. S. D. T. et al., 2005; PEREIRA; SILVA; THAUMATURGO, 2005; SILVA et al., 2002), assim como as Universidades da Paraíba (BARROSO, 2009; CORREIA, 2011; SOUZA, 2009), Rio Grande do Norte (FREITAS, 2010; PAIVA, 2008; PINTO, E. N. D. M. G., 2007;2011) e São Paulo (BITENCOURT et al., 2012; CORREIA, 2011; FACTORI, 2011). Os resultados observados tratam de aplicações específicas (adesivos, cimentação de poços de petróleo, reforço de

---

<sup>1</sup> REPETTE, W.L. Cimentos especiais de base mineral. **Capítulo 24**. 2008 In: Isaia (2008).

geopolímero com fibra de sisal, etc.) e estudos de caracterização (calor de reação e microestrutura).

Os nanotubos de carbono desde 1991 têm sido amplamente estudados nos mais diversos campos da ciência e das engenharias, pois devido as suas propriedades mecânicas e físicas únicas, os mesmos são considerados ideais para uma gama muito ampla de aplicações (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002). Os nanotubos apresentam módulo de elasticidade passando de 1,0 TPa e resistências à tração de até 63 GPa, sendo que podem ser curvados a grandes ângulos sem quebrar (BOWER et al., 1999; THOSTENSON; REN; CHOU, 2001). Entretanto, os avanços atingidos na utilização dos nanotubos de carbono esbarram geralmente nas dificuldades encontradas na dispersão dos mesmos, sem isso, provavelmente, não existirá interação suficiente entre a matriz e os nanotubos; o motivo dessa dificuldade é a forma como o nanotubo é comercializado e entregue em feixes fortemente ligados entre si (MA et al., 2010). Das muitas aplicações propostas para os nanotubos, podem-se citar: reforços para materiais poliméricos, adsorventes de gases, aplicações em biotecnologia, adsorvente de metais pesados, armazenamento de hidrogênio, suporte de catalizadores, etc. (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

Com a adição dos NTC em geopolímero, pretende-se melhorar o desempenho mecânico do material, sendo que o principal objetivo é observar um acréscimo na resistência à flexão e compressão, efeito conseguido com os nanotubos em matrizes cimentícias.

## 1.1 OBJETIVO

Avaliar o desempenho mecânico de matrizes geopoliméricas e analisar a variação de resistência a partir da incorporação de nanotubos de carbono. Como objetivos específicos se apresentam os seguintes itens:

- Dispersar satisfatoriamente nanotubos de carbono em meio aquoso;
- Otimizar a relação resistência à flexão e compressão / teor de nanotubos de carbono.

## 1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

O primeiro capítulo do trabalho realiza uma breve revisão da literatura sobre geopolímero e nanotubos de carbono, reunindo os

conceitos necessários para que o programa experimental pudesse ser desenvolvido. Ao final da revisão bibliográfica apresenta-se uma síntese dos conteúdos que mais interessaram ao trabalho. O terceiro capítulo apresenta o método da pesquisa, o mesmo foi escrito de acordo com a ordem cronológica em que as etapas foram realizadas e aproveita os testes preliminares para justificar as escolhas realizadas para que os objetivos pudessem ser alcançados. No terceiro capítulo são apresentados os resultados observados, os mesmos foram organizados em itens para facilitar a organização da leitura. O capítulo cinco apresenta as conclusões e as sugestões para próximas pesquisas.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 GEOPOLÍMERO

#### 2.1.1 Definição

O termo genérico geopolímero “*geopolymer*” refere-se a um produto policondensado, originado de uma reação específica entre um aluminossilicato sólido e uma solução aquosa de um silicato e/ou um hidróxido alcalino (DAVIDOVITS, 1991). Vários outros nomes tais como: cimento alcalino, geocimento e polímero inorgânico são utilizados para definir os materiais produzidos com a mesma técnica, porém Duxon et al. (2007) caracteriza-os como "marcas comerciais" diferentes para o mesmo produto.

A composição química dos geopolímeros é semelhante a das zeólitas, porém apresenta uma microestrutura semicristalina diferente da estrutura extremamente cristalina das zeólitas, sendo também essa semelhança geoquímica origem para o nome (DAVIDOVITS; DAVIDOVITS; DAVIDOVITS, 1994). As zeólitas são silicatos e aluminossilicatos naturais unidos através de átomos de oxigênio em redes tridimensionais cristalinas contendo canais e cavidades de dimensões moleculares (CORMA, 2003).

#### 2.1.2 Classificação

Davidovits et al. (1994) estabeleceram uma classificação para os geopolímeros baseados na relação entre silício e alumínio (Si/Al), sendo que tal proporção pode assumir valores 1, 2 e 3. Para cada valor de Si/Al recebem respectivamente os nomes de: polissialato, polissialatossiloxo e polissialatodissiloxo. Podem-se definir algumas aplicações para o geopolímero baseado na relação Si/Al. A Figura 1 apresenta um quadro com essas aplicações adaptado por Correia (2011), baseado no trabalho de Davidovits (1999)<sup>2</sup>.

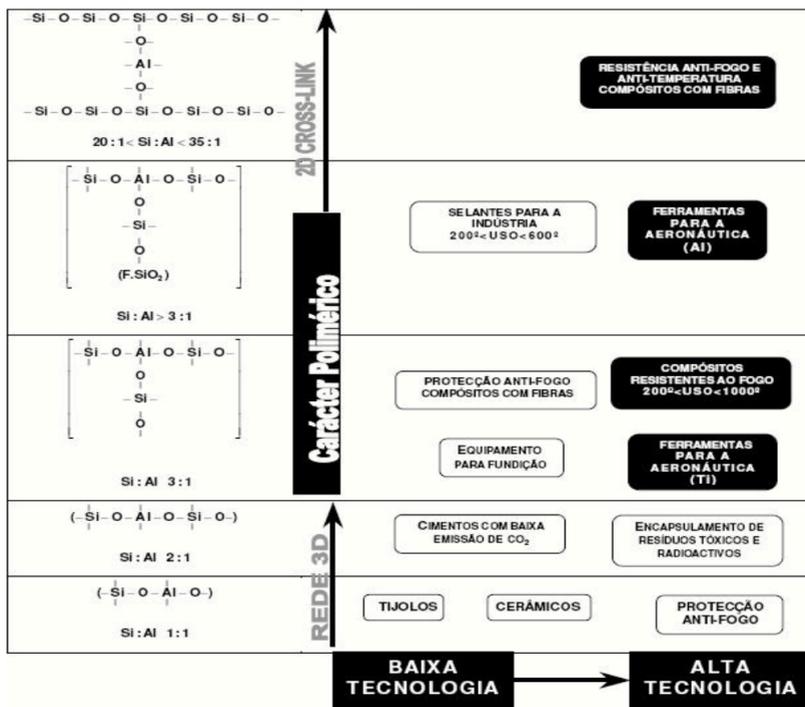
Quimicamente os geopolímeros baseados em aluminossilicatos foram nomeados de poli(sialato), consistindo em uma rede de silicatos ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ) e aluminatos ( $[\text{AlO}_4]^-$ ), geralmente ligadas com cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ) ou potássio ( $\text{K}^+$ ) onde os átomos de oxigênio são

---

<sup>2</sup>DAVIDOVITS J., "Química dos Sistemas Geopoliméricos, Terminologia" **Geopolymère 99, Conferência Internacional geopolímero, Anais**, pp. 9-39, Saint-Quentin, França, 30 junho - 2 de julho de 1999 In: Correia (2011).

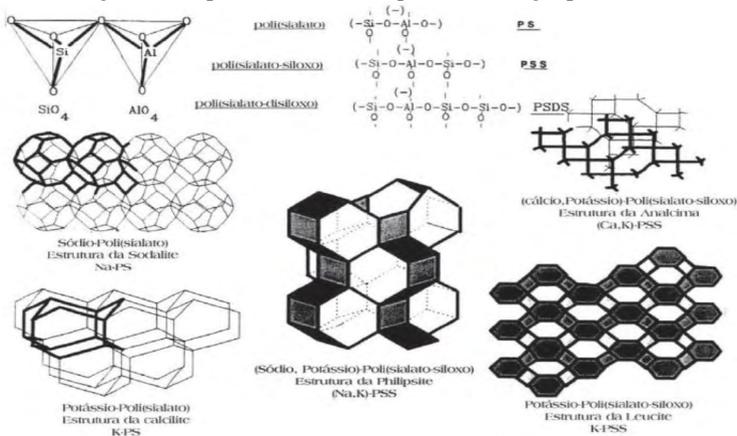
compartilhadas e o  $[AlO_4]^-$  necessita de cátions do tipo  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $NH_4^+$  para balancear as cargas e gerar uma estrutura eletricamente neutra pois quando unido com os átomos de oxigênio o Al assume forte carga negativa. A Figura 2 mostra a classificação sugerida por Davidovits (1991) e um esquema da organização de algumas estruturas apresentadas pelos geopolímeros. Notam-se as diferentes cadeias poliméricas com ligações entre o sialato e os átomos de Ca, Na ou K.

Figura 1 - Aplicações dos geopolímeros para cada razão Si/Al.



Fonte: (CORREIA, 2011).

Figura 2 – Alguns exemplos de estruturas químicas dos geopolímeros.



Fonte: Adaptado de Davidovits (1991).

### 2.1.3 Caracterização

A produção de geopolímero através da geopolimerização obteve seus primeiros modelos teóricos a partir dos estudos apresentados por Glukhovskiy<sup>3</sup> (1959) apud Duxson et al. (2007). O trabalho de Pacheco-Torgal, Castro-Gomes e Jalali (2008a) apresenta um histórico sobre a tecnologia dos geopolímeros, sendo que além do primeiro modelo teórico, Glukhovskiy (1959) foi também o primeiro autor a estudar os cimentos alcalinos. O modelo mais simplificado para a estrutura dos geopolímeros também é apresentado na Figura 2. Observa-se que tratam-se de tetraedros compostos de quatro átomos de oxigênio (O) ligados com um átomo de Si ou Al, compartilhando entre si os átomos de oxigênio e formando estruturas poliméricas.

A geopolimerização pode acontecer de duas formas dependendo do tipo de material utilizado como matéria prima. Existindo silício mais cálcio no composto, a reação em meio alcalino acontece principalmente com formação de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H)<sup>4</sup>. No caso de

<sup>3</sup> GLUKHOVSK, V.D.; ROSTOVKAYA, G.S.; RUMINA, G.V. High strength slag-alkali cement. 7<sup>th</sup> **International Congress on the Chemistry of Cements**, Paris, France, III, v-164-168. In: Duxson et al. (2007).

<sup>4</sup>  $\text{CaO SiO}_2 \text{H}_2\text{O}$ : composto hidratado do cimento, responsável pelas propriedades de resistência.

existir silício mais alumínio a reação gera uma cadeia polimérica de aluminossilicatos (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999).

Após a geopolimerização, o material obtido pelo processo geralmente apresenta: rápido desenvolvimento de resistência mecânica, resistência ao fogo, excelente aderência, baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica, resistência a ataques ácidos, baixa fissuração e o tempo de pega pode ser controlado de acordo com o tipo de material utilizado como matéria prima e as condições de processamento (DUXSON; FERNANDEZ-JIMENEZ; et al., 2007), podendo atingir resistências superiores a 50 MPa em 4 horas (DAVIDOVITS; SAWYER, 1985).

Para caracterização da microestrutura dos geopolímeros, inicialmente Davidovits (1991) utilizou análises de difratometria de raios x (XRD), espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética nuclear (NMR), utilizando técnicas de rotação da amostra em tomo do ângulo mágico (MAS). Posteriormente trabalhos como o de Xu e Van Deventer (2002), usaram técnicas como: microscópio eletrônico de varredura (SEM), espectrometria de energia dispersiva de raios-x (EDS), e microscópio eletrônico de transmissão (TEM). Especificamente com o intuito de verificar as mudanças ocorrentes durante algum tratamento térmico que o material possa ser submetido antes e depois da geopolimerização, Lee e Van Deventer (2002) indicaram a espectroscopia no infravermelho (FTIR) como sendo mais eficaz do que a XRD, onde pequenos desvios na evolução estrutural do material puderam ser notadas com FTIR e passaram despercebidas no XRD. Em estudos aonde objetivava-se verificar se tratamento térmico no material aumentava a resistência mecânica, os mesmos autores recomendaram a NMR que detecta alterações estruturais no material. Podendo-se concluir que quando as matérias primas do geopolímero são termicamente tratadas (calcinação ou cura a altas temperaturas), o produto final geralmente apresenta melhores resultados de resistência mecânica.

Outro tipo de caracterização utilizada em geopolímero e que permite boa observação de suas propriedades foi realizada no trabalho de GAO et al. (2013) e trata-se da obtenção da densidade e da porosidade do material, sendo que o aumento da densidade e da resistência mecânica é diretamente proporcional também para geopolímeros.

As patentes mais importantes relacionadas aos geopolímeros são as registradas por Davidovits, entre elas: métodos para produção de geopolímero (DAVIDOVITS, 1982;1984; DAVIDOVITS et al., 1994),

geopolímero de alta resistência inicial (DAVIDOVITS; SAWYER, 1985), método para obter geopolímero capaz de estabilizar materiais radioativos (DAVIDOVITS, 1994), etc.

## 2.1.4 Precursores

Como matérias primas para a produção de geopolímero existem uma infinidade de materiais, onde teoricamente todo material composto de sílica e alumina pode ser uma possível matéria prima, sendo que os mais utilizados são o metacaulim e a cinza volante. Duxson et al. (2007), além dos dois principais materiais citados anteriormente, ainda mencionam: aluminosilicatos sintéticos, minerais naturais, escória de alto forno, sendo que algumas outras escórias vêm sendo testadas, como exemplo encontra-se o trabalho de Ahmari e Zhang (2012). Tal estudo utilizou rejeitos de minas de cobre para a produção de blocos ecológicos através de geopolimerização.

### 2.1.4.1 Metacaulim

Segundo Gourle<sup>5</sup> (2003) apud (PACHECO-TORGAL; CASTRO-GOMES; JALALI, 2008b), o metacaulim é preferido por ser branco, entretanto do ponto de vista econômico ele não se torna tão competitivo, pois necessitou de várias horas de tratamento térmico para ocorrer a transformação da caulinita em metacaulim. Geralmente utiliza-se o metacaulim e não a caulinita para a produção de geopolímero pois o material é muito mais reativo após o tratamento térmico.

### 2.1.4.2 Ativadores

Como solução ativadora, emprega-se o hidróxido de sódio ou potássio isoladamente, sendo que geralmente combina-se o hidróxido com seu respectivo silicato (PALOMO; BLANCO-VARELA; et al., 1999; XU; VAN DEVENTER, 2000). Outro ativador utilizado é o hidróxido de cálcio (ALONSO; PALOMO, 2001). Nota-se que existe uma diferença significativa na resistência do geopolímero de acordo com o tipo de ativador, sendo que geralmente com o hidróxido de potássio atingem-se resistências superiores (DUXSON; MALLICOAT;

---

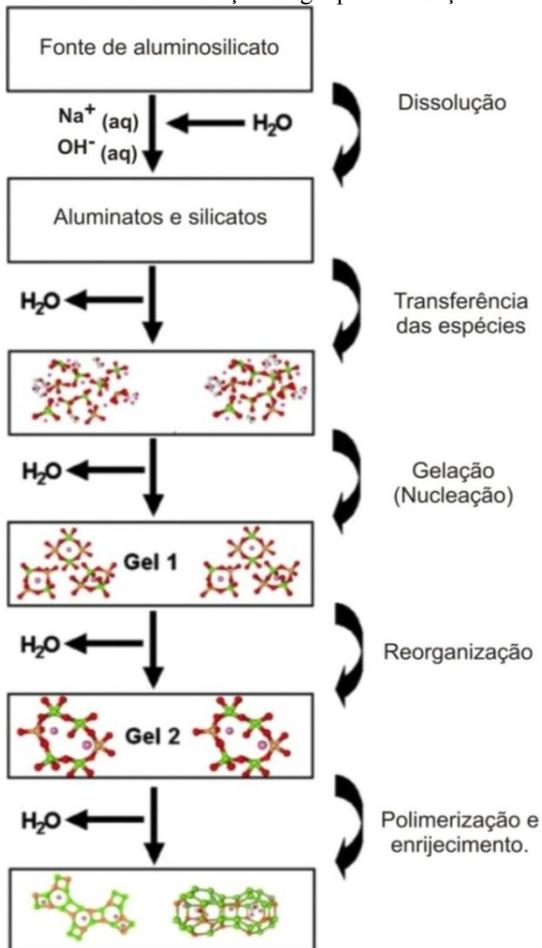
<sup>5</sup> GOURLEY JT. Geopolymers: Opportunities for environmentally friendly construction materials. **Materials 2003 conference**. Australasia: Institute of Materials Engineering. In: Pacheco-Torgal; Castro-Gomes; Jalali (2008a)

et al., 2007). Autores como Pinto (2004), Wang, Li e Yan (2005) obtiveram resultados melhores em metacaulim quando aumentaram a concentração de hidróxido de sódio, partindo-se de 15 MPa na flexão para uma concentração molar de 4 mol/litro e passando de 50 MPa para uma concentração molar de 12 mol/litro. Recomenda-se a combinação de hidróxido com seu respectivo silicato, sendo que a resistência se mostrou muito beneficiada pela combinação, elevando-se resistências de 40 MPa para 90 MPa, comparando-se com resultados obtidos apenas com o hidróxido como ativador (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003;2005; PINTO, A. T., 2004). Xu e van Deventer (2000) explicam esse comportamento porque a maioria das matérias primas para a geopolimerização não apresentam silício suficiente para dar início ao processo, já que o silicato de sódio serve de fonte extra de Si. Em se tratando do módulo de sílica (relação entre  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) do ativador, valores entre 1 e 1,5 são recomendados, assim como, o uso de silicato de sódio dissolvido em água (WANG, S. D.; SCRIVENER; PRATT, 1994).

