

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL**

Juliano Dagort Billig

**COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS REFORÇADOS COM
NANOTUBOS DE CARBONO: INVESTIGAÇÃO DAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS, ELÉTRICAS E
PIEZORESISTIVAS**

Porto Alegre
dezembro 2013

JULIANO DAGORT BILLIG

**COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS REFORÇADOS COM
NANOTUBOS DE CARBONO: INVESTIGAÇÃO DAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS, ELÉTRICAS E
PIEZORESISTIVAS**

Trabalho de Diplomação apresentado ao Departamento de
Engenharia Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal
do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do
título de Engenheiro Civil

Orientador: Luiz Carlos Pinto da Silva Filho
Coorientadora: José Jurado Egea e Tamara Baggio

Porto Alegre
dezembro 2013

JULIANO DAGORT BILLIG

**COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS REFORÇADOS COM
NANOTUBOS DE CARBONO: INVESTIGAÇÃO DAS
PROPRIEDADES TÉRMICAS, ELÉTRICAS E
PIEZORESISTIVAS**

Trabalho de Diplomação foi julgado adequado como pré-requisito para a obtenção do título de ENGENHEIRO CIVIL e aprovado em sua forma final pelos Orientadores e pela Coordenadora da disciplina Trabalho de Diplomação Engenharia Civil II (ENG01040) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Porto Alegre, dezembro de 2013

Luiz Carlos Pinto da Silva Filho
Dr. pela Universidade de Leeds, Inglaterra
Orientador

Tamara Baggio
Mestre pela UFRGS
Coorientadora

José Jurado Egea
Doutor pela Universidad Complutense de Madrid
Coorientador

Profa. Carin Maria Schmitt
Coordenadora

BANCA EXAMINADORA

João Luiz Campagnolo
Mestre. pela UFRGS

Luciane Fonseca Caetano
Mestre pela UFRGS

Profa. Vania Caldas De Sousa
Dra. pela UFSCar

Tamara Baggio
Mestre pela UFRGS

Dedico este trabalho a meus pais, Miguel e Maria, que sempre me apoiaram e incentivaram em seguir os caminhos corretos, com liberdade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, João Miguel Moraes Billig e Maria Terezinha Dagort Billig, e meus irmãos, Johanna Dagort Billig e Daniel Dagort Billig que foram à base de tudo para mim, apoiando-me nos momentos difíceis com força, confiança e amor, ensinando-me a persistir nos meus objetivos e ajudando a alcançá-los.

À meu professor orientador, Luiz Carlos Pinto da Silva Filho, por dar grande incentivo a pesquisa e por sua orientação desta trabalho.

À minha professora coordenadora, Carin Maria Schmitt, pelas críticas e sugestões que contribuíram para dar foco a este trabalho e ao grande ensinamento transmitido.

Ao meu coorientador José Jurado Egea pelo conhecimento transmitido e atenção dedicada a este trabalho. A professora Vânia Caldas de Souza em disponibilizar o laboratório em que coordena e ao conhecimento transmitido que me ajudou a realizar este trabalho.

À minha coordenadora Tamara Baggio pela contribuição para realização do trabalho experimental deste trabalho.

À minha namorada, Marcele Santos, pelo amor e apoio incondicional. Por ser minha amiga e companheira em todas as horas.

Aos familiares, por proporcionar o afeto e união que sempre recebi. E meus amigos, pelo companheirismo e pelos momentos de descontração.

Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Não importa quais sejam os obstáculos e as dificuldades. Se estamos possuídos de uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.

Dalai Lama

RESUMO

As adições de nanotubos de carbono em compósitos cimentícios vêm sendo investigada por inúmeros pesquisadores. Acredita-se que este nano material seja um forte candidato a melhorar as propriedades de materiais cimentícios e que possa atribuir novas funções a este. O presente trabalho tem por objetivo investigar as propriedades dos compósitos cimentícios reforçados com nanotubos de carbono para fins de funcionarem como sensores de estruturas de concreto, e para condutores térmicos de alta eficiência em materiais cimentícios. O trabalho delimita-se ao estudo da condutividade térmica, propriedades elétricas e efeito piezoresistivo de nanotubos de carbono na pasta cimentícia. Os nanotubos de carbono estudados tem pureza maior que 85% e possuem dimensões na ordem de 10-30 μm de comprimento, com diâmetro externo na ordem de 10-30 nm. Para dispersão de nanotubos de carbono, utilizou-se a combinação de hiperplastificante para concreto e a sonificação por equipamento de ultrassom. Os ensaios de propriedades elétricas confirmam um aumento significativo de condutividade elétrica para o compósito, quando adicionado 2% de nanotubos de carbono em relação à massa de cimento. Os ensaios de piezoresistividade também evidenciam um comportamento coerente, apresentando uma variação de resistividade elétrica de acordo com a carga mecânica aplicada na peça. Os resultados obtidos nos ensaios de condutividade térmica não mostrou variação significativa em relação à referência. Por ser uma proporção muito pequena de nanotubos de carbono, ou pelo equipamento, adaptado em laboratório, não ser adequado ao ensaio de condutividade térmica.

Palavras-chave: Nanotubos de Carbono, Cimento Portland, Piezoresistividade, Condutividade Térmica, Condutividade Elétrica, Espectroscopia de Impedância.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática do delineamento da pesquisa	16
Figura 2 – Estruturas elementares de carbono	17
Figura 3 – Micrografias eletrônicas dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas ...	19
Figura 4 – Modelos moleculares de SWCNT exibindo diferentes quiralidades: (a) configuração armchair; (b) arranjo zigzag; (c) conformação quiral; (d) folha de grafeno indexada	20
Figura 5 – A representação esquemática do conceito geral da incorporação de nanotubos de carbono em material compósito por seu crescimento direto sobre a superfície das partículas da matriz	25
Figura 6 – Quantidade ideal de MWCNT e superplastificante para reforço em materiais à base de cimento de acordo com a relação de aspecto dos NTC.....	27
Figura 7 – Estruturas de NTC	29
Figura 8 – Alteração da condutância induzida por deformação mecânica do NTC metálico usando Ponta de Microscopia de Força Atômica (G é a condutância do NTC, σ é a tensão de NTC e ΔZ_c é o deslocamento vertical)	29
Figura 9 – Efeito da concentração de nanotubos de carbono sobre a resistência elétrica de nanocompósitos	30
Figura 10 – Resposta típica de nanocompósitos sob carregamento cíclico de tração direta	31
Figura 11 – A mudança fracionada da resistividade em função do tempo sob carga de compressão cíclica (0-15KN)	32
Figura 12 – Comparação das resistências elétricas (R_o), amplitudes máximas de variação de resistência elétrica (f) e sensibilidade piezo (k) de pasta de cimento reforçada com MWCNT com diferentes teores de água.....	33
Figura 13 – Valores de resistividade (a 100 kHz) de NTC e de amostras de híbridos em 28 dias	33
Figura 14 – Gráficos experimentais de Nyquist para um nanocompósitos com 0,75 vol. % de MWCNT em primeiros tempos de 15min às 8h	35
Figura 15 – Nyquist para a pasta de cimento simples e dois nanocompósitos com 0,75 vol.% e 1 vol. % de MWNT baseada na média de ponto-a-ponto (para cada frequência) ao longo de três repetições	35
Figura 16 – Gráfico de Nyquist para nanocompósitos contendo 1 vol. % de MWCNT há 1 dia, com dados TDR sobreposta aos AC-SE de dados nas altas frequências	35
Figura 17 – Constantes dielétricas versus gráfico de frequência para cimento simples e dois nanocompósitos com 0,75 vol. % e 1 vol. % de MWCNT	35
Figura 18 – Morfologia da malha de nanotubos em matriz	38
Figura 19 – Configuração do sistema de autodegelo de rodovias	42

