

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA

SILÊNIA PRISCILA DA SILVA LEMES

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE
ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE NANOTUBO DE
CARBONO**

Alegrete

2016

SILÊNIA PRISCILA DA SILVA LEMES

**CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE
ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE NANOTUBO DE
CARBONO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Engenharia – PPEng da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia

Orientador: Prof^o Dr. Jorge Luis Palacios Felix

Alegrete

2016

L552c Lemes, Silênia Priscila da Silva

CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E
TÉRMICO DE ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND COM
ADIÇÃO DE NANOTUBO DE CARBONO / Silênia Priscila da
Silva Lemes.

115 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Pampa,
MESTRADO EM ENGENHARIAS, 2016.

"Orientação: Jorge Luis Palacios Felix".

1. Nanotubo de Carbono. 2. Argamassa. 3. Propriedades
Mecânicas. 4. Propriedades Térmicas. I. Título.

SILÊNIA PRISCILA DA SILVA LEMES

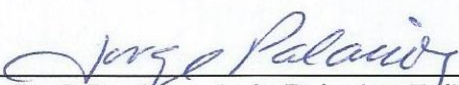
**CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO E TÉRMICO DE
ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND COM ADIÇÃO DE NANOTUBO DE
CARBONO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação Stricto sensu em Engenharia – PPEng da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

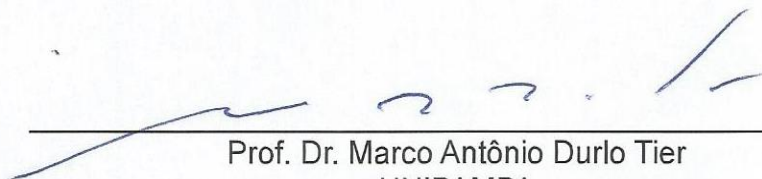
Área de concentração: Tecnologia de Materiais

Dissertação defendida e aprovada em: 19, de agosto de 2016.

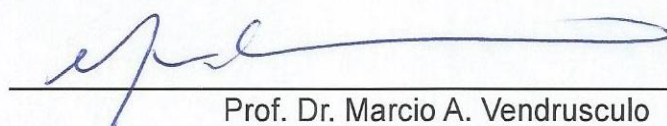
Banca examinadora:



Prof. Dr. Jorge Luis Palacios Felix
Orientador/ UFFS



Prof. Dr. Marco Antônio Durlo Tier
UNIPAMPA



Prof. Dr. Marcio A. Vendrusculo
UFFS

Dedico este trabalho à Deus, aos meus pais, Ildo e Sônia, e ao meu noivo Bruno, maiores incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus primeiramente por sempre me dar força, coragem e sabedoria para enfrentar todos os obstáculos.

Aos meus pais, Ildo Lemes e Sônia Lemes, por serem meu chão e exemplos de vida, que com dignidade e caráter foram à base para que eu me tornasse o que sou. Aos meus irmãos Rodrigo Lemes e Rafael Lemes pelo amor, amizade, carinho por estarem comigo nos momentos fáceis e difíceis, e por se alegrarem com minhas vitórias.

Agradeço em especial ao meu grande amigo e amado noivo, Bruno Fontoura, pelo amor, apoio, dedicação e companheirismo. Obrigada por estar sempre ao meu lado e por muitas vezes noites adentro enquanto estudava e realizava meus trabalhos.

Ao meu Orientador Professor Dr. Jorge L. P. Felix por ter me concedido a oportunidade de trabalharmos juntos e apoiado o tema deste requerido trabalho. Pela confiança, incentivo, orientações e paciência na realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Civil Marcelo Dias e aos técnicos Raquel Machado e Dieison Fantineli, pela ajuda e por todo o conhecimento transmitido na realização de diversos ensaios.

Ao professor Dr. Wladimir Hernandez Flores, pela disponibilidade de tempo e auxílio nos ensaios de difração de Raios-X, e na análise dos resultados.

Ao professor Mauricio França, pelo auxílio na metalização das argamassas e nanotubos de carbono e análises microscópicas.

À minha amiga e companheira desde a graduação Débora Pedroso Righi (doutoranda UFRGS) pela disponibilidade de tempo, acesso na utilização de equipamentos nos laboratórios da UFRGS, para realização de alguns ensaios e principalmente pelo apoio e carinho que sempre foi concebido a mim.

Às queridas amigas e colegas Naiane Stochero e Lilian Stringari pelo companheirismo, ajuda e conselhos.

À bolsista Nayra Fontoura e amigo Eduardo Pachla, pelo auxílio na execução de alguns ensaios.

A todos os demais, amigos e familiares que de alguma forma colaboraram para minha formação.

À Empresa EPT Engenharia e Pesquisa Tecnológicas pela doação do aditivo Glenium 51.

À FAPERGS, pelo apoio financeiro através da bolsa de estudos.

Muito obrigada!

RESUMO

A nanotecnologia tem proporcionado inovações significativas na ciência e na engenharia. Um material que vem se destacando nessa área é o nanotubo de carbono (NTC). Há recentes pesquisas aplicadas a área da construção civil sobre os benefícios deste material às argamassas no desempenho de suas propriedades mecânicas e condutividade elétrica enquanto pouco estudo na condutividade térmica. Neste contexto, a presente pesquisa tem como objetivo analisar o comportamento mecânico e térmico de argamassas de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono, comparando-as com uma argamassa de referência. Os NTCs foram adicionados às argamassas, em forma de dispersão, nos teores de 0,20%, 0,30% e 0,50% em relação à massa de cimento. Para o desenvolvimento da pesquisa, inicialmente foi caracterizado o nanotubo de carbono, através dos ensaios de difração de raios-x e termogravimetria (TGA). Para as argamassas no estado fresco, foram determinados o índice de consistência, densidade de massa e teor de ar incorporado. A avaliação das propriedades mecânicas das argamassas, foi medida através de ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão. As propriedades térmicas foram analisadas pelo ensaio de condutividade térmica e por termogravimetria. Além disso, foram realizados ensaios complementares como difração de raios-x, absorção de água por imersão e investigação da microestrutura através da microestrutura eletrônica de varredura (MEV). As argamassas com adição de nanotubo de carbono, quando comparadas com a argamassa de referência, apresentaram melhorias em algumas propriedades analisadas, tais como resistência à tração na flexão e absorção de água por imersão. Os resultados obtidos na resistência à compressão e nas propriedades térmicas não foram significativos, fator como a dispersão dos NTC na matriz do cimento Portland pode ter influenciado estes resultados.

Palavras-chave: Nanotubo de carbono, argamassa, propriedades mecânicas, propriedades térmicas.

ABSTRACT

Nanotechnology has provided significant innovations in science and engineering. A material that has stood out in this area is the carbon nanotube (NTC). There is recent research applied to the field of construction on the benefits of this material to the mortar in the performance of their mechanical properties and electrical conductivity while little study on thermal conductivity. In this context, this research aims to analyze the mechanical behavior and thermal Portland cement mortars with addition of carbon nanotubes, comparing them with a reference mortar. The CNTs were added to the mortar in the form of dispersion in amounts of 0.20%, 0.30% and 0.50% relative to the cement mass. For the development of the research, it was initially characterized the carbon nanotube through the trials of diffraction x-ray and thermogravimetry (TGA). For mortars in the fresh state, it was determined the consistency index, mass density and entrained air content. The evaluation of the mechanical properties of mortars, was measured by tensile strength tests in flexion and compression. Thermal properties were analyzed by thermal conductivity assay and termogravimentria. Furthermore, additional tests were performed as x-ray diffraction, by water absorption and investigation of the microstructure using electron microstructure (SEM). The mortars with addition of carbon nanotubes, compared to the reference mortar analyzed showed improvements in some properties such as tensile strength in bending and water absorption. The results of the compressive strength and the thermal properties were not significant factor as the scattering of the NTC Portland cement matrix may have influenced these results.

Keywords: Carbon Nanotube, mortar, mechanical properties, thermal properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Tamanho de partículas e superfícies específicas relacionadas com concreto	25
Figura 2 – Imagens de MEV de amostras após 28 dias de cura: (a e b) de 0,08 % em peso de MWCNT e (c e d) de 0,10% em peso de MWCNT.	29
Figura 3 – Estrutura do diamante, mostrando hibridização sp^3	30
Figura 4 – Estrutura do grafite, mostrando hibridização sp^2	31
Figura 5 – Estrutura da molécula de fulereno, mostrando hibridização sp^2 ligeiramente deformada.	31
Figura 6 – Estrutura de um nanotubo de carbono, mostrando hibridização sp^2 ligeiramente deformada.	32
Figura 7 – Estrutura dos nanotubos de carbono.	33
Figura 8 – Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado.....	34
Figura 9 – Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado.....	35
Figura 10 – Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado.....	36
Figura 11 – Nanotubo de carbono de parede simples.....	38
Figura 12 – Nanotubo de carbono de parede múltiplas.....	39
Figura 13 – Representação esquemática para síntese de NTC por arco corrente....	41
Figura 14 – Representação do aparato experimental de ablação por laser.	42
Figura 15 – Representação esquemática de um reator CVD	43
Figura 16 – Teias de nanotubos a recobrir o interior da câmara de deposição.....	44
Figura 17 - Esquema do Programa Experimental	46
Figura 18 – Nanotubo de carbono.....	49
Figura 19 – Imagem produzida a partir do MEV dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas.	50
Figura 20 – Difrátômetro de Raios-X: (a) Visão geral do equipamento; (b) Parte interna do equipamento.....	52
Figura 21 – Equipamento termogravimétrico.....	53
Figura 22 - Misturador Planetário	55
Figura 23 - Aparelho de Ultrassom de imersão	56
Figura 24 – Componentes e processo de dispersão da solução.....	57
Figura 25 – Solução antes e após dispersão	58

Figura 26 – Mecanismo de separação dos nanotubos de carbono em uma dispersão estabilizada com tensoativo.	59
Figura 27 – Mesa de consistência.....	62
Figura 28 – Prensa para rompimento dos CP's.....	64
Figura 29 – Instrumentação dos ensaios: (a) Resistência à tração na flexão; (b) Resistência à compressão.	65
Figura 30 – Instrumentação do ensaio de resistência à compressão: (a) Visão geral do ensaio; (b) Visão aproximada do corpo de prova.	66
Figura 31 – Vista do molde em madeira e do corpo de prova.....	67
Figura 32 – Instrumentação do ensaio de condutividade térmica: (a) Visão geral do ensaio; (b) Visão aproximada do corpo de prova no aparelho.	68
Figura 33 - Ensaio de absorção por imersão: (a) equipamento banho maria; (b) corpos de prova submersos.....	70
Figura 34 - Metalização das amostras (a) Equipamento utilizado (b) amostras sendo metalizadas.....	71
Figura 35 - Microscópio eletrônico de varredura.....	71
Figura 36 - Espectro de raios-X do Nanotubo de Carbono.....	73
Figura 37 - Curva de termogravimetria (TGA) dos nanotubos de carbono.....	74
Figura 38 - Densidade de massa X Teor de Ar Incorporado.....	77
Figura 39 - Resistência média à tração na flexão.....	80
Figura 40 - Resistência média à Compressão – NBR 13279/05.....	84
Figura 41 - Resistência à Compressão das argamassas com NTC.....	86
Figura 42 - Resistência à Compressão – NBR 7215/96.....	88
Figura 43 - Resistência à Compressão: Prismáticos X Cilíndricos.....	90
Figura 44 - Curvas de Tensão X Deformação obtidas no ensaio de compressão	92
Figura 45 - Curvas de TGA e DrTGA das argamassas.....	95
Figura 46 - Difratoograma de raios-x das argamassas.....	97
Figura 47 - Absorção de água por imersão.....	99
Figura 48 - Micrografia em MEV da argamassa AR.....	100
Figura 49 - Micrografia em MEV da argamassa AN25.....	101
Figura 50 - Micrografia em MEV da argamassa AN30.....	102
Figura 51 - Micrografia em MEV da argamassa AN50.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do Cimento CP V-ARI (Lote L052)	47
Tabela 2 - Composição granulométrica e massa específica	48
Tabela 3 – Caracterização do NTC	50
Tabela 4 – Composição do produto	51
Tabela 5 – Nomenclatura das dosagens de argamassas	54
Tabela 6 - Quantidade e idades ensaiadas dos corpos de provas.....	60
Tabela 7 - Índice de consistência das argamassas.....	75
Tabela 8 - Densidade de massa das argamassas	76
Tabela 9 - Teor de ar incorporado.....	77
Tabela 10 - Resistência à tração na flexão das argamassas	79
Tabela 11 - Análise de Variância para tração na flexão	81
Tabela 12 - Fatores de forma de nanotubos de carbono	82
Tabela 13 - Resistência à Compressão das argamassas – NBR 13279/05.....	83
Tabela 14 - Análise de Variância para Compressão – NBR 13279/05.....	85
Tabela 15 - Resistência à compressão das argamassas – NBR 7215/96.....	87
Tabela 16 - Análise de Variância para Compressão – NBR 7215/96.....	89
Tabela 17 - Condutividade e Resistência Térmica das argamassas.....	93
Tabela 18 - Absorção de água das argamassas	98

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

a/c – Relação água/cimento

Al – Alumínio

AR – Argamassa de referência, sem adição de nanotubo de carbono

AN25 – Argamassa com 0,25% de nanotubo de carbono

AN30 – Argamassa com 0,30% de nanotubo de carbono

AN50 – Argamassa com 0,50% de nanotubo de carbono

ASTM – American Society for Testing, Norma Americana

Θ – Ângulo quiral

C – Carbono

CDTN – Centro de desenvolvimento de tecnologia nuclear

cm – Centímetro

CP's – Corpos de prova

CP V – ARI – Cimento Portland V – Ari, alta resistência inicial

C-S-H – Silicato de Cálcio Hidratado

CVD – Chemical Vapor Deposition

Co – Óxido de Carbono

CO₂ – Gás Carbono

D - Diâmetro

DRX – Difração de Raios-X

EPT – Engenharia e Pesquisas Tecnológicas S. A.

Fe – Ferro

Fe₂O₃ – Óxido de ferro

GA – Aribic Gum

LVDT – Transformador Diferencial Variável Linear

m – Metro

MEV – Microestrutura Eletrônica de Varredura

MWCNT – sigla do idioma em inglês para Nanotubo de Paredes Múltiplas

N₂ - Nitrogênio

NBR – Norma Brasileira

NBR NM – Norma Brasileira, normalização no Mercosul

Ni – Nitrogênio

nm – Nanômetro

N/m – Nilton por metro

NTC – Nanotubos de Carbono

π – Pi

σ – Sigma

S – Enxofre

SiO₂ – Óxido de silício (Sílica)

SWCNT – sigla do idioma em inglês para Nanotubo de Paredes Simples

TGA – Análise Termogravimétrica

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UNIPAMPA – Universidade Federal do Pampa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Considerações iniciais	19
1.2	Justificativa	20
1.3	Objetivos	21
1.3.1	Objetivo Geral	21
1.3.2	Objetivos Específicos	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios	23
2.2	Adições de nanomateriais em matriz de Cimento Portland	24
2.3	Principais estruturas Carbônicas	29
2.4	Nanotubo de Carbono	32
2.4.1	Características e tipos de NTC	34
2.4.2	Métodos de síntese de NTC	39
3	MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1	Materiais	46
3.1.1	Cimento Portland	46
3.1.2	Água de amassamento	47
3.1.3	Areia	47
3.1.4	Aditivo Superplastificante	48
3.1.5	Nanotubo de Carbono (NTC)	49
3.2	Caracterização do nanotubo de carbono	51
3.2.1	Difração de Raios-x (DRX)	51
3.2.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	52
3.3	Procedimento de dosagem, mistura, moldagem e cura das argamassas	53
3.3.1	Dosagem das argamassas	53
3.3.2	Mistura da argamassa de referência	55
3.3.3	Mistura das argamassas com Nanotubo de Carbono (NTC)	56
3.3.4	Moldagem e Cura dos Corpos de Prova	59
3.4	Caracterização das argamassas no estado fresco	61

3.4.1	Índice de consistência	61
3.4.2	Densidade de massa e teor de ar incorporado	62
3.5	Caracterização das argamassas no estado endurecido	63
3.5.1	Resistência à tração na flexão e à compressão – NBR 13279/2005	63
3.5.2	Resistência à Compressão Simples – NBR 7215/1996	65
3.5.3	Condutividade térmica	66
3.5.4	Análise termogravimétrica (TGA) das argamassas	68
3.5.5	Difração de Raios-X	69
3.5.6	Absorção de água por imersão	69
3.5.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	70
4	RESULTADOS	72
4.1	Caracterização do nanotubos de carbono	72
4.1.1	Difração de Raios-X	72
4.1.2	Análise termogravimétrica (TGA)	73
4.2	Caracterização das argamassas no seu estado fresco	75
4.2.1	Índice de consistência	75
4.2.2	Densidade de massa e Teor de ar incorporado	76
4.3	Caracterização das argamassas no seu estado endurecido	78
4.3.1	Resistência à tração na flexão – NBR 13279/2005	78
4.3.2	Resistência à compressão – NBR 13279/2005	82
4.3.3	Resistência à compressão – NBR 7215/1996	86
4.3.4	Condutividade Térmica	93
4.3.5	Análise termogravimétrica (TGA) das argamassas	95
4.3.6	Difração de Raios-X das argamassas	96
4.3.7	Absorção de água por imersão	98
4.3.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	99
5	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	104
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	107
6.1	Conclusões	107
6.2	Sugestões para trabalhos futuros	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	110

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações iniciais

Após grandes descobertas na área de materiais, de métodos construtivos e de tecnologia, o mundo científico busca resultados inovadores a partir de duas áreas recentes: a Nanociência e a Nanotecnologia (MELO, 2009).

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

Pesquisas realizadas nas áreas de cimento e nanotecnologia têm demonstrado que algumas adições de nano compósito ao cimento permitem modificações importantes na sua microestrutura, o que proporciona a produção de argamassas e concretos mais resistentes, menos porosos e mais duráveis (MARCONDES, 2012).

De acordo com Borba *et al.* (2013), o nanotubo de carbono (NTC), é uma das mais novas descobertas neste meio, foram descobertos no início da década de 90 por Sumio Iijima, são macromoléculas de átomos de carbono em um arranjo hexagonal periódica com uma concha cilíndrica e caracterizada como nanotubos de parede única (SWCNT) e os nanotubos de paredes múltiplas (MWCNT). A estrutura de um SWCNT pode ser conceituada envolvendo uma folha de grafeno em um cilindro transparente enquanto MWCNT consiste em várias folhas de grafeno enrolado sobre si mesmas formando um tubo (COLLINS *et al.*, 2012). Este material apresenta extraordinárias propriedades mecânicas, elétricas e térmicas, propriedades de extrema importância para argamassas e concretos. Por se tratarem de partículas nanométricas, os NTC também representam a possibilidade de um aumento da variabilidade granulométrica e consequente efeito fíler na composição de argamassas, melhorando as propriedades mecânicas, difusidade térmica e diminuindo a porosidade, fatores que aumentam a durabilidade das argamassas e concretos (BORBA *et al.*, 2013).

Mesmo com as melhorias constatadas por alguns pesquisadores, existem alguns desafios a serem enfrentados para a utilização dos nano compósitos em

argamassas e concretos tais como alto custo e a dificuldade em se garantir uma dispersão eficiente na mistura.

Os artigos publicados sobre o uso de nanotubos em novos materiais referem-se, em sua maioria, a aplicações nas áreas de medicina e de eletrônicos. Poucos relatam sobre a experiência na área de engenharia civil, principalmente no tocante à adição de nanotubos ao cimento para fabricação de um novo tipo de argamassa ou concreto (MELO, 2009).

A hipótese que gerou esta pesquisa foi a de verificar se a adição de nanotubos de carbono propicia efeitos benéficos às argamassas. O estudo inclui uma análise comparativa de argamassas fabricadas com cimento Portland de alta resistência inicial, levando-se em conta o desempenho mecânico e térmico das misturas elaboradas.

1.2 Justificativa

Diversos fatores têm contribuído para o aumento do uso de energia por todo o mundo. A globalização disseminou mundialmente o estilo de vida dos países mais desenvolvidos, levando muitas sociedades a um ponto extremo, onde não é possível reverter o quadro e viver sustentavelmente. Um desses fatores que causam grande impacto ambiental em nações desenvolvidas é o uso de energia em edificações. Globalmente, a indústria da construção e o ambiente construído são dois dos maiores consumidores de energia e materiais (SANTIN *et al.*, 2009 *apud* SENGGER *et al.*, 2011).

Diante disso devemos pensar em novas formas de sustentabilidade e economia dos recursos energéticos existentes. Cabe salientar que no condicionamento de ar, o desperdício de energia é grande, as maneiras de reduzir o consumo são fáceis e sem grandes investimentos. O emprego de materiais com maior resistência térmica poderia representar, em muitos casos, uma grande redução no consumo de energia elétrica em edificações com ambientes climatizados e também representar um maior conforto dos ocupantes de edificações sem condicionamento de ar, já que estes materiais

proporcionam maior isolamento térmico do ambiente a ser ocupado, diminuindo as trocas de calor com o meio externo (GASPARINI, 2005).

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

A Nanotecnologia nesta área apresenta um grande potencial o qual ainda não foi explorado. Materiais como cerâmica, borrachas, polímeros, entre outros poderão ser desenvolvidos com propriedades superiores aos já existentes.

O estudo do cimento com adição de NTC abre espaço para uma nova era na engenharia de materiais. O controle da matéria-prima pelo homem gerará enormes avanços no bem-estar material e na saúde das pessoas e na redução do impacto da atividade industrial sobre o planeta, pela produção de bens com maior durabilidade e pela maior eficiência na utilização de energia.

A dificuldade de dispersão dos NTC, o custo, a dificuldade de fabricação e o fato de se tratar de um material novo são fatores que dificultam o seu uso na construção civil, deste modo, um estudo de caracterização de argamassas com nanotubos de carbono (NTC) através de instrumentação se faz necessário, a fim de iniciar a busca de informações sobre um novo material que pode revolucionar a área da construção civil.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

O objetivo geral da pesquisa consiste em avaliar a incorporação e a viabilidade técnica do nanotubos de carbono (NTC) em determinadas propriedades mecânicas e térmicas de argamassas.

1.3.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo geral, é necessário traçar alguns objetivos específicos. São eles:

- i. Verificar as características físicas e químicas dos nanotubos de carbono (NTC) por meio de ensaios de: Difração de Raio-X e Análise termogravimétrica (TGA);
- ii. Confeccionar argamassas de cimento Portland de referência e com adições de nanotubos de carbono (NTC) na mistura com teores de 0,25%, 0,30% e 0,50% em relação a massa do cimento;
- iii. Avaliar o comportamento mecânico das amostras com adição de nanotubos de carbono quanto à resistência à tração na flexão e à compressão;
- iv. Analisar a influência da adição de nanotubos de carbono nas amostras quanto ao seu comportamento térmico.
- v. Analisar a microestrutura das amostras, com a tentativa de observar o comportamento e disposição dos nanotubos de carbono através da microscopia eletrônica de varredura (MEV);

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios

Gleize (2011), nos diz que hoje em dia, materiais cimentícios e, especificamente, concretos e argamassas, deixaram de ser uma simples mistura de cimento, água e agregado, qualquer seja o tipo de aplicação. Concretos modernos contêm cada vez mais adições minerais, aditivos orgânicos e inorgânicos e fibras. A aplicação de conceitos de nanociência e nanotecnologia para concreto, está relacionado à boa parte desses avanços.

A nanotecnologia é vista atualmente como um dos ramos mais promissores no campo científico, segundo Carles (2007), a nanotecnologia é um campo da ciência que tem como objetivo controlar individualmente átomos e moléculas para criar vários tipos de estruturas (máquinas, chips, etc.) milhares de vezes menores que a tecnologia ora disponível permite. Um nanômetro equivale a um bilionésimo do metro ($1\text{nm} = 0,000000001\text{m} = 10^{-9}\text{m}$), e corresponde a um ponto especial na escala natural de comprimentos, pois os menores dispositivos construídos pelo homem, nesta dimensão, começam a se comparar com o tamanho de átomos e moléculas criados naturalmente.

O refino da estrutura dos materiais ou a incorporação de nano objetos permite o aumento das superfícies de contato e a reatividade, o que gera várias vantagens em termos de reforço e de eficiência. Mais do que uma simples hiperminiaturização, o controle da matéria na escala nanométrica abre, sobretudo, enormes perspectivas na possibilidade de criar materiais, dispositivos e sistemas com novas funções e propriedades (GLEIZE, 2007). Os recentes avanços no campo da nanotecnologia têm levado ao desenvolvimento de fibras em escalas nanométricas, tornando possível o desenvolvimento de um novo material de alta performance, nano compósito, à base de cimento que pode efetivamente atuar como sensores para monitorar o funcionamento de estruturas (GDOUTOS, 2014).

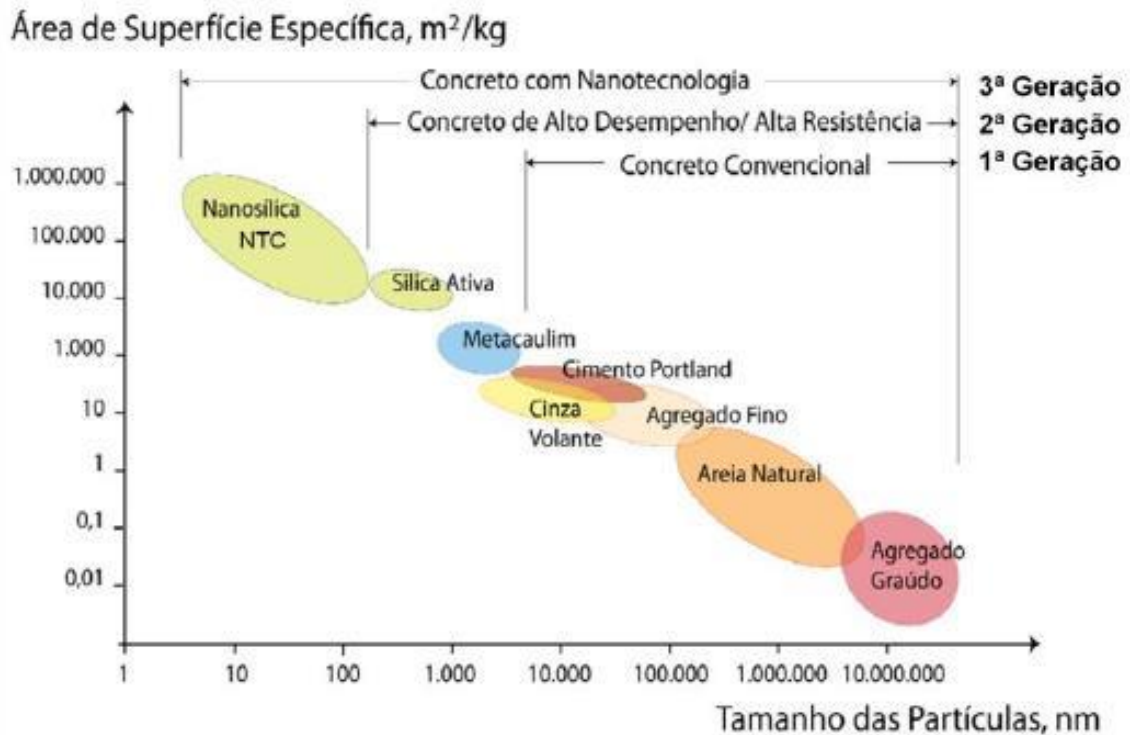
2.2 Adições de nanomateriais em matriz de Cimento Portland

O cimento Portland é um produto relativamente barato, de fácil utilização e com boas características mecânicas e de durabilidade. Ele é produzido a partir da moagem de clínquer com uma pequena quantidade de gipsita, para impedir a pega instantânea. Suas características o tornaram um dos materiais de construção mais utilizados no mundo. Como a utilização de materiais cimentícios abrange quase todos os tipos de obras, desde construções simples até grandes obras de engenharia, o desenvolvimento de materiais mais eficientes tem impacto econômico, social e ambiental em todos os níveis da sociedade (BATISTON, 2012).