### 2.1.5 Mecanismos de ativação

O processo de ativação alcalina trata-se de uma geossíntese (reação que une quimicamente minerais) que acontece naturalmente em ambiente alcalino para silicoaluminatos (HERMANN et al., 1999). Segundo Xu, Hua e Van Deventer (2000) qualquer composto pozolânico ou fonte de sílica e alumina está apto a se dissolver em uma solução alcalina e ser utilizada como possível matéria prima para a geopolimerização. Trata-se de uma reação exotérmica que compreende quatro fases: a primeira onde os reagentes são dissolvidos, a segunda na qual há transferência das espécies dissolvidas da superfície dos sólidos para uma fase de gel, a terceira fase durante a qual ocorre a nucleação e a última onde ocorre a policondensação da fase de gel (XU; VAN DEVENTER, 2003). Ressalta-se que as reações não ocorrem de maneira linear como mostrado na Figura 3, e que o tipo de tratamento que a matéria prima sofre antes da produção do geopolímero (grau de moagem e tratamento térmico) é muito influente nas características do produto final. No caso de geopolímero confeccionado com metacaulim, a diminuição do tamanho das partículas gerou aumentos na resistência a compressão de até 35%. Amostras com superfície específica de 15 m<sup>2</sup>/g promoveram resistências de 55 MPa, sendo que amostras com superfície específica de 25 m<sup>2</sup>/g geraram resistências próximas de 75 MPa (WENG et al., 2005).

Figura 3 - Modelo conceitual da reação de geopolimerização.



Fonte: Adaptado de Duxson, et al. (2007).

## 2.1.6 Obtenção do geopolímero

### 2.1.6.1 Dosagem

Segundo Davidovits (1982), para que a geopolimerização ocorra, a proporção entre os vários compostos presentes na combinação de ambos os produtos, tanto material base, como solução ativadora, deve estar dentro de alguns limites mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Razões molares ideais entre os reagentes da mistura propostos por Davidovits (1982) para geopolimerização.

<b>Razão molar entre os compostos reagente da mistura</b>	
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$	0,2 a 0,28
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	3,5 a 4,5
$\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})$	15 a 17,5
$(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,8 a 1,2

Fonte: (DAVIDOVITS, 1982).

Barbosa, Mackenzie e Thaumaturgo (2000) estudaram os valores propostos por Davidovits (1982). Utilizando metacaulim, hidróxido de sódio e silicato de sódio, os autores obtiveram o melhor desempenho mecânico com composições ótimas para cada relação entre os compostos presentes:  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0,25$ ;  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=10$  e  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3,3$ . Resultados não distantes dos observados por Davidovits (1982), porém fora dos limites inicialmente propostos. Em se tratando de relação molar Si/Al, Davidovits (2008) definiu que os valores ideais ficam entre 2,05 e 2,57. Para Duxson et al. (2005) o valor da relação molar Si/Al ideal é de 1,9. Pode-se citar que o importante é a razão molar da reação, mais do que a razão dos materiais originais.

### 2.1.6.2 Cura

Outro fator interveniente nas propriedades do geopolímero é o tipo e tempo de cura. Para geopolímeros sintetizados a partir de escórias, o aumento da temperatura de cura foi analisada e considerada significativa na resistência mecânica para as primeiras idades de ruptura (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; PUERTAS, 1999). Outros trabalhos levam a crer que, dependendo do tipo de ativador, o aumento da temperatura e o tempo de cura têm influências diversas nas propriedades mecânicas (WANG, S. D. et al., 1994). Usando como exemplo o trabalho de Kirschner e Harmuth (2004), para metacaulim ativado com hidróxido de sódio e silicato de sódio, o melhor desempenho mecânico foi atingido com 4 horas de cura a 75° de temperatura. Os mesmos autores afirmam que cura realizada imersa em água faz diminuir as resistências do geopolímero. Além das condições

de cura, segundo Pinto et al.<sup>6</sup> (2002) apud (PACHECO-TORGAL et al., 2008b), a ordem em que os compostos são misturados também influencia nas propriedades do geopolímero, geralmente sendo indicado que os materiais secos sejam misturados antes, e posteriormente adicionado o ativador.

Cita-se que em alguns casos, certos tempos e temperaturas de cura deixam o material mais fraco. Curas à temperatura ambiente, tempos muito longos com cura térmica ou temperaturas de cura muito altas não são benéficos para o desempenho mecânico. Existe portanto uma condição considerada ideal de tempo e temperatura de cura, para que fissuras originadas de evaporação da água ou retração do material não reduzem as resistências mecânicas (VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LUKEY, 2002). Pinto<sup>7</sup> (2004) apud (PACHECO-TORGAL et al., 2008b) recomenda que as amostras sejam protegidas para prevenir a evaporação de água. Estudando-se vários métodos de cura, chegou-se à conclusão que a proteção dos corpos de prova com algum tipo de isolamento se faz necessária antes, durante e depois da cura, sendo que para alguns tempos e temperaturas, pode ocorrer uma queda de pH e um processo de carbonatação (CRIADO; PALOMO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2005), sendo que Davidovits (1982) em sua patente, já havia citado ser indispensável o uso de filmes protetores de plásticos. Autores como Zaharaki et al. (2010) citam que a quantidade de água no momento da mistura deve ser adequada para que as reações possam ocorrer, e que a formação do gel permita o ganho de resistência. Controlando-se a quantidade de água, espera-se também que a resistência mecânica não seja prejudicada pela formação de fissuras decorrentes da evaporação desta.

---

<sup>6</sup>PINTO A, FERNANDES P, SAID J. Geopolymer manufacture and applications - main problems when using concrete technology. **Proceedings of 2002 geopolymer conference**, Melbourne, Australia. In: Pacheco-Torgal et al. (2008a)

<sup>7</sup>Pinto AT. Alkali-activated metakaolin based binders. PhD Thesis. University of Minho; 2004. In: Pacheco-Torgal et al. (2008a).

## 2.2 NANOTUBOS DE CARBONO

Após 1959, quando se pensou em escrever a enciclopédia britânica na cabeça de um alfinete (FEYNMAN, 1992), trabalhar com escalas tão pequenas se tornou o objetivo a ser alcançado. Vários estudos vêm sendo desenvolvidos desde então para assim tornar-se possível o uso da nanotecnologia nas mais variadas aplicações.

Antes disso, porém, a possibilidade de produzir filamentos de carbono havia sido patenteada nos Estados Unidos por Hughes e Chambers (1889). Antes de Ijima e Ichihashi (1993) e o grupo da IBM liderado por Bethune (1993) produzirem nanotubos de paredes únicas (SWNT), ou mesmo quando Ijima (1991) produziu nanotubos de paredes múltiplas (MWNT), formações de nanotubos de carbono já haviam sido observadas (KROTO et al., 1985; OBERLIN; ENDO; KOYAMA, 1976).

### 2.2.1 Definição

As nanopartículas, nanofibras e nanotubos de carbono (NTC), são base para a maior parte dos estudos da nanotecnologia aplicada aos materiais de construção. Na construção, os mesmos são muito promissores para o desenvolvimento de materiais muito mais resistentes e duráveis (ZHU; BARTOS; PORRO, 2004).

Os primeiros conhecimentos acerca de estruturas cristalinas formadas por átomos de carbono produzidos artificialmente, consistiam nos chamados fullerenos. Tratam-se de sessenta átomos de carbono ligados entre si, orientados em forma de esferas e foram fabricados com a utilização de descargas elétricas em forma de arco. Os fullerenos consistem em esferas de carbono formadas por vinte faces hexagonais e doze faces pentagonais, lembrando uma bola de futebol. Tais folhas foram sintetizadas a partir da sublimação de grafite por raios laser, portanto as paredes, tanto das esferas como dos filamentos, são conhecidas também como grafeno. Essas folhas quando dobradas e orientadas na forma de cilindros, dão origem aos nanotubos e nanofibras de carbono (KROTO et al., 1985). A Figura 4a ilustra essa característica dos NTC.

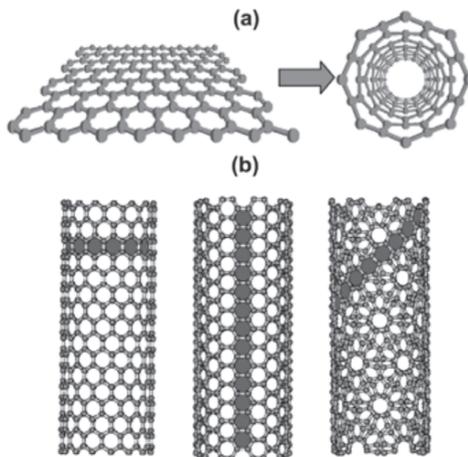
Assim sendo, os nanotubos tratam-se exatamente dos mesmos arranjos hexagonais de carbono dos grafenos, orientados em forma cilíndrica. Eles têm geralmente diâmetros na casa de nanômetros e comprimentos que chegam a micrômetros (IJIMA, 1991).

### 2.2.2 Classificação

Dependendo o modo como são sintetizados, os nanotubos de carbono podem ser de paredes simples (SWNT) ou de paredes múltiplas (MWNT). Isso significa que os SWNT tratam-se de apenas uma folha de grafeno dobrada em formato cilíndrico, e o MWNT trata-se de várias folhas concêntricas (HERBST et al., 2004). Os primeiros a serem produzidos apresentando um formato helicoidal foram os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (IJIMA, 1991). Sendo que dois anos depois, os nanotubos de paredes simples foram produzidos por Ijima e Ichihashi (1993).

Para cada forma de produção, o nanotubo de carbono originado acaba assumindo orientações diferentes, sendo que os dois parâmetros mais importantes a serem levados em consideração e afetam diretamente as propriedades dos nanotubos, são o diâmetro e o ângulo quiral. O ângulo quiral ou quiralidade basicamente representa de forma matemática a orientação das folhas de grafeno, permitindo que para cada tipo de orientação o nanotubo possa ser classificado como zig-zag, armchair ou chiral. A Figura 4b apresenta um esquema que ilustra respectivamente esses tipos de nanotubos de carbono (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Figura 4 - Estrutura dos NTC: (a) folhas de grafite formando nanotubos de carbono (b) tipos de paredes, da esquerda para a direita: zig-zag, armchair ou chiral.



Fonte: (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

### 2.2.3 Características e comportamento

Os nanotubos de carbono são os nanomateriais mais utilizados, pois são relativamente fáceis de sintetizar e são os mais disponíveis comercialmente. Os mesmos apresentam incríveis propriedades mecânicas, chegando a 52GPa de resistência à tração e 1470GPa para o módulo de Young (YU et al., 2000).

Após uma breve revisão da literatura, Gleize<sup>8</sup> (ISAIA, 2008) constatou que quando se utiliza NTC como reforço, as características destes que mais influenciam nas propriedades das matrizes reforçadas são: teores incorporados, comprimento dos nanotubos e o método de dispersão utilizado. O mesmo autor acredita que se comparado às ótimas propriedades mecânicas apresentadas pelos nanotubos, quando incorporado, o ganho observado nas propriedades das matrizes ainda pode ser considerado pequeno. No caso de matrizes cimentícias, esse aumento de resistências constatado na literatura é atribuído a uma possível aceleração da hidratação por nucleação heterogênea (MAKAR; CHAN, 2009).

Em relação às quantidades de nanotubos adicionadas às matrizes de cimento Portland a serem reforçadas, existem alguns trabalhos que observaram que o percentual benéfico dos NTC é inversamente proporcional à quantidade de material adicionado. Trabalhos como os realizados por Kordkheili, Hiziroglu e Farsi (2012) e Morsy, Alsayed e Aqel (2011) relataram que pequenas adições da ordem de 0,02% em relação à massa de cimento já apresentam resultados satisfatórios, sendo que valores superiores a esses apresentam um decréscimo nas resistências.

### 2.2.4 Método de síntese

Vários métodos para a produção dos nanotubos são conhecidos, onde os mais utilizados são: produção com descarga de arco, ablação por laser e a CVD (chemical vapor deposition), sendo esse último é o que atualmente permite uma produção com maior grau de pureza. Cada um deles formam nanotubos com estrutura e purezas diferentes (BATISTON, 2012). Uma das barreiras que ainda existe para a utilização dos nanotubos em larga escala é o seu preço. Por outro lado, nanotubos mais puros reduzem a necessidade de tratamento para retirada

---

<sup>8</sup> GLEIZE P.J.P. Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios. **Capítulo 51**. 2008. In: Isaia (2008).

de impurezas e diminuem o custo final (VAISMAN; WAGNER; MAROM, 2006).

São observados na literatura dois mecanismos que formam os nanotubos: um quando o carbono está em estado gasoso e o catalisador é sólido e, o outro, quando ambos estão em estado sólido. No primeiro a formação dos NTC é dada por um processo chamado de difusão seletiva e, no segundo caso, ambos os materiais em estado gasoso formam fios sólidos que reorganizam sua estrutura formando os NTC (DU et al.<sup>9</sup> apud BATISTON, 2012).

Inevitavelmente os nanotubos produzidos por algum dos métodos supracitados, apresentam um teor significativo de impurezas. Portanto, os mesmos recebem um tratamento para a retirada dos materiais indesejados, sendo que pode-se dividir os métodos em três categorias: tratamentos químicos, físicos e uma combinação dos dois. Os principais métodos utilizados foram abordados pelo trabalho de Hou, Liu e Cheng (2008). Pode-se então citar os principais métodos utilizados para a retirada das impurezas dos nanotubos: oxidação química, oxidação eletro mecânica, filtragem, centrifugação, solubilização dos nanotubos, recozimento a altas temperaturas, etc.

### 2.2.5 Funcionalização e dispersão

Zhu et al. (2004) citam que um dos fatores de interesse na utilização desses materiais é a sua alta área específica. Porém, existindo essa elevada relação superfície/volume a maior dificuldade encontrada tem sido a dispersão dos nanomateriais nas matrizes em que são aplicados (ISAIA, 2008)<sup>10</sup>. Decorrente de suas dimensões, os mesmos ficam aglomerados por forças do tipo van der Waals e acabam não se misturando bem em meio aquosos, necessitando de algum tipo de tratamento específico antes de sua aplicação (VAISMAN et al., 2006).

Para permitir que os nanotubos estejam aptos a realizar ligações com as matrizes em que são incorporados, existem basicamente dois tipos de mecanismos de combate à aglomeração. A classificação desses métodos é baseada no tipo de ligação que existe entre os nanotubos e as

---

<sup>9</sup>DU, G. et al. Particle-Ware-Tube Mechanical for Carbon Nanotube Evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 15405-15414. 2006. In: Batiston (2012).

<sup>10</sup>GLEIZE PJP. Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios. **Capítulo 51**. 2008. In: Isaia (2008).

moléculas, podendo ser do tipo covalente e não covalente (TASIS et al., 2006).

Para o tratamento baseado em ligações covalentes, observando-se resultados de outros autores, Sun et al. (2002) citam as principais soluções utilizadas para o tratamento dos nanotubos de carbono:

- Fluoração;
- Hidrogenação;
- Enxerto de nitretos;
- Enxerto de carbetos;
- Enxerto de outros radicais na superfície dos nanotubos;
- Tratamento com ácido nítrico e sulfúrico (EITAN et al., 2003; LI; WANG; ZHAO, 2005);

Sendo estes métodos relativamente dispendiosos em tempo e custo e, responsáveis por alterar a estrutura dos nanotubos, o que poderia prejudicar o seu desempenho. Li, Wang e Zhao (2007) propuseram utilizar peróxido de hidrogênio com a mesma finalidade, sendo que esse tratamento parece não afetar a estrutura dos nanotubos, sendo o mesmo utilizado por Batiston (2012).