Figura 20 – A condutividade térmica do compósito MWCNT / à base de cimento. Figura exterior: lacuna de temperatura entre dois pontos de medição, em função do tempo; figura interna: teórico e experimentais da condutividade térmica	44
Figura 21– Solução de água, NTC e hiperplastificante, ainda sem a sonificação	47
Figura 22 – Dispersão dos NTC no equipamento de ultrassom	47
Figura 23 – Mistura da pasta de cimento na argamassadeira	48
Figura 24 – CP utilizado em ensaios de condutividade térmica	48
Figura 25 – CP utilizado em ensaios de piezoresistividade	49
Figura 26 – CP utilizado em ensaios de impedância e tensão-corrente	49
Figura 27 – Forno elétrico para ensaio de condutividade térmica	50
Figura 28 – Ensaio de piezoresistividade	52
Figura 29 – Condutividade térmica CP-REF, CP-1 e CP-2	54
Figura 30 – Tensão-corrente, CP-REF, CP-1 e CP-2	55
Figura 31 – Gráfico de Nyquist para CP-REF	56
Figura 32 – Gráfico de Nyquist para CP-REF (seco)	56
Figura 33 – Gráfico de Nyquist para CP-1	56
Figura 34 – Gráfico de Nyquist para CP-1 (seco)	56
Figura 35 – Gráfico de Nyquist para CP-2	57
Figura 36 – Gráfico de Nyquist para CP-2 (seco)	57
Figura 37 – Ciclo de carga e resposta piezoresistiva, em CP-2	59

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Propriedades de adsorção e resistência térmica de nanotubo de carbono, nanofibra de carbono, carbono ativado e grafita	22
Quadro 2 – Características dos Nanotubos de Carbono utilizando no trabalho	46
Quadro 3 – Identificação e traços dos CP	46
Quadro 4 – Peso dos CP-REF, CP-1 e CP-2 antes e após a secagem	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 DIRETRIZES DA PESQUISA	14
2.1 QUESTÃO DE PESQUISA	14
2.2 OBJETIVOS DA PESQUISA	14
2.2.1 OBJETIVO PRINCIPAL	14
2.2.2 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS	14
2.3 PRESSUPOSTO	15
2.4 PREMISA.....	15
2.5 DELIMITAÇÕES	15
2.6 LIMITAÇÕES	15
2.7 DELINEAMENTO	15
3 NANOTUBOS DE CARBONO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	17
3.1 NANOTUBO DE CARBONO	18
3.2 SÍNTESE DE NTC	23
3.3 SÍNTESE DIRETA DE NTC SOBRE PARTÍCULAS DE CIMENTO	24
3.4 DISPERSÃO DE NTC EM MATRIZ CIMENTÍCIA	25
4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E PIEZORESISTIVAS DE NTC.....	28
4.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E PIEZORESISTIVAS DE NTC EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	30
4.2 MECANISMOS CONDUTORES E PIEZORESISTIVOS DE NTC EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	36
5 PROPRIEDADES TERMO CONDUTORAS DE NTC EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	41
5.1 DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO	42
5.2 MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA	42
5.3 TESTES DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA	43
6 PROGRAMA EXPERIMENTAL	45
6.1 MATERIAIS	45
6.2 PREPARAÇÃO DOS CP	46
6.2.1 Proporção de materiais	46
6.2.2 Dispersão de NTC	47
6.2.3 Mistura e moldagem dos CP	48

6.3 MÉTODOS DE ENSAIOS	49
6.3.1 Condutividade térmica	49
6.3.2 Propriedades elétricas	50
6.3.3 Efeito piezoresistivo	51
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
7.1 CONDUTIVIDADE TÉRMICA	53
7.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	54
7.3 PIEZORESISTIVIDADE	58
8 CONCLUSÃO	60

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia mudou e continuará mudando as expectativas e formas de controlar o mundo material. A manipulação da matéria numa escala atômica e molecular busca o aprimoramento no intuito de proporcionar uma vida melhor ao homem. Com esta tecnologia, que abrange inúmeras áreas, a ciência dos materiais contribuirá para o desenvolvimento de materiais com maior resistência, com maior durabilidade e com maior funcionalidade, feito que em uma macroescala não comportariam.

Os Nanotubos de Carbono (NTC) foram descobertos em 1991 por Sumio Iijima (IIJIMA, 1991), e é um dos materiais mais estudados e utilizados em experimentos em nanotecnologia. Eles apresentam extraordinárias propriedades físicas e mecânicas e exibem sensíveis variações de condutividade elétrica quando submetidos a forças externas. Mais especificamente, no que diz respeito aos materiais para a construção civil, os NTC tem sido recentemente estudados como reforço em materiais à base de cimento para melhorar condições mecânicas, aumentar a durabilidade e contribuir para desenvolver estruturas multifuncionais.

No campo de monitoramento de saúde estrutural (SHM - *Structural Health Monitoring*), os NTC são excelentes candidatos a funcionarem como sensores no monitoramento das condições da estrutura. Os sistemas de SHM atuais ainda dependem de sensores externos à estrutura, apresentando limitações quanto à durabilidade e abrangência do monitoramento. O SHM, embora seja ainda pouco difundido no meio profissional, mostra ser um grande passo em direção à segurança e ao desenvolvimento de novas estruturas.

Outro campo próspero para o uso de NTC é o de monitoramento de tráfego de veículos, que ainda carecem de sistemas capazes de detectar todos os dados necessários em tempo real. Um melhor controle das condições de tráfego e dos veículos possibilitaria aprimorar a qualidade dos sistema de transporte. Han et al. (2009) desenvolveram um pavimento composto com autosensoriamento à base das piezo propriedades do NTC e fibras de carbono. Eles descobriram que as cargas de veículos podem levar a notáveis mudanças na resistência elétrica do pavimento composto com NTC. Como os dados da variação de resistência obtidos

através de sistemas de comunicação em tempo real, é possível de se monitorar a localização, velocidade e até mesmo a pesagem dos veículos sem que seja necessário que parem.

O NTC mostrou ter pelo menos o dobro da condutividade térmica do diamante, considerado antes ser o melhor condutor térmico (KHARE; BOSE, 2005). Além disso, o coeficiente de expansão térmico negativo do NTC resulta em uma maior estabilidade térmica (VEEDU, 2011). Portanto, espera-se que o NTC possa melhorar a estabilidade térmica de materiais à base cimentícia. Com base nestas propriedades, Li et al. (2013) propuseram um sistema de autodegelo de rodovias, em que testaram os NTC como compósito em uma camada de condução térmica à base de cimento, com alta eficiência, tendo excelentes resultados.

Diante destas colocações, a proposta deste trabalho é investigar as características dos compósitos cimentícios com adição de NTC, quanto a propriedades elétricas, térmicas e piezoresistivas. O trabalho experimental delimita-se a investigar estas propriedades apenas em pasta cimentícia com NTC. O trabalho divide-se em oito capítulos. Os dois primeiros se referem à introdução e as diretrizes da pesquisa, respectivamente. O terceiro capítulo aborda as características dos NTC em compósitos cimentícios. O quarto e o quinto abordam especificadamente as propriedades elétricas e térmicas do NTC em compósitos cimentícios, respectivamente. O programa experimental é exposto no sexto capítulo. O sétimo capítulo apresenta a análise dos resultados. No oitavo capítulo é exposta uma conclusão do trabalho, bem como uma síntese dos desafios a serem alcançados em pesquisas relacionadas em compósitos cimentícios com NTC.

2 DIRETRIZES DA PESQUISA

As diretrizes para desenvolvimento do trabalho são descritas nos próximos itens.

2.1 QUESTÃO DE PESQUISA

A questão de pesquisa do trabalho é: considerando os nanotubos de carbono estudados, qual o comportamento da pasta cimentícia quanto à condutividade térmica, propriedades elétricas e ao efeito piezoresistivo?

2.2 OBJETIVOS DA PESQUISA

Os objetivos da pesquisa estão classificados em principal e secundários e são descritos a seguir.

2.2.1 Objetivo Principal

O objetivo principal do trabalho é a avaliação do comportamento dos compósitos cimentícios com os nanotubos de carbono estudados quanto à condutividade térmica, propriedades elétricas e efeito piezoresistivo.

2.2.2 Objetivos secundários

Os objetivos secundários do trabalho são:

- a) caracterização dos nanotubos de carbono estudados;
- b) caracterização dos equipamentos utilizados nos ensaios de laboratório
- c) caracterização dos métodos de ensaios.

2.3 PRESSUPOSTO

O trabalho tem por pressuposto que os métodos de ensaios de laboratório, baseados em ensaios de outros autores, não normalizados, são considerados válidos para avaliar a condutividade térmica, propriedade elétricas e o efeito piezoresistivo da pasta cimentícia.

2.4 PREMISSA

O trabalho tem por premissa que o efeito das adições dos compostos estudados na matriz cimentícia contribua no monitoramento da saúde estrutural, a fim de detectar deficiências no desempenho das estruturas antes de ocorrer qualquer séria perda de capacidade estrutural e, por esse motivo, os estudos sobre suas aplicações devem ser aprofundados.