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

Uma nova tendência vem chamando atenção dos pesquisadores, o avanço da tecnologia em concretos e argamassas. Estes avanços estão sendo feitos na aplicação da nanotecnologia na ciência do cimento e análise da micro e nanoestrutura do concreto (ISAIA, 2011). Para Sanchez *et al.* (2010), o concreto se classifica de acordo com as dimensões dos agregados e ou adições usadas em sua produção. Desta forma, o concreto com adições de nanomateriais pode ser considerado o concreto de terceira geração, como sugere a Figura1.

Figura 1 - Tamanho de partículas e superfícies específicas relacionadas com concreto



Fonte: Sanchez e Sobolev (2010).

O grande interesse na utilização de nanomateriais reside principalmente na sua alta área de superfície específica. A adição de nanopartículas, nanofibras e materiais nanoestruturados ao concreto, por exemplo, permitirá não só um melhor controle da sua microestrutura, o que não permite as tecnologias atuais, como também a produção de materiais mais resistentes e mais duráveis (ZHU, BARTOS et al., 2004).

O concreto que possui as nanoestruturas complexas do cimento e seus hidratos é um excelente candidato para a manipulação e controle de suas propriedades por meio da nanotecnologia. O cimento hidratado é composto majoritariamente por um silicato de cálcio hidratado (C-S-H), durante a hidratação, o C-S-H recobre progressivamente os grãos de cimento anidro e preenche, aos poucos, o espaço intergranular. Essa fase hidratada é considerada como o verdadeiro ligante da pasta de cimento endurecida e é o principal responsável por grande parte das propriedades dos concretos endurecidos, algumas desejáveis, tais como alta resistência à compressão e endurecimento progressivo; outras prejudiciais, tais como fragilidade, baixa resistência à tração e instabilidade dimensional (GLEIZE, 2011).

Pesquisadores vêm desenvolvendo o chamado nanocompósito de cimento-nanotubo de carbono, o uso deste material tem por objetivo reduzir a porosidade e o esforço estrutural do cimento, contando com condutividade térmica e elétrica superiores, além da resistência mecânica elevada. O reforço da estrutura do C-S-H com fibras e armaduras de diâmetro nanométrico possibilitará produzir produtos cimentícios mais resistentes e também mais dúcteis. Além disso, pesquisas têm sido feitas com sílicas e cinzas em escala nanométrica, possibilitando o retardamento do endurecimento do concreto. Todavia, esses nanomateriais fecham os microporos e impedem o surgimento de fissuras, aumentando, assim, a durabilidade e a vida útil do concreto (GLEIZE, 2011). Entretanto, He *et al.* (2006), devido a sua alta relação superfície/volume, um dos principais desafios na incorporação de nanomateriais é obter uma boa dispersão na matriz e interagir com os compostos hidratados do cimento, principalmente o C-S-H, de forma permitir a distribuição dos esforços mecânicos à qual essa matriz será submetida.

Li *et al.* (2004), em seu estudo sobre propriedades mecânicas em argamassa de cimento com nanomateriais, verificou, que a resistência à compressão dessas argamassas, com a incorporação de nanopartículas, aumentou significativamente. Para a realização dos seus experimentos, os referidos autores usaram um superplastificante no qual foi misturado à água, e somente depois foram adicionadas as nanopartículas (nano-SiO₂ e nano-Fe₂O₃) e o cimento à mistura, seguido pela areia. Os nanomateriais foram adicionados à mistura por meio de um misturador rotativo, sem pré dispersão. Foram realizadas 11 misturas com diferentes proporções, mas em todas as relações água/aglomerante foi de 0,5. Os resultados obtidos foram semelhantes aos esperados, às resistências à compressão de todas as argamassas com nano-SiO₂ apresentaram valores superiores ao da argamassa de referência (sem nanopartículas).

De uma maneira geral, há certo consenso na literatura de que os efeitos positivos das nanopartículas na microestrutura e propriedades mecânicas de materiais cimentícios podem ser explicados pelos seguintes fatores (LI *et al.*; 2004; SANCHEZ & SOBOLEV, 2010):

- A viscosidade da fase líquida aumenta, reduzindo a segregação e aumentando a trabalhabilidade;

- As nanopartículas melhoram a microestruturas da zona interfacial de transição, resultando numa melhor ligação entre agregados e pasta de cimento;
- Quando uma pequena quantidade de nanopartículas é uniformemente dispersa na pasta de cimento, as nanopartículas agem como ponte de ligação forte ao cimento hidratado e, também, contribuem para a hidratação do cimento devido a sua alta atividade, o que é favorável para a resistência mecânica;
- Ocorre efeito filer onde, as nanopartículas preenchem os poros da pasta de cimento, tornando-se mais densa e aumentando a resistência, de modo similar ao efeito da sílica ativa;
- As nanopartículas aceleram a hidratação do cimento e favorecem a formação de pequenos cristais de hidróxido de cálcio e aglomerados de C-S-H;
- A nanosílica participa na reação pozolânica, consumindo o hidróxido de cálcio e produzindo um C-S-H adicional;
- A melhoria geral da microestrutura aumenta a tenacidade, resistência ao cisalhamento, tração e flexão.

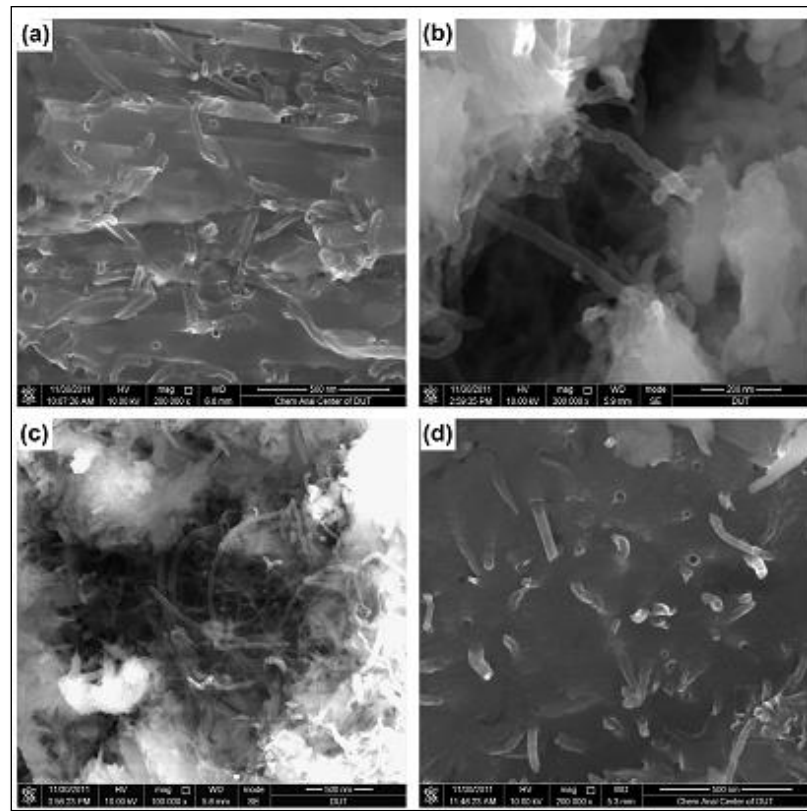
Quando se alteram as dimensões de um material do tamanho macro para nano, Sanchez (2010) relata que ocorrem mudanças significativas em sua condutividade térmica e elétrica, absorção ótica, reatividade química e nas propriedades mecânicas. Com a redução no tamanho, mais átomos localizam-se na superfície e na morfologia desta superfície. Todos esses fatores alteram as propriedades básicas e a reatividade química dos nanomateriais.

Também foram constatados por Li *et al.* (2004), os efeitos da reatividade das partículas de nano-SiO₂. Em sua pesquisa, verificou que a temperatura aumentou mais rapidamente e que o valor máximo foi maior no concreto de alta resistência com cinza volante e partículas de nano-SiO₂ do que no concreto de alta resistência apenas com cinza volante. A nano-SiO₂ pode ativar a cinza volante tão bem quanto o cimento, isso ocorre devido à alta atividade e grande superfície específica da nano-SiO₂ e devido a sua capacidade de abastecer um grande número de pontos de nucleação. O autor obteve em seu trabalho um aumento de 81% de resistência à compressão aos 3 (três) dias com adição de 4% de nano-SiO₂, houve um refinamento do tamanho dos

poros do concreto, com a incorporação das nanopartículas, além de uma redução na porosidade.

Wang *et al.* (2013), estudaram a adição de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) em compósitos de cimento nas proporções de 0,05%, 0,08%, 0,10%, 0,12% e 0,15% em relação a massa de cimento. Os MWCNT inicialmente foram dispersos, usando o método de ultra-som com um surfactante Arabic Gum (GA) durante 30 min à temperatura ambiente, por fim foi adicionado 0,13% em relação a massa de cimento um antiespumante fosfato de tributilo líquido para eliminar bolhas de ar nas soluções. No referido trabalho os autores investigaram a resistência à flexão de compósitos reforçados com MWCNT onde, os resultados demonstraram que a adição de nanotubos melhorou significativamente a tenacidade das pastas de cimento Portland. A resistência à fratura das misturas com concentrações de MWCNT resultou em um grande aumento para um máximo de 312,16 N/m. O índice de resistência à flexão dos compósitos aumentou em até 57,5 % para adição de 0,08% em peso MWCNT comparado a mistura de referência (sem adição). Além disso, os resultados de porosidade e distribuição dos tamanhos dos poros indicam que a pasta de cimento contendo MWCNT tiveram menor porosidade, a mistura com 0,12% obteve porosidade total de 12,25%, cerca de 20,92% menor que a de referência. A estrutura morfológica das amostras mostrou que os nanotubos de carbono atuam como pontes entre fissuras e vazios (Figura 2) e formam uma rede que transfere a carga de tensão para fora da matriz impedindo a ruptura.

Figura 2 – Imagens de MEV de amostras após 28 dias de cura: (a e b) de 0,08 % em peso de MWCNT e (c e d) de 0,10% em peso de MWCNT.



Fonte: Wang et. al (2013).

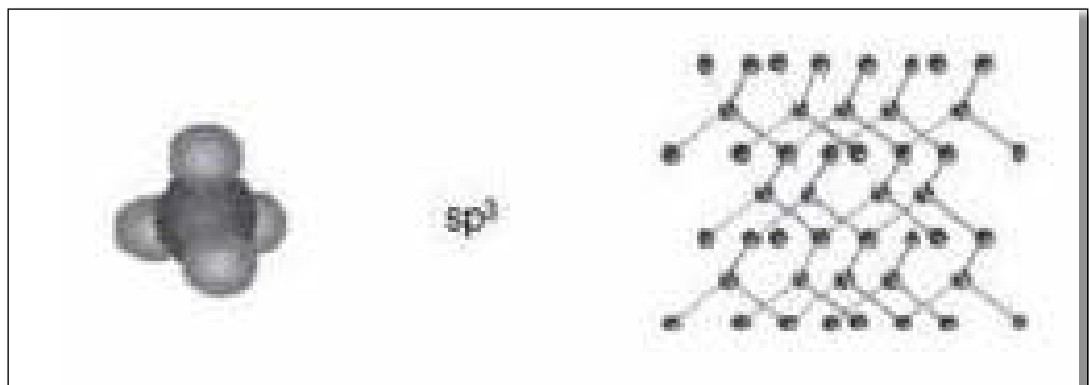
2.3 Principais estruturas Carbônicas

O carbono é um dos elementos químicos mais abundantes no universo, sendo um elemento, onde é a base da constituição fundamental que dá origem a um grande número de moléculas e estruturas complexas e faz parte da manutenção da vida dos organismos vivos uni e multicelulares. O carbono existe na forma sólida principalmente em duas estruturas diferentes, como diamante e grafite, que podem ser consideradas como duas formas naturais cristalinas de carbono puro (LARRUDÉ, 2007). Os alótropos do elemento carbono apresentam dimensionalidades que podem variar de zero a três, devido à versatilidade que esse elemento químico tem de combinar seus orbitais atômicos para formar ligações covalentes, dando origem a diferentes tipos de hibridizações sp , sp^2 e sp^3 (TERRONES 2004).

O diamante assim como o grafite forma uma estrutura tridimensional. Suas

propriedades, morfologia e características são completamente diferentes e podem ser explicadas em termos do modo em que os átomos de carbono estão ligados entre si na estrutura. Todos os elétrons de valência dos átomos de carbono ocupam orbitais hibridizados do tipo sp^3 , de forma que seus orbitais híbridos se distribuem no espaço da maneira mais simétrica possível; a rede cristalina é formada por átomos de carbono com quatro enlaces de comprimento $1,56\text{\AA}$, dispostas sobre os vértices de um tetraedro regular com ângulo de ligação próximos de $109^\circ 28'$. Esta configuração confere ao diamante uma estrutura cúbica e faz deste material o mais duro encontrado na natureza, ver Figura 3. O diamante não apresenta elétrons livres, pois suas ligações são altamente direcionais e envolvem todos os elétrons de valência, sendo assim, um material que se comporta como um isolante elétrico (IIJIMA, 1991).

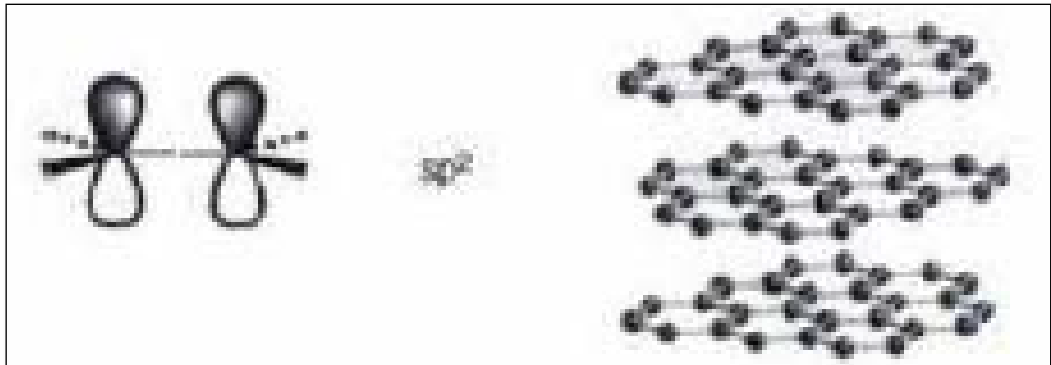
Figura 3 – Estrutura do diamante, mostrando hibridização sp^3 .



Fonte: Larrudé, 2007.

Já o grafite, possui configuração com átomos de carbono com hibridização do tipo sp^2 , ilustrado na Figura 4. Cada átomo de carbono está fortemente ligado com seus três vizinhos formando ligações covalentes coplanares do tipo sigma (σ), sendo o ângulo de ligação entre as mesmas de 120° . Os átomos de carbono ainda estabelecem uma ligação fraca do tipo pi (π) originada dos orbitais p puros (não hibridizados) perpendiculares a esse plano. Essa conformação faz com que o grafite possua estruturas de camadas, sendo que cada camada pareça uma colmeia de abelha, com uma distância de $1,42\text{\AA}$ entre os átomos de carbono mais próximos e uma separação de $3,35\text{\AA}$ entre camadas.

Figura 4 – Estrutura do grafite, mostrando hibridização sp^2 .



Fonte: Larrudé, 2007.

O grafite é extremamente rígido no plano, com alta constante elástica, entretanto esses planos estão ligados por fracas interações de van der Waals estabelecida entre orbitais deslocalizados que são formados pelos orbitais p não hibridizados e através dos quais os elétrons são bastante livres para se mover por toda estrutura. Esse modelo explica a condutividade elétrica do grafite na direção dos planos e o fato dele ser mais mole do que o diamante, uma vez que as camadas podem ser deslizadas uma sobre as outras e separadas por processo de esfoliação.

Durante muito tempo, se pensava que os únicos alótropos do carbono eram só o grafite e o diamante, onde apresentavam estruturas em cadeias lineares e não lineares, até que em 1985 foi descoberta experimentalmente uma nova forma de carbono que chamaram de fulereno, Figura 5.

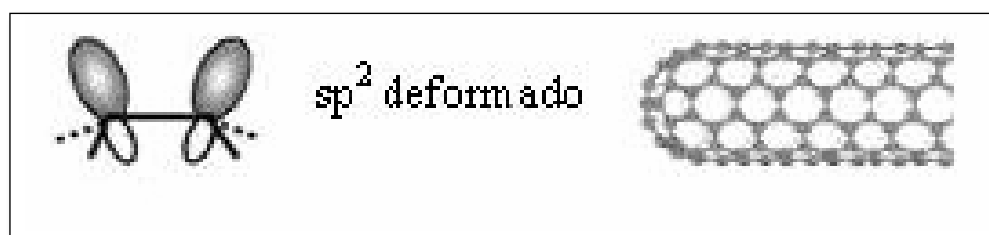
Figura 5 – Estrutura da molécula de fulereno, mostrando hibridização sp^2 ligeiramente deformada.



Fonte: Larrudé, 2007.

Os pesquisadores propuseram que os fulerenos seriam estruturas fechadas constituídas somente por átomos de carbono, construída por 20 faces pentagonais e 12 faces hexagonais. Esta é uma molécula em forma de bola de futebol constituída por sessenta átomos de carbono (C_{60}). O diâmetro da molécula de fulereno é de 0,7nm. A ligação é também sp^2 como no grafite, mas é curvado devido aos pentágonos. Depois, configurações similares com um número diferente de átomos foram descobertas, como C_{70} e C_{80} . A estrutura cristalina do C_{60} é cúbica, com uma constante de rede de 14,17Å e uma distância mínima entre vizinhos $C_{60} - C_{60}$ de 10,02Å. Essas estruturas em forma de bola de futebol foram precursores dos nanotubos de carbono, em 1991, na tentativa de otimizar a técnica de obtenção dos fulerenos, Iijima verificou experimentalmente a existência de estruturas cilíndricas que poderiam ser consideradas como fulerenos alongados na direção axial ou como planos de grafeno enrolados e fechados nas extremidades por hemisférios fullerênicos. A estas estruturas cilíndricas quase – unidimensionais ele denominou nanotubos de carbono (Figura 6) (IIJIMA, 1991).

Figura 6 – Estrutura de um nanotubo de carbono, mostrando hibridização sp^2 ligeiramente deformada.



Fonte: Larrudé, 2007.

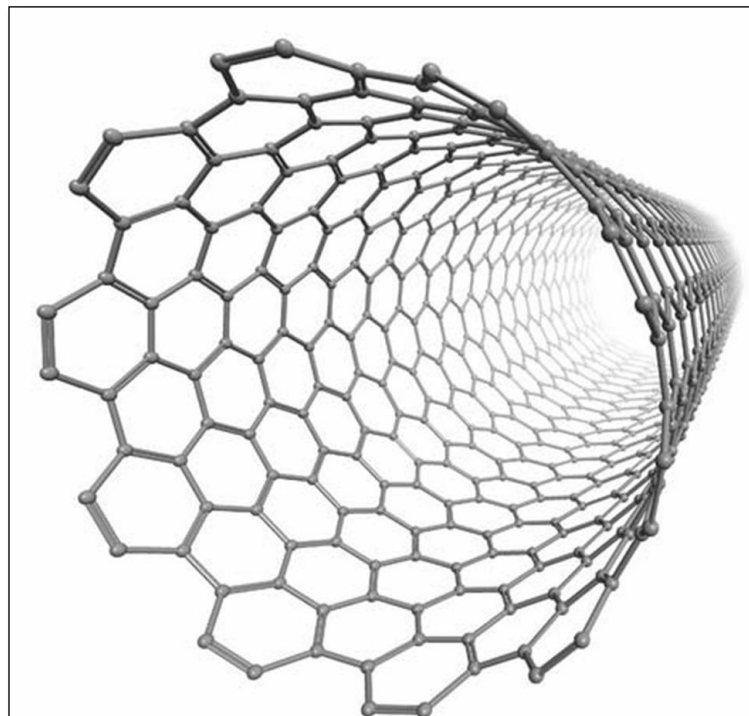
2.4 Nanotubo de Carbono

A descoberta dos nanotubos de carbono aconteceu no início da década de 90, fruto do trabalho do pesquisador japonês Sumio Iijima, os quais são cilindros formados por átomos de carbono. Eles possuem escala nanométrica, e medem aproximadamente 3nm de diâmetro por 1000nm de comprimento sendo que um nanômetro corresponde a um bilionésimo de metro (COUTO, 2006).

Os nanotubos de carbono (NTC) são formados apenas por elementos de carbono num arranjo hexagonal, os quais se enrolam em forma de cilindro. Segundo o CDTN (Centro de desenvolvimento de tecnologia nuclear), a ligação carbono-carbono é a mais forte encontrada na natureza. Chaipanich *et al.* (2010), relatam que estas estruturas possuem uma resistência muito alta, que na teoria seria 100 vezes maior que o aço e ainda seis vezes mais leve por possuir uma estrutura ideal formada por átomos de carbono.

Tratam-se de tubos de folhas de grafeno (folha planar de átomos de carbono em ligação sp_2^3 , reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal) com nano-escala de diâmetro. Dependendo de sua estrutura, os nanotubos de carbono podem ser condutores metálicos ou semicondutores, além disso, os nanotubos de carbono têm uma capacidade de deformação elástica de cerca de 12%, e podem ainda ter seu comportamento elétrico variando com a tensão (LI *et al.*, 2004). A Figura 7 apresenta a estrutura cilíndrica e a disposição dos átomos de carbono.

Figura 7 – Estrutura dos nanotubos de carbono.



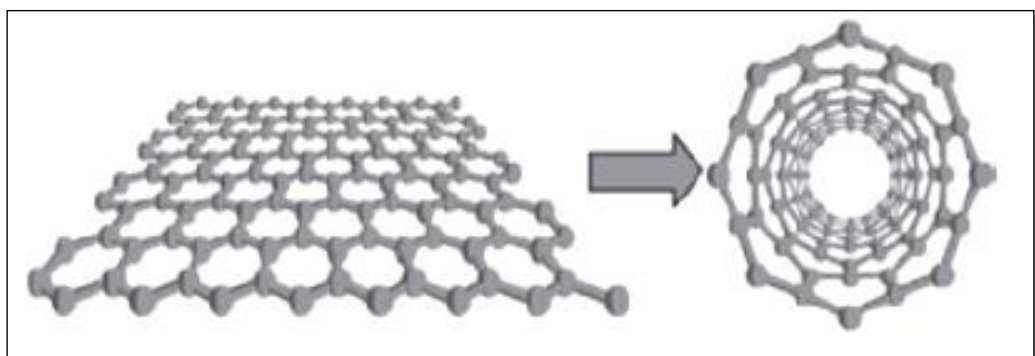
Fonte: Biropo, 2005 apud Marcondes, 2011.

2.4.1 Características e tipos de NTC

O nanotubo de carbono, uma das maiores descobertas da nanotecnologia, é conhecido como o material de maior resistência mecânica, principalmente pela sua resistência à deformação e à quebra (BELISÁRIO, 2002 apud MELO, 2009). Os NTC nem todos são iguais, podendo ser fabricados em uma ampla variedade de formatos. Além disso, não é fácil estudar a forma pela qual as moléculas se quebram, pois, envolve a dinâmica atômica, as ligações moleculares e os fenômenos quânticos. Cientistas da área, relatam que há duas possibilidades dessas nanoestruturas se quebrarem, ou elas se doblam e deformam ou as ligações se rompem bruscamente como acontece em materiais quebradiços (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2006).

Um nanotubo de carbono é conceitualmente construído como sendo formado a partir de uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica, com dimensões nanométricas, com a cavidade interna oca, conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 – Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado



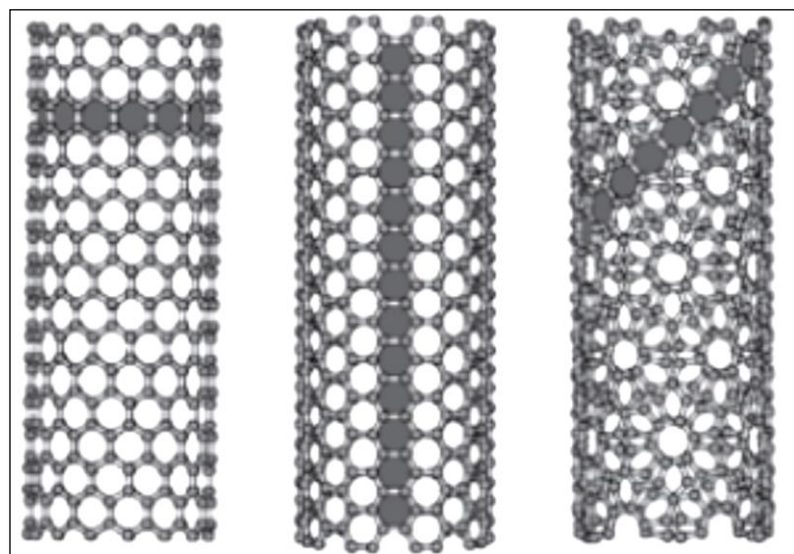
Fonte: Filho. (2007).

De acordo com os físicos Hamada, Sawada e Oshiyama, há inúmeras formas de se enrolar uma folha de grafeno para se formar um nanotubo de carbono e é essa forma de ligação a responsável pelo desempenho do material e, conseqüentemente, pela melhoria em suas propriedades. No entanto, a algumas classificações que são

mais comuns no meio científico (CHACHAM *et al.*, 2003 apud MARCONDES, 2012). Serão colocados aqui, os tipos mais citados por pesquisadores da área

Como exemplo, Bertholdo (2001) cita três tipos possíveis de nanotubos, com as denominações de zig-zag, armchair e chiral, demonstrados na Figura 9.