Quando se utiliza tratamentos baseados em ligações não covalentes, os principais métodos utilizados são: adições de polímeros (NING et al., 2004) e biomoléculas (LIU et al., 2007). Estes geram ligações secundárias do tipo van der Waals. Vários autores defendem o uso destes métodos de funcionalização quando não se deseja alterar as características ou causar danos nos nanotubos (CHEN et al., 2001; LIU et al., 2007). Nesse tipo de interação, as ligações acontecem na superfície dos nanotubos de carbono, sem necessidade de ligações fortes e alterações das características dos mesmos. O nanotubo fica envolto por um elemento dispersante, sendo a superfície hidrofóbica do nanotubo repelida pela superfície hidrofóbica do dispersante. Esse processo normalmente pode ser desfeito e às vezes torna a dispersão disponível por curtos intervalos de tempo, sendo altamente dependente da concentração e do tipo de dispersante (VAISMAN et al., 2006).

Outro método que vem sendo utilizado é a dispersão dos nanotubos de carbono com o uso de agitadores ultrasônicos ou sonicadores juntamente com os tratamentos químicos, pois apenas a agitação mecânica faz com que a dispersão dos nanotubos dure apenas um curto espaço de tempo e não consegue dispersar adequadamente os aglomerados de NTC. Ressalta-se que o mesmo processo pode danificar os nanotubos, sendo que após a sonicação defeitos foram observados em microscopia eletrônica no trabalho de Lu et al. (1996).

Como dispersantes para dispersão em água com o uso da sonicação, o trabalho de Collins, Lamberts e Duan (2012) analisou várias possibilidades e chegou à conclusão de que policarboxilatos apresentam os melhores resultados e os nanotubos de carbono não sedimentam nem após alguns dias de repouso.

Para avaliar a qualidade da dispersão, Aguilar<sup>11</sup> (ISAIA, 2008) cita que para uma solução em que um sólido encontra-se imerso em um líquido a determinação do potencial zeta experimentalmente, possibilita verificar se existe carga elétrica negativa na superfície do sólido, constatando-se a existência de uma repulsão entre as moléculas, sendo esta repulsão um provável indicador de boa dispersão dos nanotubos.

### 2.2.6 Nanotubos de carbono como reforços em matrizes cimentícias e geopoliméricas

Para elementos do tamanho dos nanotubos de carbono Silva Filho e Garcez<sup>12</sup> (ISAIA, 2008) citam que o mecanismo de reforço existente opera na escala atômica ou molecular. Onde a matriz é responsável por absorver a quase totalidade da carga aplicada, sendo que esses elementos densificam, enrijecem e impedem os deslocamentos da matriz, impedindo a deformação plástica e aumentando a resistência à tração.

Para que os nanotubos funcionem como reforço em materiais compostos, e ajudem no aumento da resistência mecânica, existem quatro requisitos principais: fator de forma, boa dispersão, alinhamento e aderência entre o reforço e a matriz, sendo respectivamente essa a ordem de importância. Em específico, a transferência de carga da matriz para os nanotubos pode ser avaliada com a espectroscopia Raman, onde uma faixa específica e já conhecida da mesma, indica a existência de solicitação dos nanotubos (COLEMAN; KHAN; GUN'KO, 2006).

No caso dos trabalhos realizados com o intuito de reforçar matrizes cimentícias, Gleize (ISAIA, 2008)<sup>13</sup> apresenta alguns trabalhos que obtiveram avanços na área, na Tabela 2 pode-se observar que existem acréscimos de até 35% na flexão e 50% na compressão.

---

<sup>11</sup> AGUILAR M.T.P. Superfícies e Interfaces. **Capítulo 7**. 2008. In: Isaia (2008).

<sup>12</sup> SILVA FILHO, L.C.P.; GARCEZ M. R. Compósitos de engenharia de matriz polimérica. **Capítulo 43**. 2008. In: Isaia (2008).

<sup>13</sup> GLEIZE PJP. Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios. **Capítulo 51**. 2008. In: Isaia (2008).

Tabela 2 – Resultados da literatura mostrando o efeito da incorporação de NTC em algumas características mecânicas de materiais cimentícios.

<b>Autores</b>	<b>Teor de NTC (%)</b>	<b>Material Relação a/c</b>	<b>Tratamento</b>	<b>Resistência à compressão</b>	<b>Resistência à flexão</b>	<b>Observações</b>
Kowald, (2004)	< 0,5	Argamassas a/c < 0,39	Ácidos nítrico e sulfúrico	+ 12 %	-	Com a/c > 0,39 não houve diferença
Li; Wang; Zhao, (2005)	0,5	Argamassas a/c = 0,45	Ácidos nítrico e sulfúrico	+ 19 %	+ 25 %	Deformação na ruptura aumentou 17%
Batiston, (2007)	< 0,5	Argamassas a/c = 0,45	Ácidos nítrico e sulfúrico	+ 22 %	+ 5 %	
Cwirzen et al., (2008)	<0,15	Pastas de cimento 0,25 < a/c < 0,4	Ácido poliacrílico e goma arábica	+ 50 %	+ 10 %	
Sanchez; Zhang; Ince, (2009)	0,5	Pastas de cimento a/c = 0,33	Ácido nítrico	0 %	0 % (tração)	Deformação mais dúctil com NTC
Musso et al., (2009)	0,5	Argamassas a/c = 0,4	Sem tratamento	+ 10 %	+ 34 %	
			Recozido	+ 17 %	+ 9 %	
			Com grupos carboxílicos	- 85 %	- 60 %	

Melo, (2009)	< 0,8	Argamassas a/c = 0,48	Ácidos nítrico e sulfúrico	+ 22 %	+ 35 %	Melhores resultados com 0,3% de NTC
Konstadoutos; Metaxa; Shah, (2010)	< 0,8	Pastas de cimento a/c = 0,5	Sonicação	-	+ 25%	Aumento do módulo de Young

Fonte: Gleize (ISAIA, 2008)<sup>14</sup>

Em se tratando de dispersão de nanotubos, para posterior adição em matrizes geopoliméricas, pode-se citar o trabalho de (SAAFI et al., 2013). Os autores utilizaram cerca de 5% de um aditivo policarboxilato como dispersante, em relação ao volume de água. Foi realizada agitação durante duas horas com um sonicador para dispersar os NTC na solução de água e aditivo. A posteriori adicionou-se cinza volante em uma solução de silicato de sódio e hidróxido de sódio e incorporada a dispersão de NTC. Foram variadas as quantidades de NTC dispersos em relação à massa de geopolímero (0,1%, 0,5% e 1%) e a energia utilizada no sonicador (60 kJ/l, 100 kJ/l e 210 kJ/l). Incorporando-se cerca de 0,5% de NTC em massa de geopolímero, obtiveram-se aumentos de 0,8 MPa para 2,4 MPa (3 vezes) na resistência à flexão do compósito, sendo que as amostras com teores de 0,1% e 1,0% geraram as menores resistências mecânicas, demonstrando a existência de uma possível concentração ótima de NTC para o melhor desempenho mecânico. Destaca-se que esse foi o único trabalho encontrado nessa área.

<sup>14</sup> GLEIZE PJP. Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios. **Capítulo 51**. 2008. In: Isaia (2008).

## 2.3 SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA

A partir da revisão de literatura realizada, pode-se concluir que por tratar-se de um produto com menos impurezas em relação às escórias e outros subprodutos utilizados na produção de geopolímero, o geopolímero produzido com metacaulim é o que apresenta uma composição mais constante. Sendo esse fator importante para que se verifique apenas se os nanotubos de carbono alteram as resistências mecânicas do geopolímero, diminuindo o número de fatores que influenciarão na resistência mecânica.

Dos métodos de dispersão dos nanotubos, a utilização da sonicação em meio aquoso evita o uso de tratamentos de funcionalização caros e demorados, sendo este menos agressivo aos nanotubos que os tratamentos com ácidos, enxertos, etc. Necessita apenas o uso de um dispersante, que no caso do policarboxilato, além de ajudar na dispersão, parece que o mesmo também estabiliza a solução de nanotubos e água por mais tempo.

Com relação às quantidades de nanotubos a serem incorporados nas matrizes, os trabalhos acessados parecem convergir para o fato de que baixos teores de nanotubos, até 0,5%, parecem já aumentar as resistências à flexão e compressão em matrizes de cimento Portland, mesmo resultado observado para o único trabalho em geopolímero, onde teores maiores que 0,5% diminuem a resistência mecânica. No trabalho de Saafi et al. (2013) não foi mencionada uma justificativa para o uso do teor de 5% de aditivo policarboxilato em massa de água como ideal para a dispersão dos nanotubos.

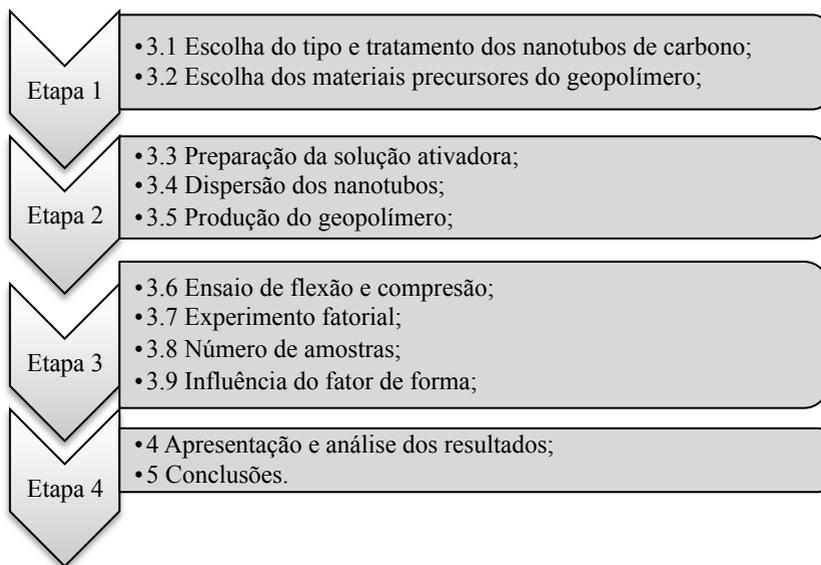
Para a caracterização do efeito dos nanotubos de carbono em matrizes geopoliméricas, optou-se por realizar ensaios a resistência à flexão e compressão, pois são os mais comuns na avaliação de materiais aglomerantes na construção civil e poderiam indicar para aplicações práticas se um possível material composto de geopolímero e nanotubos de carbono seria tecnicamente atraente para a indústria.

### 3. MÉTODO DA PESQUISA

O presente trabalho teve como objetivo incorporar nanotubos de carbono em uma matriz geopolimérica, visando melhorar as resistências à flexão e compressão da mesma. Apresenta-se agora, o programa experimental desenvolvido para que o objetivo fosse atingido. Dividiu-se o programa experimental em 4 etapas, de acordo com a ordem cronológica em que foram realizadas. Tais etapas podem ser observadas na Figura 5.

A primeira etapa, que foi desenvolvida durante a revisão bibliográfica, permitiu a escolha dos materiais e parâmetros que foram utilizados. A segunda etapa, contou com experimentos preliminares que definiram o melhor caminho para que o objetivo do trabalho fosse alcançado, além disso, esses resultados preliminares permitiram uma aprendizagem acerca das propriedades e características específicas de cada um dos materiais escolhidos. Toda esta etapa apresenta primeiramente uma contextualização dos resultados preliminares, para então apresentar os parâmetros que foram utilizados no desenvolvimento da pesquisa. A terceira etapa contempla as atividades que permitiram a redação final da dissertação na quarta etapa.

Figura 5 – Etapas da pesquisa.



### 3.1 TIPO E TRATAMENTO DOS NTC

Como o presente trabalho não objetivou verificar a influência das dimensões dos nanotubos ou do tipo de tratamento que o mesmo tenha sofrido antes da incorporação na matriz, optou-se por utilizar os NTC que obtiveram maior homogeneidade de resultados no trabalho realizado por Batiston (2012), em matrizes de cimento Portland. As características dos NTC utilizados estão apresentadas na Tabela 3, ressalta-se que os nanotubos em questão são de múltiplas camadas e produzidos pela empresa americana CHEAP Inc.

Tabela 3 – Características dos nanotubos utilizados.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ø interno (nm)	Ø externo (nm)	Comprimento (µm)	Fator de Forma*	Pureza (%)
1,5 – 1,9	-	20-30	10-30	333-1500	95

\*: relação entre o comprimento e o diâmetro do nanotubo.

Fonte: CHEAP Inc. (2014).

### 3.2 MATERIAIS PRECURSORES DO GEOPOLÍMERO

Optou-se pela utilização de metacaulim para produzir as pastas geopoliméricas com nanotubos de carbono. Mesma escolha feita por Gleize<sup>15</sup>. Esperava-se que a escolha permitisse trabalhar com um produto mais homogêneo se comparado a subprodutos, pois o metacaulim apresenta menos impurezas que as outras matrizes utilizadas para a ativação alcalina, como escórias e cinza volante.

Nos testes realizados por Gleize (2012), foi utilizado um agitador ultrassônico e argila sepiolítica como dispersante para a dispersão dos NTC em água, produzindo-se geopolímero com metacaulim, silicato de sódio, hidróxido de sódio e os NTC dispersos em água. Os resultados observados apresentaram uma leve melhora nas propriedades mecânicas, porém o acréscimo de água e sepiolita pareceu reduzir a qualidade do

---

<sup>15</sup> GLEIZE PJP. Estudo exploratório sobre a incorporação de nanofibras e nanotubos de carbono em matrizes geopoliméricas. **Relatório de estágio sênior**. CAPES. 2012. Não publicado.

produto final em relação às amostras sem incorporação, diminuindo os esperados efeitos benéficos dos NTC.

O metacaulim utilizado foi doado pela All Química de Porto Alegre no Rio Grande do Sul e trata-se de um produto vendido pela Metacaulim do Brasil. A composição química e as propriedades físicas do material estão apresentadas nas Tabelas 4 e 5.

Tabela 4 – Composição química do metacaulim utilizado.

<b>Composição química</b>	<b>Valores típicos</b>
SiO <sub>2</sub>	57%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34%
CaO + MgO	< 0,1%
SO <sub>3</sub>	< 0,1%
Na <sub>2</sub> O	< 0,1%
Equivalente Alcalino Na <sub>2</sub> O*	< 1,5%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2%
TiO <sub>2</sub>	1,5%
Módulo de sílica	1,58

\*: baseado nas quantidades de Na<sub>2</sub>O e K<sub>2</sub>O.

Fonte: Metacaulim do Brasil (2014).

Tabela 5 – Propriedades físicas do metacaulim utilizado.

<b>Propriedades físicas</b>	<b>Valores típicos</b>
Umidade	0,5%
Perda ao Fogo	3%
Resíduo #325	6%
Desempenho com Cimento (7 dias)*	115%
Atividade Pozolânica Chapelle	880mg Ca(OH) <sub>2</sub> /g
Área Específica BET	230.000cm <sup>2</sup> /g
Massa específica	2,56 kg/dm <sup>3</sup>

\*: NBR 15.894.

Fonte: Metacaulim do Brasil (2014).

A solução alcalina consiste na combinação de silicato de sódio e hidróxido de sódio, onde as quantidades de todos os materiais utilizados são apresentadas na Tabela 6, sendo as mesmas proporções utilizadas por Gleize<sup>16</sup> (2012). Tal autor citou que o trabalho não pretendia dosar um geopolímero, e para a atual pesquisa considera-se que as proporções

<sup>16</sup> GLEIZE PJP. Estudo exploratório sobre a incorporação de nanofibras e nanotubos de carbono em matrizes geopoliméricas. **Relatório de Estágio Sênior**. CAPES. 2012. Não publicado.

utilizadas por ele já estejam otimizadas em relação às concentrações molares.

Como ativador alcalino foi utilizado o hidróxido de sódio da empresa Sigma-Aldrich. Tal ativador é o mais utilizado e apresenta uma menor viscosidade, se comparado ao hidróxido de potássio, o que teoricamente facilitaria a adição dos nanotubos de carbono. O mesmo foi usado por Gleize (2012), consistindo em pastilhas anidras, tendo cerca de 98% de pureza. Também constatado na revisão, o melhor desempenho é encontrado combinando-se o hidróxido com seu respectivo silicato. Pela necessidade de uma fonte extra de Si, foi utilizado silicato de sódio da mesma empresa, vendido em solução aquosa com uma densidade de 1,39 g/mL (25 °C). É composto de 10,6% de Na<sub>2</sub>O e 26,5% de SiO<sub>2</sub> e o restante H<sub>2</sub>O em massa.

A mistura dispersante dos NTC é constituída por água e um aditivo superplastificante com base de policarboxilato de sódio, de terceira geração da Rheoset (Grace Construction Products) com características especificadas na Tabela 7, trata-se do aditivo de comercialização nacional Tec-Flow 8000.

Tabela 6 – Quantidades de material utilizado na produção de geopolímero.

Água	Silicato de sódio	Hidróxido de sódio	Metacaulim	Total
29 g	150,4 g	33,6 g	145,3 g	358,3 g

Fonte: Gleize<sup>17</sup> (2012).

Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do aditivo com base de policarboxilato utilizado.

Peso específico g/cm <sup>3</sup> :	1,10 +/- 0,02
Voláteis (% em peso):	51,0
pH (produto puro):	5,5 +/- 1,0.