2.5 DELIMITAÇÕES

O trabalho delimita-se ao estudo da condutividade térmica, propriedade elétricas e efeito piezoresistivo de nanotubos de carbono na pasta cimentícia.

2.6 LIMITAÇÕES

São limitações do trabalho:

- a) ensaios de condutividade térmica e efeito piezoresistivo feitos em uma única temperatura ambiente;
- b) estudo de alguns traços de pasta de cimento específicos pré-definidos;
- c) ensaios com NTC com comprimento entre 10 a 30 μm .

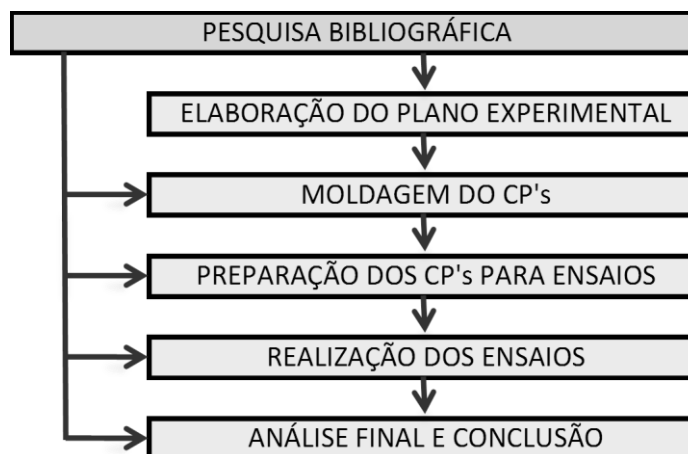
2.7 DELINEAMENTO

O trabalho foi realizado através das etapas apresentadas a seguir, que estão representadas na figura 1, e são descritas em seguida:

- a) pesquisa bibliográfica;
- b) elaboração do plano experimental;
- c) moldagem dos corpos de prova (CP);

- e) preparo dos CP para ensaios;
- f) realização dos ensaios em laboratório;
- g) análise final e conclusão.

Figura 1 – Representação esquemática do delineamento da pesquisa



(fonte: elaborado pelo autor)

Primeiramente foi iniciada uma **pesquisa bibliográfica**, para o aprofundamento do tema escolhido, visando buscar informações e compreender os benefícios e os futuros desafios do desenvolvimento e da implantação de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias. Na etapa seguinte buscou-se definir uma série de quesitos a serem avaliados nos experimentos, decidindo quais as propriedades seriam avaliadas, então **elaborando um plano experimental** para a pesquisa.

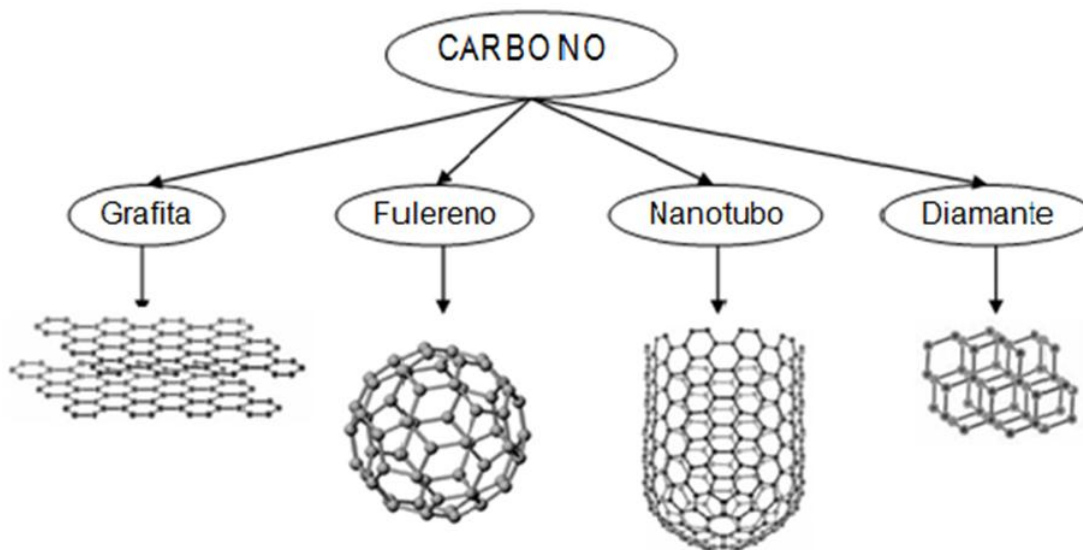
Na prática dos experimentos, inicialmente foi realizada a **moldagem dos CP**. Onde os NTC foram primeiramente dispersos na solução de água e hiperplastificante para concreto, combinados com a sonificação (procedimento que utiliza energia das ondas sonoras, mais comumente o ultrassom). A **preparação do CP** para ensaios foram feitos após a cura, quando amostra de diferentes ensaios devidamente preparadas para os ensaios distintos.

A parte prática dos ensaios em laboratório foi realizada em equipamentos distintos, e a cada equipamento utilizou-se amostras de dimensões que comportassem os equipamentos. As **avaliações dos resultados** foram feitas através da interpretação dos gráficos. Por fim, foi discutido os resultados e feita observações sobre os experimentos. Bem como feita sugestões para trabalhos futuros.

3 NANOTUBOS DE CARBONO EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

O carbono é um elemento muito presente na natureza, considerado o elemento da vida. Ele apresenta grande versatilidade e, por isso, há uma demanda enorme para melhor compreendê-lo. A versatilidade do carbono decorre da sua capacidade de hibridização. Possui quatro elétrons de valência, e seus orbitais ligantes podem se apresentar de várias formas, sendo então um polivalente. A forma de algumas estruturas de carbono é mostrada na figura 2 (OLIVEIRA, 2009; ROA, 2008).

Figura 2 – Estruturas elementares de carbono



(fonte: adaptado de OLIVEIRA, 2009)

O diamante e o grafite são as estruturas elementares de carbono mais conhecidas. Há, porém outras formas alotrópicas estruturadas de carbono amorfo. No diamante, os átomos estão hibridizados na configuração sp^3 , se ligam a outros quatro átomos de carbono, sendo todos os orbitais ligantes idênticos. A forma de arranjo espacial tetraédrico resulta em uma estrutura tridimensional muito rígida e estável, em que as ligações inter-carbono são do tipo covalente. O diamante apresenta propriedades eletrônicas classificadas como isolante ou semiconductor (OLIVEIRA, 2009; ROA, 2008).

O grafite é uma forma alotrópica do carbono que são hibridizados na configuração sp^2 . Esta configuração permite três ligações covalentes e mais uma de caráter deslocalizado. A forma da estrutura é de uma rede hexagonal sobreposta, estas redes são também chamadas de folhas de grafeno. Estas folhas se unem através de ligações fracas, denominadas interações de Van der Waals. Esta interação, mais fraca que a covalente, comporta um espaçamento, no qual permite que elétrons dos orbitais tenha mais liberdade. Este fato possibilita que os elétrons se desloquem e, assim, conduzam eletricidade. O grafite é considerado um semicondutor (OLIVEIRA, 2009; ROA, 2008).

O diamante apresenta dureza maior que o grafite, pois é composto somente de ligações covalentes, tornando-se uma rede rígida. As ligações do grafite permitem fácil cisalhamento entre as folhas de grafeno, proporcionando maleabilidade. É interessante destacar que as ligações covalentes do grafite são mais compactas, tornando o material resistente à tração e à compressão na direção paralela aos planos dos grafenos (ROA, 2008).

Em 1985, outra estrutura de carbono foi descoberta por Harold Walter Kroto (KROTO¹ et al., 1985 apud ROA, 2008). Este pesquisador observando os mecanismos que formam as cadeias de carbono constatou que os aglomerados de sessenta carbonos eram bastante estáveis. A estrutura descoberta foi então chamada de fulereno, um icosaedro truncado, posposta por faces pentagonais e hexagonais, formados por átomos de carbono com hibridização sp^2 . A estrutura parecida com uma bola de futebol foi designada para classes de materiais constituídas de carbono estruturado como polígonos similares ao C_{60} (OLIVEIRA, 2009; ROA, 2008).