Figura 9 – Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado



Zig-zag

armchair

chiral

Fonte: Filho *et al.* (2007).

Os dois parâmetros estruturais relevantes dos nanotubos são: diâmetro (d_t) e o ângulo quiral (θ) também chamado de quiralidade ou helicidade. Usando a estrutura de uma rede hexagonal bidimensional (Figura 10), pode-se descrever, em primeira aproximação, a estrutura dos nanotubos (FILHO *et al.*, 2007).

pode ser determinado a partir do módulo do vetor quiral C_h , o comprimento da circunferência do nanotubo é $|C_h| = \pi d$. A partir do comprimento da circunferência podemos determinar o módulo de C_h com os termos de a_{c-c} e os índices n e m :

$$d_t = \frac{|C_h|}{\pi} = (n^2 + m^2 + nm)^{\frac{1}{2}}/\pi \quad \text{Equação 3}$$

O ângulo quiral (θ) também é obtido a partir dos índices n e m e é dado por:

$$\theta = \arctan\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right), 0 \leq \theta \leq 30^\circ \quad \text{Equação 4}$$

Os nanotubos com $\theta = 0^\circ$ e 30° são ângulos aquirais e denominados de “zig-zag” e “armchair”. Ele varia entre 0° e 30° , sendo que quando $\theta = 0^\circ$ o nanotubo formado será do tipo “zig-zag”, quando o $\theta = 30^\circ$ será do tipo “armchair” e no restante do intervalo será do tipo “chiral”. Na Figura 9 são mostrados os nanotubos com quiralidades $\theta = 0^\circ$ (*zig-zag*), $\theta = 30^\circ$ (*armchair*) e $\theta = 19^\circ$ (*quiral*) (FILHO *et al.*, 2007). Sendo assim, a quiralidade, retrata o enrolamento intrínseco da folha de grafeno, é responsável, em grande parte, pelo mecanismo de quebra de um nanotubo de carbono (INOVAÇÃO TECNOLÓGICA, 2006).

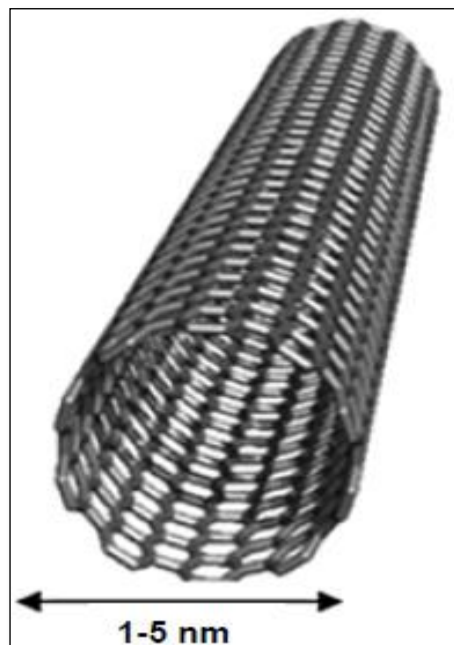
Do ponto de vista estrutural, existem dois tipos de nanotubos de carbono, os de paredes simples (SWNT, do inglês single-wall nanotubes) e os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWNT, do inglês multi-walled nanotubes).

2.4.1.1 Nanotubos de Carbono de Paredes Simples

Do ponto de vista estrutural, os nanotubos de carbono de paredes simples, são constituídos por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, formando uma rede hexagonal (Figura 11), com ligações simples e duplas, sendo a distância entre dois átomos mais próximos da ordem de 0,14nm. No grafeno, as ligações entre as camadas são do tipo Van der Waals, sendo a distância entre elas da ordem de 0,34nm. Os nanotubos constituídos por uma camada simples

podem ser fechados nos seus extremos com hemisférios de fulerenos. Os NTC apresentam características físicas de sólidos e por tanto, podem ser considerados como cristais e não como espécies moleculares. As observações experimentais indicam que os diâmetros dos nanotubos de carbono de paredes simples variam entre 1 nm até 5 nm (SALES, 2013) e seus comprimentos podem atingir dezenas de micrômetros. Os nanotubos de paredes simples são mais difíceis de serem sintetizados o que eleva seu custo e praticamente impede sua aplicação em grande escala.

Figura 11 – Nanotubo de carbono de parede simples

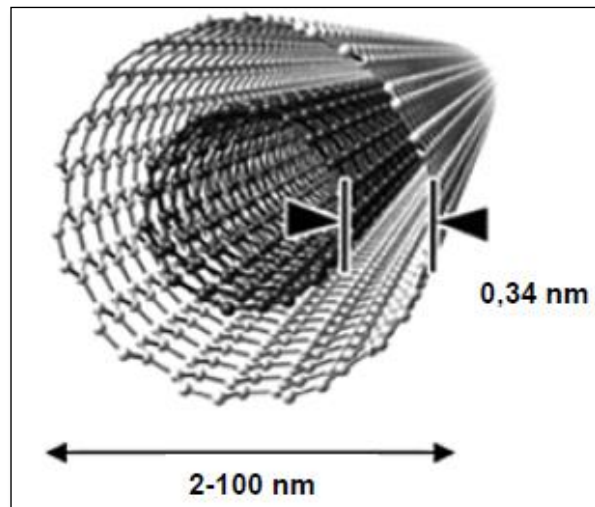


Fonte: Sales (2013)

2.4.1.2 Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

Ao contrário dos nanotubos de paredes simples, os nanotubos de paredes múltiplas são formados pelo enrolamento de diversas camadas concêntricas de grafeno em forma de tubo, como ilustrados na Figura 12.

Figura 12 – Nanotubo de carbono de parede múltiplas



Fonte: Sales (2013)

De acordo com Larrudé (2007), os NTC de paredes múltiplas são constituídos por 2 a 40 camadas de grafeno, que se distanciam entre si por 0,34 nm e o diâmetro exterior varia desde um valor tão pequeno como 2nm até mais de 100nm. Na maioria dos casos, a relação comprimento/diâmetro atinge valores entre 100 e 1000 e, portanto, podem ser considerados como sistemas unidimensionais.

2.4.2 Métodos de síntese de NTC

Um dos motivos pelo qual os nanotubos não serem muito utilizados em materiais compósitos é seu custo, dependendo do tipo, do método de síntese e dos níveis de purificação. O mecanismo de síntese e crescimento dos nanotubos de carbono resultam em materiais com diferentes níveis de pureza. Seu entendimento resulta na melhoria dos processos de síntese e na obtenção de materiais mais puros, que por sua vez reduz a necessidade de pós-tratamentos diminuindo seu custo final (VAISMAN *et. al*, 2006).

Os NTC se formam na tentativa de minimizar o excesso de energia dos átomos da superfície da folha de grafeno. Quando tomado um plano de grafeno com poucos átomos, a concentração de energia relativa da borda para os átomos internos é significativamente grande. Este excesso de energia força o material a encontrar

alguma alternativa para minimizá-la, a formação de tubos fechados é uma delas (SÓLORSANO, 2008 apud BATISTON, 2012).

Nos primeiros processos para produção de nanotubos de carbono as técnicas utilizadas foram arco corrente e ablação por laser. Essas técnicas são capazes de produzir tanto nanotubos de paredes simples como de paredes múltiplas e continuam sendo utilizadas até hoje. A ablação por laser não é capaz de produzir nanotubos em grande escala, por outro lado, o método de descarga por arco produz nanotubos em larga escala, porém também é produzida uma grande quantidade de estruturas de carbono e carbono amorfo que exigem uma fase de purificação para obtenção dos nanotubos. Recentemente o método de deposição a vapor (CVD) vem sendo amplamente utilizado no desenvolvimento de NTC pois permite melhor controle dos nanotubos a temperaturas menores comparativamente a outros processos (FERNANDES, 2008).

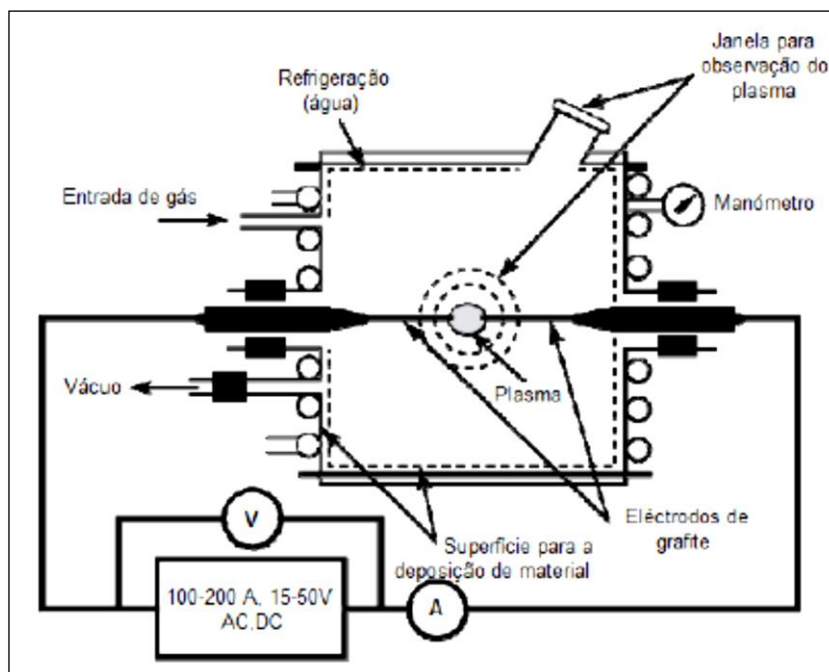
Existem vários métodos para a produção de nanotubos de carbono, dentre os quais se destacam esses três métodos já citados. Portanto, a seguir, será feita uma revisão sobre esses principais métodos de síntese de nanotubos de carbono.

2.4.2.1 Método do arco corrente

O método do arco corrente foi utilizado na obtenção dos primeiros nanotubos por Iijima em 1991. Nesse processo são produzidos tanto nanotubos de paredes simples como nanotubos de paredes múltiplas (IIJIMA, 1991 apud FERNANDES,2008).

O método consiste num processo relativamente simples, que é baseado numa descarga elétrica gerada por dois eletrodos cilíndricos de grafite dentro de uma câmara de aço composta por um gás inerte. A medida que os eletrodos se aproximam um do outro, aumenta a temperatura produzida pelo arco elétrico, atingindo valores entre 3000 a 4000 °C, fato que vai promover a vaporização do carbono dos eletrodos que são depositados no catodo e nas paredes da câmara de reação (IIJIMA, 1991 apud COUTO, 2006). A Figura 13 apresenta um esquema do aparelho utilizado nesse processo.

Figura 13 – Representação esquemática para síntese de NTC por arco corrente



Fonte: Ferreira (2003)

Apesar de produzir nanotubos de elevada qualidade, este método apresenta uma elevada quantidade de partículas indesejadas e material amorfo, tornando-se numa enorme desvantagem, na medida em que os processos dispendiosos de posterior purificação vão incrementar muito o seu custo (SALES, 2013). As condições típicas para obtenção de nanotubos por arco corrente são: atmosfera de hélio ou argônio, pressão de 500 tor e potencial DC de 18V. quando o argônio é utilizado o diâmetro médio dos nanotubos produzidos é menor (FERNANDES, 2008).

O rendimento do processo é diretamente dependente da pressão e da densidade de corrente entre os eletrodos. Quanto maior a densidade de corrente e a pressão, maior será a quantidade de nanotubos formados (CADEK *et al.*, 2002 apud FERNANDES, 2008).

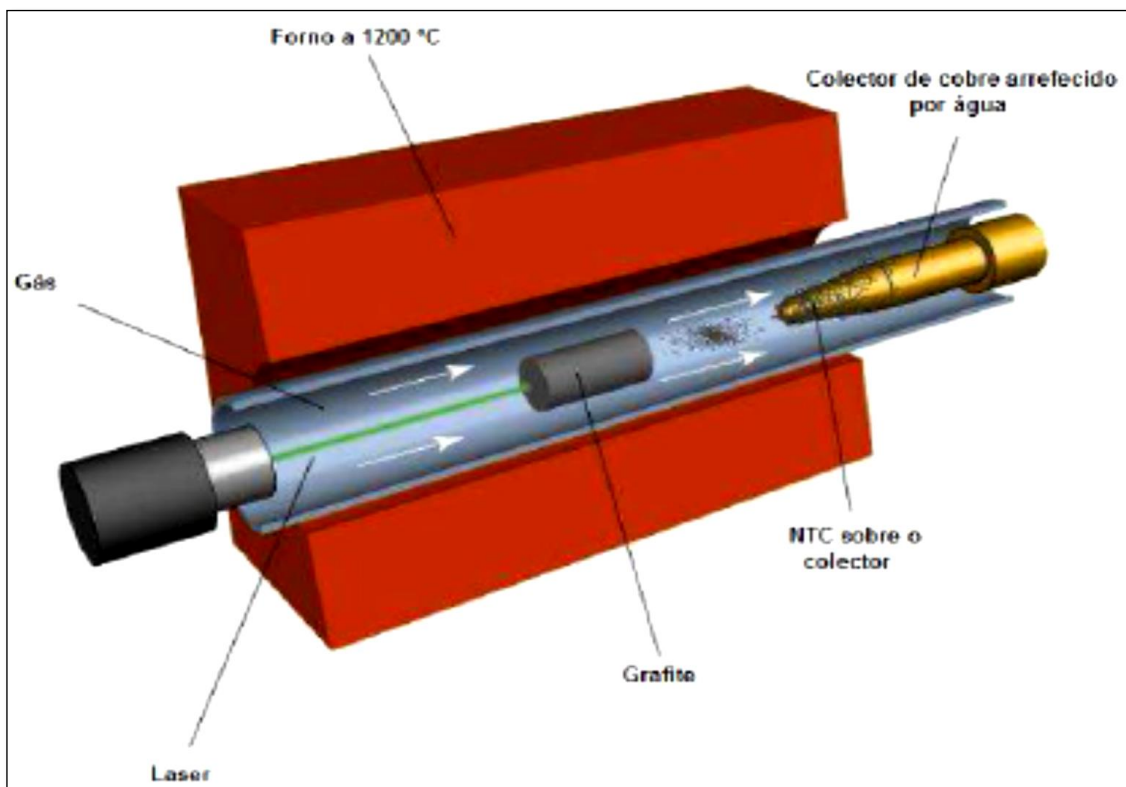
2.4.2.2 Método da ablação a laser

A ablação a laser é um processo que consiste na vaporização de um eletrodo

de grafite (~1,25cm de diâmetro) através de um laser de alta potência. O grafite é colocado no meio de um tubo de quartzo e o tubo é levado para um forno tubular com temperatura controlada. Depois de fechar o tubo de quartzo este é evacuado e a temperatura é elevada para 1200 °C. O tubo então é preenchido com o gás inerte e o laser é focalizado sobre o alvo de grafite, com auxílio de lentes para produzir um feixe de 3-6 mm de diâmetro. Esse feixe varre toda a superfície do alvo de grafite par manter uma superfície de vaporização sempre lisa e uniforme. O fluxo de gás inerte arrasta as espécies de carbono geradas, na zona de alta temperatura e deposita tais espécies no coletor cônico de cobre, resfriado por água, localizado na extremidade oposta do tubo de quartzo, sendo a zona mais fria do equipamento (LARRUDÉ, 2007). O procedimento desse método está ilustrado pela Figura 14.

Este método não apresenta atrativos econômicos uma vez que o processo utiliza materiais de custo elevado como grafite de alta pureza, e lasers de alta potência (às vezes são necessárias duas linhas de laser), e a quantidade diária produzida de NTC é baixa comparada com a do método de arco corrente (SCHNITZLER, 2007).

Figura 14 – Representação do aparato experimental de ablação por laser.



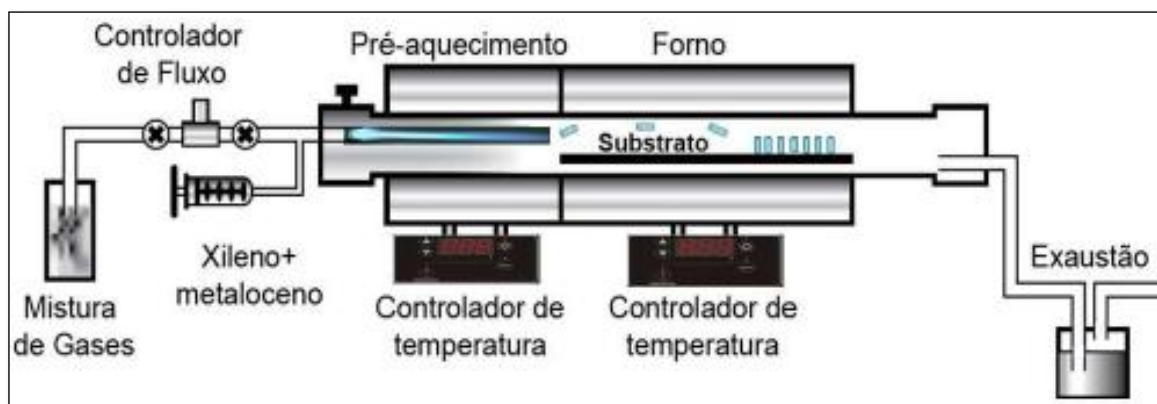
Fonte: Yakobson (1997) apud Marcondes (2012).

2.4.2.3 Método de Deposição de Vapor Químico (CVD)

A deposição de vapor químico para obtenção de nanotubos tanto de paredes simples quanto de paredes múltiplas, é um método mais barato, quando comparado com o método do arco corrente e o método de ablação a laser, e requer temperaturas de deposição relativamente baixas, aproximadamente 500°C a 1000°C. Também diferentemente dos métodos de crescimento citados anteriormente, permite produzir NTC de um modo contínuo e utilizável para grandes produções (LARRUDÉ, 2007).

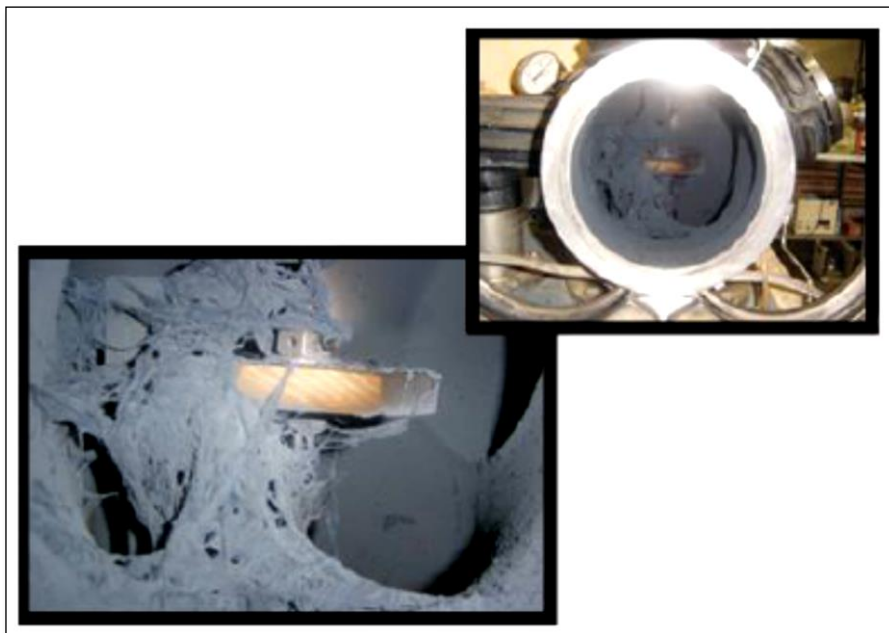
Este processo envolve a reação de decomposição de um precursor de carbono, normalmente um hidrocarboneto insaturado, na presença de um catalisador metálico (Fe, Co, Ni) em condições adequadas de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera inerte. O catalisador empregado pode ser gerado in situ no processo ou ser previamente suportado sobre um substrato adequado e sua presença é essencial para a obtenção dos nanotubos de carbono. Além de catalisar a quebra das moléculas precursoras de carbono, as nanopartículas metálicas servem de sítios para a nucleação dos nanotubos (COUTO, 2006). Na Figura 15 apresenta-se um esquema de um reator utilizado neste método, no qual se pode visualizar todo o processo de formação dos NTC. Na Figura 16 é ilustrado um exemplo de formação de NTC, onde é possível visualizar as teias a recobrir o interior da câmara de deposição.

Figura 15 – Representação esquemática de um reator CVD



Fonte: Ferreira (2003).

Figura 16 – Teias de nanotubos a recobrir o interior da câmara de deposição



Fonte: Ladeira *et al.* (2009) apud Sales (2013).

A principal desvantagem do método CVD é que, como as temperaturas de crescimento são baixas, os nanotubos produzidos apresentam maior quantidade de defeitos estruturais. Além disto, muitas vezes os nanotubos produzidos por este método são parcialmente preenchidos pelos metais catalisadores, os quais são às vezes impossíveis de serem retirados sem a destruição do tubo.

Apesar dos nanotubos de carbono produzidos pelo processo CVD apresentarem mais defeitos estruturais do que os produzidos por arco corrente e ablação a laser há interesse na continuidade de seu uso, uma vez que a mesma, permite uma produção contínua em larga escala e oferece a possibilidade de um crescimento seletivo com estruturas controladas (HU *et al.*, 2006). Os NTC utilizados nesta pesquisa foram produzidos a partir deste processo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os materiais, equipamentos e métodos experimentais que foram empregados para o desenvolvimento da pesquisa.

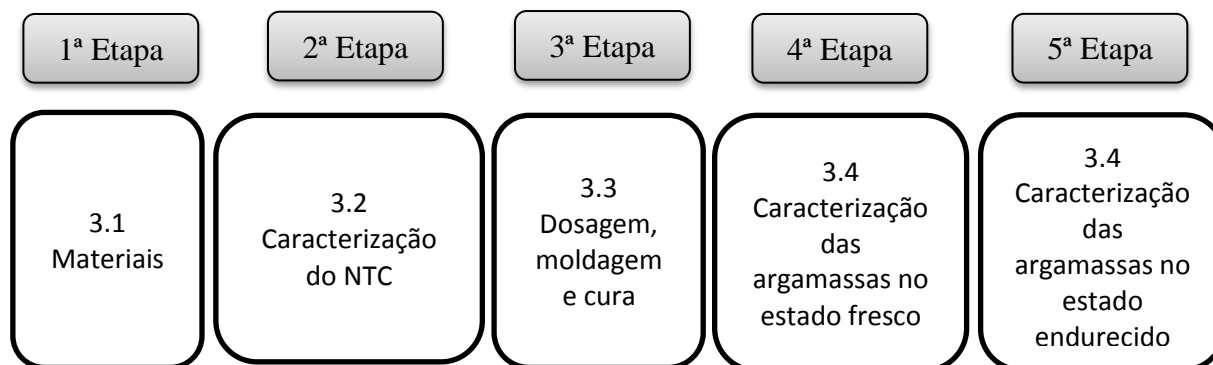
O programa experimental foi dividido em cinco etapas. A primeira etapa descreve os materiais que foram utilizados no estudo. Na segunda, a caracterização do nanotubo de carbono onde, foram realizados os ensaios de difração de raios-x (DRX) e de análise termogravimétrico (TGA). A dosagem, moldagem e cura dos traços foram realizados na terceira etapa. Na quarta etapa da pesquisa, foram analisadas argamassas no seu estado fresco, com os ensaios de índice de consistência, densidade de massa e teor de ar incorporado.

Por fim, a quinta etapa contempla os ensaios das argamassas no seu estado endurecido onde, constitui a caracterização mecânica e térmica das argamassas. Para análise do comportamento mecânico foi determinado resistência à compressão simples NBR 7215/96, resistência à tração na flexão e compressão NBR 13279/05. As análises utilizadas para o comportamento térmico foram a determinação da condutividade térmica das argamassas e análise termogravimétrica (TGA), também foram realizados ensaios complementares como difração de raios-x, absorção de água por imersão, e investigação da microestrutura através da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A produção das argamassas, os ensaios no estado fresco, ensaios mecânicos, térmicos (condutividade térmica), e ensaios complementares (absorção de água por imersão e microscopia eletrônica de varredura (MEV)) foram realizados nos Laboratórios da Universidade Federal do Pampa, campus Alegrete. O ensaio de difração de raios-x foi realizado no Laboratório Física da Universidade Federal do Pampa, campus Bagé, e os ensaios de análise termogravimétricas (TGA) foram realizados no Laboratório de Materiais Cerâmicos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFGRS).

Para facilitar a visualização da execução do programa experimental, a Figura 17, mostra esquematicamente todas as etapas para a realização deste.

Figura 17 - Esquema do Programa Experimental



Fonte: Elaboração Própria

3.1 Materiais

Neste item são apresentadas as características básicas dos materiais empregados no programa experimental desta pesquisa. Todos os materiais utilizados neste estudo são produtos comercializados no Brasil, com exceção do nanotubo de carbono que ainda não é disponível comercialmente no Brasil.

3.1.1 Cimento Portland

O cimento Portland utilizado para a produção das argamassas é o CP V-ARI de alta resistência inicial produzido pela Empresa Votorantim. Este cimento possui maior valor de finura e com isso adquire alta resistência inicial. O uso deste cimento também minimiza retardamentos de pega, quando do emprego de aditivo e como não possui cinza pozzolânica e contém maior quantidade de clínquer em sua composição, elimina-se com isso mais uma variável do estudo, já que materiais pozzolânicos podem interagir com os NTC e interferir nos resultados (CHAIPANICH *et al.*, 2010).

Suas características físicas, químicas e mecânicas, de acordo com informações fornecidas pelo fabricante, estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição do Cimento CP V-ARI (Lote L052)

Ensaio Químicos			
Ensaio	UN.	Resultados	Exigências
Perda ao Fogo	%	3,3	≤4,5
Óxido de Magnésio - MgO	%	6	≤6,5
Trióxido de Enxofre - SO ₃	%	3,2	≤4,5
Resíduo Insolúvel	%	0,8	≤1,0
Ensaio Físicos			
Ensaio	UN.	Resultados	Exigências
Índice de Finura - #200	%	0	≤6,0
Resíduo na Peneira - #325	%	0,8	não aplicável
Área Específica (Blaine)	cm ² /g	4964	≥3000
Água de consistência normal	%	31	não aplicável
Massa Específica	g/cm ³	3,08	não aplicável
Início de Pega	min.	216	≥60
Fim de Pega	min.	179	≤600
Expansibilidade à quente	mm	0,4	≤5,0
Ensaio Mecânicos			
Ensaio	UN.	Resultados	Exigências
Resistência à Compressão - 1 dias	Mpa	24,3	≥14,0
Resistência à Compressão - 3 dias	Mpa	36	≥24,0
Resistência à Compressão - 7 dias	Mpa	40,8	≥34,0
Resistência à Compressão - 28 dias	Mpa	-	não aplicável

Fonte: Empresa Votorantim.