Fonte: Rheoset (2014).

Partindo-se da quantidade de cada um dos materiais presente na Tabela 6 e da composição do metacaulim e do silicato de sódio apresentadas na Tabela 8, calcula-se a quantidade de cada um dos compostos do geopolímero com a Equação 1, que utilizou as massas molares apresentadas na Tabela 9 para calcular a concentração molar de cada um dos compostos e posteriormente as razões apresentadas na Tabela 10.

<sup>17</sup> GLEIZE PJP. Estudo exploratório sobre a incorporação de nanofibras e nanotubos de carbono em matrizes geopoliméricas. **Relatório de Estágio Sênior**. CAPES. 2012. Não publicado.

$$C \text{ (mols)} = \frac{q \text{ (g)} * c \text{ (\%)} }{m \text{ (g/mol)}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

c = concentração de cada um dos componentes do geopolímero (apresentado Tabela 10)

q = quantidade de cada precursor do geopolímero (apresentado na Tabela 6)

c = concentração de cada composto (apresentado na Tabela 8)

m = massa molar de cada composto (apresentado na Tabela 9)

Tabela 8 – Composição química dos precursores do geopolímero (% em massa).

	<b>Metacaulim</b>	<b>Silicato de sódio</b>
SiO <sub>2</sub>	57%	26,5%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34%	
TiO <sub>2</sub>	1,5%	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10%	
CaO	0,10%	
MgO	0,10%	
Na <sub>2</sub> O	0,10%	10,6%
K <sub>2</sub> O	0,00%	
H <sub>2</sub> O	3,00%	62,9%
Densidade	2,56 g/cm <sup>3</sup>	1,39 g/cm <sup>3</sup>

Fonte: Metacaulim do Brasil (2014) e Sigma Aldrich (2014).

Tabela 9 – Massas molares dos componentes dos precursores do geopolímero.

	<b>Massa molar (g/mol)</b>
H <sub>2</sub> O	18
Na <sub>2</sub> O	62
NaOH	40
SiO <sub>2</sub>	60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	102
K <sub>2</sub> O	94
Na <sub>2</sub> O	62

Fonte: Tabela periódica dos elementos químicos (2014).

Tabela 10 – Quantidades de cada componente do geopolímero e razões molares.

<b>Concentração</b>	
SiO <sub>2</sub>	0,66 mol
Na	1,35 mol
H <sub>2</sub> O	7,29 mol
Al	0,97 mol
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	0,98
H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	10,76
Si/Al	2,11
Na/Al	1,40
Volume	195 ml
Densidade	1,53 g/cm <sup>3</sup>

Fonte: Autor (2014).

As propriedades do geopolímero são influenciadas diretamente pela concentração molar do ativador, partindo-se das quantidades propostas para cada um dos precursores e apresentadas na Tabela 6. Detalha-se agora o cálculo da concentração molar de hidróxido de sódio, o resultado é apresentado na Tabela 11.

Inicialmente calcula-se a quantidade total de água existente na mistura, que é a quantidade de água adicionada para dispersar os NTC mais a quantidade de água presente na solução de silicato. A quantidade de água presente na solução de silicato é calculada com a Equação 2. Portanto, para se conhecer a quantidade total de água no geopolímero, soma-se a essa quantidade de água, mais a quantidade de água utilizada para dispersar os NTC.

$$H = m * p$$

Equação 2

Onde:

H = quantidade de água presente na solução de silicato de sódio;

m = massa utilizada de solução de silicato de sódio;

p = porcentagem de água presente na solução de silicato de sódio (apresentado na Tabela 8).

A quantidade de NaOH necessária para o cálculo da concentração molar é a soma da quantidade de NaOH adicionada, mais a quantidade de NaOH existente na solução de silicato de sódio, pois o mesmo é vendido em solução de SiO<sub>2</sub> (26,5%) + Na<sub>2</sub>O (10,6%) + H<sub>2</sub>O (62,9%). Assim, usando a Equação 3, calcula-se primeiro a quantidade de Na<sub>2</sub>O.

Sabe-se que  $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH}$ , logo, utilizando-se a Equação 4 encontra-se a quantidade de NaOH presente na solução de silicato.

$$\text{Na} = m * n \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

Na = quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  na solução de silicato de sódio;

m = massa utilizada de solução de silicato de sódio;

n = concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  em massa da solução de silicato (apresentado na Tabela 8).

$$N = 2 * o * \frac{\text{Na}}{a} \quad \text{Equação 4}$$

Onde:

N = quantidade de NaOH presente na solução de silicato de sódio;

o = massa molar do NaOH;

Na = quantidade de  $\text{Na}_2\text{O}$  presente na solução de silicato de sódio;

a = massa molar do  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Para obter-se a concentração molar total a partir das quantidades propostas, divide-se a quantidade total de NaOH pela quantidade de total de água em gramas, para obter-se o resultado em g/l, transforma-se a quantidade de água de gramas para litros dividindo-se por 1000. Dividindo-se a concentração molar total de 438,51 g/l pela massa molar do NaOH que é 40 g/mol, obtém-se a concentração molar em função de mol/l, que é a base de comparação com outros trabalhos, portanto:  $(438,51 \text{ g/l}) / (40 \text{ g/mol}) = 10,96 \text{ mol/l}$ ; isto é 11M.

Tabela 11 – Cálculo da concentração de hidróxido de sódio no geopolímero.

<b>Quantidades</b>	
H <sub>2</sub> O adicionada (g)	29
H <sub>2</sub> O solução de silicato (g)	94,6
H <sub>2</sub> O total (g)	123,6
Na <sub>2</sub> O do silicato (g)	15,94
NaOH do silicato (g)	20,57
NaOH adicionada (g)	33,63
Concentração NaOH (g/l)	438,51
Concentração NaOH (mol/l)	10,96

Fonte: Autor (2014).

### 3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO ATIVADORA

O modo de se preparar a solução ativadora foi definido durante os testes preliminares, onde se obteve um líquido viscoso e transparente decorrente da mistura do hidróxido de sódio com o silicato de sódio. Devido à geração de calor que ocorre com a mistura dos materiais (reação exotérmica), constatou-se a necessidade de realizar a mistura com certa antecedência, optou-se por realizá-la 24 horas antes da fabricação do geopolímero. Com o auxílio de um agitador magnético foram misturados ambos os produtos em etapas. Na pesagem dos materiais, foi utilizada uma balança com capela com precisão de 0,0001g da marca Bel com capacidade máxima de 250g. Portanto, pode-se dividir o processo em três etapas:

- Pesagem dos materiais em balança de precisão com capela nas proporções corretas;
- Adição do hidróxido de sódio à solução de silicato de sódio em etapas com o auxílio de agitador magnético para dispersar e ajudar na dissipação do calor excessivo;
- Armazenamento em recipiente plástico fechado durante 24 horas.

### 3.4 DISPERSÃO DOS NANOTUBOS

Para a escolha do melhor modo de dispersar os NTC antes da incorporação na matriz geopolimérica, primeiramente foram realizadas algumas experiências para verificar a possibilidade de não adicionar

água extra com os NTC na mistura, o que havia demonstrado enfraquecer a matriz pela geração de porosidade no trabalho desenvolvido por Gleize<sup>18</sup> (2012).

#### 3.4.1 Adição dos NTC diretamente na solução de silicato e hidróxido de sódio

Adicionou-se cerca de 0,34% de NTC em relação à massa de metacaulim, diretamente na solução de silicato de sódio com hidróxido de sódio (sem água) e utilizou-se a agitação ultrassônica nesse momento. Todas as amostras foram submetidas à sonicação durante 5 minutos na potência máxima, em pulsos de 10 segundos, com intervalos de 10 segundos de repouso. A dispersão dos nanotubos foi realizada com um sonicador de ponteira Sonics Vibra Cell modelo CV334, com frequência nominal de 750 MHz.

A dispersão realizada desta forma, mostrada na Figura 6, não foi satisfatória, sendo observados vários grumos independentes de aglomeração de nanotubos. As medidas das resistências à flexão e compressão, que serão apresentadas adiante, também não apresentaram bons resultados. A alta viscosidade da solução não permitiu a dispersão dos NTC. Além disso, a alta potência usada na sonicação pode danificar os nanotubos como citado por Lu et al. (1996). Portanto, procuraram-se outras formas de adição dos NTC que permitiriam sua dispersão para o uso em geopolímeros e configurações de tempo e potência de sonicação que utilizem menos potência e dispersem os nanotubos de forma satisfatória.

---

<sup>18</sup> GLEIZE PJP. Estudo exploratório sobre a incorporação de nanofibras e nanotubos de carbono em matrizes geopoliméricas. **Relatório de Estágio Sênior**. CAPES. 2012. Não publicado.

Figura 6 – Aspecto da mistura com os NTC adicionados diretamente na solução de silicato e hidróxido de sódio, após sonicação.



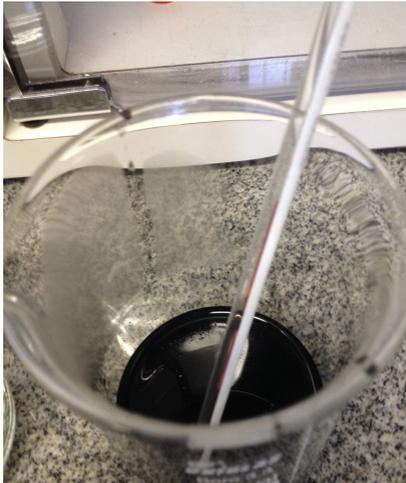
Fonte: Autor (2014).

### 3.4.2 Dispersão dos NTC numa solução de água com superplastificante

Os NTC foram adicionados numa pequena quantia de água com um aditivo superplastificante, no intuito de estabilizar a dispersão. No entanto, com a adição de água extra ao geopolímero, foi observada a aparição de um grande número de fissuras durante a cura, levando à perda de corpos de prova. Consequentemente, foi decidido proteger os corpos de prova contra evaporação até a idade de ruptura como feito por van Jaarsveld (2002).

As misturas água deionizada (29 mL), superplastificante (5%) e NTC (1%) foram então sonicadas variando energia e tempo de sonicação e de repouso até obter uma solução de relativamente homogênea sem a formação de grumos sem haver um exagerado aumento de temperatura. Pode-se observar uma dessas misturas na Figura 7.

Figura 7 – Mistura de água, aditivo e nanotubos mostrando a ausência de grumos.



Fonte: Autor (2014).

A configuração de sonicação que permitiu esse resultado foi a mesma utilizada para o restante do trabalho. Portanto as etapas que foram seguidas na dispersão dos NTC no meio dispersante para a produção do geopolímero com adição dos nanotubos, foram as seguintes:

- Os nanotubos foram misturados com o dispersante (água deionizada mais policarboxilato);
- A mistura foi sonicada durante um período de duas horas, sendo que a energia total utilizada foi de 5kJ, com passos de 10 segundos para 50 segundos de repouso, visando não elevar muito a temperatura;
- Foi aguardado até que a amostra voltasse à temperatura ambiente para então proceder a mistura com os outros componentes do geopolímero.

### 3.5 PRODUÇÃO DO GEOPOLÍMERO

Antes do início da produção do geopolímero, foram produzidas as formas necessárias para ensaiar os corpos de prova do mesmo tamanho

de 2x2x10cm utilizado por Gleize<sup>19</sup> (2012). Para tanto, foram preparadas matrizes de madeira que permitiram verter o elastômero de silicone bicomponente da marca Silaex Química LTDA, as mesmas foram desmoldadas e podem ser observadas na Figura 8. 24 horas após a moldagem, o geopolímero foi retirado de forma fácil dos moldes de borracha, diferentemente de outras tentativas com moldes metálicos que tornavam o processo mais trabalhoso e com maior perda de corpos-de-prova.

Os resultados observados para todas as tentativas obtiveram coeficientes de variação inferiores a 17% para a resistência à flexão, e 18% para a resistência à compressão. Pode-se citar a falta de uma placa de 2x2cm para distribuir a carga de compressão no corpo de prova no momento do ensaio como explicação para esse mau desempenho.

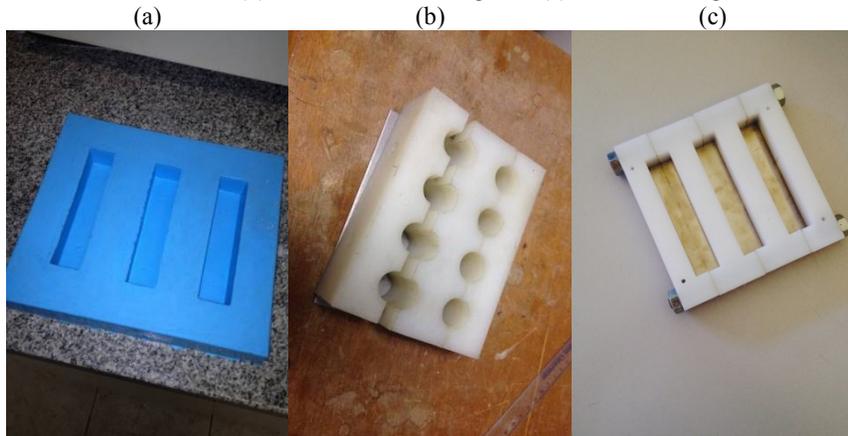
Acreditava-se que esse procedimento seria suficiente para o desenvolvimento do restante do trabalho, apenas sendo necessário um maior número de observações. Porém no decorrer dos ensaios constatou-se que a borracha apresentou um desgaste acentuado, sendo, provavelmente, atacada pela alta alcalinidade do geopolímero. Independente do motivo do desgaste foi optado por adquirir uma nova forma, do mesmo formato 2x2x10cm, porém do mesmo material utilizado (nylon) na forma para corpos de prova cilíndricos de 2x4cm já disponível no NANOTEC. A nova forma foi utilizada para o desenvolvimento do restante da pesquisa.

Devido às constatações citadas, optou-se por usar as formas cilíndricas de 2x4cm para produzir corpos de prova para ensaio de resistência à compressão, e as formas de 2x2x10cm para ensaio de resistência à flexão seguido de compressão das duas extremidades. Para a moldagem dos corpos de prova cilíndricos de 2x4cm, foram utilizadas formas plásticas desmontáveis com parafusos rosqueáveis e base metálica. Todas as formas utilizadas podem ser observadas na Figura 8.

---

<sup>19</sup> GLEIZE PJP. Estudo exploratório sobre a incorporação de nanofibras e nanotubos de carbono em matrizes geopoliméricas. **Relatório de Estágio Sênior**. CAPES. 2012. Não publicado.

Figura 8 – Formas utilizadas para os ensaios mecânicos: (a) 2x2x10 cm de borracha de silicone, (b) 2x4 cm cilíndrica rígida e (c) 2x2x10 cm rígida.



Fonte: Autor (2014).

Após a produção das formas, foram preparados alguns corpos de prova de geopolímero que serviram de subsídio para a definição do melhor procedimento a ser adotado. Esses resultados preliminares serviram para nortear o programa experimental e permitiram a familiarização com os materiais que seriam utilizados.

Todas as amostras preliminares foram rompidas à flexão em três pontos seguido do ensaio de compressão. As cinco primeiras amostras foram rompidas com 24 horas, e as três posteriores com 72 horas. A cura foi realizada ao ar, e a única amostra que não passou pela sonicação foi a primeira sem NTC. Essas amostras preliminares tratam-se das amostras citadas anteriormente e que tiveram o aspecto apresentado na Figura 6, tratam-se de amostras que não continham superplasticante e nem água para dispersar os nanotubos, sendo que os NTC foram adicionados diretamente na solução de silicato e hidróxido de sódio.

Os resultados observados para as cinco primeiras amostras que foram rompidas com 24 horas são mostrados na Tabela 12. A temperatura apresentada na tabela refere-se à temperatura em que a solução de hidróxido e silicato de sódio com nanotubos foi misturada ao metacaulim. A primeira amostra não passou pela sonicação, por isso a temperatura não se elevou como no restante das amostras. A segunda amostra foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente após a sonicação, para então realizar-se a mistura com o metacaulim.

Tabela 12 - Resistências à flexão e compressão do geopolímero sem superplastificante e nanotubos adicionados diretamente na solução de silicato e hidróxido de sódio rompidos com 24 horas.

Amostra	Temperatura de moldagem (°C)	NTC (%)	Resistência à flexão (MPa)	Resistência à compressão (MPa)	Dispersão
1	24	0	2,9	9,73	s/sonicação*
2	24	0,03	2,1	7,33	c/sonicação*
3	40	0,03	3,9	9,38	c/sonicação*
4	40	0,17	2,9	8,26	c/sonicação*
5	40	0,34	1,8	5,5	c/sonicação*

\*: sonicação realizada na potência máxima durante 5 min em pulsos de 10 seg.  
Fonte: Autor (2014).

Os resultados para as amostras que foram rompidas com 72 horas são demonstrados na Tabela 13. Em tais testes, todas as amostras passaram pela sonicação e, na primeira amostra, foi observado um tempo de repouso até atingir-se a temperatura ambiente para posterior mistura com o metacaulim.