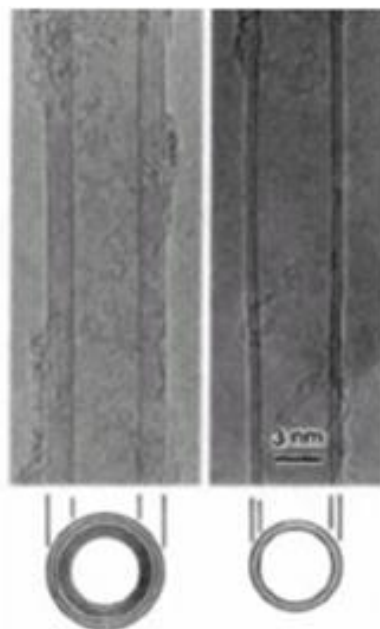
3.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Em 1991, enquanto estudava a síntese de fulereno, pela técnica de vaporização de grafite por descarga de arcoelétrico, S por múltiplas folhas de grafeno, denominadas de nanotubos de carbono de múltiplas paredes (MWCNT – *Multi-Wall Carbon Nanotubes*). Os MWCNT observados possuíam diâmetro na ordem de nanômetros e comprimentos maiores que 1 μm , como na fotografia de microscopia eletrônica, figura 3. A união entre as paredes, no entanto, é

¹ KROTO, H. W.; HEATH, J. R.; O'BRIEN, S. C.; CURL, R. F.; SMALLEY, R. E. C_{60} : Buckminsterfullerene. **Nature Publishing Group**, v. 318, n. 14, p. 162-163, 1985.

através de força de Van der Waals, em que o número pode variar de duas a dezenas (IIJIMA, 1991).

Figura 3 – Micrografias eletrônicas dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas



(fonte: IIJIMA, 1991)

Logo em seguida, Sumio Iijima e D. S. Bethune, em 1993, sintetizaram nanotubos de parede única (SWCNT - *Single-Wall Carbon Nanotubes*). Os SWNTC foram sintetizados pela mesma via que produziu os MWCNT, mas adicionando algumas partículas de metal para os eletrodos de carbono. A figura 4 mostra o modelo da estrutura de SWCNT. Os NTC são constituídos de carbono sp^2 e contêm pentágonos de átomos nas extremidades quando fechados. As folhas de grafeno que constituem o NTC podem ser indexadas com dois índices m e n , conforme figura 4(d), e esses índices são usados para classificar a forma como o SWCNT foi enrolado. Os SWCNT podem ser do tipo não quiral e quiral. Quando não quiral podem ser do tipo “*armchair*” ($m = n$), ou “*zig-zag*” ($n = 0$). Os NTC quirais podem ser de caráter semicondutor ou metálico. A quiralidade é definida pelo vetor quiral C , descrito pela equação 1 (OLIVEIRA, 2009; ROA, 2008):

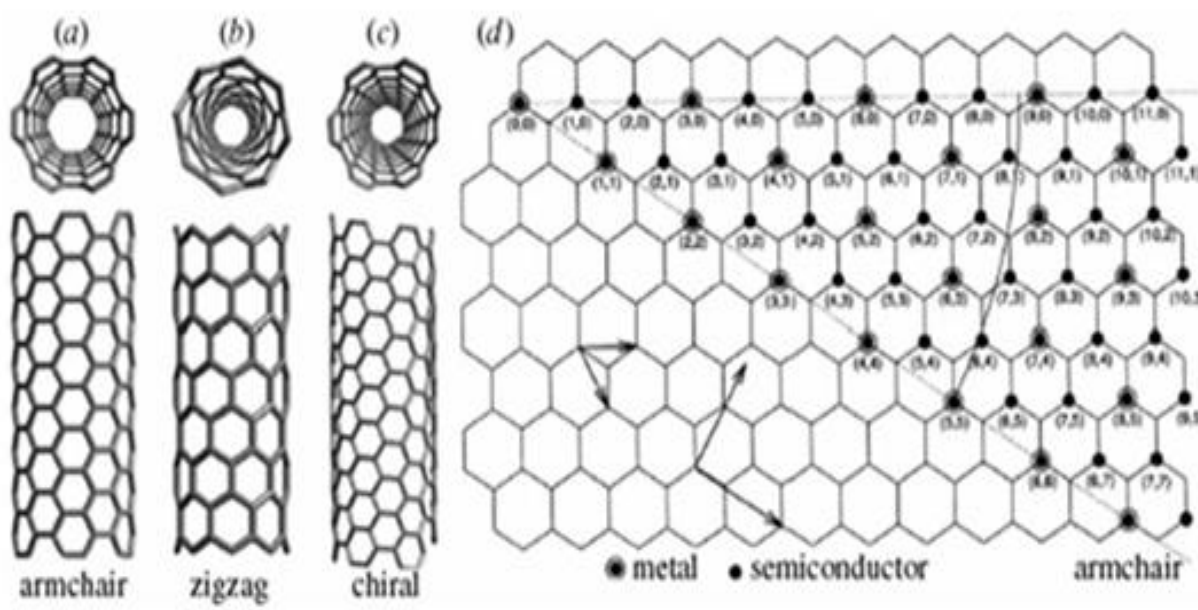
$$C = na_1 + ma_2 \quad (\text{equação 1})$$

onde n e m são números inteiros positivos e a_1 e a_2 vetores unitários. Portanto, cada par de inteiros (n, m) descreve um dos três possíveis tipos de nanotubos de carbono:

- a) quando $n = m$, o nanotubo é denominado *armchair* ($\theta = 0^\circ$);
- b) quando $m = 0$, ele é denominado zig-zag ($\theta = 30^\circ$);
- c) quando $n \neq m$, o nanotubo é chamado de quiral e θ possui um valor entre 0° e 30° .

Figura 4 – Modelos moleculares de SWCNT exibindo diferentes qualidades:

(a) configuração armchair; (b) arranjo zigzag; (c) conformação quiral;
(d) folha de grafeno indexada



(fonte: TERRONES; TORRONES², 2003 apud ROA, 2008)

² TERRONES, M.; TERRONES, H. The carbon nanocosmos: novel materials for the twenty-first century. *Philosophi Transaction of Royal Society of London*, v. 361, p. 2789-2806, 2003.

Conforme Oliveira (2009), a circunferência do nanotubo é igual ao comprimento do vetor C, como na equação 2:

$$c = |C| = a (n^2 + nm + m^2)^{1/2} \quad (\text{equação 2})$$

Onde “a” é o comprimento do vetor unitário “a₁” ou “a₂”, que está relacionado ao comprimento da ligação carbono-carbono “a_{cc}”. Como o comprimento da ligação carbono-carbono em átomos com hibridização sp² é de 1,42 Å, o valor de “a” é dado por: a = |a₁| = |a₂| = 1,42 (3)^{1/2}. Sendo assim possível obter o valor do diâmetro do nanotubo de carbono pela equação 3:

$$D = c/\pi = (1,42 (3(n^2 + nm + m^2))^{1/2}) / \pi \quad (\text{equação 3})$$

As propriedades dos nanotubos de carbono estão diretamente relacionadas à sua quiralidade. Conforme Oliveira (2009, p. 9):

Em particular, a quiralidade do tubo afeta diretamente as suas propriedades eletrônicas. Dependendo de como a folha de grafeno é enrolada (*armchair*, zig-zag ou quiral), um nanotubo de carbono de camada simples pode ter propriedades semicondutoras ou metálicas. Todos os tubos do tipo *armchair* são metálicos, enquanto que os zig-zag e quiral podem ser metálicos ou semicondutores. Essa propriedade única dos nanotubos de carbono é devida aos elétrons estarem confinados ao longo do eixo do tubo, que possui um valor elevado para a razão comprimento/diâmetro (sistema unidimensional). Nesse sentido, eles são considerados como fios quânticos. Entretanto, essas propriedades preditas teoricamente podem ser afetadas por defeitos estruturais como, por exemplo, a substituição de hexágonos por heptágonos ou pentágonos, ou pela presença de impurezas que são introduzidas na estrutura durante ou após a etapa de síntese. Já no caso de nanotubos de múltiplas camadas é mais difícil prever suas propriedades eletrônicas, pois o enrolamento das camadas de grafeno pode variar ao longo das diferentes camadas e, além disso, a alta complexidade da estrutura aumenta a possibilidade da presença de defeitos.