3.1.2 Água de amassamento

A água utilizada para a mistura nas argamassas é proveniente da rede pública de distribuição de água da cidade de Alegrete, fornecida pela empresa CORSAN.

3.1.3 Areia

Para a composição dos traços de argamassas foi utilizado uma areia média, de origem natural, proveniente do município de Manoel Viana. A escolha por este tipo de

agregado se deu em função da disponibilidade já que é amplamente comercializado na região de Alegrete.

A caracterização deste agregado foi realizada segundo o procedimento recomendado NBR NM 248 (ABNT, 2003): Agregados – Determinação da composição granulométrica. Para o ensaio de massa específica utilizou-se as recomendações da norma NBR NM 52 (ABNT, 2009): Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente. A Tabela 2 detalha a composição do agregado miúdo.

Tabela 2 - Composição granulométrica e massa específica

Caracterização do Agregado Miúdo		
Abertura de Peneiras (mm)	% Retida	% Retida Acumulada
6,30	0,0	0,0
4,80	0,0	0,0
2,40	0,3	0,3
1,20	1,0	1,4
0,60	4,1	5,4
0,30	62,1	67,5
0,15	29,4	96,9
Fundo	3,1	100
DIÂMETRO MÁXIMO		1,2
MÓDULO DE FINURA		1,72
MASSA ESPECÍFICA (g/cm ³)		2,667

Fonte: Elaboração Própria

3.1.4 Aditivo Superplastificante

No estudo, foi utilizado um aditivo superplastificante com base de éter policarboxílico que atua como dispersante dos materiais cimentícios, comercializado

como Glenium 51. Este tipo de aditivo possui alta eficiência na redução de teor de água, comparado com os mais comumente utilizados. O aditivo foi doado pela empresa EPT Engenharia e Pesquisas Tecnológicas S. A.

3.1.5 Nanotubo de Carbono (NTC)

O nanotubos de carbono utilizado nesta pesquisa foi adquirido da empresa Timesnano, localizado na China. Trata-se de NTC de paredes múltiplas, conforme ilustra a Figura 18, sintetizados pelo método de deposição química a vapor ou também chamada CVD – Chemical Vapor Deposition.

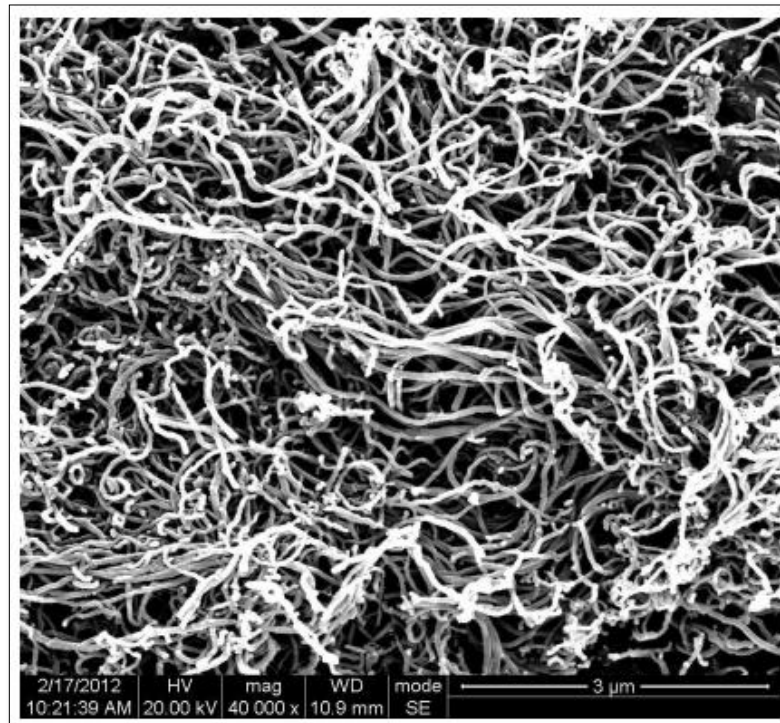
Figura 18 – Nanotubo de carbono



Fonte: Elaboração Própria

Comercialmente o produto é especificado com o nome de TNIM4. A Figura 19 mostra uma imagem deste material com o emprego da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Figura 19 – Imagem produzida a partir do MEV dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas.



Fonte: Empresa Timesnano

Suas características e sua composição constam nas Tabela 3 e Tabela 4, respectivamente.

Tabela 3 – Caracterização do NTC

Propriedades do Nanotubo de Carbono	
Pureza (%)	90
Diâmetro Externo (nm)	10 a 30
Diâmetro Interno (nm)	5 a 10
Comprimento (µm)	10 a 30
Densidade (g/cm ³)	2,1
Fator de Forma (L/d)	300 a 1000
Área Superficial (m ² /g)	>140
Condutividade Elétrica (s/cm)	>100
Coloração	Preto

Fonte: Empresa Timesnano

Tabela 4 – Composição do produto

Composição	
Componentes	(%) Peso
C	88,33
Al	4,21
Fe	0,18
Ni	0,97
S	0,16

Fonte: Empresa Timesnano

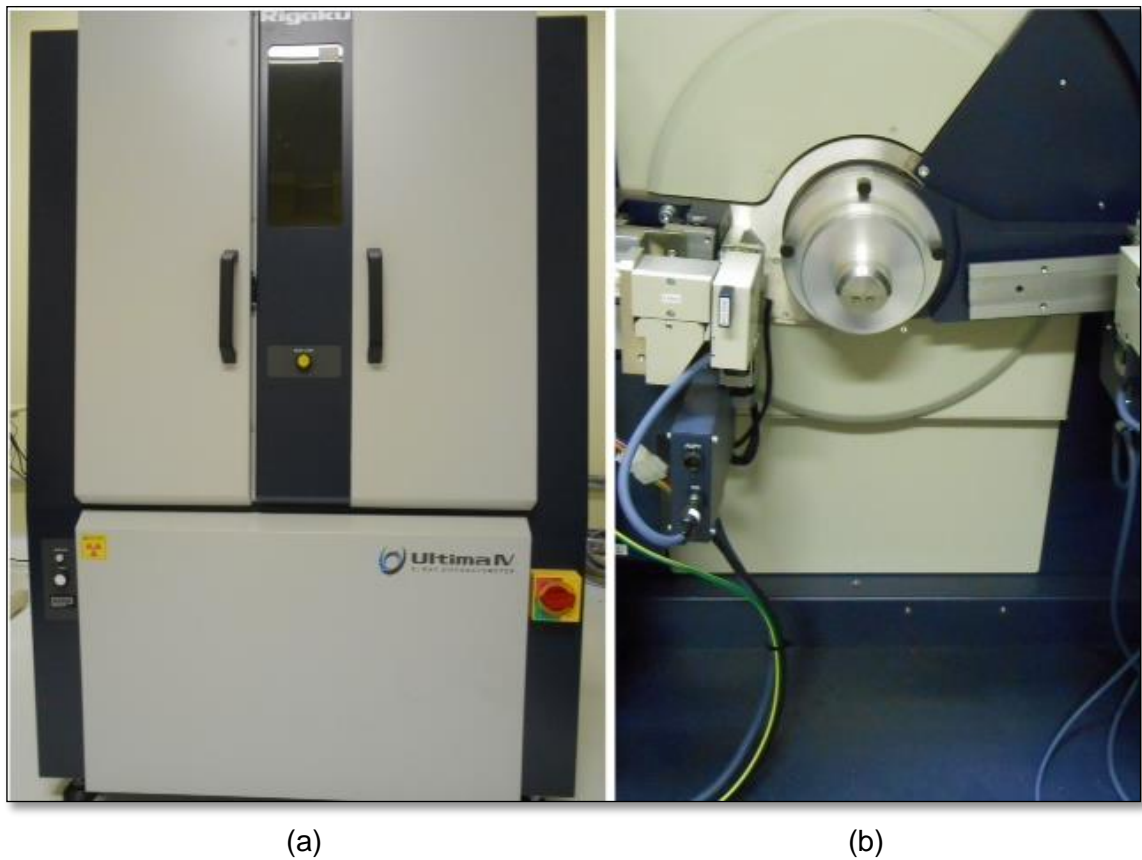
3.2 Caracterização do nanotubo de carbono

Neste item são apresentados os ensaios de caracterização que foram realizados no nanotubo de carbono, como: difração de raios-x e análise termogravimétrica.

3.2.1 Difração de Raios-x (DRX)

No âmbito de caracterização mineralógica, a difratometria de raios-x corresponde a uma das principais técnicas de análises. A análise do NTC dessa pesquisa foi realizada no Laboratório de Física da Unipampa – Campus Bagé. Para este ensaio, o difratômetro utilizado é da marca Rigaku, modelo Ultima IV com geometria Bragg Brentano ilustrado na Figura 20, com intervalo de medida na faixa de 5° a 80° de 2θ e passo a cada 1 segundo de $0,02^{\circ}$. A utilização dessa técnica teve como objetivo verificar a cristalinidade dos nanotubo de carbono.

Figura 20 – Difratorômetro de Raios-X: (a) Visão geral do equipamento; (b) Parte interna do equipamento



Fonte: Própria autora.

3.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica muito utilizada na caracterização do perfil de degradação de alguns materiais. A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades físicas dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura. Portanto, foi avaliada a estabilidade térmica dos nanotubos de carbono, através de análise termogravimétrica de acordo com a Norma Americana ASTM E1131 (2013).

A curva de TGA foi obtida utilizando equipamento, modelo TGA 50H acoplado com analisador térmico TA60WS, ambos da marca Shimadzu, conforme Figura 21. O

analisador termogravimétrico permite a medida contínua da massa da amostra com precisão de 0,1µg. A amostra foi aquecida a uma taxa de 10 °C/min, iniciando na temperatura ambiente até atingir a temperatura de 1000 °C, em atmosfera de nitrogênio. O ensaio foi realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), no laboratório de Materiais Cerâmicos.

Figura 21 – Equipamento termogravimétrico.



Fonte: Própria autora

3.3 Procedimento de dosagem, mistura, moldagem e cura das argamassas

3.3.1 Dosagem das argamassas

Para o programa experimental foi fixado um traço de referência de argamassa (sem adição de NTC), para permitir a comparação deste com argamassas com adição

de NTC. As dosagens estabelecidas seguem as prescrições da NBR 7215 (1997), que estabelecem o traço de argamassa padrão, em peso, de 1:3 (cimento:areia) e relação água/cimento de 0,48. O teor de NTC utilizado foi de 0,25%, 0,30% e 0,50% e aditivo de 0,7% em relação à massa de cimento. A relação a/c foi fixada em 0,48 para todos os traços, para que a quantidade de água não interfira na futura comparação dos traços. O teor de aditivo foi adotado conforme recomendações do fabricante, onde o mesmo especifica que a dosagem de aditivo seja entre 0,2% a 1,0% em relação a massa de cimento.

As misturas realizadas receberão as seguintes nomenclaturas conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Nomenclatura das dosagens de argamassas

Nomenclatura	Cimento	Areia	NTC (%)	a/c	Aditivo (%)
AR (Referência)	1	3	-	0,48	0,7
AN25	1	3	0,25	0,48	0,7
AN30	1	3	0,30	0,48	0,7
AN50	1	3	0,50	0,48	0,7

Fonte: Elaboração própria

Os teores de nanotubos de carbono (NTC), foram definidos a partir da análise dos resultados de Melo (2009). Este autor observou que, a mistura de 0,30% de NTC apresentou melhor resistência mecânica em todas as idades analisadas em relação às porcentagens maiores. Dessa forma, decidiu-se confeccionar argamassas com adições inferiores e superiores a 0,30% de NTC.

As argamassas foram produzidas no laboratório de Engenharia Civil da Unipampa – Campus Alegrete.

3.3.2 Mistura da argamassa de referência

Para a mistura da argamassa de referência (AR) seguiu-se as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 1996), na qual para a mistura, foi utilizado um misturador do tipo planetário (Figura 22). A sequência utilizada para a mistura dos materiais para a produção das argamassas de referência foi a seguinte:

- Inicialmente foi colocado toda quantidade de água e aditivo na cuba de alumínio, posteriormente, foi adicionado o cimento. A velocidade de mistura desses materiais no misturador foi baixa durante 30 segundos.
- Após, adicionou-se a areia no decurso de 30 segundos, aumentando a velocidade do misturador de baixa para alta, misturando-se todos os insumos por mais 30 segundos.
- Ao término do tempo foi desligado o misturador por 1 min e 30 segundos, retirando todo o material que ficou aderido à pá e às paredes da cuba. Imediatamente, após este intervalo, o misturador foi ligado na velocidade alta por mais 1 minuto.

Figura 22 - Misturador Planetário



Fonte: Própria Autora

3.3.3 Mistura das argamassas com Nanotubo de Carbono (NTC)

Para as argamassas com adição de NTC, é necessário que os nanotubos sejam adicionados às argamassas em forma de dispersão aquosa para aumentar sua eficiência. Essa foi uma das principais conclusões de Marcondes (2012) que constatou a importância que a dispersão possui na redução do desvio padrão das amostras estudadas por ele.

O equipamento utilizado para dispersar os nanotubos de carbono é comercialmente encontrado pelo nome de lavadora ultrassônica, modelo USC-1400A, com frequência ultrassônica de 40kHz e ciclo de operação de até 30 minutos, ilustrado na Figura 23. A metodologia e procedimentos de dispersão foi baseada nos estudos de Marcondes (2012) e Borba et al. (2013).

Figura 23 - Aparelho de Ultrassom de imersão



Fonte: Própria Autora.

Como procedimento, foi adotado o método indireto de dispersão, que consiste em adicionar água no equipamento e acondicionar béqueres com a solução a ser dispersa no seu interior.

Primeiramente, é calculado a porcentagem de água, aditivo e NTC em relação a massa de cimento a ser utilizado na solução a ser dispersa, como mostra a Figura 24(a). Após, a pesagem dos componentes, diluiu-se o aditivo em água em um béquer. Em seguida os NTC foram adicionados a esta solução. O béquer com a mistura foi

colocado no aparelho de ultrassom de imersão (Figura 24b).

Figura 24 – Componentes e processo de dispersão da solução



(a)

Fonte: Própria Autora.



(b)

O tempo de aplicação das ondas foi de 2 horas. Durante o processo, teve-se o cuidado de manter a temperatura da água de imersão variando entre 20 e 30°C, trocando a água do equipamento assim que a temperatura excedesse 30°C.

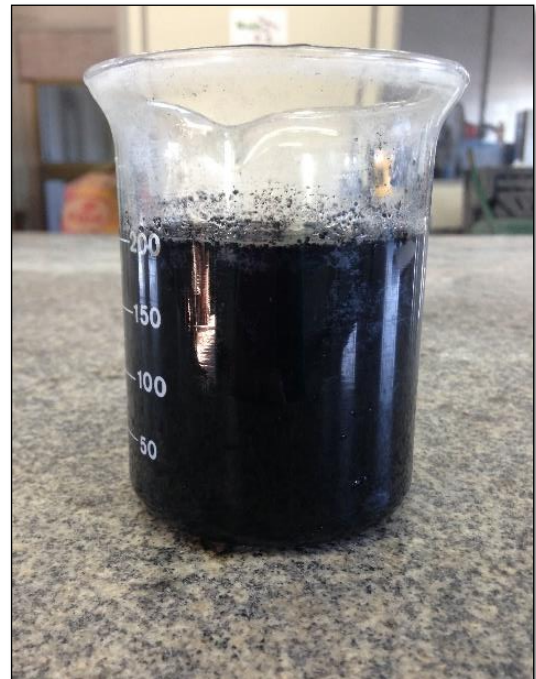
Na figura 25 são apresentadas duas imagens da solução de água, aditivo e NTC. A imagem da Figura 25(a) apresenta o momento antes da realização do processo de dispersão e a imagem da Figura 25(b), após as 2 horas do processo de dispersão. É possível notar que após o término da dispersão, a solução apresenta aspecto mais homogêneo.

Figura 25 – Solução antes e após dispersão



(a)

Fonte: Própria Autora.

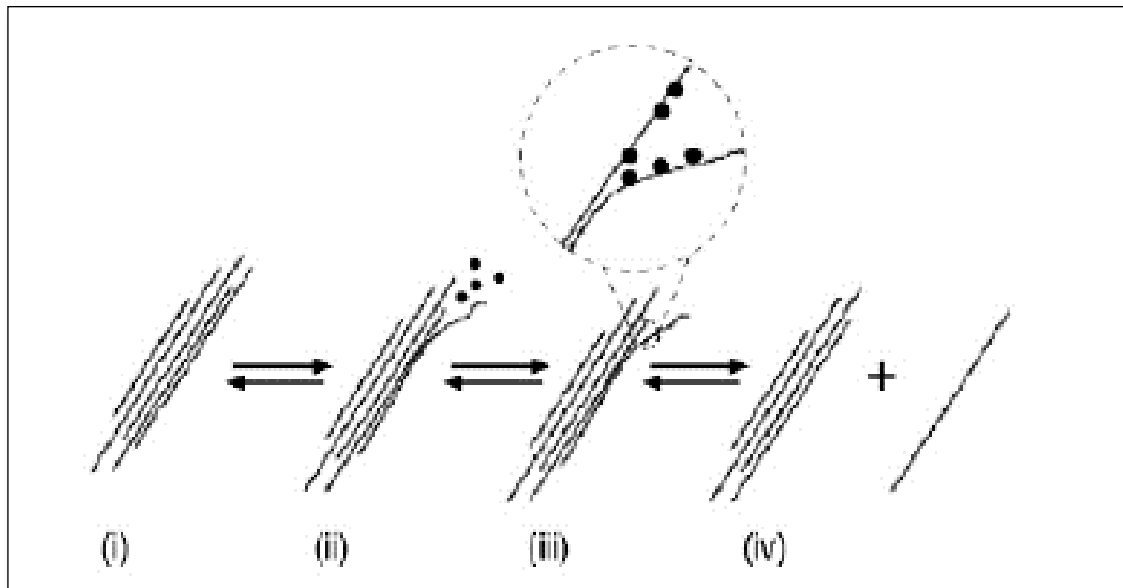


(b)

Após a dispersão da solução, os procedimentos para a produção das argamassas com NTC foram os mesmos utilizados nas argamassas de referência (AR).

Borba (2013), relata que o ultrassom tem papel fundamental na dispersão dos nanotubos de carbono. Ele atua criando uma tensão de cisalhamento entre os NTC, facilitando a entrada do tensoativo entre os mesmos, e conseqüentemente a sua separação, como é ilustrado na Figura 26.

Figura 26 – Mecanismo de separação dos nanotubos de carbono em uma dispersão estabilizada com tensoativo.



Fonte: Vaisman et al. ,2006

3.3.4 Moldagem e Cura dos Corpos de Prova

Para a realização dos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão foram utilizados moldes prismáticos metálicos com as seguintes dimensões de (4x4x16) cm, que formam três compartimentos acoplados, servindo de moldes para três corpos de prova (CP's). A moldagem dos CP's foi realizada de acordo com os procedimentos estabelecidos pela NBR 13279 (ABNT, 2005). Para cada tipologia de traços, foram moldados 9 (nove) corpos e prova, ou seja, totalizando 36 (trinta e seis) corpos de prova.

Para o ensaio de resistência à compressão simples e absorção de água, índice de vazios e massa específica foram utilizados moldes cilíndricos com dimensões de 5,0 cm de diâmetro e 10,0 cm de altura, de acordo com os procedimentos estabelecidos pela NBR 7215 (ABNT, 1996). Para o ensaio de resistência à compressão simples, foram moldados 9 (nove) corpos de prova para cada traço, e para o ensaio de absorção de água, índice de vazios e massa específica, foram moldados 3 (três) corpos de prova de cada traço.

Para o desenvolvimento dos ensaios de condutividade térmica, foram moldadas placas com dimensões de (30x30x5) cm. Para cada traço foram moldados 3 (três) placas, o processo de moldagem utilizado, foram os mesmos para os corpos de prova prismáticos. A Tabela 6 demonstra a quantificação de corpos de prova que foram confeccionados para os ensaios e suas respectivas idades de ensaios.

Tabela 6 - Quantidade e idades ensaiadas dos corpos de provas

Quantidade de Corpos de Prova			
Ensaio	Idades Ensiadas		
Resistência à Tração na Flexão e à Compressão (4x4x16) cm	7 dias	21 dias	28 dias
AR	3	3	3
AN25	3	3	3
AN30	3	3	3
AN50	3	3	3
TOTAL		36	
Resistência à Compressão Simples (5x10) cm	7 dias	21 dias	28 dias
AR	3	3	3
AN25	3	3	3
AN30	3	3	3
AN50	3	3	3
TOTAL		36	
Absorção de água, índice de vazios e massa específica (5x10) cm	7 dias	21 dias	28 dias
AR	-	-	3
AN25	-	-	3
AN30	-	-	3
AN50	-	-	3
TOTAL		12	
Condutividade Térmica (30x30x5) cm	7 dias	21 dias	28 dias
AR	-	-	3
AN25	-	-	3
AN30	-	-	3
AN50	-	-	3
TOTAL		12	

Fonte: Elaboração própria

A desforma dos corpos de prova foram realizadas após 24 horas. Posteriormente, os corpos de provas prismáticos e cilíndricos, foram curados em tanque com água saturada em cal até a data de rompimento. Já as placas foram curadas em uma câmara úmida à temperatura de (23 ± 2) °C e umidade relativa do ar superior a 95%, conforme a NBR 5738 (ABNT, 2003): Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Salienta-se que, inicialmente, no procedimento da confecção dos corpos de provas (prismático e cilíndrico), apenas se dispunha para cura dos CP's, tanques com água saturada em cal. Somente mais tarde, foi possível utilizar a câmara úmida, em razão do Laboratório de Engenharia Civil, não dispor até o momento deste tipo de cura.

3.4 Caracterização das argamassas no estado fresco

3.4.1 Índice de consistência

O ensaio para determinação do índice de consistência das argamassas foi executado segundo as recomendações da NBR 13276 (ABNT, 2005): Argamassa para Assentamento e Revestimento de Paredes e Tetos – Preparo da Mistura e Determinação do Índice de Consistência. Para o ensaio foi utilizada a mesa de consistência (Figura 27), também conhecida como *flow table*, para proporcionar o espalhamento da argamassa quando localizada sobre o tampo através do acionamento da manivela, de modo que a mesa suba e caia 30 vezes, uma queda por segundo de maneira uniforme.

O ensaio de consistência foi utilizado para avaliar à influência da incorporação dos nanotubos de carbono nas argamassas no estado fresco, portanto, a relação água cimento foi fixada em 0,48 para não influenciar nos resultados. A realização deste ensaio foi no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal do Pampa – Campus Alegrete.

Figura 27 – Mesa de consistência



Fonte: Própria Autora.

3.4.2 Densidade de massa e teor de ar incorporado

O ensaio de teor de ar incorporado foi determinado conforme os procedimentos estabelecidos pela NBR 13278 (ABNT, 2005): Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Esta mesma norma estabelece o método para determinação da densidade de massa e o teor de ar incorporado em argamassas no estado fresco.

A densidade de massa, foi calculada de acordo com a Equação 5, após a determinação da densidade de massa, é possível determinar o teor de ar incorporado através da Equação 6.

$$A = \frac{M_c - M_v}{V_r} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

M_c = massa do recipiente cilíndrico, contendo a argamassa de ensaio, em g;

M_v = massa do recipiente cilíndrico vazio, em g

V_r = volume do recipiente cilíndrico, em cm^3 .

$$AI = 100 \times \left(1 - \frac{A}{B}\right) \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

A = densidade de massa;

B = densidade de massa teórica da argamassa, sem vazios

3.5 Caracterização das argamassas no estado endurecido

3.5.1 Resistência à tração na flexão e à compressão – NBR 13279/2005

Para a realização do ensaio da resistência à tração na flexão e à compressão, inicia-se, primeiramente, com a determinação da resistência dos corpos de prova submetidos ao ensaio à tração na flexão. Os CP's são posicionados nos dispositivos de carga e então submetidos à ruptura. A Figura 28, ilustra a prensa utilizada para realização do ensaio sendo, da marca EMIC com capacidade máx. 200KN e velocidade de 0,2mm/min.

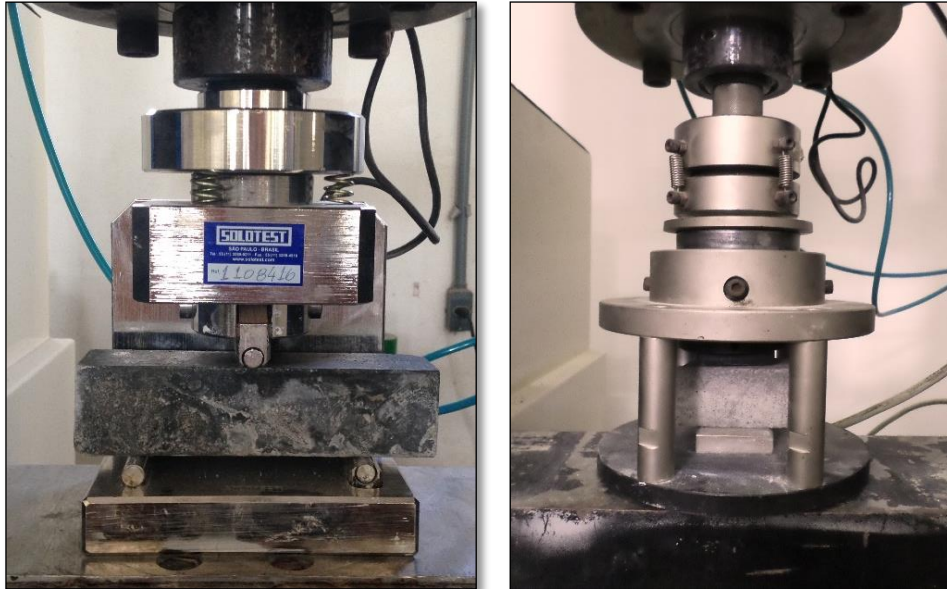
Figura 28 – Prensa para rompimento dos CP's



Fonte: Própria Autora.

Após serem determinadas as resistências à tração na flexão de todos os corpos de provas, passa-se a determinação da resistência à compressão, para isso, foram utilizadas as duas metades dos corpos de prova do ensaio de tração na flexão. O ensaio seguiu os procedimentos dados pela NBR 13279 (ABNT, 2005): Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Os corpos de prova foram ensaiados nas idades de 7, 14 e 28 dias onde, foram rompidos 3 corpos de prova em cada idade. A Figura 29 apresenta a instrumentação dos ensaios de resistência à tração na flexão e à compressão. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal do Pampa – Campus Alegre.