Tabela 13 – Resistências à flexão e compressão do geopolímero sem superplastificante e nanotubos adicionados diretamente na solução de silicato e hidróxido de sódio rompidos com 72 horas.

Amostra	Temperatura de moldagem (°C)	NTC (%)	Resistência à flexão (MPa)	Resistência à compressão (MPa)	Dispersão
1	40	0	7,5	8,83	c/sonicação*
2	40	0,03	2,0	8,95	c/sonicação*
3	24	0,03	1,8	4,42	c/sonicação*

\*: sonicação realizada na potência máxima durante 5 min em pulsos de 10 seg.  
Fonte: Autor (2014).

Em relação ao geopolímero produzido durante os testes preliminares, a temperatura de moldagem mostrou-se muito influente, assim como observado na literatura (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al.,

1999) e verificado nas Tabelas 12 e 13. As amostras de nanotubos dispersos em silicato e hidróxido de sódio que foram misturadas ao metacaulim a 40°C assumiram, resistências mecânicas superiores em relação às amostras misturadas à temperatura ambiente, portanto existe a necessidade de fixar a temperatura de mistura para todas as amostras.

A cura nesse momento aconteceu ao ar para todas as amostras, e como as misturas foram moldadas a uma temperatura relativamente maior que a temperatura ambiente, sem cura térmica, acredita-se que as amostras rompidas com 72 horas apresentaram um número de fissuras de origem térmica significativo, como pode ser observado na Figura 9. As fissuras das amostras rompidas com 72 horas poderiam ter sido evitadas se as amostras tivessem sido protegidas com filme de PVC, como recomendado pela literatura (DAVIDOVITS, 1982). Cita-se que apenas a amostra sem nanotubos não se mostrou fissurada, acreditando-se que as fissuras sejam o motivo para as resistências à flexão e compressão serem superiores nas amostras sem nanotubos. Da mesma maneira acredita-se que isso seja a causa da maior resistência das amostras ensaiadas com 24 horas em relação àquelas de 72 horas.

Os testes preliminares foram realizados sem o aditivo e sem os 29 gramas de água propostos para a realização do programa experimental. A única água presente nestes primeiros resultados foi a existente na solução de hidróxido e silicato de sódio. Os nanotubos foram adicionados diretamente na solução de hidróxido e silicato de sódio e no momento de mistura todas as amostras com nanotubos sempre foram muito mais viscosas que as amostras sem os NTC, prejudicando a moldagens de alguns corpos de prova. A quantidade de nanotubos utilizada até aqui é inferior ao que foi trabalhado anteriormente por Gleize (2012), seguindo a lógica de outros trabalhos como os de Kordkheili, Hiziroglu e Farsi (2012) e Morsy, Alsayed e Aqel (2011), onde existe uma tendência de obterem-se resultados melhores com porcentagens em massa inferiores a 1% de NTC. No momento da dispersão, quando utilizadas quantidades superiores a 1% de NTC em massa de geopolímero, parte do material acaba não se dispersando e continua formando grumos.

Figura 9 – Aspecto do geopolímero com NTC (0,34%) adicionado diretamente na solução de hidróxido e silicato de sódio curado ao ar durante 72 horas.



Fonte: Autor (2014).

Portanto, de todas as conclusões obtidas durante os testes preliminares, definiu-se quais as etapas foram seguidas para a produção do geopolímero com adição dos nanotubos já dispersos em água com aditivo:

- Pesagem do metacaulim já no recipiente em que será misturado com os outros materiais;
- Adição da solução ativadora preparada com 24 horas de antecedência ao metacaulim;
- Mistura por 5 minutos em agitador mecânico com haste do tipo cawles da marca TEDEMIX, modelo ML-03, potência de 0,75 HP a uma frequência de 25 Hz;
- Adição dos nanotubos já sonicados (2 horas e 5kJ de energia aplicados em pulsos de 10 segundos de agitação para 50 segundos de repouso) em água com aditivo policarboxilato e em temperatura ambiente;
- Mistura por mais 5 minutos no agitador mecânico;
- Moldagem dos corpos de prova para ensaios de resistência à flexão e compressão;

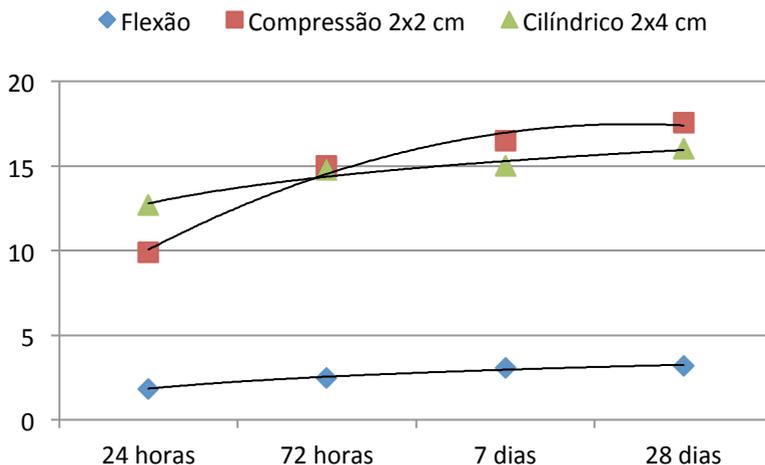
- Agitação das formas em mesa vibratória para retirada de bolhas durante 5 minutos;
- Cura térmica durante 4 horas à temperatura de 65° C;
- Desforma, proteção com papel filme e cura ao ar em temperatura ambiente de 24° C.
- Antes dos ensaios de compressão dos corpos cilíndricos 2x4 cm, os mesmos foram retificados.

### 3.6 RESISTÊNCIA À FLEXÃO E À COMPRESSÃO

No intuito de fixar a melhor idade para a ruptura dos corpos de prova, planejou-se um pequeno experimento para obter uma curva de ganho de resistência. Portanto moldaram-se pastas de geopolímero que foram ensaiados com 1, 3, 7 e 28 dias. Na Figura 10 pode-se observar que o maior ganho de resistência do geopolímero acontece nas primeiras 72 horas. Conclui-se que a partir do terceiro dia, os ganhos não são tão significativos, por esse motivo optou-se por esse tempo de cura.

Como orientação para o ensaio de compressão e flexão, utilizou-se a norma europeia BS EN 196-1:2005 – Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength. Visando reduzir a quantidade material utilizada para os testes, optou-se por utilizar corpos de prova de 2x2x10 cm e de 2x4 cm, evitando assim, o desperdício de material e diminuindo o tempo de trabalho.

Figura 10 – Resistência à flexão e compressão do geopolímero x idade de ruptura.



Fonte: Autor (2014).

Após a cura de 72 horas, as amostras retangulares foram ensaiadas à flexão em três pontos, seguidas de compressão e os corpos de prova cilíndricos ensaiados à compressão simples. Para o ensaio de resistência à flexão, a taxa de carregamento utilizada é de  $(50 \pm 10)$  N/s e o cálculo da resistência será feito com a Equação 5. A distância entre os apoios utilizada foi de 60 mm. As duas metades obtidas foram ensaiadas à compressão com uma taxa de  $(2400 \pm 200)$  N/s e cálculo da resistência feito com a Equação 6. Para ensaiar as metades foi utilizada uma placa de 20x20 mm.

$$R_f = \frac{1,5 * F_f * l}{b * h^2} \quad \text{Equação 5}$$

$$R_c = \frac{F_c}{400} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

$R_f$  e  $R_c$  = resistência à flexão e resistência à compressão, respectivamente (MPa)

$F_f$  e  $F_c$  = carga de ruptura na flexão e carga de ruptura na compressão, respectivamente (N)

$l$  = distância entre os apoios (mm)

$b$  = base da seção (mm)

$h$  = altura da seção (mm)

400 = área de aplicação de carga (20mm x 20 mm)

Para os corpos cilíndricos de 2x4 cm a velocidade do ensaio foi a mesma, apenas alterando-se o tipo do corpo de prova e utilizando-se uma rótula. Os corpos foram retificados com disco diamantado. Para o cálculo da resistência foi utilizada a Equação 7. A Figura 11 mostra como as amostras são posicionadas na prensa. Foi utilizada uma prensa universal da marca INSTRON modelo 5569, que possui escala de velocidade de 0,005 a 5 mm/min.

$$R_c = \frac{4 * F_c}{\pi * d^2} \quad \text{Equação 7}$$

Onde:

$R_c$  = resistência à compressão (MPa)

$F_c$  = carga de ruptura na compressão (N)

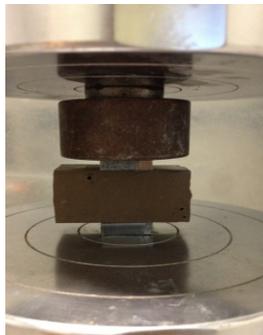
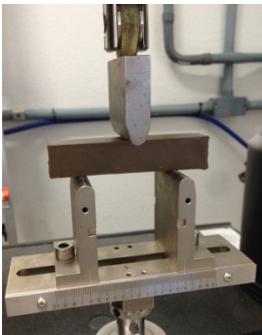
$d$  = diâmetro do corpo de prova (mm)

Figura 11 – Posicionamento das amostras na prensa: (a) flexão, (b) compressão prismático e (c) compressão cilíndrico.

(a)

(b)

(c)



Fonte: Autor (2014).

### 3.7 EXPERIMENTO FATORIAL

Buscando verificar estatisticamente nas observações realizadas se as variações são realmente significativas, propõe-se um experimento fatorial. Baseando-se nos resultados já observados e na literatura, propõe-se a incorporação de nanotubos de carbono em cinco teores, 0%; 0,05%; 0,1%; 0,2% e 0,5% em relação à massa de metacaulim. Além disso, pretende-se variar a quantidade de aditivo policarboxilato utilizado como dispersante em 0%; 0,5%; 1%; 1,5% e 2% em relação à massa de metacaulim. Essas proporções seguem a lógica do trabalho de Saafi et al. (2013), ressalta-se que os teores do presente trabalho foram todos apresentados em função da massa de metacaulim, sendo que no trabalho citado relações como a quantidade de aditivo (5%) foram consideradas em relação à quantidade de água. A Tabela 14 mostra a nomenclatura para definir as observações.

Tabela 14 – Experimento fatorial.

	<b>0,0% Aditivo</b>	<b>0,5% Aditivo</b>	<b>1,0% Aditivo</b>	<b>1,5% Aditivo</b>	<b>2,0% Aditivo</b>
<b>0,00% NTC</b>	Amostra 1	Amostra 6	Amostra 11	Amostra 16	Amostra 21
<b>0,05% NTC</b>	Amostra 2	Amostra 7	Amostra 12	Amostra 17	Amostra 22
<b>0,10% NTC</b>	Amostra 3	Amostra 8	Amostra 13	Amostra 18	Amostra 23
<b>0,20% NTC</b>	Amostra 4	Amostra 9	Amostra 14	Amostra 19	Amostra 24
<b>0,50% NTC</b>	Amostra 5	Amostra 10	Amostra 15	Amostra 20	Amostra 25

Fonte: Autor (2014).

### 3.8 NÚMERO DE AMOSTRAS

Para calcular o número de amostras necessárias em cada um dos ensaios, foi utilizada a Equação 8. Considerou-se 95% de confiabilidade e um erro aceitado de 10%, usando-se a média dos coeficientes de variação observados. Como a média dos coeficientes de variação ficou em 10% para a maioria dos testes, o número de corpos de prova calculado seria de aproximadamente 4. Algumas formulações obtiveram um coeficiente de variação de 20%, portanto, nessas observações isoladas o número de corpos de prova necessário, subiria para 15. Por limitações de equipamento, material e tempo, foi optado por realizar três

observações para flexão, seis observações para os corpos de prova de 2x2 cm e oito observações para os corpos de prova de 2x4 cm. O que consiste em duas formas por amostra, uma forma de flexão e uma forma de compressão.

$$n = \frac{Z_{\infty/2}^2 * CV^2}{E_r^2} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

$Z_{\infty/2}$  = nível de probabilidade retirado da distribuição normal

CV = coeficiente de variação conhecido

$E_r$  = Erro relativo da estimativa

### 3.9 INFLUÊNCIA DO FATOR DE FORMA

Como citado por Coleman (2006), o fator de forma é a propriedade mais significativa no momento de utilizarem-se os nanotubos como reforço de compósitos. Depois de verificada a influência dos nanotubos de carbono com fator de forma entre 333 e 1500 no geopolímero, realizou-se um experimento adicional, agora com nanotubos de fator de forma entre 17 e 50.

Todos os parâmetros foram mantidos idênticos (dispersão, mistura, cura e ensaio), apenas modificou-se o tipo de nanotubo utilizado. A concentração de aditivo que obteve os melhores resultados de resistência à flexão e compressão foi o teor utilizado para esta etapa da pesquisa. Os resultados para os nanotubos com fator de forma 17-50 serão apresentados após os resultados dos nanotubos com fator de forma 333-1500. As especificações do nanotubo com fator de forma 17-50 estão apresentadas na Tabela 15 e foram fornecidos pela empresa NANO.

Tabela 15 – Características do nanotubo com menor fator de forma.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ø interno (nm)	Ø externo (nm)	Comprimento (µm)	Fator de Forma	Pureza (%)
1,7 – 1,9	5-10	40-60	0,5-2	17-50	95-98

Fonte: Nano (2014).



## 4. RESULTADOS

A seguir os resultados serão apresentados em cinco tópicos, visando uma melhor organização dos dados obtidos a partir dos experimentos realizados.

### 4.1 EFEITO DO TAMANHO E FORMA DO CORPO DE PROVA NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DO GEOPOLÍMERO

Pode-se observar na Tabela 16 todos os resultados para as resistências à flexão e compressão obtidos com os ensaios, para os vários teores de aditivo e NTC. Ressalta-se que os coeficientes de variação não se alteraram comparando-se as formas cilíndricas e prismáticas para compressão, apenas existindo uma diferença. Pode-se relacionar a diferença à forma e tamanho dos corpos de prova. Os resultados de resistência à compressão para os corpos de prova de 2x2 cm prismáticos sempre foram inferiores aos resultados dos corpos de prova 2x4 cm cilíndricos como demonstrado na Figura 12, a numeração utilizada no eixo x do gráfico segue a organização presente na Tabela 14. No entanto, no caso de concretos de cimento Portland até 50 MPa de resistência à compressão, existe um relativo consenso na literatura quanto ao fato de que ao se reduzir a relação altura/diâmetro dos corpos de prova de 2 para 1, a resistência à compressão aumenta em até 20% (AÍTCIN, 2000; NEVILLE, 1997; YOUNG; BENTUR; MINDESS, 1998). Os resultados obtidos nesse trabalho mostram o contrário. Relaciona-se essa diferença à geração de fissuras nos corpos de prova após o ensaio de flexão, o que poderia estar fragilizando os mesmos e reduzindo as resistências à compressão, assim como constatado em argamassas de cimento Portland com baixa relação água/cimento por Oliveira, Gleize e Roman (2003).

Optou-se por trabalhar com corpos de prova menores que os recomendados em norma (4x4x16 cm), iguais aos utilizados por Gleize<sup>20</sup> (2012), para permitir um maior número de observações com a mesma quantidade de material. Os mesmos apresentaram um bom desempenho, resultados confiáveis e baixa variabilidade.

---

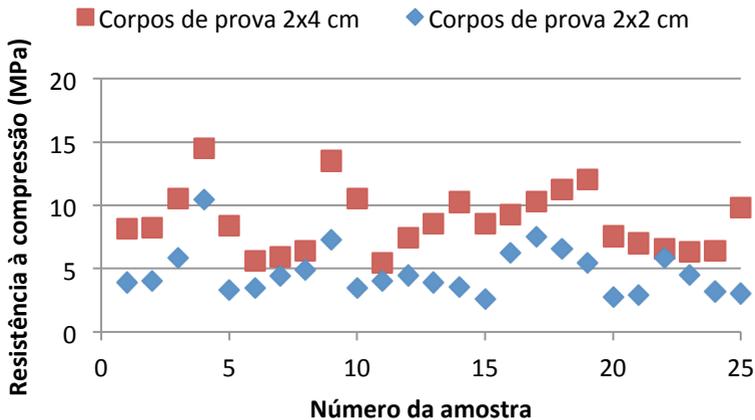
<sup>20</sup> GLEIZE PJP. Estudo exploratório sobre a incorporação de nanofibras e nanotubos de carbono em matrizes geopoliméricas. **Relatório de Estágio Sênior**. CAPES. 2012. Não publicado.

Tabela 16 – Resultados dos ensaios de medidas de resistências à flexão e compressão.