As propriedades mecânicas dos NTC são muito atraentes. São considerados os materiais mais duros e resistentes conhecidos atualmente. O módulo de Young dos NTC é da ordem de tera-Pascal (TREACY³ et al., 1996 apud OLIVEIRA, 2009). Os NTC são também altamente

³ TREACY, M. M. J.; EBBESEN, T. W.; GIBSON, J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, v. 381, p. 678-680, 1996.

flexíveis, não quebram e não sofrem danos estruturais quando dobrados ou sobre pressão. As propriedades mecânicas também são afetadas pela presença de defeitos na estrutura.

A condutividade térmica do NTC é o dobro da do diamante, que até então era considerado como o material de maior condutividade. Outro aspecto importante é o coeficiente de expansão térmico, que é considerado negativo. Outra característica importante a se destacar dos NTC, segundo Oliveira (2009, p. 10):

[...] são mais estáveis à oxidação que o carbono ativado, mas possuem uma reatividade maior que a grafita. Entretanto, dois fatores podem afetar a temperatura na qual ocorre a taxa máxima de decomposição dos nanotubos de carbono: (i) a presença de metal residual da etapa de síntese que se encontra localizado dentro ou fora dos nanotubos pode catalisar a sua decomposição e/ou (ii) a quantidade de defeitos na sua superfície.

O quadro 1 mostra os resultados termogravimétricos obtidos no estudo a oxidação de diferentes alótropos de carbono e propriedades de adsorção (SERP⁴ et al., 2003 apud OLIVEIRA 2009).

Quadro 1 – Propriedades de adsorção e resistência térmica de nanotubo de carbono, nanofibra de carbono, carbono ativado e grafita

Tipo de carbono	Porosidade (cm ³ g ⁻¹)	Área específica (m ² g ⁻¹)	Resistência térmica em ar (°C)
SWCNT	Microporoso, V _{micro} : 0,15-0,3	400-900	~800
MWCNT	Mesoporoso V _{meso} : 0,5-2	200-400	~650
Nanofibras	Mesoporoso V _{meso} : 0,5-2	out/20	~600-900
Carbono ativo	Microporoso	700-1200	~500-600
Grafita de alta superfície	Mesoporoso	60-300	~800

(fonte: SERP⁵ et al., 2003 apud OLIVEIRA, 2009)

⁴ SERP, P.; CORRIAS, M.; KALCK, P. Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, p. 337, 2003.

⁵ op. cit.

3.2 SÍNTESE DE NTC

Os NTC foram descobertos há mais de duas décadas, desde então foram desenvolvidas diversas técnicas de síntese. Porém, para uma larga escala de aplicações, ainda é necessário que o custo de produção seja menor. Desde 1991, o custo de produção de NTC caiu 100 vezes e se espera que caia ainda mais. As principais técnicas utilizadas para a síntese são por descarga de arco, abrasão por laser e deposição química de vapor:

- a) técnica de descarga de arco: fundamentalmente é a aplicação de uma diferença de potencial de algumas dezenas de volts entre os dois eletrodos de grafite separados por alguns milímetros e é gerado um arco voltaico, isto sob uma atmosfera inerte de hélio ou argônio, a pressão reduzida. A alta temperatura ($> 3000^{\circ}\text{C}$) faz os eletrodos continuamente serem vaporizados, formando assim os nanotubos de carbono. Outros materiais ainda são formados no processo, como fulerenos, carbono amorfo e fuligem (OLIVEIRA, 2009; ROA, 2008);
- b) técnica de abrasão por laser: baseia-se em irradiar um alvo de grafite dentro de um forno a 1200°C na presença de um gás inerte, em geral o hélio ou argônio. Da vaporização, são obtidos espécimes de carbono, que são carregadas pelo gás injetado da zona de alta temperatura e depositadas em um coletor resfriado por água. Esta técnica tem um rendimento de síntese em torno de 70%, e um controle de quiralidade razoável. Porém, a produção em larga escala esbarra na sofisticação dos aparelhos necessários (OLIVEIRA, 2009; ROA, 2008);
- c) técnica de deposição química de vapor: deposição química de vapor (CVD – *Chemical Vapour Deposition*), é uma técnica usada desde os anos 60, e há algum tempo vem sendo usada para deposição de filmes finos na indústria de semicondutores. Para a síntese de NTC, um gás (fonte de carbono) é aquecido, entre 800°C a 1000°C , na presença de um metal catalisador para promover o crescimento dos NTC (FERNANDES, 2008).

Existem diferentes processos de CVD. A diferença é a forma de ativação das espécies químicas e as condições do processo. O processo de ativação de CVD térmico pode ser produzido com um forno quente. Outro processo de ativação por plasma (PECVD) pode ser feita pelas formas de corrente direta, por radiofrequência e ou por micro-ondas (FERNANDES, 2008).

3.3 SÍNTESE DIRETA DE NTC SOBRE PARTÍCULAS DE CIMENTO

Quando se trata de NTC como compósito em matriz cimentícia, um dos grandes desafios está na dispersão, que é assunto abordado também nos próximos capítulos deste trabalho. Recentemente pesquisadores propuseram uma nova abordagem para solucionar este problema (HAN⁶ et al., 2011). Nessa forma, os NTC são cultivados na superfície das partículas de cimento (ou cinzas volantes, convencional adição para a fabricação de materiais à base de cimento). São homogeneamente dispersos e, desta forma, mantêm uma considerável ligação com a matriz.

Nasibulin et al. (2009), que usaram o cimento como o precursor da matriz, propuseram a síntese de um material híbrido de cimento (CHM – *Cement Hybrid Material*), em que os NTC e NFC (NFC – Nanofibra de Carbono, pode ser considerado como o MWCNT com uma desordem na estrutura cristalina) também são ligados às partículas de cimento, por dois métodos diferentes: parafuso alimentador e reator de leito fluidizado. Os autores relatam que o CHM foi sintetizado através do método de CVD, que consideram ser o método mais viável para a produção de NTC. As partículas de cimento contêm o catalisador e as substâncias de suporte inertes necessárias para a síntese em CVD. No processo, foi usado acetileno como a principal fonte de carbono devido à temperatura de decomposição e custo-efetividade. Para aumentar o rendimento, CO e CO₂ foram usados como aditivos. A representação esquemática da figura 5 mostra a incorporação bem distribuída de NTC na matriz de cimento.

⁶ O autor indica que tem por base os estudos de:

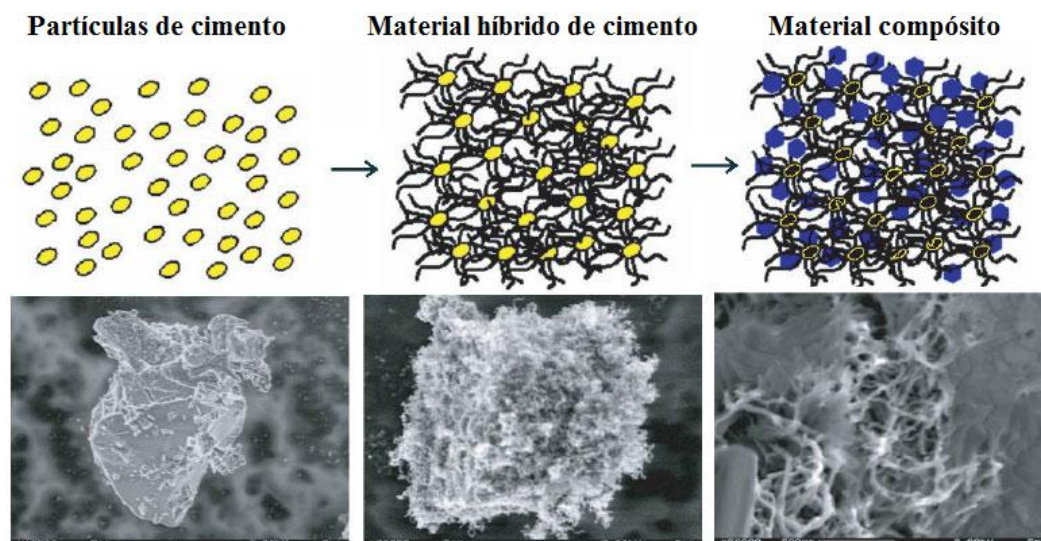
NASIBULIN et al. (2009), referência consta na lista no final do trabalho.

CWIRZEN, A.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; NASIBULINA, L. I.; SHANDAKOV, S. D.; NASIBULIN, A. G.; KAUPPINEN, E. I.; MUDIMELA, P. R.; PENTTALA, V. CHH Cement Composite. **Nanotechnology in Construction**, v. 3, p. 181-185, 2009.