Figura 29 – Instrumentação dos ensaios: (a) Resistência à tração na flexão; (b) Resistência à compressão.



(a)

(b)

Fonte: Própria Autora

3.5.2 Resistência à Compressão Simples – NBR 7215/1996

A resistência à compressão simples também foi determinada utilizando os procedimentos estabelecidos pela NBR 7215 (ABNT, 1996): Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Os corpos de prova cilíndricos foram ensaiados nas idades de 7, 14 e 28 dias onde, o ensaio foi realizado utilizando a prensa EMIC, mesmo equipamento empregado para o ensaio de resistência à tração na flexão e à compressão. A velocidade adotada para este ensaio foi de 1 mm/min.. Foram ensaiados 3 corpos de prova por idade e este ensaio foi realizado no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA.

O ensaio foi equipado com LVDTs da marca HBM modelo WA-10 e sistema de aquisição de dados HBM *spider* para obter a deformação dos corpos de prova em função da tensão aplicada. A Figura 30 ilustra o aparato utilizado neste ensaio.

Figura 30 – Instrumentação do ensaio de resistência à compressão: (a) Visão geral do ensaio; (b) Visão aproximada do corpo de prova.



(a)

Fonte: Própria Autora



(b)

O ensaio de compressão nos corpos de prova cilíndricos, foi realizado para a obtenção da tensão de ruptura e deslocamento, mas também, decidiu-se realizar este ensaio para confrontar os resultados entre as duas normas, ou seja, entre a norma NBR 7215/1996 e a norma NBR 13279/2005.

3.5.3 Condutividade térmica

A condutividade térmica descreve a habilidade do material conduzir calor. Esta propriedade equivale a quantidade de calor transmitida numa direção normal a área da superfície, através da espessura e devido ao gradiente de temperatura em regime estacionário. O ensaio foi realizado de acordo com os procedimentos estabelecidos

pela NBR 15220 (ABNT, 2003): Desempenho térmico de edificação – Parte 5: Medição da resistência térmica e da condutividade térmica pelo método fluximétrico. Foram ensaiadas três placas por traço, para a moldagem dos corpos de prova, foram confeccionados moldes em madeira com dimensões (30x30x5) cm, ilustrado na Figura 31.

Figura 31 – Vista do molde em madeira e do corpo de prova



Fonte: Própria Autora

Aos 28 dias de idade, as placas foram retiradas da câmara úmida e acondicionadas a uma estufa a 23 °C durante 24 horas. Em seguida foram colocadas entre duas placas mantidas a temperaturas diferentes, sendo uma fria a 20 °C e outra quente a 45 °C. Os valores da condutividade térmica foram obtidos com recurso a um aparelho do tipo Laser Comp modelo Fox 300, através da condutividade é possível também determinar a resistência térmica do material. A Figura 32 ilustra a instrumentação do ensaio.

Figura 32 – Instrumentação do ensaio de condutividade térmica: (a) Visão geral do ensaio; (b) Visão aproximada do corpo de prova no aparelho.



(a)



(b)

Fonte: Própria Autora

3.5.4 Análise termogravimétrica (TGA) das argamassas

Foram coletadas amostras após os ensaios de compressão, na idade de 28 dias, para a realização desta análise. Antes da realização do ensaio foi necessário preparar as amostras em forma de pó. A utilização desta análise térmica partiu-se do interesse de se caracterizar as argamassas através das curvas de termogravimetria, de maneira a auxiliar nas análises pelo método do regime regular.

A curva de TGA foi obtida utilizando equipamento, modelo TGA 50H acoplado com analisador térmico TA60WS, ambos da marca Shimadzu, o mesmo equipamento empregado para análise de TGA do nanotubos de carbono. As amostras de argamassa foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min, iniciando na temperatura ambiente até atingir a temperatura de 1000 °C. O ensaio foi realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), no laboratório de Materiais Cerâmicos.

3.5.5 Difração de Raios-X

A difração por raios-X foi utilizada para avaliar a incorporação do nanotubo de carbono nas argamassas, permitindo também identificar as fases cristalinas presentes. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Física da UNIPAMPA – Campus Bagé.

Antes da realização do ensaio foi necessário preparar as amostras em forma de pó. O ensaio foi efetuado no equipamento da marca Rigaku, mesmo utilizado para caracterizar o nanotubo de carbono, o intervalo de medida foi na faixa de 5° a 80° de 2θ e passo a cada 1 segundo de $0,02^\circ$.

3.5.6 Absorção de água por imersão

O ensaio de absorção foi realizado de acordo com a NBR 9778 (ABNT, 2005): Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – Índice de vazios e massa específica. Para a realização deste ensaio foram utilizados três corpos de prova para cada traço, ensaiados aos 28 dias. A Figura 33 mostra uma das etapas de execução do ensaio durante a saturação, em que os corpos de prova encontram-se totalmente submersos em água. Visou obter com esse ensaio, um indicativo quanto à durabilidade das argamassas estudadas.

Figura 33 - Ensaio de absorção por imersão: (a) equipamento banho maria; (b) corpos de prova submersos



(a)

(b)

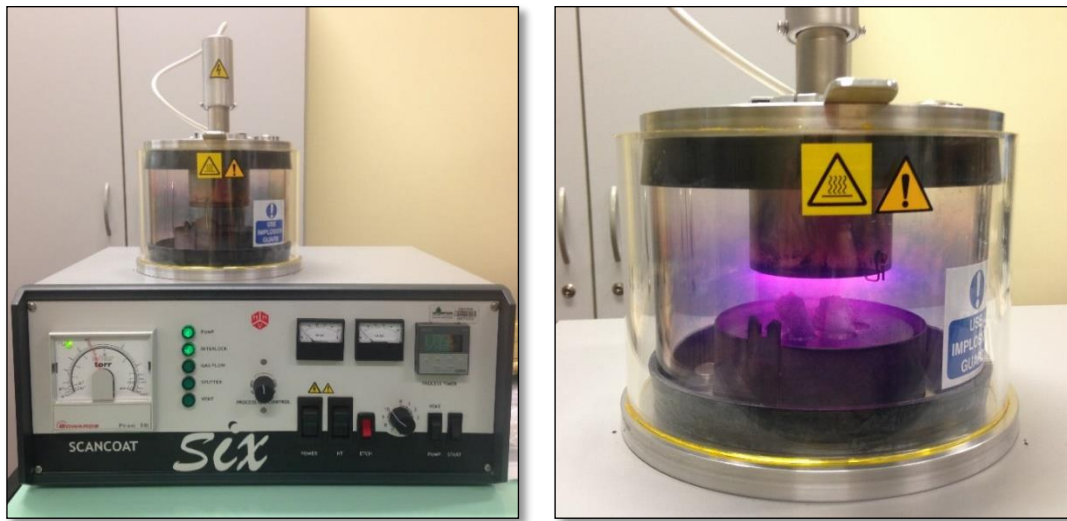
Fonte: Própria Autora

3.5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada com o objetivo de observar a microestrutura dos traços estudados, mas principalmente na tentativa de observar o comportamento e disposição dos nanotubos de carbono incorporados as argamassas em estudo.

Primeiramente, foram coletadas amostras após os ensaios de compressão, aos 28 dias. Como as argamassas não são condutoras, foi necessário que a superfície a ser observada recebesse uma camada de ouro, o equipamento utilizado para esse procedimento foi um metalizador da marca SCANCOAT SIX, ilustrado na Figura 34, as amostras ficaram expostas a esta metalização durante 80 segundos.

Figura 34 - Metalização das amostras (a) Equipamento utilizado (b) amostras sendo metalizadas



(a)

(b)

Fonte: Própria Autora

Após a metalização, as amostras foram analisadas em um microscópio de varredura da marca ZEISS EVO – MA10. A Figura 35 ilustra a instrumentação utilizada para o ensaio. O ensaio foi realizado no Laboratório de Microscopia da Universidade Federal do Pampa – Campus Alegrete.

Figura 35 - Microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Própria Autora

4 RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados obtidos dos ensaios experimentais, quanto à caracterização dos nanotubos de carbono, o comportamento das argamassas com e sem adições de NTC, tanto no seu estado fresco, como no estado endurecido. Além disso, também apresenta uma análise dos resultados encontrados visando atingir o objetivo principal e os objetivos específicos.

4.1 Caracterização do nanotubos de carbono

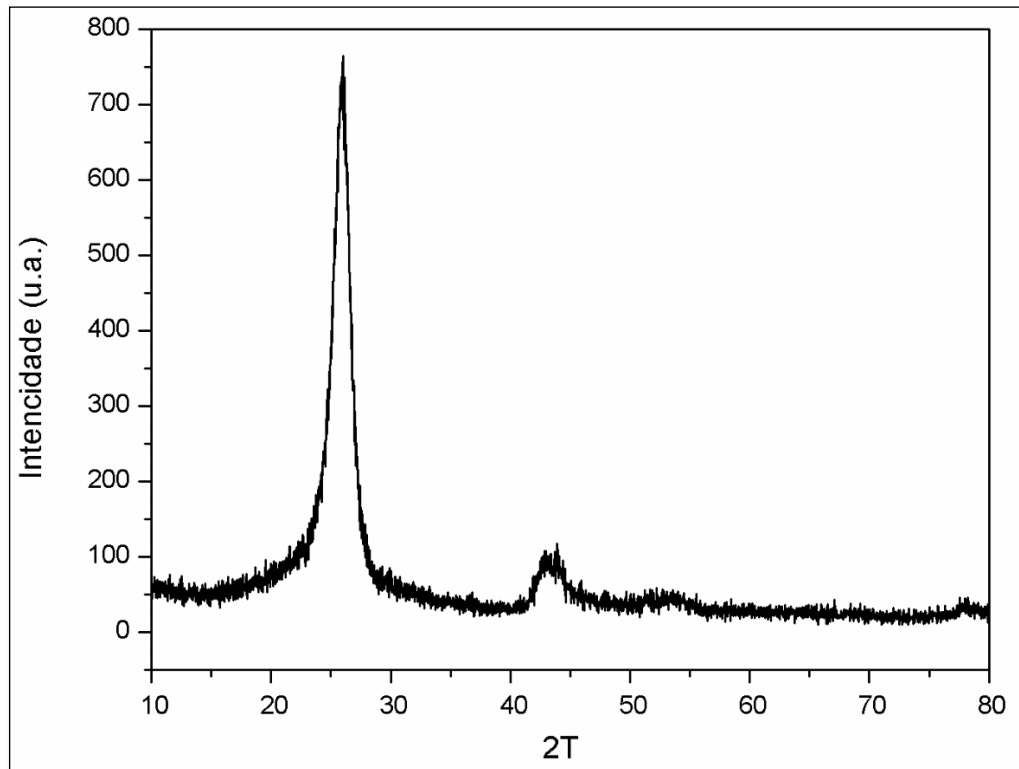
Neste item são descritos os resultados da caracterização do nanotubos de carbono estudado nesta dissertação.

4.1.1 Difração de Raios-X

A utilização dessa técnica teve como objetivo determinar as fases cristalinas presentes no nanotubo de carbono, ou seja, foi utilizada para se obter informações sobre a estrutura, composição e estado do material policristalino.

Observa-se na Figura 36, que o difratograma exhibe picos cristalinos. De acordo com Belin *et al.* (2005), são picos referentes ao padrão de difração característicos dos nanotubos de carbono. O primeiro pico em $2\theta = 26^\circ$, mais intenso e bem definido, corresponde a um ângulo de difração característico da fase carbono grafítico. Há também, resquícios de partículas metálicas próximo ao pico $2\theta = 45^\circ$. Os resultados indicam que, os nanotubos de carbono apresentam um elevado grau de pureza, já que picos relacionados à presença de outros compostos não são observados.

Figura 36 - Espectro de raios-X do Nanotubo de Carbono



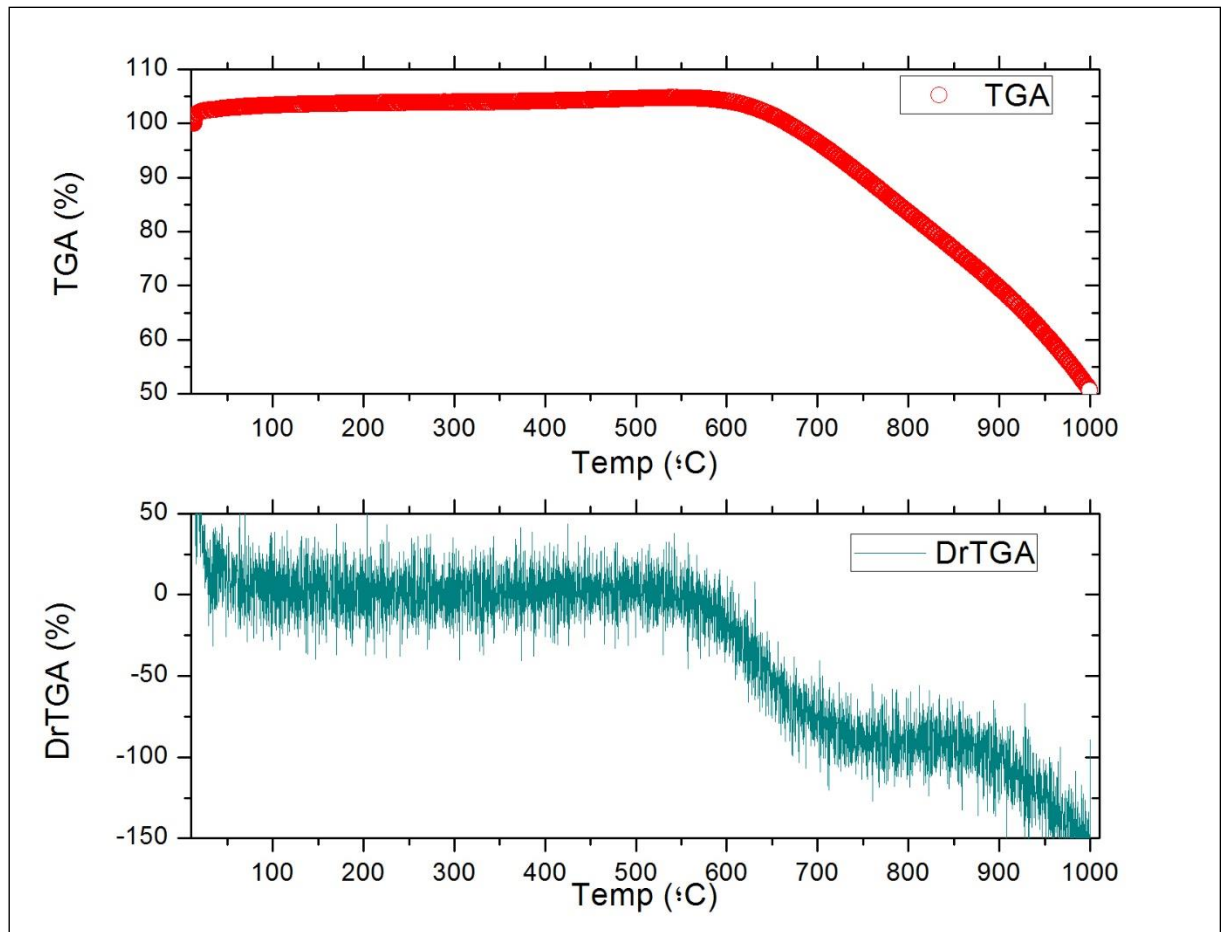
Fonte: Própria Autora

4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

Os nanotubos de carbono foram, também, submetidos a análise térmica. A Figura 37 apresenta o termograma obtido, onde se observa que a amostra ganha cerca de 5% de massa até a temperatura 590 °C e, posteriormente, apresenta duas perdas de massa, a primeira a partir de 590 °C e a segunda após 880 °C. Segundo Osorio (2013), o ganho de massa pode ser atribuído à oxidação de ferro metálico presentes no seu interior, o mesmo pode ser justificado pela presença de pequenos picos de partículas metálicas, no difratograma de raio-X. Uma vez que a temperatura atinge 590°C, o carbono que compõe as paredes no NTC começa a se decompor. A primeira perda de massa de aproximadamente 30% pode ser atribuída a nanotubos de carbono oxidados, processo de transformação de carbono em gás carbono (CO₂). A segunda perda de aproximadamente 20% pode ser atribuída a nanotubos de carbono com defeitos estruturais ao longo da parede. Feitosa (2009), em sua pesquisa

encontrou curvas de TGA, para nanotubos não funcionalizados, com temperatura de decomposição bem próximas à decomposição encontrada para o nanotubo de carbono utilizado neste trabalho.

Figura 37 - Curva de termogravimetria (TGA) dos nanotubos de carbono



Fonte: Própria Autora

Nota-se que não há indícios da amostra possuir carbono amorfo pois, o mesmo possui baixa estabilidade térmica e, sua decomposição é inferior à 400 °C, o que não ocorreu neste caso. A amostra utilizada se mostrou com uma boa resistência térmica à atmosfera de N₂, onde sua decomposição começa à temperatura superior a 500 °C, indicando que o nanotubo de carbono possui poucos defeitos e sem muitas partículas metálicas.

4.2 Caracterização das argamassas no seu estado fresco

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos na caracterização das argamassas no seu estado fresco.

4.2.1 Índice de consistência

A Tabela 7 apresenta os valores para relação água/cimento, teor de aditivo e índice de consistência das argamassas realizadas conforme a norma NBR 13276/2002. Conforme o esperado, quanto maior a quantidade de finos proporcionados as argamassas, menor o índice de consistência e, por consequência, menor a sua trabalhabilidade.

Tabela 7 - Índice de consistência das argamassas

Traços	Relação a/c	Teor de Aditivo (%)	Índice de consistência (mm)
TRAÇO AR	0,48	0,70	248
TRAÇO AN25	0,48	0,70	236
TRAÇO AN30	0,48	0,70	232
TRAÇO AN50	0,48	0,70	226

Fonte: Própria Autora

A perda de consistência nas argamassas com incorporação de finos está ligada ao fato de que a quantidade de água e aditivo para amassamento permaneceu constante. Para manter a trabalhabilidade seria necessário aumentar a adição de

água ou aditivo devido à elevada superfície específica dos nanotubos de carbono. No entanto, neste trabalho optou-se por fixar a quantidade de água em 0,48 e de aditivo em 0,70% em todos os traços das argamassas.

4.2.2 Densidade de massa e Teor de ar incorporado

Os resultados da densidade de massa e do teor de ar incorporado das argamassas estão apresentados nas Tabelas 8 e 9, respectivamente, obtidos no estado fresco.

Analisando a Tabela 8 verifica-se que ocorre uma diminuição no valor da densidade de massa, conforme se adiciona nanotubo de carbono. Este material possui a granulometria mais fina que o cimento, preenchendo assim, os vazios entre o cimento.

Tabela 8 - Densidade de massa das argamassas

Argamassas	AR	AN25	AN30	AN50
Densidade de massa (g/cm ³)	2,138	2,084	2,092	2,075

Fonte: Própria Autora

Na Tabela 9 estão obtidos os resultados do teor de ar incorporado das argamassas. Nota-se que conforme se adiciona maiores percentagens de nanotubos de carbono às composições, obtém-se um maior percentual de teor de ar incorporado em relação à mistura sem nanotubo, o que já era igualmente esperado.

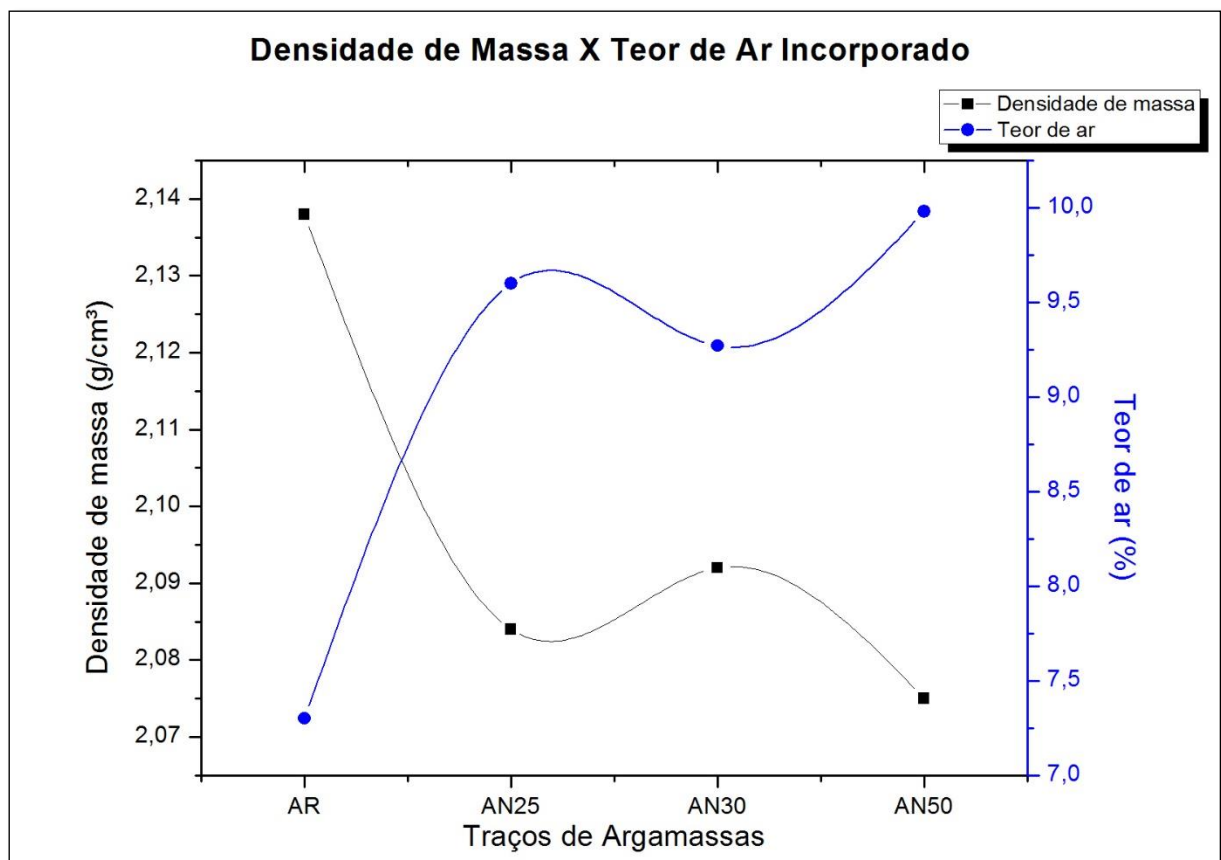
Tabela 9 - Teor de ar incorporado

Argamassas	AR	AN25	AN30	AN50
Teor de Ar Incorporado (%)	7,30	9,60	9,27	9,98

Fonte: Própria Autora

A Figura 38 compara os dados da densidade de massa e teor de ar incorporado das argamassas, distribuídos em um histograma, para melhor ilustrar os resultados.

Figura 38 - Densidade de massa X Teor de Ar Incorporado



Fonte: Própria Autora

Observando a Figura 38, percebe-se que os resultados obtidos nessas duas propriedades das argamassas confirmam que existe uma relação inversamente proporcional entre a densidade de massa e o teor de ar incorporado, pois, quanto menor a densidade de massa, maior o teor de ar incorporado.

De acordo com a NBR 13281/01, que classifica as argamassas conforme o valor do teor de ar incorporado, pode-se verificar que a argamassa de referência se classifica como sendo do tipo A, ou seja, apresenta teor de ar incorporado $< 8,0$. Já as argamassas com a adição de nanotubo de carbono são classificadas como sendo do tipo B, apresentam teor de ar incorporado ≥ 8 e ≤ 18 .

4.3 Caracterização das argamassas no seu estado endurecido

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração na flexão e à compressão, resultados dos ensaios térmicos de condutividade térmica, termogravimetria. Por fim, serão apresentados resultados dos ensaios complementares como, difração de raios-x, absorção de água por imersão e microestrutura eletrônica de varredura.

4.3.1 Resistência à tração na flexão – NBR 13279/2005

Os resultados da resistência à tração na flexão da argamassa de referência (sem adição de NTC) e com adição de NTC, nas proporções de 0,25%, 0,30% e 0,50%, estão apresentadas na Tabela 10 e Figura 39. As argamassas foram ensaiadas nas idades de 7, 14 e 28 dias. A Tabela 10 mostra os valores referentes à média da resistência à tração na flexão, juntamente com o desvio padrão, coeficiente de variação amostral e porcentagem de ganho ou redução de resistência das argamassas com NTC em relação a argamassa de referência.

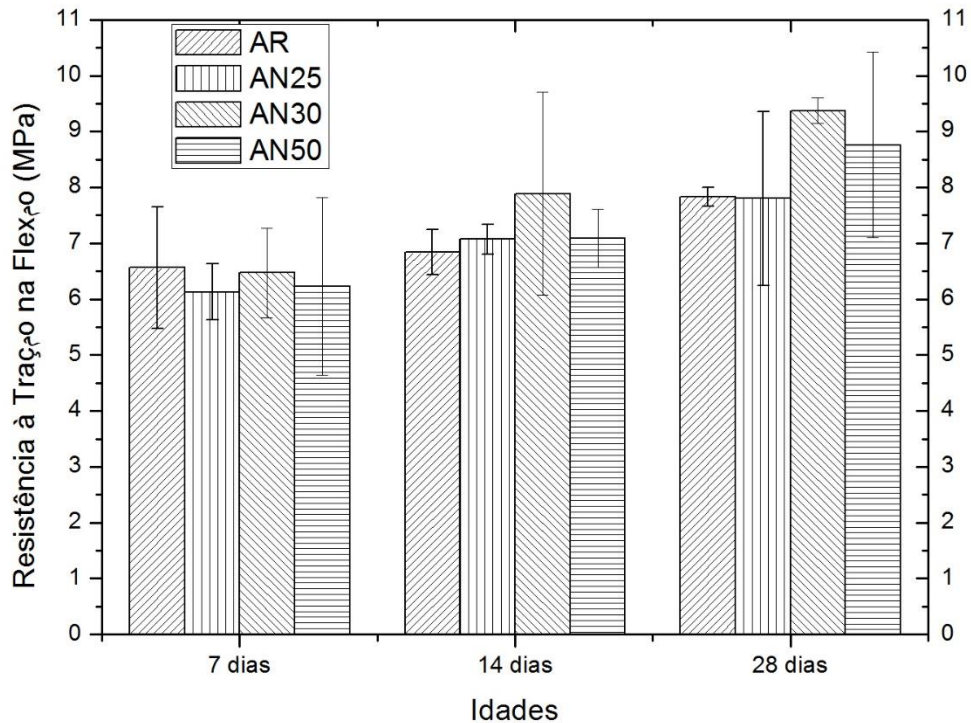
Tabela 10 - Resistência à tração na flexão das argamassas

Idade	Parâmetros	AR	AN25	AN30	AN50
7 dias	Resistência Média (Mpa)	6,56 ± 1,09	6,13 ± 0,5	6,47 ± 0,80	6,23 ± 1,59
	Desvio Padrão (Mpa)	0,53	0,24	0,39	0,79
	Coeficiente de Variação (%)	8,16	3,86	6,02	12,71
	% ganho/redução	-	-6,55	-1,37	-5,03
14 dias	Resistência Média (Mpa)	6,84 ± 0,4	7,07 ± 0,27	7,89 ± 1,82	7,09 ± 0,52
	Desvio Padrão (Mpa)	0,15	0,13	0,82	0,24
	Coeficiente de Variação (%)	2,22	1,81	10,37	3,43
	% ganho/redução	-	3,36	15,35	3,65
+28 dias	Resistência Média (Mpa)	7,83 ± 0,17	7,80 ± 1,56	9,37 ± 0,23	8,76 ± 1,66
	Desvio Padrão (Mpa)	0,08	0,73	0,11	0,76
	Coeficiente de Variação (%)	1,01	9,31	1,15	8,74
	% ganho/redução	-	-0,26	19,67	11,88

Fonte: Própria Autora

A Figura 39 mostra os dados das médias das resistências à tração na flexão das argamassas distribuídos em um histograma, para melhor visualização.