NTC	Aditivo	Flexão (MPa)	Coefficiente de variação	Corpos de prova 2x2 (MPa)	Coefficiente de variação	Corpos de prova de 2x4 (MPa)	Coefficiente de variação
0,00%	0,00%	2,13	14,62%	3,88	15,29%	8,18	11,78%
0,05%	0,00%	2,30	14,99%	4,07	12,82%	8,24	5,86%
0,10%	0,00%	2,76	13,40%	5,83	11,49%	10,55	12,46%
0,20%	0,00%	2,68	3,78%	10,45	6,27%	14,47	4,00%
0,50%	0,00%	2,49	6,34%	3,35	13,16%	8,43	6,71%
0,00%	0,50%	1,84	12,98%	3,50	13,55%	5,58	7,12%
0,05%	0,50%	2,02	14,52%	4,39	13,42%	5,91	10,46%
0,10%	0,50%	2,18	13,00%	4,91	4,56%	6,39	6,77%
0,20%	0,50%	2,63	4,28%	7,29	12,36%	13,51	2,86%
0,50%	0,50%	2,89	6,10%	3,48	13,34%	10,52	7,04%
0,00%	1,00%	1,69	1,94%	4,08	10,99%	5,42	11,40%
0,05%	1,00%	1,73	5,63%	4,46	18,97%	7,39	11,59%
0,10%	1,00%	2,39	12,27%	3,90	8,81%	8,58	14,37%
0,20%	1,00%	2,69	2,35%	3,53	18,84%	10,24	6,15%
0,50%	1,00%	3,12	7,15%	2,57	17,39%	8,52	9,04%
0,00%	1,50%	2,29	10,66%	6,26	7,94%	9,23	11,13%
0,05%	1,50%	2,27	9,59%	7,53	6,87%	10,29	10,19%
0,10%	1,50%	2,69	15,09%	6,61	8,65%	11,21	6,65%
0,20%	1,50%	2,83	13,29%	5,45	14,07%	12,04	15,75%
0,50%	1,50%	2,22	4,23%	2,76	10,18%	7,56	12,34%
0,00%	2,00%	2,65	8,06%	2,95	8,75%	7,02	4,45%
0,05%	2,00%	2,32	9,10%	5,82	13,87%	6,62	5,84%
0,10%	2,00%	2,52	9,01%	4,53	15,05%	6,32	12,50%
0,20%	2,00%	2,23	9,15%	3,17	17,45%	6,38	11,85%
0,50%	2,00%	2,41	12,52%	3,05	11,26%	9,81	8,76%

Fonte: Autor (2014).

Figura 12 – Comparativo de resistência à compressão de corpos de prova prismáticos de 2x2 cm com corpos de prova cilíndricos de 2x4 cm de geopolímero.



Fonte: Autor (2014).

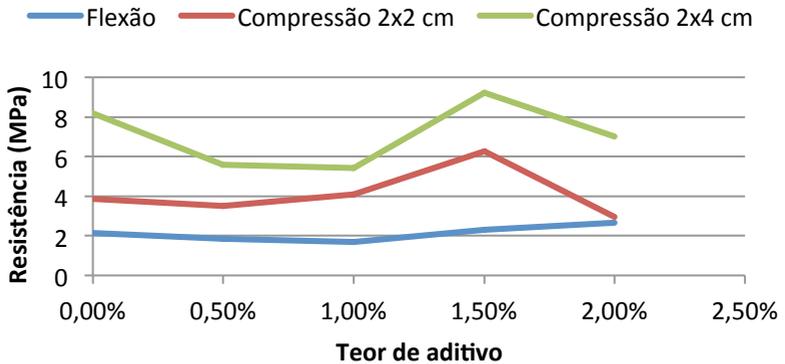
#### 4.2 EFEITO DO TEOR DE ADITIVO POLICARBOXILATO NAS RESISTÊNCIAS À FLEXÃO E COMPRESSÃO DO GEOPOLÍMERO

Analisando-se isoladamente o efeito do aditivo em um geopolímero com 0% de NTC, a medida das resistências à compressão com os corpos de prova de 2x2 cm e 2x4 cm mostrou que existe um ganho de resistência de cerca de 13% para 1,5% de aditivo. Sendo que a resistência do geopolímero inicialmente diminuiu com uso do aditivo e com 2% de aditivo essa resistência torna-se inferior novamente à amostra sem aditivo como mostrado na Figura 13. Independente do teor de NTC, analisando-se nesse momento apenas o teor de aditivo, na maioria das amostras o aditivo diminuiu a resistência à compressão do geopolímero. Por exemplo, para 0,2% de nanotubos de carbono o efeito com o acréscimo de aditivo foi diminuir as resistências mecânicas como pode ser observado na Figura 14. No caso da resistência à flexão, não pode-se descartar a hipótese de igualdade das médias observadas.

Com os resultados observados sobre a influência do aditivo, sugerem-se duas explicações para o comportamento: a primeira seria uma leve queda do pH do geopolímero pela introdução de um aditivo policarboxilato com um pH igual a 5,5, o que poderia afetar a reação de polimerização, no entanto pouco provável devido a baixo teor de

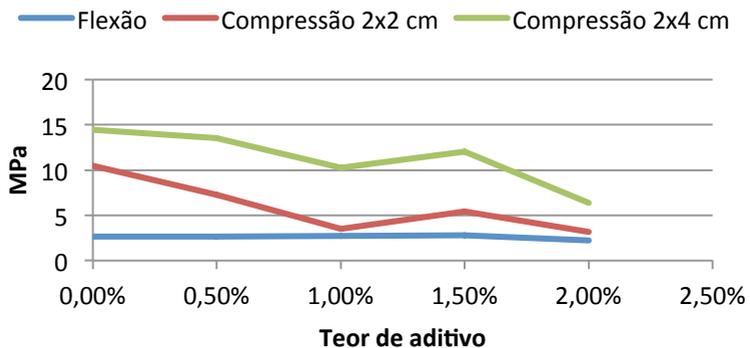
aditivo; outra explicação pode ser uma incompatibilidade do aditivo policarboxilato com algum dos componentes do geopolímero.

Figura 13 – Resistências mecânicas do geopolímero para 0,0% de NTC variando-se o teor de aditivo.



Fonte: Autor (2014).

Figura 14 – Resistências mecânicas do geopolímero para 0,2% de NTC variando-se o teor de aditivo.



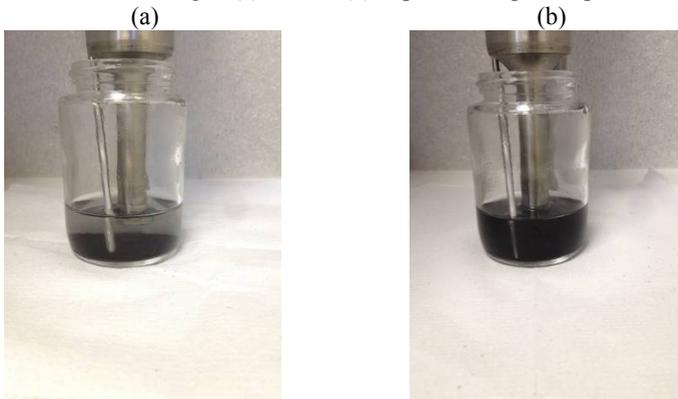
Fonte: Autor (2014).

### 4.3 EFEITO DO TEOR DE NANOTUBOS DE CARBONO NAS RESISTÊNCIAS À FLEXÃO E COMPRESSÃO DO GEOPOLÍMERO COM OU SEM ADITIVO POLICARBOXILATO

Inicialmente apresentam-se algumas observações sobre a dispersão dos NTC com o uso da sonicação. A Figura 15 mostra o aspecto das amostras de nanotubos de carbono com água e aditivo, antes e depois da sonicação. Pode-se observar na Figura 16 que para algumas formulações (0% e 0,5% de aditivo policarboxilato) a dispersão não é satisfatória, pois os NTC continuam visualmente formando grumos. Somente a partir de 1% de aditivo policarboxilato, a solução encontrava-se bem homogênea, independente do teor de nanotubos.

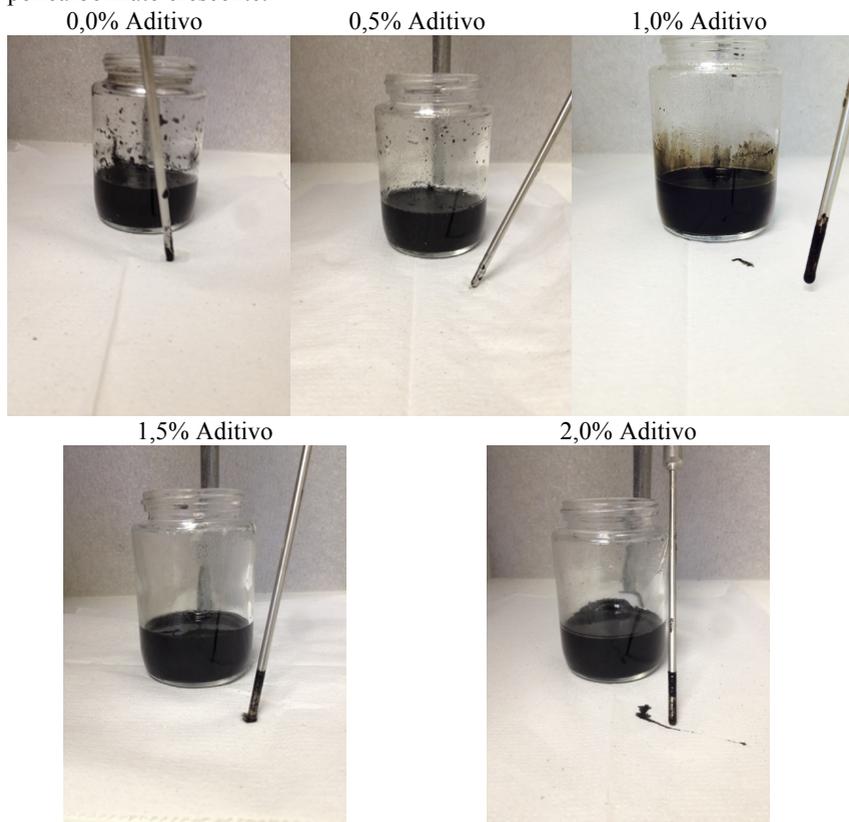
No momento da adição das misturas de NTC, água e aditivo no geopolímero não se observaram diferenças visuais entre as várias amostras. Porém no momento de moldar os corpos de prova visualizava-se a exsudação de NTC na superfície dos corpos de prova sem aditivo, como mostra a Figura 17 (trata-se da mancha escura no centro dos corpos de prova), o que não acontecia para as misturas com o aditivo policarboxilato, mostrado na Figura 18. Como citado anteriormente, as amostras com o aditivo sempre foram muito mais viscosas que as amostras sem aditivo, sendo que em algumas formulações havia grande dificuldade no adensamento das mesmas, confirmando a suspeita de incompatibilidade do aditivo policarboxilato e com algum dos componentes do geopolímero como mencionado no item 4.2.

Figura 15 – Amostras de NTC na água com 1% de aditivo policarboxilato em relação ao volume de água (a) antes e (b) depois da dispersão por sonicação.



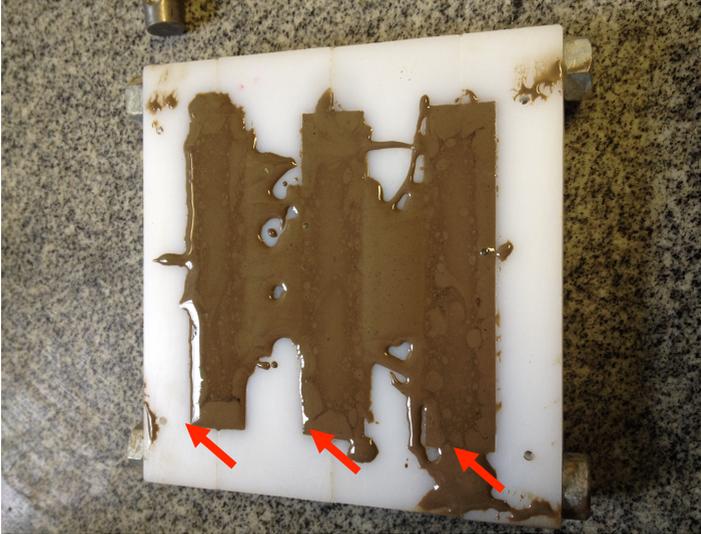
Fonte: Autor (2014).

Figura 16 – Amostras de NTC na água com quantidade de aditivo policarboxilato crescente.



Fonte: Autor (2014).

Figura 17 – Aspecto da moldagem dos corpos de prova sem aditivo policarboxilato mostrando a exsudação dos NTC.



Fonte: Autor (2014).

Figura 18 – Aspecto da moldagem dos corpos de prova com aditivo policarboxilato mostrando a ausência exsudação dos NTC.

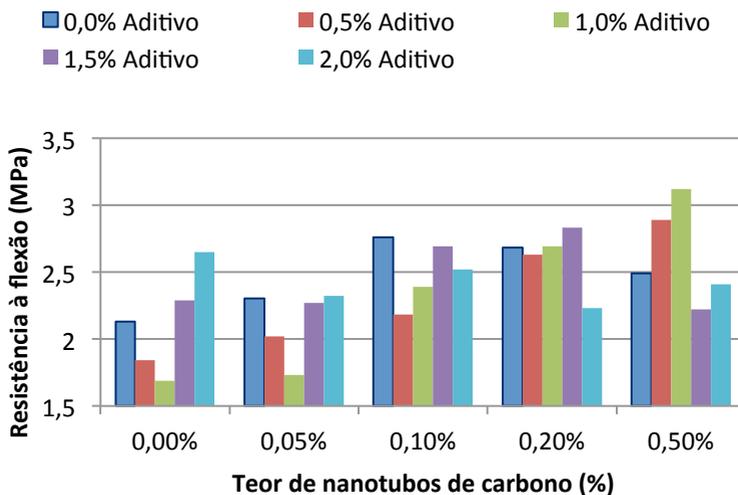


Fonte: Autor (2013).

As Figuras 19, 20 e 21 mostram os gráficos com os resultados dos ensaios de resistência à flexão, à compressão 2x2 cm e à compressão 2x4 cm, respectivamente. As misturas sem aditivo se mostraram em média mais resistentes que as demais, com um aumento crescente na resistência de acordo com a quantidade de NTC, a diferença entre as amostras com e sem nanotubos para uma mesma concentração de aditivo, foram de quase 45% de aumento na resistência à flexão com a incorporação de 0,2% de NTC. Aparentemente existe um efeito sinérgico entre o aditivo e o NTC para resistência a flexão, sendo que os resultados de 0,5% e 1,0% de aditivo foram os que apresentaram as maiores resistências para o geopolímero reforçado com NTC.

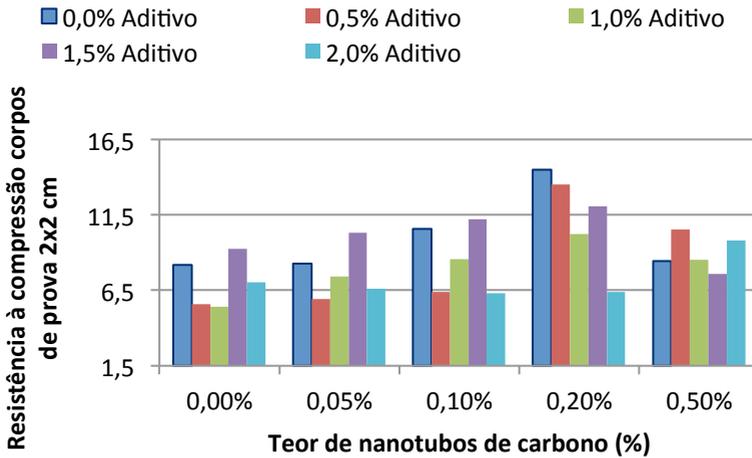
Para a resistência à compressão, as amostras com 0,0%, 0,05%, 0,1% e 0,5% de NTC foram menos resistentes que as amostras com 0,2%, existindo um pico de resistência e uma posterior queda, onde a resistência teve aumento de duas vezes e meia para a amostra sem aditivo e com 0,2% de NTC em relação à amostra sem NTC e sem aditivo. As amostras com o maior teor de aditivo (2%), foram as menos resistentes à compressão e à flexão.

Figura 19 – Resistência à flexão do geopolímero em função do teor de nanotubos de carbono (NTC) e o teor de aditivo policarboxilato.



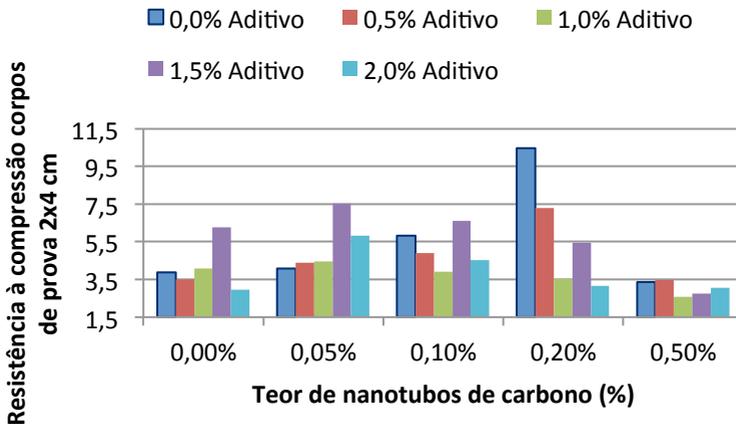
Fonte: Autor (2014).