LUDVIG, P.; LADEIRA, L. O.; CALIXTO, J. M.; GASPAR, I. C. P.; MELO, V. S. In-situ synthesis of multiwall carbon nanotubes on Portland cement clinker. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, 11., 2009, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: 11th INTERNATIONAL CONFERENCE ON ADVANCED MATERIALS, 2009. Não paginado.

DUNENS, O. M.; MACKENZIE, K. J.; HARRIS, A. T. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes on fly ash derived catalysts. **Environmental Science and Technology**, v. 43, p. 7889–7894, 2009.

Figura 5 – A representação esquemática do conceito geral da incorporação de nanotubos de carbono em material compósito por seu crescimento direto sobre a superfície das partículas da matriz



(fonte: adaptado de NASIBULIN et al., 2009, tradução nossa)

3.4 DISPERSÃO DE NTC EM MATRIZ CIMENTÍCIA

Assim como outros materiais reforçados com NTC, uma questão importante na fabricação de materiais à base de cimento reforçado com NTC é a dispersão homogênea destes na matriz como comentado anteriormente. Caso contrário, uma aglomeração dos NTC poderia diminuir as propriedades mecânicas dos materiais ou não ter os efeitos esperados.

As dimensões em escala nanométricas do NTC transforma a dispersão num desafio. Como a área de superfície de uma partícula aumenta, o mesmo acontece com as forças atrativas entre os agregados (LOURIE⁷ et al., 1998 apud HAN et al., 2011). A relação de aspecto elevado (relação entre largura e altura), e com a alta flexibilidade, aumenta a possibilidade de emaranhamento de NTC desse material (THESS⁸ et al., 1996 apud HAN et al., 2011). A tendência a se aglomerarem decorre da energia de interação de Van der Waals, que pode ser de 500eV/mM entre tubos (GIRIFALCO⁹ et al., 2000 apud HAN et al., 2011).

⁷ LOURIE, O.; COX, D. E.; WAGNER, H. D. Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes. **Physical Review Letter** v. 81, p. 16–38, 1998.

⁸ THESS, A.; LEE, R.; NIKOLAEV, P.; DAI, H.; PETIT, P.; ROBERT, J. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. **Science**, v. 273, p. 483, 1996.

⁹ GIRIFALCO, L. A.; HODAK, M.; LEE, R. S. Carbon nanotubes, buckyballs, ropes, and a universal graphitic potential. **Physical Review**, v. 62, n. 19, p. 104-110, 2000.

As estruturas de superfície do NTC (arranjo de átomos da superfície, rugosidade, defeito e grupo funcional) determinam a energia de superfície e a molhabilidade, que é importante para a solubilidade e dispersão de NTC (KAKADE; PILLAI¹⁰, 2008 apud HAN et al., 2011). Assim, a modificação de superfície é utilizada para melhorar a molhabilidade das superfícies de NTC e aumentar a sua solubilidade (WANSOM¹¹ et al., 2006 apud HAN et al., 2011).

Existem muitos métodos desenvolvidos para a dispersão de NTC. As técnicas incluem métodos mecânicos, físicos e químicos. Na dispersão de NTC, para uso com cimento, a água é uma via adequada para conduzir a dispersão. Assim, a dispersão de NTC é feita primeiramente em água.

Os métodos mecânicos de dispersão, como a moagem e de alto cisalhamento, separam um dos outros, mas também fragmentam os NTC. O ultrassom é um método físico muito utilizado. Processadores ultrassônicos convertem a linha de voltagem em vibração mecânica. Estas vibrações são transferidas para o líquido pela criação de ondas de pressão. Isto causa uma formação de ondas e um violento colapso de bolhas microscópicas, fenômeno conhecido como cavitação (HAN et al., 2011).

O método de ultrassom, unicamente, não separa os NTC por causa da hidrofobicidade intrínica de NTC (DE IBARRA¹² et al., 2006 apud HAN et al., 2011). Por isso se utilizam outros métodos para compor a dispersão, como adição de ácidos para modificar a superfície do NTC em água. No entanto, o uso desse artifício pode provocar defeitos estruturais no NTC. Provocam, por exemplo, diminuição das propriedades mecânicas, elétricas e relação de aspecto (WANSOM¹³ et al., 2006 apud HAN et al., 2011).

Outro método bastante usado e atraente para a dispersão de NTC é a combinação de ultrassom com surfactantes, como os superplastificantes. A estabilidade da dispersão é garantida por

¹⁰ KAKADE, B. A.; PILLAI, V. K. Tuning the wetting properties of multiwalled carbon nanotubes by surface functionalization. **Journal of Physical Chemistry**, v. 112, p. 3183–3186, 2008.

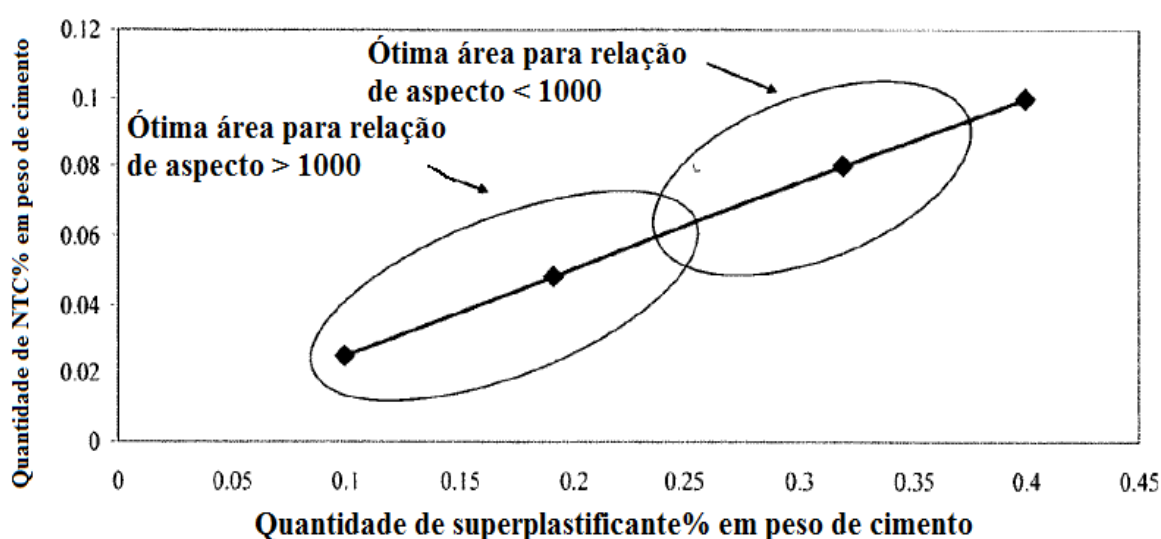
¹¹ WANSOM, S.; KIDNER, N. J.; WOO, L. Y.; Mason, T. O. AC-impedance response of multiwalled carbon nanotube/cement composites. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, v. 28, p. 509–519, 2006.

¹² DE IBARRA, Y. S.; GAITERO, J. J.; CAMPILLO, I. Atomic force microscopy and an indentation of cement pastes with nanotube dispersions. **Physica Status Solidi**, v. 203, p. 1076–1081, 2006.

¹³ WANSOM, S.; KIDNER, N. J.; WOO, L. Y.; Mason, T. O. AC-impedance response of multiwalled carbon nanotube/cement composites. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, v. 28, p. 509–519, 2006.

eletrostática e/ou estérica repulsão (HU¹⁴ et al., 2009 apud HAN et al., 2011). Shah¹⁵ et al. (2009 apud HAN et al., 2011) e Konsta-Gdoutos¹⁶ et al. (2010 apud HAN et al., 2011) conseguiram uma eficaz dispersão de MWCNT com diferentes concentrações em água aplicando ultrassom, combinado com superplastificante a base de policarboxilato. Eles sugeriram uma quantidade ideal de superplastificante considerando a porcentagem de MWCNT pra materiais à base de cimento, mostrado na figura 6.

Figura 6 – Quantidade ideal de MWCNT e superplastificante para reforço em materiais à base de cimento de acordo com a relação de aspecto dos NTC



(fonte: adaptado de HAN et al., 2011, tradução nossa)

¹⁴ HU, C. Y.; XU, Y. J.; DUO, S. W.; ZHANG, R. F.; LI, M. S. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with surfactants and polymers. *Journal of the Chinese Chemical Society*, v. 56, p. 234–239, 2009.