Figura 39 - Resistência média à tração na flexão



Fonte: Própria Autora

Ao analisar a resistência à tração na flexão das argamassas, é possível notar que a resistência das amostras com adição de nanotubo de carbono, aos 7 dias, foram menores que a amostra de referência. Porém, não apresentaram variações significativas comparada à argamassa de referência.

Nota-se também, a evolução da resistência à tração na flexão ao longo do tempo. Onde nas idades de 14 e 28 dias, as argamassas com nanotubos apresentaram valores superiores à de referência.

Na idade de referência (28 dias), a amostra AN30 apresentou maior ganho de resistência à tração na flexão – em torno de 20%, seguida pela AN50, com aproximadamente 12%. Nesta idade, a resistência da argamassa AN25 foi praticamente igual à da amostra de referência. Portanto, a argamassa AN30, com 0,30% de nanotubo de carbono foi a que apresentou melhor desempenho nas idades estudadas. Reforçando assim, o indício apresentado por de Melo (2009), um faixa

“ótima” para inserção de nanotubos em matrizes de cimento, faixa esta que deve estar próxima aos 0,30% de nanotubo.

Para validação dos resultados encontrados no ensaio de tração na flexão, foi empregado o software ASSISTAT para análise estatística através do Método Tukey ANOVA, visando verificar se se existe ou não diferença significativa entre os resultados. A Tabela 11 apresenta a Análise de Variância (ANOVA) para a resistência à tração na flexão, para a idade de 28 dias.

Tabela 11 - Análise de Variância para tração na flexão

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamentos	3	5,17769	1,7259	4,8742 *	0,0325
Resíduo	8	2,83273	0,35409		
Total	11	8,01043			

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$)

* **significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$)**

ns não significativo ($p \geq ,05$)

Fonte: Própria Autora

De acordo com análise estatística realizada para o ensaio de resistência à tração na flexão, a adição dos percentuais de NTC pode ser considerada significativa, esta hipótese foi testada com o nível de confiabilidade de 95%, ou seja, existe apenas 5% de probabilidade de erro. Portanto, conclui-se que houve diferença significativa na inclusão dos nanotubos na argamassa de referência, para a resistência à tração na flexão.

Além da dispersão do nanotubo na matriz, o aumento obtido na resistência à tração na flexão, também pode estar ligada ao seu fator de forma (L/d), relação entre o comprimento e diâmetro do nanotubo. Espera-se que, quanto maior for o comprimento dos nanotubos, melhor será a ligação entre os grãos da matriz do cimento, uma vez que os NTC podem agir como pontes entre fissuras e poros. Melo (2009), ao realizar o ensaio de resistência à tração, conseguiu aproximadamente um

acréscimo de 34% na resistência para argamassas com teor de 0,30% de NTC em relação a amostra de referência. Li *et al.* (2005) conseguiu um aumento de 25% na resistência para argamassas com teor de 0,50% de NTC tratados, valores estes próximos aos encontrados neste estudo. Em contrapartida, Batiston (2007), conseguiu ganhos menores na resistência, sendo o maior em torno de 5%. O autor justifica a diferença no valor obtido em função do fator de forma dos NTC, uma vez que o mesmo utilizou nanotubos com fator de forma de, no máximo, 375, enquanto Melo usou valor mínimo de 8000 e Li *et al.* usaram valor próximo a 50000.

No presente estudo, foi utilizado NTC com fator de forma de 1000, fato este que pode ter influenciado nos resultados do ensaio de resistência à tração na flexão. A Tabela 12, mostra algumas faixas de valores obtidas por alguns autores, além da adotada neste trabalho.

Tabela 12 - Fatores de forma de nanotubos de carbono

Parâmetro	Nesta pesquisa (2016)	Li <i>et al.</i> (2005)	Batiston (2007) (tipo 1)	Batiston (2007) (tipo 2)	Batiston (2007) (tipo 3)	Melo (2009)
d (nm)	10 - 30	10 - 30	40 - 60	40 - 70	240 - 500	10 - 100
L (µm)	10 - 30	0,5 - 500	0,5 - 2	5 - 15	5 - 40	800 - 900
L/d	300 - 1000	17 - 50000	17 - 50	125 - 375	10 - 166	8000 - 90000

Fonte: Própria Autora

4.3.2 Resistência à compressão – NBR 13279/2005

Os resultados da resistência à compressão da argamassa de referência (sem adição de NTC) e com adição de NTC, nas proporções de 0,25%, 0,30% e 0,50%, estão apresentadas na Tabela 13 e Figura 40. As argamassas foram ensaiadas nas idades de 7, 14 e 28 dias. A Tabela 13 mostra os valores referentes à média da

resistência à compressão, juntamente com o desvio padrão, coeficiente de variação amostral e porcentagem de ganho ou redução de resistência das argamassas com NTC em relação a argamassa de referência.

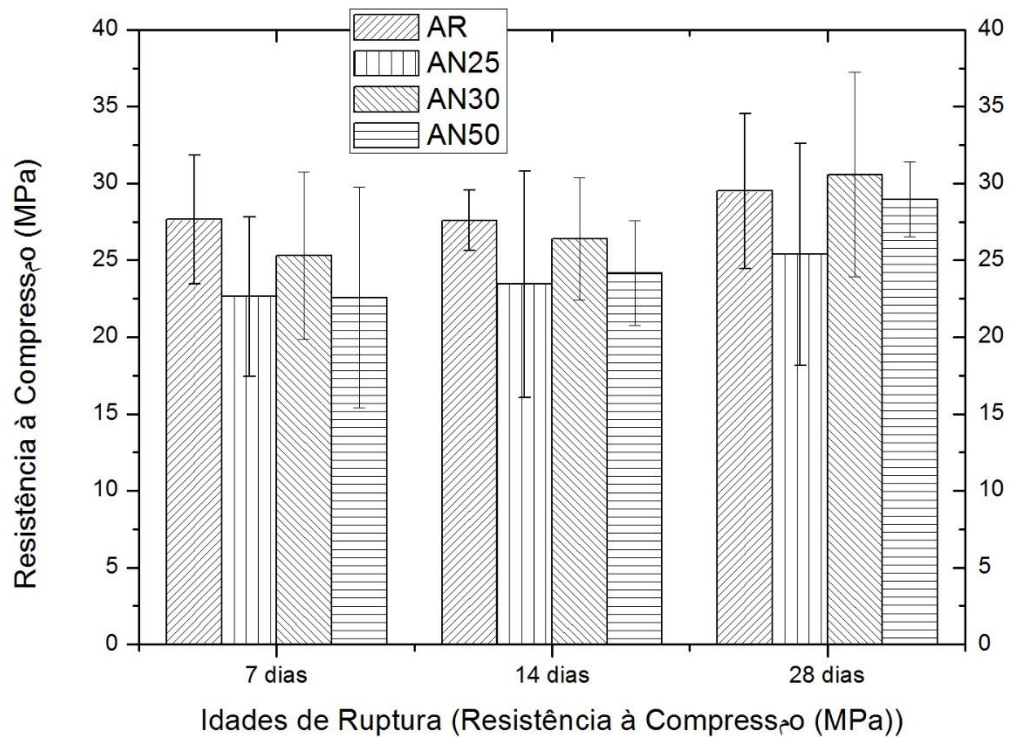
Tabela 13 - Resistência à Compressão das argamassas – NBR 13279/05

Idade	Parâmetros	AR	AN25	AN30	AN50
7 dias	Resistência Média (Mpa)	27,65 ± 4,19	22,63 ± 5,2	25,31 ± 5,45	22,58 ± 7,18
	Coeficiente de Variação (%)	7,59	10,29	9,64	15,81
	Desvio Padrão (%)	2,05	2,32	2,44	3,57
	% ganho/redução	-	-18,16	-8,46	-18,34
14 dias	Resistência Média (Mpa)	27,60 ± 1,98	23,44 ± 7,36	26,38 ± 3,97	24,16 ± 3,41
	Coeficiente de Variação (%)	3,21	15,96	6,89	6,99
	Desvio Padrão (%)	0,67	3,74	1,81	1,68
	% ganho/redução	-	-15,07	-4,42	-12,46
28 dias	Resistência Média (Mpa)	29,50 ± 5,03	25,38 ± 7,23	30,58 ± 6,67	28,97 ± 2,44
	Coeficiente de Variação (%)	7,63	13,43	10,24	4,18
	Desvio Padrão (%)	2,55	3,41	3,13	1,21
	% ganho/redução	-	-13,97	3,66	-2,00

Fonte: Própria Autora

A Figura 40 mostra os dados das médias das resistências à compressão das argamassas distribuídos em um histograma, para melhor visualização.

Figura 40 - Resistência média à Compressão – NBR 13279/05



Fonte: Própria Autora

Ao analisar a resistência à compressão das argamassas é possível notar que, de maneira geral, a resistência das amostras com adição de nanotubo de carbono, nas idades estudadas, foram inferiores a amostra de referência (AR). Somente a amostra AN30, aos 28 dias, obteve um acréscimo de 3,66% em relação a amostra AR.

Porém, de acordo com a análise estatística, não houve diferença significativa entre as misturas com NTC e a referência. A Tabela 14 apresenta a Análise de Variância (ANOVA) para a resistência à compressão, para a idade de 28 dias.

Tabela 14 - Análise de Variância para Compressão – NBR 13279/05

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	p
Tratamentos	3	45,73156	15,24385	1,7433	ns 0,2354
Resíduo	8	69,95553	8,74444		
Total	11	115,68709			

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$)

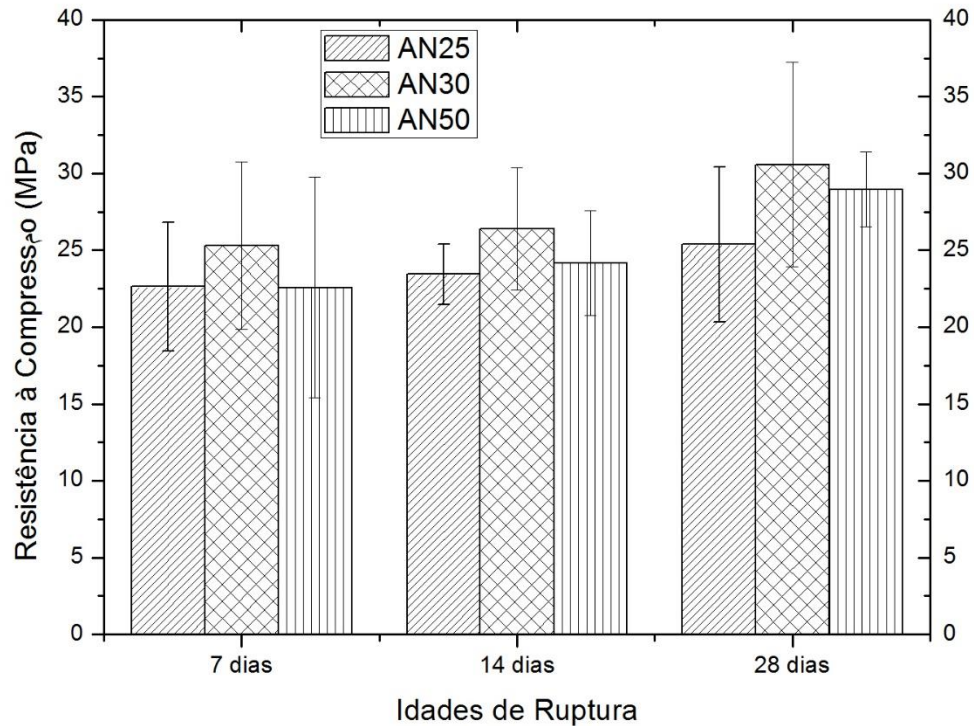
ns não significativo ($p \geq ,05$)

Fonte: Própria Autora

Batiston (2012), em sua pesquisa sobre incorporação de nanotubo de carbono em matriz de cimento Portland, ao realizar o ensaio de compressão em pastas com adição de NTC funcionalizados e sem funcionalização, também não obteve diferença significativa entre as misturas com NTC e a referência, principalmente para as misturas com nanotubos sem funcionalização, onde apresentaram um decréscimo na resistência quando se aumentou o teor de nanotubos, indicando que a maior concentração de nanotubos reduz a dispersão e promove a heterogeneidade da matriz, propiciando a formação de zonas mais frágeis que facilitam a ruptura do material. Em compensação, Melo (2009), conseguiu ganhos maiores na resistência a compressão, sendo o maior em torno de 12% para a amostra CN30. O autor relata, que quando a dispersão é bem realizada, o nanotubo se mistura a pasta de forma homogênea, fazendo interligações com o silicato de cálcio hidratado e com o próprio grão da mistura, sem ocorrer aglomerações pontuais, fato este, que contribui para obtenção de um material mais resistente.

Ao comparar as amostras com adição de NTC, na Figura 41, observa-se para todas as idades estudadas, que a mistura AN30, com 0,30% de adição, obteve o melhor desempenho. O bom resultado encontrado para o traço AN30 pode representar, assim como ocorreu na resistência à tração por flexão, que há uma faixa ideal de porcentagem de nanotubos a ser adicionado na matriz de cimento, para que haja melhorias significativas em suas propriedades.

Figura 41 - Resistência à Compressão das argamassas com NTC



Fonte: Própria Autora

4.3.3 Resistência à compressão – NBR 7215/1996

A seguir são mostrados os resultados médios de resistência à compressão, de acordo com a NBR 7215/96, da argamassa de referência (sem adição de NTC) e com adição de NTC, nas proporções de 0,25%, 0,30% e 0,50%, estes estão apresentados na Tabela 15 e Figura 42. As argamassas foram ensaiadas nas idades de 7, 14 e 28 dias.

A Tabela 15 mostra os valores referentes à média da resistência à compressão, juntamente com o desvio padrão, coeficiente de variação amostral e porcentagem de ganho ou redução de resistência das argamassas com NTC em relação a argamassa de referência.

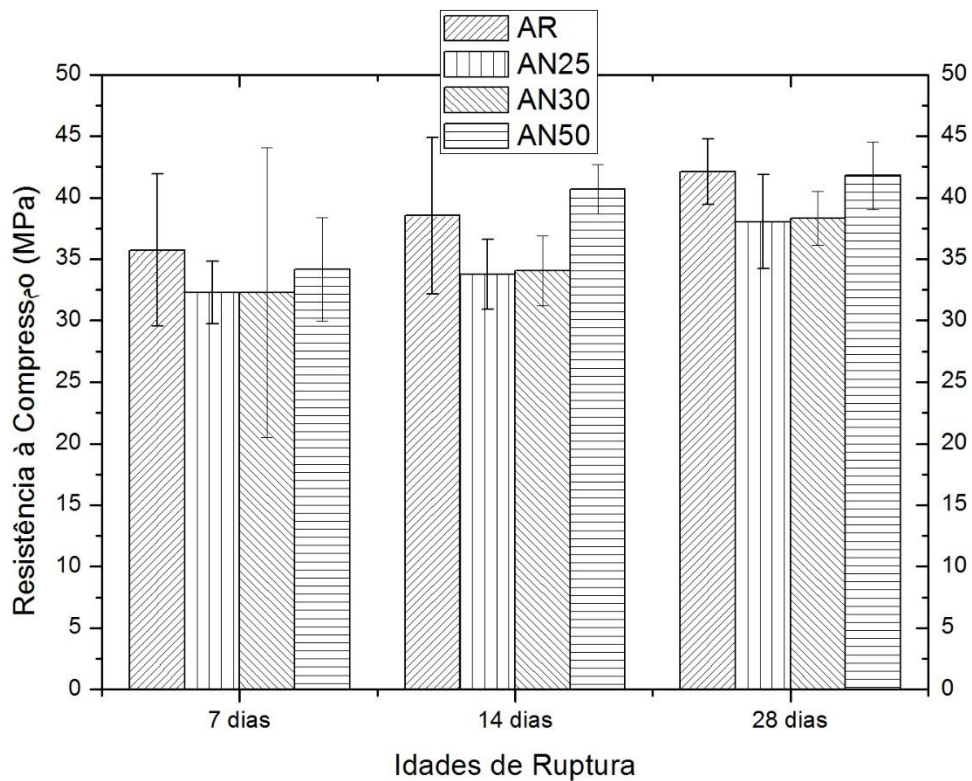
Tabela 15 - Resistência à compressão das argamassas – NBR 7215/96

Idade	Parâmetros	AR	AN25	AN30	AN50
7 dias	Resistência Média (Mpa)	35,72 ± 6,19	32,26 ± 2,55	32,27 ± 11,76	34,18 ± 4,21
	Coeficiente de Variação (%)	8,05	2,88	13,83	4,44
	Desvio Padrão (%)	2,87	0,93	4,46	1,51
	% ganho/redução	-	-9,69	-9,66	-4,31
14 dias	Resistência Média (Mpa)	38,53 ± 6,36	33,75 ± 2,86	34,03 ± 2,83	40,78 ± 2,04
	Coeficiente de Variação (%)	6,57	3,17	2,91	2,27
	Desvio Padrão (%)	2,53	1,07	0,99	0,92
	% ganho/redução	-	-12,41	-11,68	5,84
28 dias	Resistência Média (Mpa)	42,10 ± 2,65	38,04 ± 3,84	38,32 ± 2,22	41,78 ± 2,75
	Coeficiente de Variação (%)	2,6	4,06	2,67	2,59
	Desvio Padrão (%)	1,09	1,54	1,02	1,07
	% ganho/redução	-	-9,64	-8,98	-0,76

Fonte: Própria Autora

A Figura 42 apresenta um estudo comparativo da resistência à compressão do traço de referência com os resultados obtidos dos traços contendo NTC, em diferentes idades, distribuídos em um histograma, para melhor visualização.

Figura 42 - Resistência à Compressão – NBR 7215/96



Fonte: Própria Autora

Por meio de análise da Figura 42 é possível notar que, de maneira geral, a resistência das argamassas com adição de nanotubo de carbono, nas idades estudadas, foram inferiores a argamassa de referência, com exceção do traço AN50 com 0,50% de adição aos 14 dias, que obteve um acréscimo de 5,84% da resistência.

Segundo a análise estatística, não houve diferença significativa entre as amostras estudadas. A Tabela 16 apresenta a Análise de Variância (ANOVA) para a resistência à compressão, para a idade de 28 dias.

Tabela 16 - Análise de Variância para Compressão – NBR 7215/96

Fonte de Variação	GL	SQ	QM	F	p	
Tratamentos	3	77,86042	25,95347	2,7910	ns	0,067
Resíduo	20	185,98203	9,2991			
Total	23	263,84245				

** significativo ao nível de 1% de probabilidade ($p < ,01$)

* significativo ao nível de 5% de probabilidade ($,01 \leq p < ,05$)

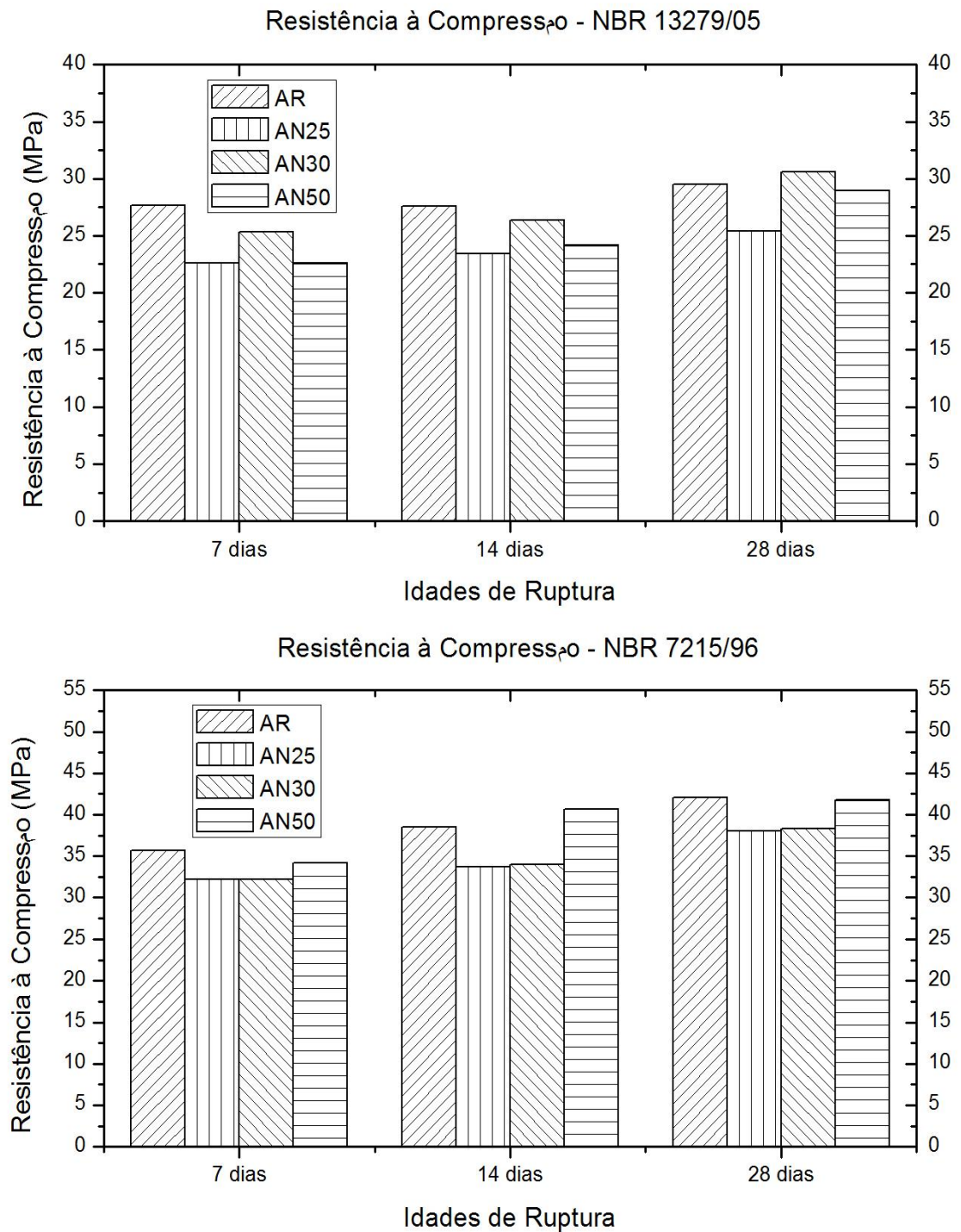
ns não significativo ($p \geq ,05$)

Fonte: Própria Autora

Lembrando que foram realizados 2 ensaios para determinar a resistência a compressão simples, o primeiro teve como base a norma NBR 13279/2055, para corpos de prova prismáticos com dimensões de (4x4x16) cm. Para a segunda moldagem foi utilizado a norma antiga NBR 7215/1996, para corpos de prova cilíndricos (5x10) cm. Ao se comparar a norma do cimento com a nova norma de argamassas, é importante levar em consideração a relação entre a base e altura do corpo de prova. Portanto, na norma NBR 7215/1996, tem-se uma relação de 2 entre estas dimensões, enquanto que a norma NBR 13279/2005 esta relação passa para 1.

Neste sentido, Neville (1997) relata que o corpo de prova que possui relação de base e altura de 2, a resistência à compressão aumenta em até 20%, comparando com a que possui relação de 1. Fato que foi comprovado neste estudo pois, os resultados dos corpos de prova cilíndricos resultaram em valores maiores que os corpos de prova prismáticos onde, conforme a Figura 43.

Figura 43 - Resistência à Compressão: Prismáticos X Cilíndricos



Fonte: Própria Autora

Percebe-se também que em relação aos dois tipos de corpos de prova ocorreu um comportamento muito semelhante entre os traços, nas idades estudadas. Onde,

de maneira geral a resistência das argamassas com adição, foram inferiores a argamassa de referência. Ao se comparar as amostras com adição de NTC, para os dois tipos de CPs, observa-se que para as argamassas moldadas conforme a NBR 7215/96, a mistura AN50 com 050% de adição, foi a que teve melhor desempenho. Já para as argamassas moldadas conforme a NBR 13279/05, a que teve melhor desempenho, foi a argamassa AN30 com 0,30% de adição.