Figura 20 – Resistência à compressão de corpos de prova prismáticos de 2x2cm do geopolímero em função do teor de nanotubos de carbono (NTC) e o teor de aditivo policarboxilato.



Fonte: Autor (2014).

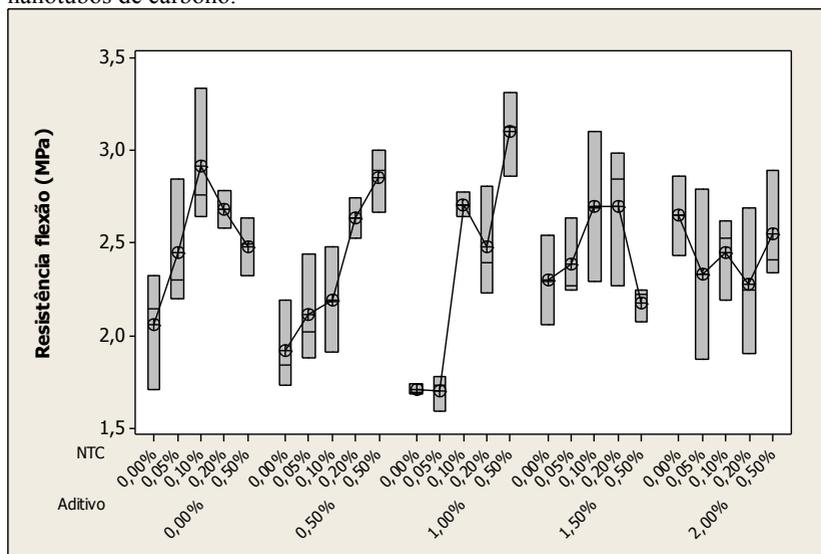
Figura 21 – Resistência à compressão de corpos de prova prismáticos de 2x4cm do geopolímero em função do teor de nanotubos de carbono (NTC) e teor de aditivo policarboxilato.



Fonte: Autor (2014).

Após a obtenção dos resultados foi realizada uma análise de variância. As observações apresentaram distribuição normal dos resíduos e igualdade de variâncias. A Figura 22 apresenta um diagrama de caixa para os resultados à flexão. Pode-se observar que para os pontos coletados não houve diferença significativa entre as amostras com e sem aditivo, sendo que o teste estatístico revelou que existe uma probabilidade de 60% do teor de aditivo não ser significativo para à resistência a flexão. Em cada uma das proporções separadamente, os resultados com NTC foram geralmente superiores, sem poder, entretanto considerar rejeitada a hipótese de igualdade das médias entre as proporções de aditivo.

Figura 22 – Resultado do teste estatístico para o ensaio de resistência à flexão do geopolímero em função do teor de aditivo policarboxilato e teor de nanotubos de carbono.

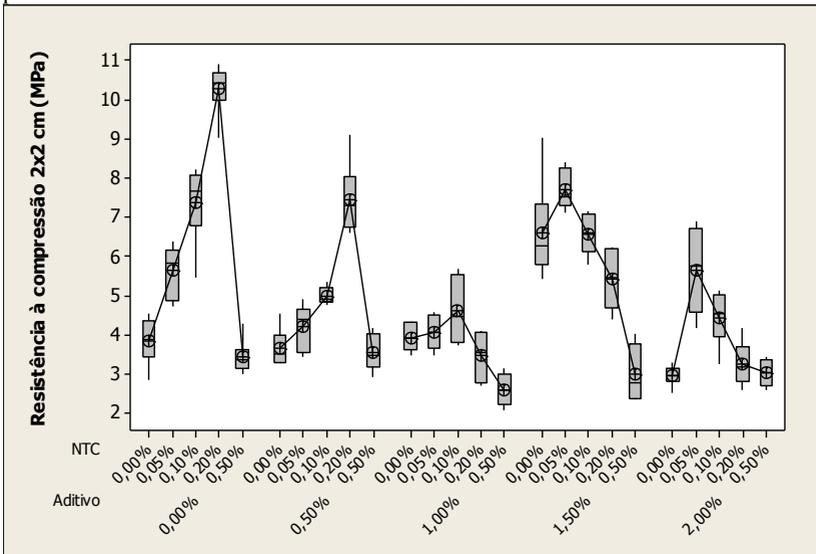


Fonte: Autor (2014).

Nos resultados à compressão para os corpos de prova de 2x2 cm o diagrama de caixa é apresentado na Figura 23. Os resultados apresentados não seguem a mesma lógica dos ensaios à flexão. Agora os teores de aditivo e de NTC são estatisticamente influentes na resistência, sendo que o acréscimo de NTC para as amostras com e sem aditivo parece ser mais influente que a porcentagem de aditivo, pois novamente o teor de aditivo não se mostrou influente na variação de resistência, já

que não pode ser descartada a igualdade entre a maioria dos resultados. Pequenos acréscimos da ordem de 0,05% em NTC também não se mostraram influente na resistência, sendo que com 0,1% já se observam mudanças significativas. Todas as misturas para uma mesma porcentagem de aditivo apresentaram uma curva com um pico de resistência, sempre localizada entre 0,05% a 0,2% de NTC.

Figura 23 – Resultados do teste estatístico para o ensaio de resistência à compressão 2x2cm do geopolímero em função do teor de aditivo policarboxilato e teor de nanotubos de carbono.



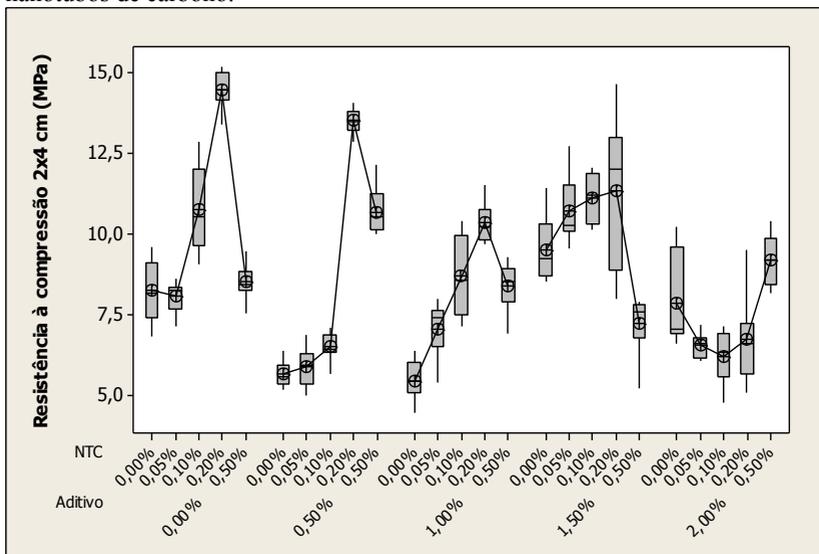
Fonte: Autor (2014).

O diagrama de caixa para os corpos de prova de 2x4 cm cilíndricos é apresentado na Figura 24. Novamente os resultados mostram diferença significativa nas amostras com o acréscimo de NTC, sempre observando um pico de resistência próximo a 0,2% de NTC seguido de uma queda, sendo que para a amostra com maior teor de aditivo isso se inverteu, porém destaca-se a grande dificuldade de adensar as amostras, o que pode ter gerado heterogeneidades e, conseqüentemente, influenciado a resistência.

Portanto, os resultados demonstram que o aumento de teor de aditivo diminui a resistência à compressão do geopolímero, existindo uma tendência dos resultados com o teor de 0,2% de NTC serem mais resistentes aos resultados com mais ou menos nanotubos, portanto

parece existir um teor ótimo de NTC. Os diagramas de caixa de resistências deixam claro que algumas combinações de teor de aditivo e teor de NTC não são estatisticamente diferentes, porém os testes demonstraram que existe aumento significativo da resistência do geopolímero com a adição de NTC.

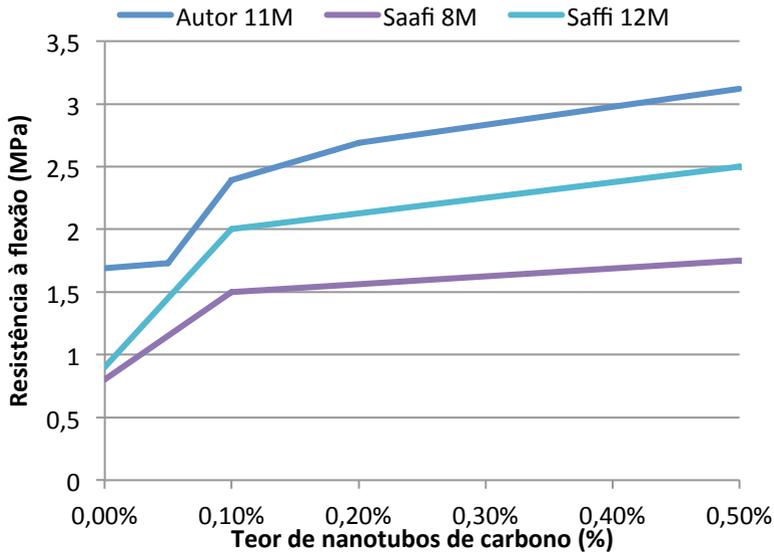
Figura 24 – Resultados do teste estatístico para ensaio de resistência à compressão 2x4cm em função do teor de aditivo policarboxilato e teor de nanotubos de carbono.



Fonte: Autor (2014).

Visando comparar os resultados obtidos aqui, com os valores observados por Saafi et al. (2013), confeccionou-se um gráfico fixando a quantidade de aditivo da mesma forma como foi realizado neste trabalho. O trabalho em questão traz a quantidade de aditivo (5% de policarboxilato) em função da massa total de água, o que corresponde no presente trabalho ao teor 1% de aditivo policarboxilato (em relação à quantidade de metacaulim). O gráfico está apresentado na Figura 25 e observa-se que os nanotubos de carbono melhoraram a resistência à flexão do geopolímero, assim como no trabalho em questão, apresentando resultados 66% superiores. Porém, essa diferença pode estar relacionada ao tamanho dos corpos de prova, pois o trabalho em questão utilizou os corpos de 4x4x16 cm.

Figura 25 – Resistência à flexão do geopolímero com variação do teor de nanotubos e 1% de aditivo policarboxilato comparado com os resultados obtidos por de Saafi (2013).



Fonte: Autor (2014).

Dos resultados observados, pode-se concluir que os nanotubos de carbono causam um efeito benéfico na resistência à compressão e à flexão do geopolímero, fato comprovado pela análise de variância. Na medida em que se aumentava o teor de nanotubos, boa parte do material não conseguia se dispersar na água, pois continuava formando grumos suspensos em água, existindo ainda a queda da resistência do geopolímero para as amostras com teores acima de 0,2% de NTC, acredita-se que este seja o motivo para o decréscimo de resistência observado.

Visualmente o aditivo causa uma melhora na dispersão dos nanotubos em água. Esperava-se que a maior homogeneidade da dispersão dos nanotubos permitiria que os mesmos atuassem mais efetivamente como reforço do geopolímero, o que não foi observado. O teste estatístico apresentou uma probabilidade de 60% do teor de aditivo não ser influente na resistência mecânica do geopolímero, a maior parte dos resultados obteve menores resistências mecânicas quando o aditivo era utilizado. O acréscimo do teor de aditivo tornava o geopolímero, muito mais viscoso no momento da moldagem. Como explicação para o

mau desempenho do aditivo no geopolímero, levantaram-se duas hipóteses: existência de uma incompatibilidade do aditivo e do geopolímero e aumento da porosidade do geopolímero com o uso do aditivo, o que estaria tornando as amostras com aditivo menos resistentes.

#### 4.4 EFEITO DO FATOR DE FORMA DOS NANOTUBOS DE CARBONO NAS RESISTÊNCIAS À FLEXÃO E COMPRESSÃO DO GEOPOLÍMERO

Após a verificação da influência dos nanotubos de carbono com fator de forma de 333-1500 na resistência do geopolímero, procurou-se testar nanotubos com menor fator de forma, 17-50. Os resultados estão apresentados na Tabela 17. Foram gerados gráficos para facilitar a visualização dos resultados, cita-se que as amostras com 0,05% de aditivo para a resistência à compressão de 2x2 cm não puderam ser ensaiadas devido a dificuldades técnicas. Como proposto na metodologia, a melhor concentração de aditivo foi utilizada, sendo que os resultados para as misturas sem aditivo deram as maiores resistências nos nanotubos com fator de forma de 333-1500, estes novos ensaios com os nanotubos com fator de forma 17-50 foram feitos sem aditivo. O gráfico para a resistência à flexão pode ser observado na Figura 26, os gráficos para os resultados de compressão dos corpos de prova 2x2cm e 2x4cm, estão apresentados nas Figuras 27 e 28.

Comparando-se os primeiros nanotubos testados como reforço, que têm o fator de forma de 333-1500, e os últimos nanotubos que têm o fator de forma de 17-50, existe uma diferença de resistência na compressão, cerca de 33%, o que não se observa nos resultados à flexão, sendo que essa diferença de resistência na compressão se inverte com o aumento dos teores de nanotubos. Para a incorporação de 0,05% de nanotubos, os NTC que têm o fator de forma 333-1500 são menos resistentes, ao passo que para a incorporação de 0,2% de nanotubos os NTC com o fator de forma 17-50, apresentam uma resistência superior. Estatisticamente não se pode descartar a hipótese de igualdade nas médias para flexão.

Na Figura 29 nota-se uma tendência de aumento da resistência com o acréscimo do teor de nanotubos, no caso da resistência à flexão o aumento foi de cerca de 42% e 11% para a resistência à compressão. O que demonstra, da mesma maneira que para os nanotubos com fator de forma de 333-1500 que o acréscimo de NTC aumenta a resistência do geopolímero, porém não houve influência do fator de forma. Utilizando

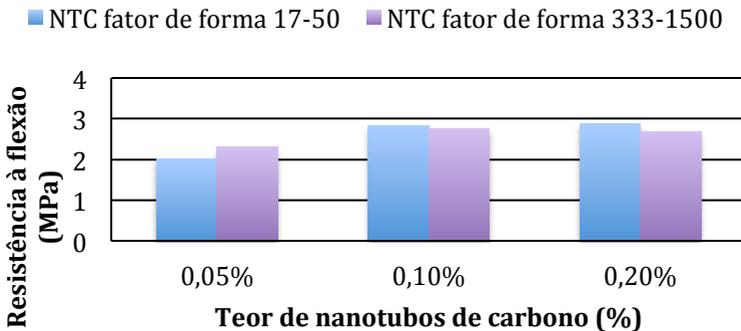
o fator de forma como indicador do comportamento dos nanotubos de carbono no geopolímero, e considerando que o mesmo não parece influenciar na resistência mecânica, aparentemente, por serem nanométricos, os nanotubos devem agir no geopolímero como citado por Silva Filho e Garcez<sup>21</sup> (ISAIA, 2008) densificando a matriz e não como fibras, porém a comprovação do mecanismo de atuação do nanotubos necessita ser investigado.

Tabela 17 – Resistência à flexão e compressão do geopolímero com nanotubos de fator de forma 17-50.

NTC (%)	Teor de aditivo (%)	Resistência flexão (MPa)	CV (%)	Resistência compressão 2x2 (MPa)	CV (%)	Resistência compressão 2x4 (MPa)	CV (%)
0,05	0	2,025	14,16	s/amostras	s/ cv	11,90	11,81
0,10	0	2,835	26,79	7,65	6,26	11,51	3,97
0,20	0	2,870	26,87	8,04	14,06	13,16	5,49

Fonte: Autor (2014).

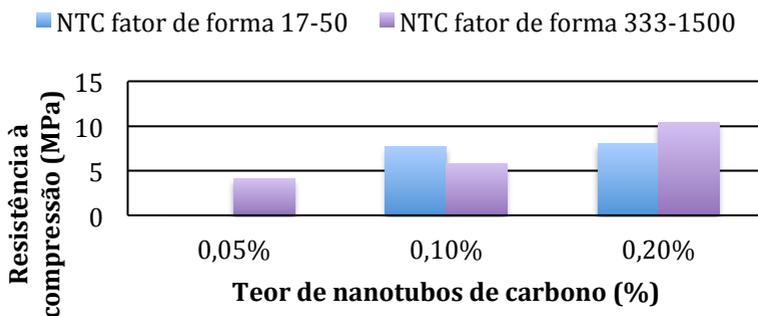
Figura 26 – Comparativo da resistência à flexão do geopolímero com nanotubos de fator de forma 17-51 e 333-1500 sem aditivo.



Fonte: Autor (2014).