¹⁵ SHAH, S. P.; KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METEXA, Z. S. Highly-dispersed carbon nanotubereinforced cement-based materials. *Patent*, US 20090229494A1, 2009.

¹⁶ KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METEXA, Z. S.; SHAH, P. S. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, v. 40, p. 1052-1059, 2010.

4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E PIEZORESISTIVAS DE NTC

As propriedades elétricas únicas do NTC são, em grande parte, derivadas do seu caráter 1-D e da peculiar estrutura do grafite. A resistência ocorre quando um elétron colide com algum defeito da estrutura cristalina, pelo qual ele está passando. Os defeitos podem ser átomos de impureza, um defeito na estrutura cristalina, ou um átomo de vibração sobre a sua posição no cristal: tais colisões desviam o elétron do seu caminho. Mas os elétrons, dentro da estrutura do NTC, não são facilmente dispersos, pois não tem oportunidade de dispersão como em condutores 3-D. Em um condutor 1-D, os elétrons deslocam-se para frente e para trás. Os NTC podem levar a maiores densidades de corrente que qualquer outro material conhecido, podendo chegar a médias tão altas quanto 10^9 A/cm² (KHARE; BOSE¹⁷, 2005 apud HAN et al., 2011).

Já há algum tempo, sabe-se que os NTC podem ser metálico, semimetálico ou semicondutor, dependendo da sua estrutura geométrica. Isso depende muito do diâmetro e helicidade dos tubos (figura 7) (DRESSELHAUS¹⁸ et al., 2000 apud HAN et al., 2011).

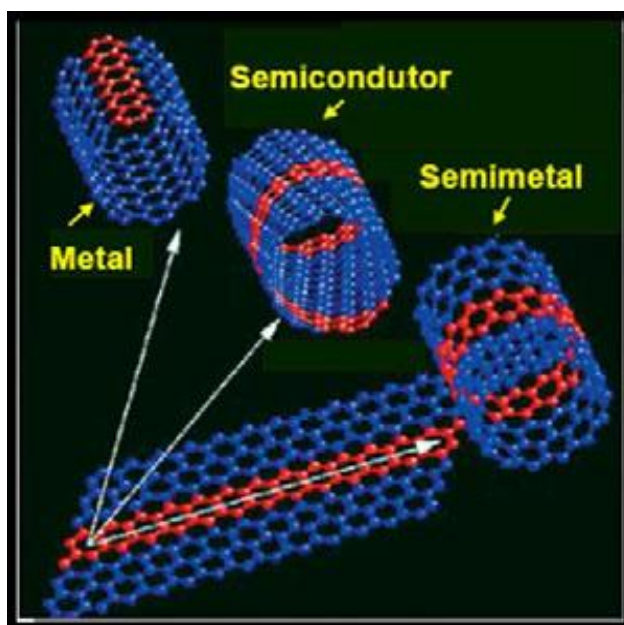
Quando NTC são submetidos a forças externas, tal como tensão/compressão, torção e de esmagamento, eles são deformados. Isso afeta as condições de deslocamento de elétrons. Como resultado, os NTC apresentam extraordinárias propriedades piezo (figura 8) (TOMBLER¹⁹ et al., 2006 apud HAN et al., 2011).

¹⁷ KHARE, R.; BOSE, S. Carbon Nanotube Based Composites - A Review. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 4, p. 31-46, 2005.

¹⁸ DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties and applications**. Heidelberg, Springer, 2000.

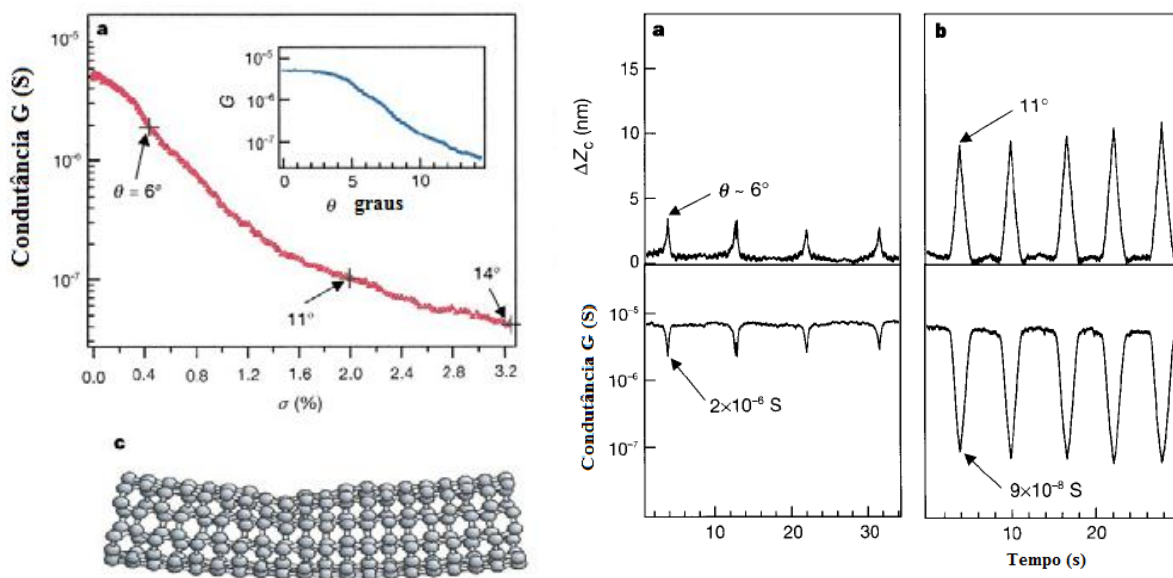
¹⁹ TOMBLER, T. W.; ZHOU, C.; ALEXSEYEV, L.; KONG, J.; DAI, H.; LIU, L.; JAYANTHI, C. S.; TANG, M.; VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. **Advances in Colloid and Interface Science**, Elsevier, v. 128-130, p. 37-46, 2006.

Figura 7 – Estruturas de NTC



(fonte: adaptada de HAN et al., 2011, tradução nossa)

Figura 8 – Alteração da condutância induzida por deformação mecânica do NTC metálico usando Ponta de Microscopia de Força Atômica (G é a condutância do NTC, σ é a tensão de NTC e ΔZ_c é o deslocamento vertical)



(fonte: TOMBLER²⁰ et al., 2006 apud HAN, 2011, tradução nossa)

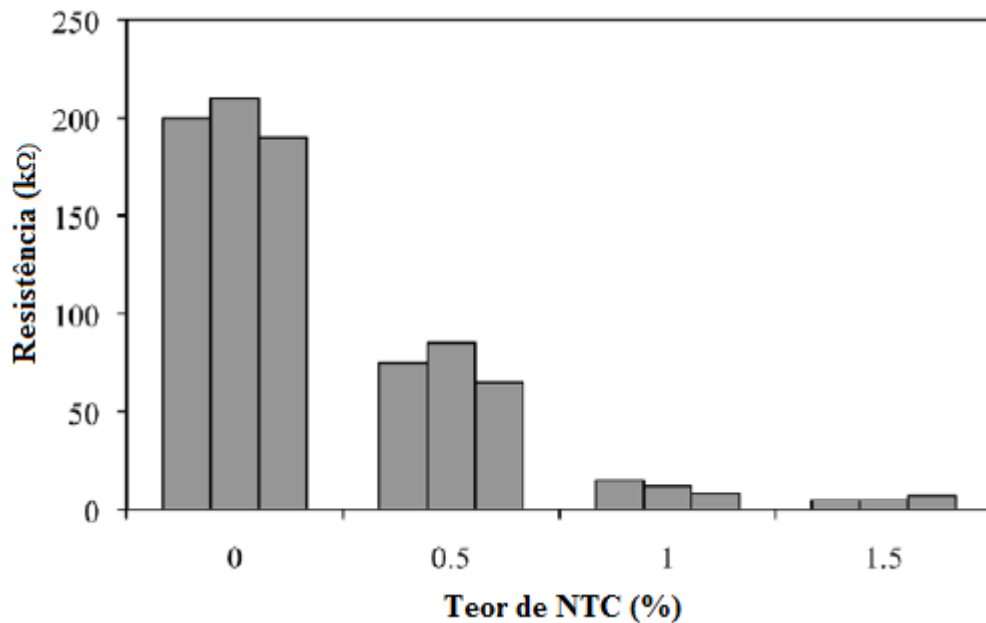
²⁰ TOMBLER, T. W.; ZHOU, C.; ALEXSEYEV, L.; KONG, J.; DAI, H.; LIU, L.; JAYANTHI, C. S.; TANG, M.; VAISMAN, L.; WAGNER, H. D.; MAROM, G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. *Advances in Colloid and Interface Science*, Elsevier, v. 128-130, p. 37–46, 2006.