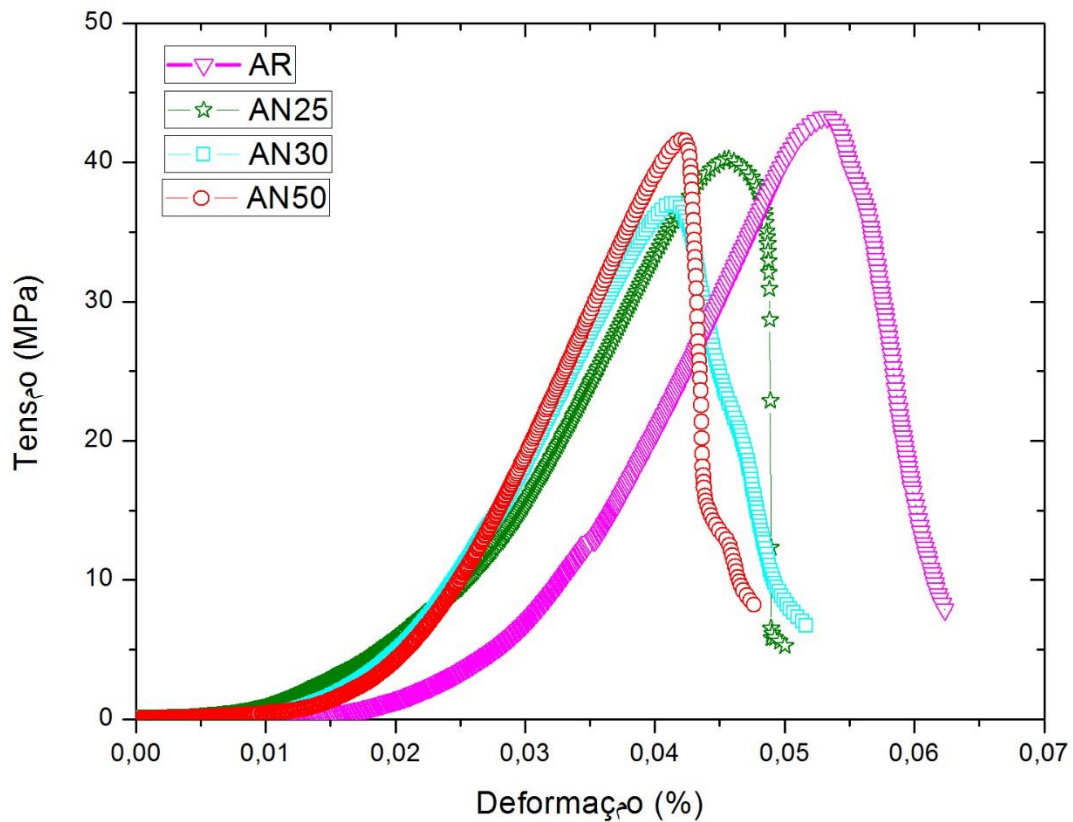
Comportamento à compressão

Outro intuito de realizar o ensaio de compressão simples pela norma antiga NBR 7215/96, foi de obter curvas de tensão versus deformação. O ensaio foi equipado com 2 LVDTs para obter o deslocamento do corpo de prova, como já mencionado e ilustrado anteriormente, no item 3.5.2. É necessário esclarecer que devido os LVDTs terem procedimento de execução bem delicado, e por se tratar de ensaios laboratoriais, ocorreram alguns problemas experimentais nesta fase. Para não se obter resultados errôneos, os dados adquiridos nas leituras dos LVDTs foram desconsiderados.

Portanto, o valor do deslocamento do corpo de prova foi gerado pelo software do equipamento utilizado para o ensaio de compressão até o ponto de ruptura. A deformação dos corpos de prova foi determinada pela relação entre o deslocamento e o comprimento inicial do corpo de prova.

As curvas de Tensão X Deformação para as argamassas com e sem adição de nanotubo de carbono foram obtidas e estão apresentadas na Figura 44.

Figura 44 - Curvas de Tensão X Deformação obtidas no ensaio de compressão



Fonte: Própria Autora

Ao analisar a Figura 44, pode-se verificar que os resultados obtidos no ensaio de referência à compressão demonstram que as argamassas apresentaram uma ruptura de forma quase dúctil. As argamassas com adição de NTC apresentaram uma ruptura mais frágil que a argamassa de referência. Importante salientar que conforme se aumenta a adição de nanotubo, a argamassa se apresenta de forma mais frágil e dura, pois a curva apresenta um ângulo um pouco maior entre a reta tangente à curva em relação à abscissa. Nota-se também, que para a tensão máxima das argamassas a deformação diminui conforme se aumenta a adição de nanotubos.

4.3.4 Condutividade Térmica

Através do método fluxométrico foi determinado a condutividade térmica e resistência térmica das argamassas com e sem adição de nanotubo de carbono, cujos valores constam na Tabela 17.

Tabela 17 - Condutividade e Resistência Térmica das argamassas

Material	Condutividade Térmica (λ) W/mK	% ganho/redução	Coefficiente de Variação (%)	Desvio Padrão (%)
AR	0,5407 \pm 0,0272	-	2,385	0,013
AN25	0,5665 \pm 0,0223	4,77	1,847	0,011
AN30	0,5652 \pm 0,0232	4,53	1,877	0,011
AN50	0,5824 \pm 0,0091	7,71	0,701	0,0041

Material	Resistência Térmica (Rcd) m ² .K/W	% ganho/redução	Coefficiente de Variação (%)	Desvio Padrão (%)
AR	0,56 \pm 0,03	-	2,46	0,013
AN25	0,53 \pm 0,02	-5,35	1,68	0,008
AN30	0,53 \pm 0,02	-5,35	1,68	0,008
AN50	0,51 \pm 0,01	-8,92	1,00	0,005

Fonte: Própria Autora

Analisando a Tabela 17, nota-se que os resultados do ensaio de condutividade térmica para as argamassas com adição de nanotubo de carbono obtiveram valores superiores que a amostra de referência e possuem valores menores de resistência térmica. Os resultados nessas duas propriedades confirmam que existe uma relação inversamente proporcional entre a condutividade térmica e resistência térmica, pois quanto maior a condutividade térmica, menor é a resistência térmica. Importante salientar que conforme se aumentou a porcentagem de NTC na argamassa, a

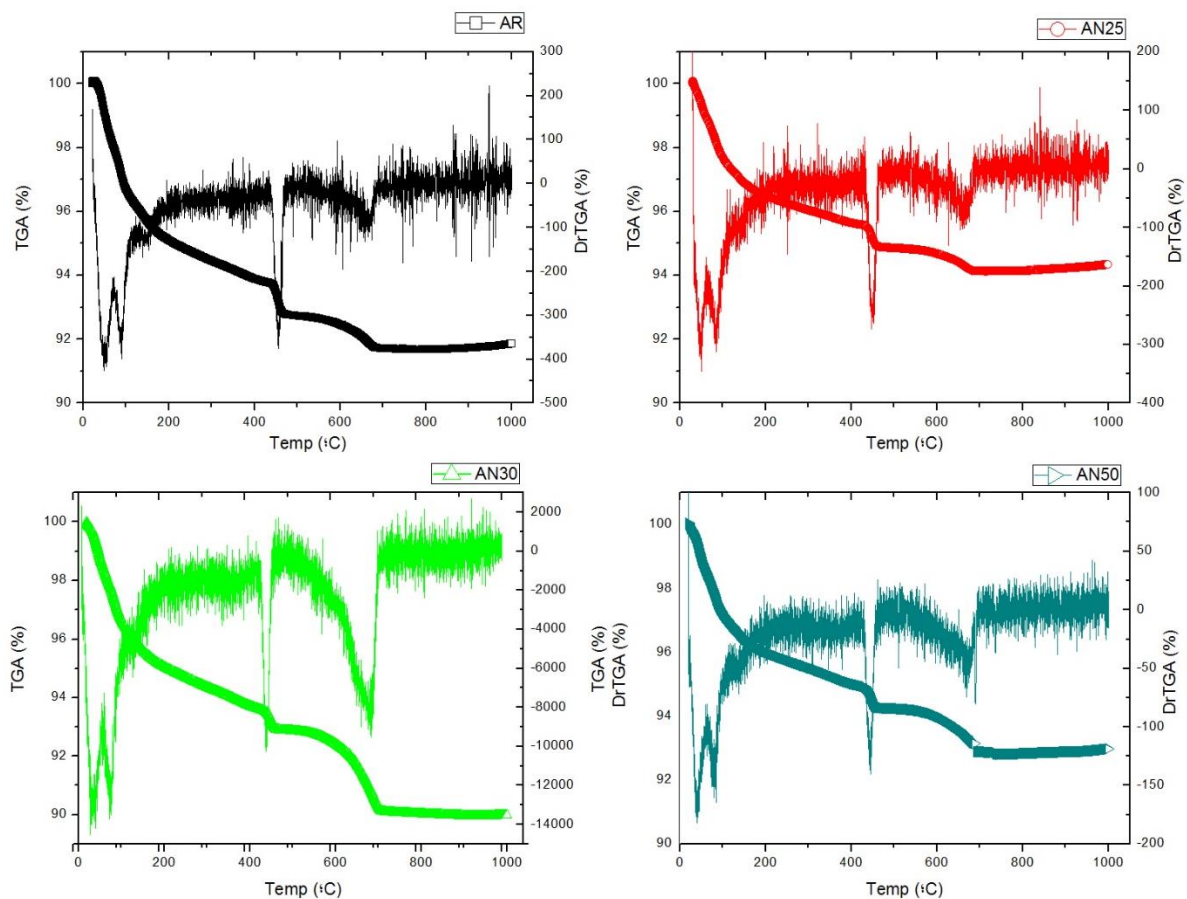
condutividade térmica também aumentou, chegando a 7,71% maior que a argamassa sem adição, o que já era esperado. Porém, de acordo com análise estatística, não houve diferença significativa entre as amostras com adição de NTC e a amostra de referência. O fato de ser utilizado no máximo 0,50% de nanotubo de carbono em relação a massa de cimento, pode ter contribuído para que essa diferença da condutividade térmica não seja significativa.

Billig (2013), em sua pesquisa sobre compósitos cimentícios reforçados com nanotubos de carbono, realizou uma investigação da propriedade térmica e determinou a condutividade térmica das amostras, o mesmo adicionou 1% e 2% de NTC em relação ao cimento. Conforme o autor, não houve diferença significativa entre as misturas com NTC e a referência. Li et al. (2013) propuseram um sistema de autodegelo de rodovias, os autores desenvolveram um sistema em que o pavimento é aquecido por uma camada de fonte térmica e, o calor, conduzido até a superfície por camadas condutoras. Para essa camada condutora, foram produzidos compósitos a base de cimento onde, adicionou-se nanotubos de carbono nas proporções de 1%, 3% e 5% em relação a massa do cimento. De acordo com os autores, os coeficientes de condutividade térmica para os três tipos de amostras, são todos mais elevados que a amostra sem adição. Também constataram que o aumento da condutividade térmica não é incrementado com adições maiores que 3% de NTC, indicando que o aumento da condutividade não está associado somente no aumento de porcentagem de nanotubo de carbono, mas também na sua dispersão uniforme. Pois, com o aumento da proporção de NTC, torna-se mais difícil a sua dispersão. O calor de condução de compósito de cimento e NTC é dominado pelo transporte de fônons e elétrons e é extremamente sensível a microdefeitos e a interfaces fracas, porque os fônons e elétrons frequentemente são dispersos nos locais de tais defeitos. Concluindo, os autores consideraram que o percentual adequado para incorporarem no sistema de autodegelo de rodovias foi de 3% de NTC, possuindo um coeficiente de condutividade térmica de 2,83 W/(m.K), aproximadamente 79% maior que a condutividade térmica do compósito de referência que foi de 1,58 W/(m.K).

4.3.5 Análise termogravimétrica (TGA) das argamassas

A termogravimetria (TGA/DrTGA) foi utilizada para verificar a estabilidade térmica e a degradação das argamassas. A Figura 45 apresenta o perfil das curvas das análises térmicas das argamassas com e sem adição de nanotubo de carbono. As curvas de TGA e DrTGA mostram reações típicas que ocorrem na matriz de cimento quando sujeita a um aumento de temperatura progressiva desde a temperatura ambiente até 1000 °C.

Figura 45 - Curvas de TGA e DrTGA das argamassas



Fonte: Própria Autora

Ao analisar a Figura 45, observa-se que as curvas termogravimétricas das argamassas com e sem adição de NTC apresentaram três principais picos

endotérmicos. O primeiro pico ocorre entre a temperatura ambiente e aproximadamente 95°C, correspondendo a perda de massa na decomposição de alguns hidratos como silicato de cálcio (C-S-H) e etringita. O segundo pico situa-se entre 435 °C de 450 °C para todas as composições, essa perda de massa corresponde à hidratação de um grupo de CH como a portlandita. Entre as faixas de temperatura de 650 °C e 700 °C, temos o terceiro pico, esta perda de massa está associada a decomposição do carbonato de cálcio como calcita, quando o carbonato é aquecido, produz dióxido de carbono (CO₂), também conhecido por gás carbônico.

Ao comparar as curvas de TGA e DrTGA das argamassas com adição de NTC com a argamassa de referência, podemos observar que o primeiro e segundo pico foram muito semelhantes entre as amostras. Já para o terceiro pico, a amostra AN30, com 0,30% de nanotubo, apresentou um forte aumento e alargamento deste pico, que está relacionado a decomposição do carbonato de cálcio.

4.3.6 Difração de Raios-X das argamassas

O ensaio de difração de raios-x foi realizado para identificar as fases cristalinas presentes nas amostras, permitindo também verificar se a incorporação de nanotubo de carbono nas amostras transformou ou não alguma dessas fases. Este ensaio foi realizado após os 28 dias.

Através do difratograma representado na Figura 46, verificou-se três principais fases cristalinas presentes nas amostras, como: quartzo – SiO₂, hidróxido de cálcio (portlandita – Ca(OH)₂) e carbonato de cálcio (calcita – CaCO₃).

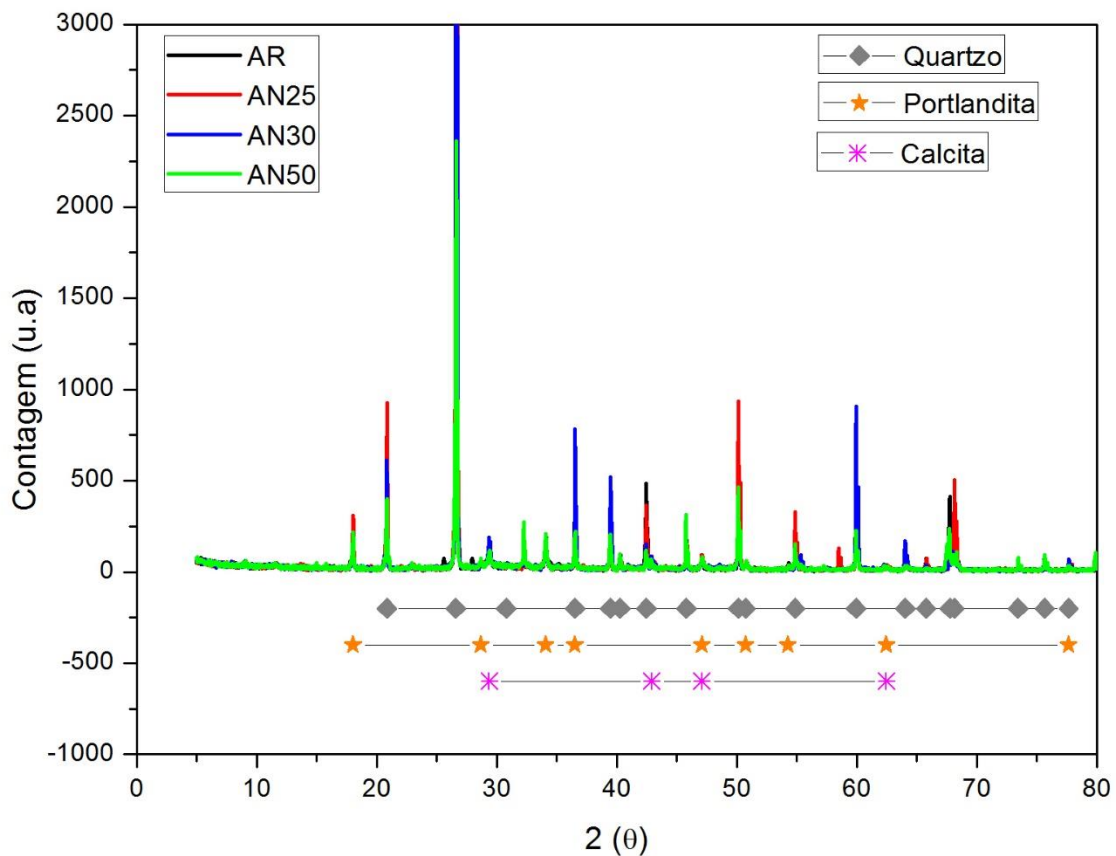
O quartzo é a forma cristalina mais estável e menos reativa da sílica (SiO₂). A sua presença se deve provavelmente à areia residual da argamassa.

A portlandita é o principal responsável pela alcalinidade e é liberado quando ocorre a hidratação do cimento Portland, detectada devido ao fato do resíduo se tratar de material parcialmente hidratado.

A calcita possui características alcalinas e é resultado da reação do óxido de

cálcio com dióxido de carbono, é o mineral mais estável dos carbonatos de cálcio. O carbonato de cálcio na sua formação consome os álcalis da pasta e reduz o pH da argamassa.

Figura 46 - Difratoograma de raios-x das argamassas



Fonte: Própria Autora

Comparando os difratogramas, observa-se que, do mesmo modo que o ensaio de termogravimetria, praticamente não houve diferença qualitativa para as argamassas com e sem adição de NTC. Através do ensaio de difração de raios-x, não foi possível identificar a presença de nanotubo de carbono uma vez que a intensidade da fase cristalina dos componentes da mistura (cimento e areia) é tão elevada em relação a quantidade NTC, não ficando visíveis os picos que permitem identifica-los.

4.3.7 Absorção de água por imersão

Os resultados médios e três determinações da absorção de água, respectivamente, para cada traço estudado, estão representados na Tabela 18 e Figura 47. Analisando a Tabela 18, observa-se uma pequena melhora na propriedade de absorção por imersão das argamassas com adição de nanotubo de carbono em relação a argamassa de referência, chegando até 3,18% menor que a amostra de referência. Marcondes (2012) desenvolveu um estudo sobre absorção de concretos com adição de nanotubos de carbono, o autor realizou este mesmo ensaio e constatou que houve uma melhora nesta propriedade para as amostras com adições, o autor relatou que este fato pode estar relacionado ao aumento de poros capilares ou a uma melhora na distribuição dos poros, reduzindo a macro porosidade e aumentando a micro porosidade, devido ao nanotubo possuir uma granulometria mais fina que o cimento, ocasionando uma matriz cimentícia mais compacta. No entanto, para esta comprovação se faz necessário a realização de outros ensaios que não foram abordados nesta pesquisa, como o ensaio de porosimetria de mercúrio que é capaz de quantificar melhor o tamanho dos poros.

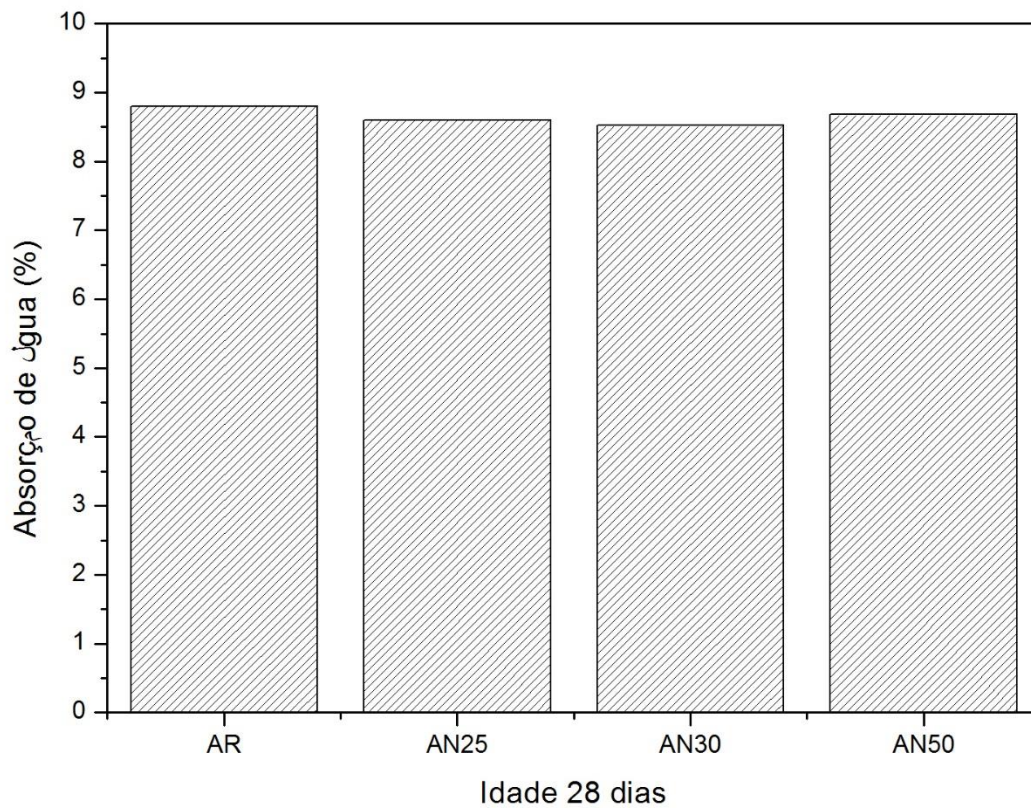
Tabela 18 - Absorção de água das argamassas

Argamassas	AR	AN25	AN30	AN50
Absorção de água (%)	8,80	8,60	8,52	8,68

Fonte: Própria Autora

A Figura 47 apresenta um estudo comparativo entre a absorção por imersão do traço de referência com os resultados obtidos dos traços contendo NTC, distribuídos em um histograma, para melhor visualização.

Figura 47 - Absorção de água por imersão



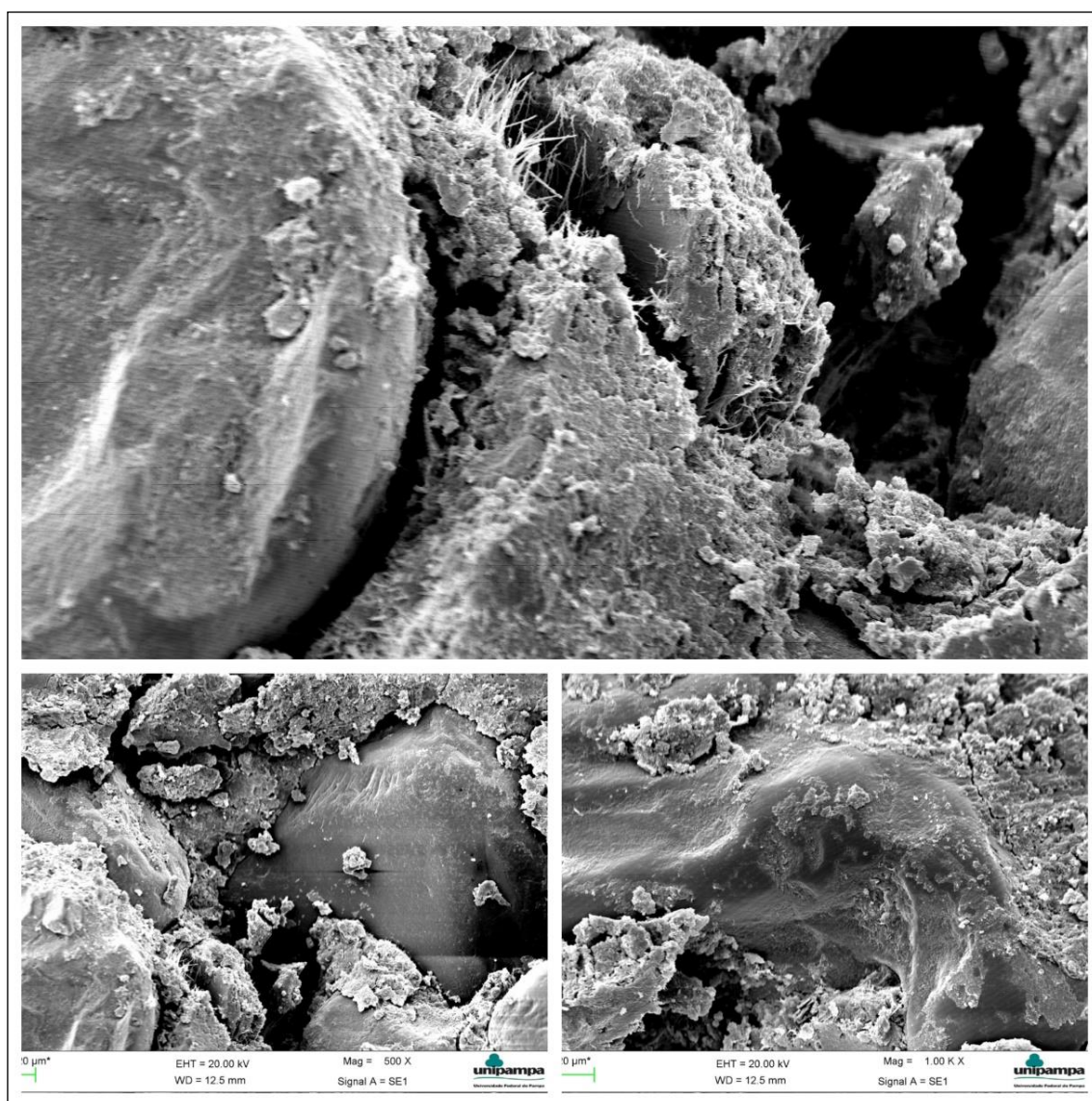
Fonte: Própria Autora

4.3.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A seguir serão mostradas algumas imagens tomadas das argamassas, com intuito de entender o comportamento das argamassas com e sem adição de nanotubo de carbono, identificando formação de produtos de hidratação e uma possível identificação dos nanotubos de carbono.

A Figura 48, ilustra as imagens obtidas para a amostra de referência (AR) onde, pode-se perceber uma estrutura com muitos produtos de hidratação onde é percebida a presença de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) também, é visível a presença de filamentos de Etringita.