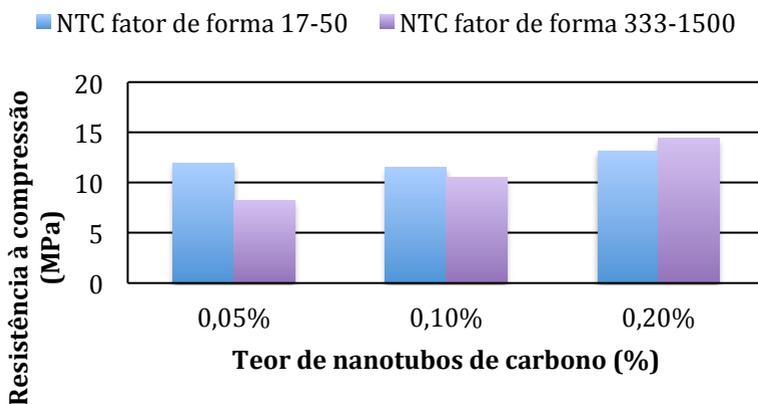
<sup>21</sup> SILVA FILHO, L.C.P; GARCEZ M. R. Compósitos de engenharia de matriz polimérica. **Capítulo 43**. 2008. In: Isaia (2008).

Figura 27 – Comparativo da resistência à compressão em corpos de prova 2x2 cm do geopolímero com nanotubos de fator de forma 17-51 e 333-1500 sem aditivo.



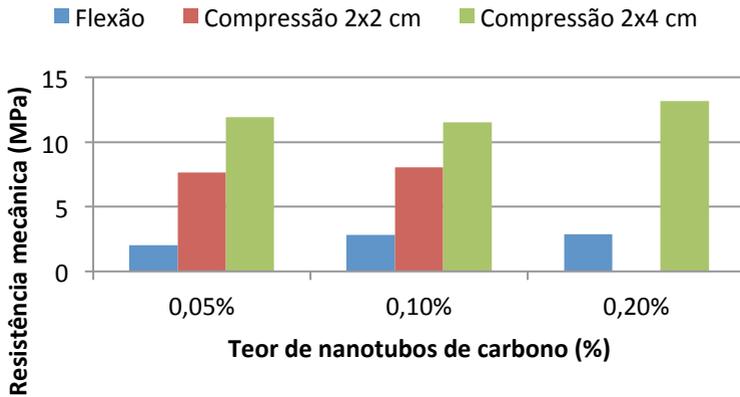
Fonte: Autor (2014).

Figura 28 – Comparativo da resistência à compressão dos corpos de prova de 2x4 cm do geopolímero com nanotubos de fator de forma 17-51 e 333-1500 sem aditivo.



Fonte: Autor (2014).

Figura 29 – Resistência mecânica do geopolímero com nanotubos de fator de forma 17-50 sem aditivo.



Fonte: Autor (2014).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados observados demonstraram que as incorporações de NTC aumentaram as resistências à flexão e à compressão do geopolímero. Existindo uma tendência de aumento da resistência do geopolímero até um limite de quantidade de nanotubos e uma posterior perda de resistência quando o teor é ultrapassado. No presente trabalho, dependendo a quantidade de aditivo, esse teor foi observado geralmente a 0,2% de NTC em relação à massa de metacaulim. Porém o uso de aditivo policarboxilato diminuiu a resistência à flexão e à compressão da maioria das amostras, sendo que as mais resistentes foram as que não utilizaram aditivo.

A dispersão dos NTC em água com a ajuda de aditivo policarboxilato como dispersante, mostrou-se visualmente interessante, assim como no trabalho de Collins, Lamberts e Duan (2012), todas amostras foram mais homogêneas quando usado aditivo, assim como mostra a Figura 15. Ressalta-se que não foi verificado se o aditivo policarboxilato manteria a estabilidade da dispersão dos NTC na água, o que foi feito no trabalho citado e também justificaria o emprego do aditivo policarboxilato na dispersão dos NTC, permitindo um tempo maior entre o uso da agitação ultrassônica até a incorporação dos NTC no geopolímero. O uso de aditivo na solução de nanotubos e água não aumentou as resistências do geopolímero se comparado às amostras sem aditivo. Resultados que não justificariam o uso do aditivo como feito no trabalho por Saafi et al. (2013). Cita-se também que Saafi et al. (2013) não apresentaram resultados sem o uso de aditivo.

Como citado anteriormente, o aditivo apresenta um pH de 5,5, o que pode ter diminuído o pH do geopolímero, afetando assim a reação de geopolimerização no momento do ganho de resistência, ou o mesmo apresenta algum tipo de incompatibilidade com o geopolímero. Além disso, o aditivo superplastificante à base de policarboxilato aumentou a viscosidade de todas as amostras em que foi utilizado, dificultando o adensamento dos corpos de prova, o que também poderia estar diminuindo a resistência pelo aumento da porosidade e por não se conseguir retirar a totalidade das bolhas internas.

A comparação dos nanotubos com fator de forma 333-1500 e os nanotubos com fator de forma 17-50, não apresentou resultados conclusivos sobre reforçar geopolímero com nanotubos com fatores de forma diferentes, não existindo diferença significativa entre reforçar o geopolímero com um ou com outro nanotubo.

Da mesma maneira que para os nanotubos com fator de forma de 333-1500, os nanotubos com fator de forma de 17-50, aumentaram as resistências à compressão e à flexão do geopolímero. Acredita-se que os nanotubos de carbono provavelmente densifiquem a matriz ou acelerem a reação de geopolimerização por um processo semelhante à nucleação heterogênea observado em pastas de cimentos Portland, como citado por Silva Filho e Garcez<sup>22</sup> (ISAIA, 2008).

## 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Identificar as causas e explicar as razões do efeito negativo do aditivo policarboxilato na geopolimerização.
- Investigar o uso de outros tipos de aditivos.
- Avaliar o efeito dos NTC na porosidade do geopolímero
- A partir de medidas de calorimetria, verificar se as melhorias das resistências mecânicas com a adição de até 0,2% de NTC no geopolímero são devidas à condição de nanofibra ou a uma aceleração da reação de geopolimerização por nucleação heterogênea.

---

<sup>22</sup> SILVA FILHO, L.C.P; GARCEZ M. R. Compósitos de engenharia de matriz polimérica. **Capítulo 43**. 2008. In: Isaia (2008).

## REFERÊNCIAS

AHMARI, S.; ZHANG, L. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 323-331, 2012.

AİTCIN, P.-C. Concreto de alto desempenho. **São Paulo: Pini**, 2000.

ALONSO, S.; PALOMO, A. Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: Influence of temperature, activator concentration and solids ratio. **Materials Letters**, v. 47, n. 1-2, p. 55-62, 2001.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: Sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, n. 4, p. 309-317, 2000.

BARROSO, M. D. D. B. **Desenvolvimento de compósitos com matriz de geopolímeros reforçados com partículas de quasicristais AlCuFe**. 2009. (Tese). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal da Paraíba

BATISTON, E. R. **Incorporação de nanotubos de carbono em matriz de cimento Portland**. 2012. (Tese). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina

BAUGHMAN, R. H.; ZAKHIDOV, A. A.; DE HEER, W. A. Carbon nanotubes--the route toward applications. **Science**, v. 297, n. 5582, p. 787-792, 2002.

BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 605-607, 1993.

BIGNO, I. C. et al. Calor de reação de cimentos poliméricos. **49º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2005.

BITENCOURT, C. S. et al. Geopolymerization as a technique for bauxite residue applications. **Cerâmica**, v. 58, n. 345, p. 20-28, 2012.

BLISSARI, E. S. et al. Geopolímeros obtidos a partir de cinzas de carvão mineral. **Revista Técnico Científica do IFSC**, p. 111, 2011.

BOWER, C. et al. Deformation of carbon nanotubes in nanotube-polymer composites. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 22, p. 3317-3319, 1999.

CHEN, R. J. et al. Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 16, p. 3838-3839, 2001.

COLEMAN, J. N.; KHAN, U.; GUN'KO, Y. K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. **Advanced Materials**, v. 18, n. 6, p. 689-706, 2006.

COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W. H. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 2, p. 201-207, 2012.

CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 298-312, 2003.

CORREIA, E. A. S. **Compósitos de Matriz Geopolimérica Reforçados com Fibras Vegetais de Abacaxi e de Sisal**. 2011. (Tese). Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal da Paraíba

CRIADO, M.; PALOMO, A.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. **Fuel**, v. 84, n. 16, p. 2048-2054, 2005.

DAVIDOVITS, J. **Mineral polymers and methods of making them**: US n. P: 4349386, 1982.

\_\_\_\_\_. **Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process**: US n. P: 4472199, 1984.

\_\_\_\_\_. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. **Journal of thermal analysis**, v. 37, n. 8, p. 1633-1656, 1991.

\_\_\_\_\_. **Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials**: US n. P: 5349118, 1994.

\_\_\_\_\_. **Geopolymer chemistry and applications**. Geopolymer Institute, 2008. ISBN 2951482019.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVITS, M.; DAVIDOVITS, N. **Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained**: US n. P: 5342595, 1994.

DAVIDOVITS, J.; SAWYER, J. L. **Early high-strength mineral polymer**: US n. P: 4509985, 1985.

DUXSON, P. et al. Geopolymer technology: The current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 9, p. 2917-2933, 2007.

DUXSON, P. et al. The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 292, n. 1, p. 8-20, 2007.

DUXSON, P. et al. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1-3, p. 47-58, 2005.

EITAN, A. et al. Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: Toward the tailoring of the interface in polymer composites. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 16, p. 3198-3201, 2003.

FACTORI, I. M. **Processamento e propriedades de compósitos de poliamida 6.6 reforçada com partículas de vidro reciclado**. 2011. (Dissertação). Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Universidade de São Paulo

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. **Fuel**, v. 82, n. 18, p. 2259-2265, 2003.

\_\_\_\_\_. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 10, p. 1984-1992, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, J. G.; PUERTAS, F. Alkali-activated slag mortars: Mechanical strength behaviour. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1313-1321, 1999.

FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom. **Journal of Microelectromechanical Systems**, v. 1, n. 1, p. 60-66, 1992.

FREITAS, S. M. B. D. A. **Adição de geomanta e tecido não tecido de polipropileno em cimentos geopoliméricos de pega rápida**. 2010. (Dissertação). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

GAO, K. et al. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the alkali-activated characteristics of metakaolin-based geopolymers. **Construction and Building Materials**, v. 48, p. 441-447, 2013.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cements. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 9, p. 1489-1498, 2004.

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

HERMANN, E. et al. Solidification of various radioactive residues by geopolymer with special emphasis on long term stability. Proc. Int. Conf. Geopolymer, 1999. p.211-228.

HOU, P.; LIU, C.; CHENG, H. Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, v. 46, n. 15, p. 2003-2025, 2008.

HUGHES, T. Y.; CHAMBERS, C. R. **Manufacture of carbon filaments**: Google Patents 1889.

IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n. 6430, p. 603-605, 1993.

ISAIA, G. C. Concreto: Ciência e Tecnologia. vol. 1 e 2. **São Paulo, IBRACON**, 2008.

KIRSCHNER, A. V.; HARMUTH, H. Investigation of geopolymer binders with respect to their application for building materials. **Ceramics - Silikat**, v. 48, n. 3, p. 117-120, 2004.

KORDKHEILI, H. Y.; HIZIROGLU, S.; FARSI, M. Some of the physical and mechanical properties of cement composites manufactured from carbon nanotubes and bagasse fiber. **Materials & Design**, v. 33, n. 0, p. 395-398, 1// 2012.

KROTO, H. W. et al. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, n. 6042, p. 162-163, 1985.

LEE, W. K. W.; VAN DEVENTER, J. S. J. The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, n. 2-3, p. 115-126, 2002.

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, n. 6, p. 1239-1245, 2005.

\_\_\_\_\_. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 29, n. 5, p. 377-382, 2007.

LIMA, F. T.; SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. Xanes na borda-K do Si do sistema caulim metacaulim geopolímero. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 90-92, 2008.

LIU, Z. et al. Supramolecular chemistry on water- Soluble carbon nanotubes for drug loading and delivery. **ACS Nano**, v. 1, n. 1, p. 50-56, 2007.

LIVI, C. N. **Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio**. 2013. (Dissertação). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina

LU, K. L. et al. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. **Carbon**, v. 34, n. 6, p. 814-816, 1996.

MA, P. C. et al. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 41, n. 10, p. 1345-1367, 10// 2010.

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

MORSY, M. S.; ALSAYED, S. H.; AQEL, M. Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 1, p. 145-149, 2011.

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

NING, J. et al. Surfactants assisted processing of carbon nanotube-reinforced SiO<sub>2</sub> matrix composites. **Ceramics International**, v. 30, n. 1, p. 63-67, 2004.

OBERLIN, A.; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, n. 3, p. 335-349, 1976.

OLIVEIRA, M. L. L. D.; GLEIZE, P. J. P.; ROMAN, H. R. **Ensaio de Resistência à Compressão em Argamassas: NBR vs RILEM**. Simpósio Brasileiro de Tecnologia em Argamassas. São Paulo 2003.

PACHECO-TORGAL, F.; CASTRO-GOMES, J.; JALALI, S. Alkali-activated binders: A review: Part 1. Historical background, terminology, reaction mechanisms and hydration products. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1305-1314, 2008a.

\_\_\_\_\_. Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture. **Construction and Building Materials**, v. 22, n. 7, p. 1315-1322, 2008b.

PAIVA, M. D. D. M. **Otimização e análise mecânica de pastas geopoliméricas para uso em poços sujeitos à injeção cíclica de vapor**. 2008. (Tese). Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

PALOMO, A. et al. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 7, p. 997-1004, 1999.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1323-1329, 1999.

PEREIRA, D. S. D. T. et al. Análise microestrutural de concreto geopolimérico: uma visão comparativa. **Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in Ecological and Sustainable Construction**, 2005.

PEREIRA, D. S. T.; SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. Concreto de cimento geopolimérico reforçado com fibras de aço. **50º Congresso Brasileiro de Cerâmica**, 2005.

PINTO, A. T. **Sistemas de ligantes obtidos por ativação alcalina do metaculino**. 2004. (Tese). Universidade do Minho

PINTO, E. N. D. M. G. **Aditivação de pastas geopoliméricas com tetraborato de sódio e látex não iônico para cimentação de poços de petróleo**. 2007. (Dissertação). Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

\_\_\_\_\_. **Adição de resíduo cerâmico em pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo**. 2011. (Tese). Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte

SAAFI, M. et al. Multifunctional properties of carbon nanotube/fly ash geopolymeric nanocomposites. **Construction and Building Materials**, v. 49, p. 46-55, 2013.

SANTA, R. A. A. B. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel**. 2012. (Dissertação). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina

SILVA, F. J. et al. Cimentos geopoliméricos. **Revista Matéria**, v. 7, n. 3, p. 12, 2002.

SOUZA FILHO, A. G. D.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química nova**, v. 30, n. 7, p. 1695, 2007.

SOUZA, J. D. R. B. D. **Adesivos alcalinamente ativado: ativação com silicato de potássio e silicato de sódio**. 2009. (Dissertação). Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Universidade Federal da Paraíba

SUN, Y. P. et al. Functionalized carbon nanotubes: Properties and applications. **Accounts of Chemical Research**, v. 35, n. 12, p. 1096-1104, 2002.

TASIS, D. et al. Chemistry of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 3, p. 1105-1136, 2006.

THOSTENSON, E. T.; REN, Z.; CHOU, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899-1912, 10// 2001.

VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 128-130, p. 37-46, 2006.

VAN DEVENTER, J. S. J.; PROVIS, J. L.; DUXSON, P. Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement. **Minerals Engineering**, v. 29, p. 89-104, 2012.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash- and kaolinite-based geopolymers. **Chemical Engineering Journal**, v. 89, n. 1-3, p. 63-73, 2002.

WANG, H.; LI, H.; YAN, F. Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 268, n. 1–3, p. 1-6, 2005.

WANG, S. D.; SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Factors affecting the strength of alkali-activated slag. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 6, p. 1033-1043, 1994.

WENG, L. et al. Effects of aluminates on the formation of geopolymers. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 117, n. 2, p. 163-168, 2005.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymerisation of alumino-silicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, n. 3, p. 247-266, 2000.

\_\_\_\_\_. Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX, and HREM. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 11, p. 1705-1716, 2002.

\_\_\_\_\_. Effect of source materials on geopolymerization. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 8, p. 1698-1706, 2003.

YOUNG, J. F.; BENTUR, A.; MINDESS, S. The science and technology of civil engineering materials. 1998.

YU, M. F. et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. **Physical Review Letters**, v. 84, n. 24, p. 5552-5555, 2000.

ZAHARAKI, D.; KOMNITSAS, K.; PERDIKATIS, V. Use of analytical techniques for identification of inorganic polymer gel composition. **Journal of materials science**, v. 45, n. 10, p. 2715-2724, 2010.

ZHU, W.; BARTOS, P. J. M.; PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. **Materials and Structures**, v. 37, n. 9, p. 649-658, 2004.