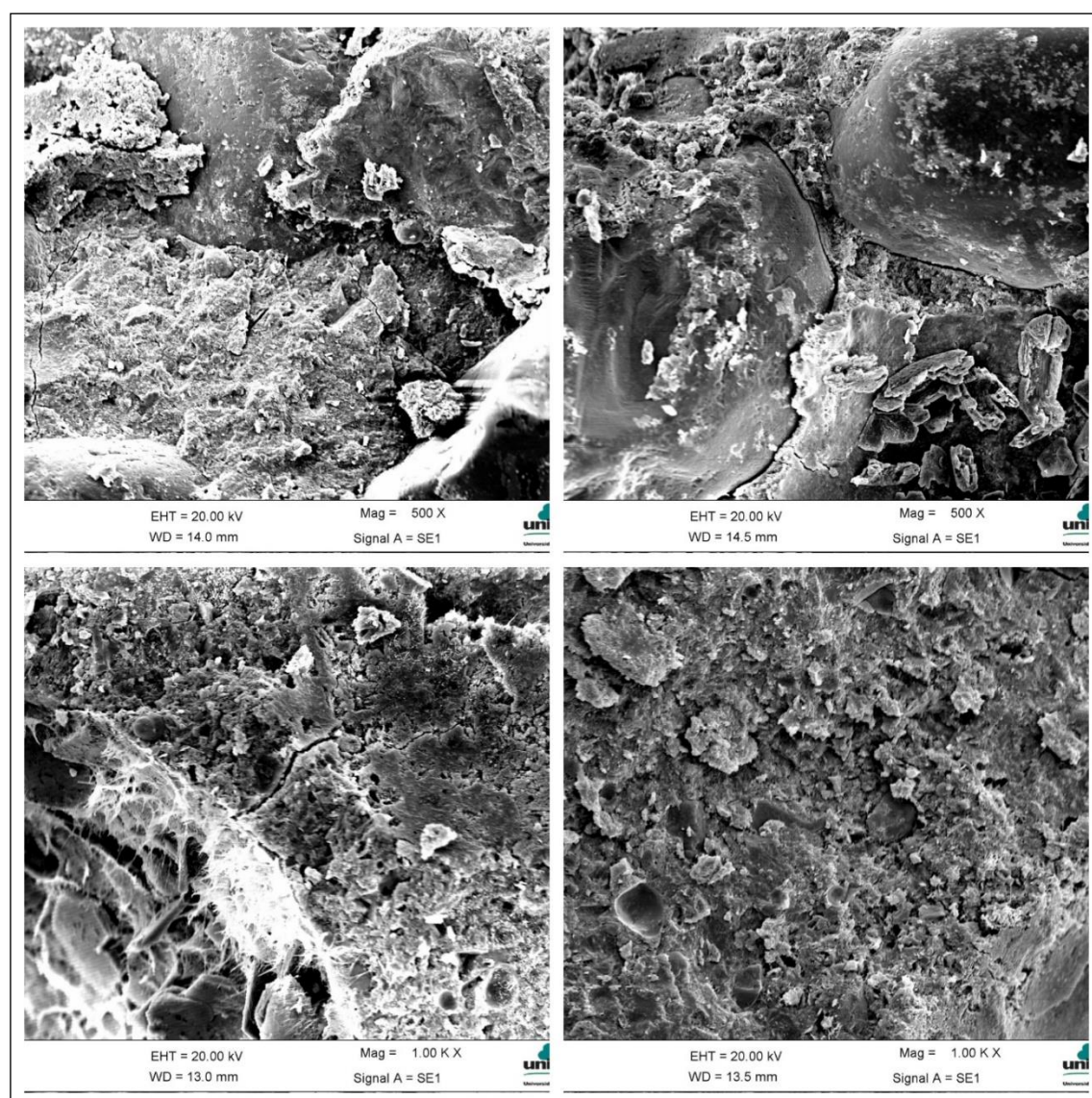
Figura 48 - Micrografia em MEV da argamassa AR



Fonte: Própria Autora

Para o traço AN25, com teor de adição de 0,25% de NTC, na Figura 49, não foi encontrado indícios da adição de nanotubo nas imagens analisadas. É visível muitos produtos de hidratação onde é percebida a presença de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), a amostra estudada apresentou uma quantidade maior de cristais de etringita, algo que não foi notado nas outras amostras analisadas com adição de nanotubo. É possível verificar também, a presença de hidróxido de cálcio como a Portlandita.

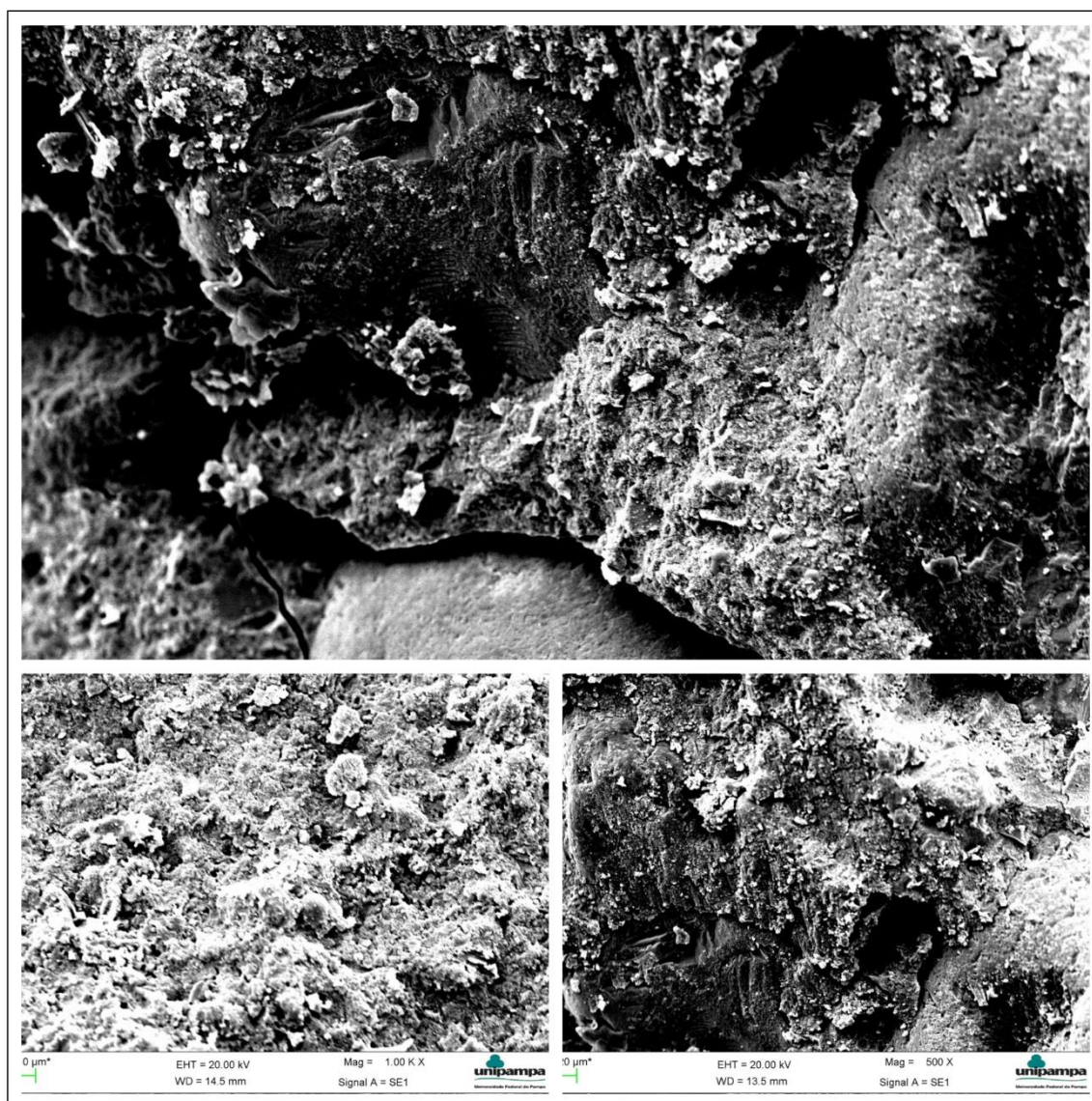
Figura 49 - Micrografia em MEV da argamassa AN25



Fonte: Própria Autora

Na Figura 50 mostra o traço AN30, com teor de adição de 0,30% de NTC, é notável a presença de produtos de hidratação e novamente não foi possível identificar a presença de nanotubos de carbono.

Figura 50 - Micrografia em MEV da argamassa AN30

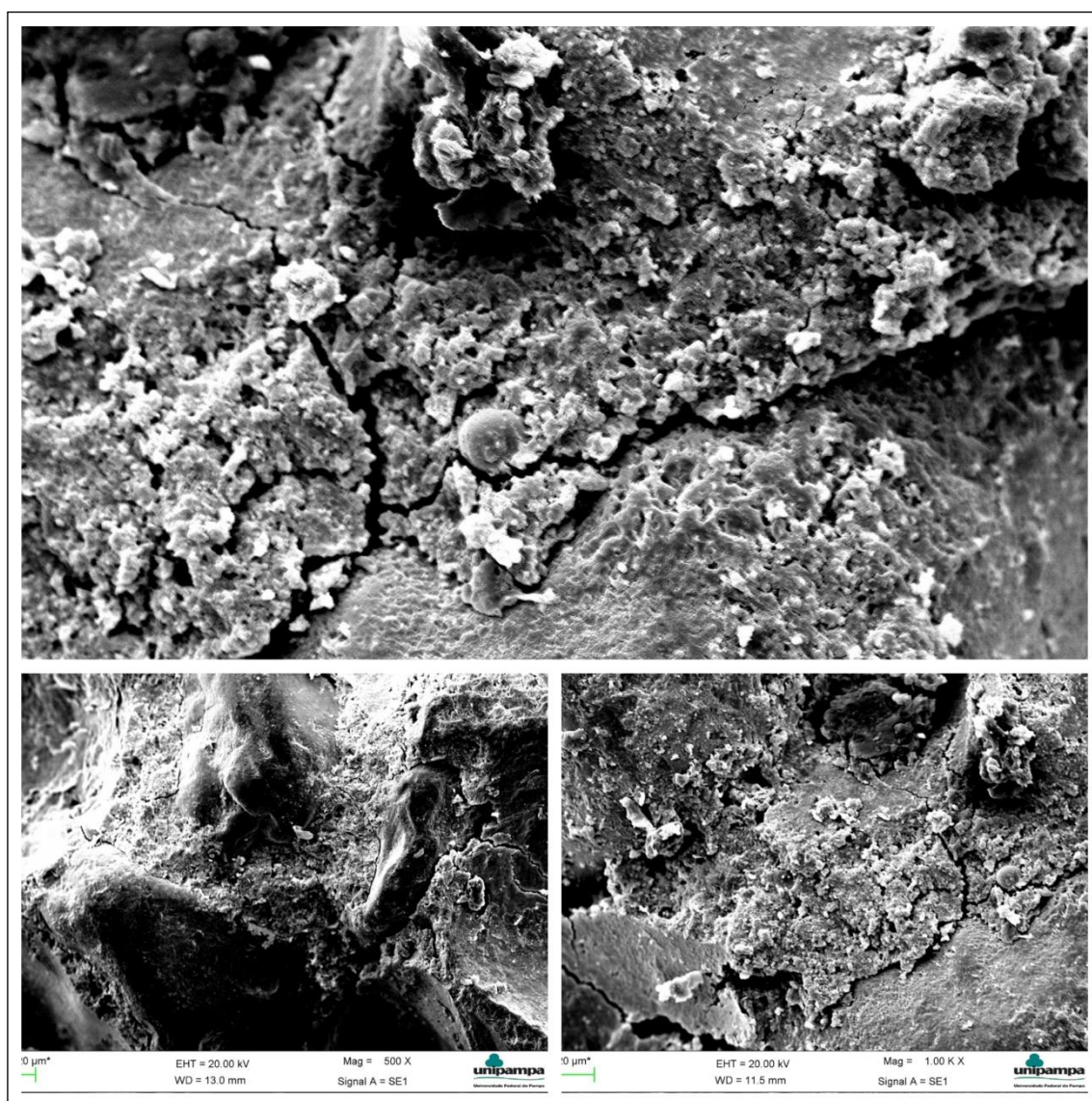


Fonte: Própria Autora

A Figura 51, ilustra as imagens obtidas para a amostra AN50, com 0,50% de adição de nanotubo de carbono, percebe-se como para as outras amostras, a

presença de produtos de hidratação como o C-S-H. Para a amostra AN50, não foi encontrado indícios de NTC, o mesmo fato ocorreu para as amostras AN25 e AN30. Cabe salientar que a ampliação máxima das imagens foi de 1000x, fato este pode ter contribuído para a não identificação dos NTC.

Figura 51 - Micrografia em MEV da argamassa AN50



Fonte: Própria Autora

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A análise dos dados experimentais coletados no desenvolvimento deste trabalho permitiu elaborar uma série de considerações, que foram apresentadas ao longo do trabalho, e que estão resumidas abaixo.

Os difratogramas de raio-X apresentaram picos cristalinos bem característicos dos nanotubos de carbono, com pico bem definido de carbono gráfico e poucas partículas metálicas, apresentando um elevado grau de pureza.

Os nanotubos de carbono apresentaram boa estabilidade térmica, quando submetidos a um aumento de temperatura progressiva desde a temperatura ambiente até 1000 °C. Sendo que, até a temperatura de 590 °C o mesmo obteve um ganho de massa, cerca de 5%. segundo Osorio (2013) o ganho de massa pode ser atribuído à oxidação de partículas metálicas presentes no seu interior, o mesmo pode ser justificado pela presença de pequenos picos de partículas metálicas no difratograma de raio-X. Posteriormente apresentaram duas faixas de perda de massa onde, a primeira é atribuída a nanotubos oxidados, conseqüentemente pelo processo de transformação de carbono em gás carbono e, a segunda pode ser atribuída a nanotubos de carbono com defeitos estruturais ao longo da parede. O NTC, apresentou uma boa resistência térmica à atmosfera de nitrogênio, tendo sua decomposição iniciada à temperatura superior a 500 °C, indicando possuir poucos defeitos.

No que se refere aos ensaios de caracterização das argamassas no seu estado fresco, quanto ao índice de consistência, conforme o que já era esperado, quanto maior a adição de NTC nas argamassas, menor o índice de consistência, isto está ligado ao fato de que a relação a/c e aditivo permaneceram constantes. Para manter a trabalhabilidade seria necessário aumentar o consumo de água ou de aditivo devido à elevada superfície específica dos nanotubos de carbono. As argamassas com adição de NTC apresentaram melhor desempenho que as de referência em relação a densidade de massa, este fato pode estar relacionado a granulometria do nanotubo que é mais fina que a do cimento, preenchendo assim, os vazios entre o cimento.

Quanto ao teor de ar incorporado a argamassa de referência é classificada de acordo com a NBR 13281/2005 como sendo do tipo A e as argamassas com adição de nanotubo de carbono sendo do tipo B.

No que tange os ensaios de caracterização das argamassas no seu estado endurecido, a partir da caracterização mecânica das argamassas com e sem adição de nanotubos de carbono, pode-se observar que houve diferença significativa de resistência à tração na flexão das argamassas com adição de NTC em relação à referência. O traço AN30, com 0,30% de NTC, foi o que apresentou melhor desempenho, com um acréscimo de resistência de, aproximadamente 20%. No tocante à resistência à compressão, pela norma nova NBR 13279/2005, foi possível observar que, de maneira geral, a resistência das argamassas com adição de NTC, foram inferiores à de referência (AR), somente a amostra AN30, obteve um acréscimo de 3,66% na resistência à compressão em relação a amostra AR, mas através da análise estatística, não houve diferença significativa. Os resultados obtidos, tanto para à resistência à tração na flexão quanto para a compressão, indicam melhor desempenho para as argamassas com 0,30% de nanotubos, tal fato pode ser indicativo de que há uma faixa ótima para incorporação de nanopartículas.

Para o ensaio de compressão, com a norma velha NBR 7215/96, pode-se observar que as amostras com NTC, também obtiveram valores inferiores à de referência, com exceção do traço AN50, com 0,50% de NTC, que obteve um acréscimo de 5,84% da resistência, porém de acordo com análise estatística, não houve diferença significativa. Em relação ao comportamento à compressão das argamassas, percebeu-se que as argamassas apresentaram uma ruptura quase dúctil, porém as argamassas com adição de NTC, apresentaram uma ruptura mais frágil que a de referência. Observou-se também, que para a tensão máxima das argamassas, a deformação diminui conforme se aumenta a adição de nanotubos de carbono.

O ganho da resistência à tração na flexão foi bem maior do que o obtido na resistência à compressão. Tal resultado corrobora a boa atuação dos nanotubos de carbono à tração, fazendo com que ocorra melhoria significativa no ponto mais fraco da argamassa, que é sua resistência à tração.

Referente ao comportamento térmico, notou-se que os resultados de

condutividade térmica para as argamassas com adição de NTC foram superiores à de referência, chegando até 7,71% para a amostra AN50, o que já era esperado pois, os nanotubos de carbono possuem alta condutividade térmica. Mas, de acordo com análise estatística não houve diferença significativa entre as amostras. Através, da análise termogravimétrica, pode-se verificar a estabilidade térmica e a degradação das argamassas onde, as amostras apresentaram reações típicas que ocorrem na matriz do cimento quando sujeita a um aumento de temperatura progressiva. As curvas termogravimétricas foram muito semelhantes entre as amostras, apresentando picos de decomposição de C-S-H e etringita, picos de perda de massa correspondente a portlandita e por fim, picos associados a decomposição de carboneto de cálcio como a calcita. O que foi confirmado no ensaio de difração de raio-X, verificando-se três principais fases cristalinas presentes nas amostras como, quartzo com maior intensidade (o que não foi constatado na análise termogravimétrica), portlandita e calcita. Devido a intensidade das fases cristalinas dos componentes do cimento e areia serem tão elevadas em relação a quantidade de NTC utilizado, não ficou visível os picos que identificam os NTC.

Em relação ao indicativo de durabilidade dos compósitos por meio do ensaio de absorção de água por imersão, nota-se uma pequena melhora nesta propriedade para as argamassas com adição de NTC onde, o traço AN30, com 0,30% de nanotubo obteve os resultados mais satisfatórios.

Na microestrutura das argamassas, notou-se a formação de muito produtos de hidratação como C-S-H. Para as amostras AR e AN25 também foi observado a presença de etringita, além de hidróxido de cálcio (portlandita) para a argamassa AN25. Para os três traços com adição, não foi possível identificar a presença dos nanotubos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos dados experimentais e as considerações descritas no item 5, pode-se chegar às seguintes conclusões sobre as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos que foram elaborados neste trabalho, bem como sugestões para trabalhos futuros são apresentados a seguir.

6.1 Conclusões

- ✓ Os NTC influenciaram na reologia das argamassas, fazendo que o abatimento seja menor. Indicando que os nanotubos devem ser utilizados com aditivos superplastificante para evitar o aumento de água.
- ✓ O maior ganho de resistência à tração na flexão foi para o traço AN30 (0,30% de nanotubo de carbono), com aumento de aproximadamente 20%. Possivelmente devido ao NTC possuir bom desempenho nesse aspecto e ao seu fator de forma (L/d).
- ✓ Os ganhos obtidos na resistência à compressão das argamassas com NTC não foram significativos, possivelmente pela concentração de nanotubos reduzir a dispersão, formando zonas fracas que facilitam a ruptura do material. Porém, comparando as argamassas com NTC, o melhor desempenho obtido foi para o traço AN30 (0,30% de NTC).
- ✓ As argamassas apresentaram uma ruptura quase dúctil, quando submetidas à compressão. Porém, as amostras com NTC, apresentaram uma ruptura mais frágil. E para tensão máxima, a deformação diminuiu conforme se aumentou a porcentagem de NTC.
- ✓ A adição de NTC aumentou a condutividade térmica das argamassas. O maior aumento foi para a amostra AN50 (0,50% de NTC), com 7,71%, possivelmente devido ao nanotubo de carbono possuir alta condutividade térmica.

- ✓ Com relação a absorção por imersão à água, notou-se que as argamassas com NTC, tiveram uma melhora nesta propriedade. Novamente o traço AN30, obteve resultados mais satisfatórios.

Como conclusão geral tem-se que:

As argamassas de cimento Portland com adição de nanotubos de carbono na porcentagem de 0,30%, fora a que apresentou ora melhor desempenho mecânico e térmico, entre as argamassas fabricadas, mostrando que as adições de nanotubos são eficientes no reforço de argamassas de cimento Portland. Pode-se concluir também, que pode haver uma faixa ótima para incorporação de nano partículas nos compósitos a base de cimento Portland. No presente estudo esta faixa ficou entre 0,30% e 0,50% em relação ao cimento.

Cabe lembrar que mais ensaios devem ser realizados com investigações mais específicas para o uso de nanotubos de carbono em compósitos cimentícios. Isto se faz necessário para ampliar o campo de utilização dos nanotubos. Além disso, estas conclusões são derivadas da análise dos resultados deste trabalho e que devem ser confirmadas e avaliadas por estudos adicionais.

6.2 Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se como possibilidades para novas pesquisa, a fim de dar continuidade no estudo desenvolvido, os seguintes temas:

- ✓ Estudar a adição de nanotubos de carbono em outros tipos de cimento.
- ✓ Estudar a adição de NTC com outros tipos e porcentagens de aditivo e relação água/cimento.
- ✓ Estudar outras formas de dispersão e utilização de surfactantes para adição de NTC a argamassas.

- ✓ Avaliar o tempo de início de pega dos compósitos de cimento com NTC.
- ✓ Estudar outras porcentagens de adição de NTC.
- ✓ Estudar a reologia de argamassas com adição de NTC.
- ✓ Verificar o comportamento mecânico dessas argamassas em idades mais avançadas, para conhecimento mais amplo do desempenho do material ao longo do tempo.
- ✓ Realizar ensaios de durabilidade destes compósitos com adição de NTC.
- ✓ Avaliar a possibilidade de produção destes compósitos com NTC em conjunto com outras adições minerais como sílicas, cinza da casca de arroz.
- ✓ Analisar o custo de produção dos compósitos cimentícios com adição de NTC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY OF TESTING MATERIALS, Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry. E1131. West Conshohocken, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova: NBR 5738. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão: NBR 7215. Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por imersão – Índice de vazios e massa específica: NBR 9778. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência: NBR 13276. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado: NBR 13278. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão: NBR 13279. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Requisitos: NBR 13281. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Desempenho térmico de edificações – Parte 5: Medição da resistência térmica e da condutividade térmica pelo método fluximétrico: NBR 15220. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Agregados Miúdo – Determinação da Massa específica e Massa específica aparente: NBR NM 52. Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Agregados – Determinação da composição granulométrica: NBR NM 248. Rio de Janeiro, 2003.

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

BELIN, T.; EPRON, F., **Characterization methods of carbon nanotubes: a review.** Materials Science & Engineering B. v. 119, p. 105-118, 2005.

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

BILLIG, J. D. **Compósitos Cimentícios Reforçados com Nanotubos de Carbono: Investigação das Propriedades Térmicas, Elétricas e Piezoresistivas.** Dissertação (Graduação em engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

BORBA, A. P. B.; MATSUNAGA, A. S.; FRANCAZAK, L. R. **Uso de nanotubos de carbono na confecção de argamassas de reparo: Efeito nas propriedades mecânicas e absorção de água.** Trabalho de conclusão de curso – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

- CARLES, M. **Nanomedicina: Médicos microscópicos**. Revista Científica Eletrônica de Psicologia, Ano IV, nº06. São Paulo, 2007.
- CHAIPANICH, A.; NOCHAIYA, T.; WONGKEO, W.; TORKITTIKUL, P. **Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites**. Materials Science and Engineering A, v. 527, p. 1063-1067, 2010.
- COLLINS, F.; LAMBERT, J.; DUAN, W. H. **The influences of admixtures on dispersion, workability, and strength of carbon nanotube – OPC paste mixtures**. Cement & Concrete Composites, v. 34, p. 201-207, 2012.
- COUTO, G. G. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.
- DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; JORIO, A.; FILHO, A. G. S.; PIMENTA, M. A.; SAITO, R. **Single nanotube Raman Spectroscopy**. Acc. Chem. Res., v.35, n.12, p.1070-1078, 2002.
- FEITOSA, J. P. M., **Funcionalização covalente e não covalente de nanotubos de carbono**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará. Centro de Ciências. Fortaleza, 2009.
- FERNANDES, F. M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. São Paulo, 2008.
- FILHO, A. G. S. **Funcionalização de nanotubos de carbono**. Química Nova, v. 30, p. 1695-1703, 2007.
- GASPARINI, R. R. **Modelagem de transferência de calor combinada por condução e radiação em isolantes térmicos de edificações**. Dissertação

(Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná. Curitiba, 2005.

GDOUTOS, M. S. K. **Self sensing carbon nanotube (CNT) and nanofiber (CNF) cementitious composites for real time damage assessment in smart structures.** Cement & Concrete Composites, v53, p. 162-169, 2014.

GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e materiais de construção. In: ISAIA, G. C. **Materiais de construção civil e princípios da ciência e engenharia de materiais.** V.2, São Paulo: IBRACON, 2007.

GLEIZE, P.J.P. **Nanotecnologia e Concreto.** Simpósio Internacional Sobre Concreto. IV, Fortaleza. IBRACON, 2008

GLEIZE, P. J. P. Nanociência e nanotecnologia dos materiais cimentícios. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia.** V.2, São Paulo: IBRACON, 2011.

HE, P.; GAO, Y.; LIAN, J.; WANG, L.; QIAN, D.; ZHAO, J.; WANG, W.; SCHULZ, M. J.; ZHOU, X. P.; SHI, D. **Surface modification and ultrasonication effect on the mechanical properties of carbon nanofiber/polycarbonate composites.** Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 37, p. 1270-1275, 2006.

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

INOVAÇÃO TECNOLÓGICA. **Nanotubos de carbono são fortes, mas não inquebráveis.** Disponível em<<http://www.inovacaotecnologica.com.br/>>. Acesso em 02 novembro de 2015.

ISAIAS, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia.** 1ed. São Paulo, IBRACON, 2011. 1v.

ISAIAS, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia.** 1ed. São Paulo, IBRACON, 2011. 2v.

- LARRUDÉ, D. R. G. **Nanotubos de carbono decorados com partículas de cobalto**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.
- LI, G.Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. **Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes**. Carbon, v. 46, p. 1239-1245, 2005.
- LI, H.; XIAO, H. G.; OU, J. P. **A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanoplase materials**. Cement and Concrete Research, v. 34, p. 435-438, 2004.
- LI, H.; XIAO, H. G.; YUAN, J.; OU, J. **Microstructure of cement mortar with nanoparticles**. Composites Part B: engineering, v. 35, p. 185-189, 2004.
- LI, H.; ZHANG, Q.; XIAO, H. **Self-deicing road system with a CNFP high-efficiency thermal source and MWCNT/cement-based high-thermal conductive composites**. Cold Regions Science and Technology, v. 86, p. 22-35, 2013.
- MARCONDES, C. G. N. **Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento Portland – Absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Construção Civil, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: PINI, 1994.
- MELO, V. S. **Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Construção Civil, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2009.
- NEVILLE, A. **Propriedades do Concreto**. Editora Pini, São Paulo, 1997.
- OSORIO, A. G. **Obtenção de nanotubos de carbono por decomposição térmica de ferroceno e caracterização de sua morfologia e comportamento**

magnético. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

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

SALES, R. J. F. **Materiais compósitos reforçados com nanotubos de carbono.** Dissertação (Mestrado) – Engenharia Militar, 2013.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. **Nanotechnology in concrete – A review.** Construction and Building Materials, .v 34, p. 2060-2071, 2010.

SCHNITZLER, M. C., **Síntese e caracterização de nanotubos de carbono utilizando precursores organometálicos.** Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

SENGER, S. C. T.; SPECHT, L. P.; KHATCHATORIAN, O. **Determinação da condutividade térmica de diferentes materiais de construção através do método do regime regular.** 10ª Conferência Brasileira de Dinâmica, Controle e Aplicações. DINCON 2011.

TERRONES, M. **Carbon nanotubes: synthesis and properties, electronic devices and other emerging applications.** International Materials Reviews, v. 49, p. 325-377, 2004.

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

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

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