4.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS E PIEZORESISTIVAS DE NTC EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Os compósitos cimentícios com NTC podem apresentar muitas variações quanto às condições de condução elétrica e propriedades piezoresistivas por inúmeros fatores. Estes fatores incluem o tipo, a concentração e a superfície do NTC, dispersão dos NTC e composição da matriz (HAN et al., 2011). Estas variações estão sendo investigadas por inúmeros pesquisadores.

Em relação às concentrações de NTC em nanocompósitos, existe uma súbita diminuição na resistência elétrica quando a concentração aumenta de 0 a 0,5 % do volume, como pode ser visto no gráfico da figura 9. No entanto, parece que o aumento da concentração para além de 1 %, não mostra grandes variações. Outro fator modificador da resistência elétrica é a ação de carregamento à tração ou compressão do nanocompósito. Na figura 10, se mostra o comportamento piezo de um nanocompósito com NTC (SAAFI, 2009).

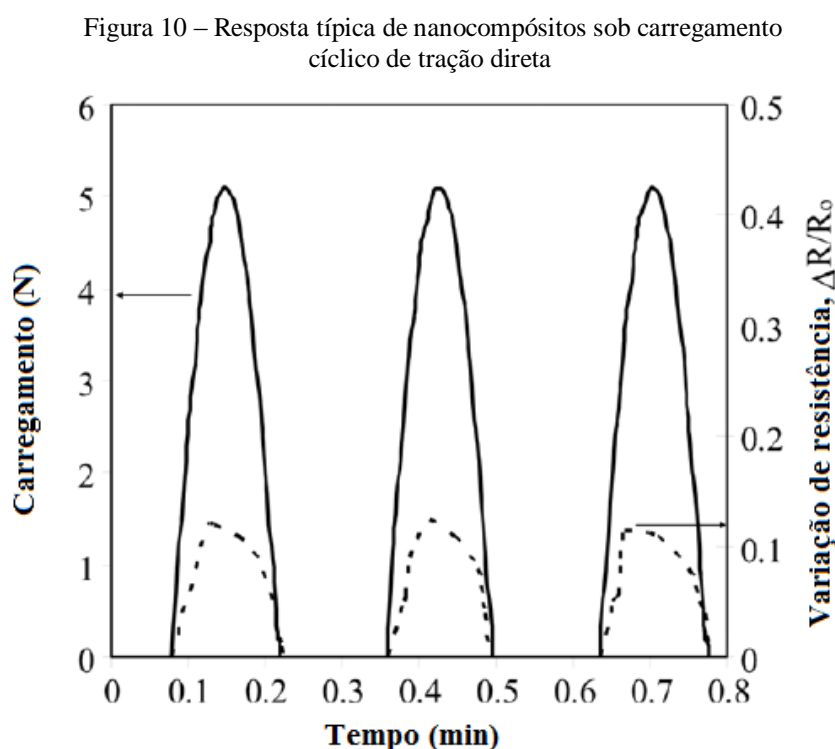
Figura 9 – Efeito da concentração de nanotubos de carbono sobre a resistência elétrica de nanocompósitos



(fonte: SAAFI, 2009, tradução nossa)

O efeito da funcionalização de carboxila em nanocompósitos apresentou os resultados, descritos a seguir, quanto às condições elétricas e propriedade piezoresistiva:

- a) os compostos de SPCNT (nanocompósitos com 0,5% de NTC funcionalizado com carboxila) = 149 ohm.cm;
- b) os compostos PCNT (nanocompósito com 0,5% de NTC não funcionalizado) = 130 ohm.cm.



(fonte: SAAFI, 2009, tradução nossa)

A mudança fracionada de resistência de PCNT é 10% enquanto o SPCNT é por volta de 14% (figura 11). O SPCNT apresenta então, maior efeito em resposta piezoresistiva, enquanto o PCNT tem efeito mais forte sobre a redução da resistividade elétrica (LI²¹ et al., 2005 apud HAN et al., 2011).

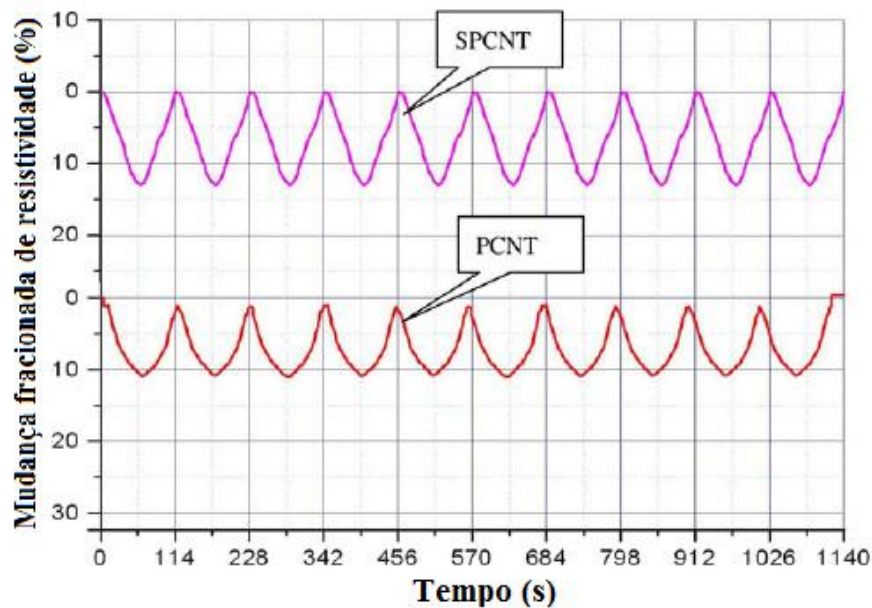
Han et al. (2010) estudaram a variação da resistência elétrica da pasta de cimento e argamassa de cimento reforçado com MWCNT funcionalizados com carboxila sobre repetidas cargas de compressão e carregamento impulsivo. Os resultados mostraram que a resistência elétrica,

²¹ LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, v. 43, p. 1239-1245, 2005.

tanto da pasta de cimento com 0,1% de MWCNT como da argamassa de cimento com 0,4% de MWCNT, diminuiu após compressão e aumentou quando houve o descarregamento. Foi identificada também uma diminuição na resposta piezoresistiva quando adicionado areia no nanocompósito.

Em outro estudo de Han et al. (2010), foi investigado o comportamento piezo da pasta de cimento reforçado com MWCNT para diferentes teores de água sob compressão uniaxial. Esses mostraram que o teor de água surtiu efeito sobre a piezoresistividade do nanocompósito. Foi constatado que a resistividade elétrica diminui com o teor de água, enquanto a sensibilidade piezo, primeiramente aumenta e então começa diminuir (figura 12).

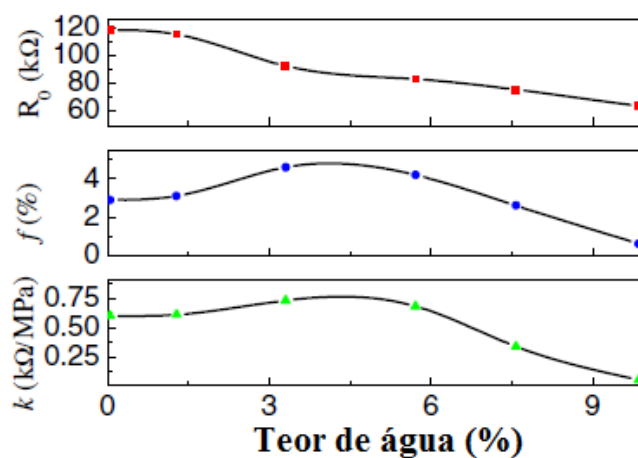
Figura 11 – A mudança fracionada da resistividade em função do tempo sob carga de compressão cíclica (0-15KN)



(fonte: LI²² et al., 2005 apud HAN et al., 2011, tradução nossa)

²² LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 1239–1245, 2005.

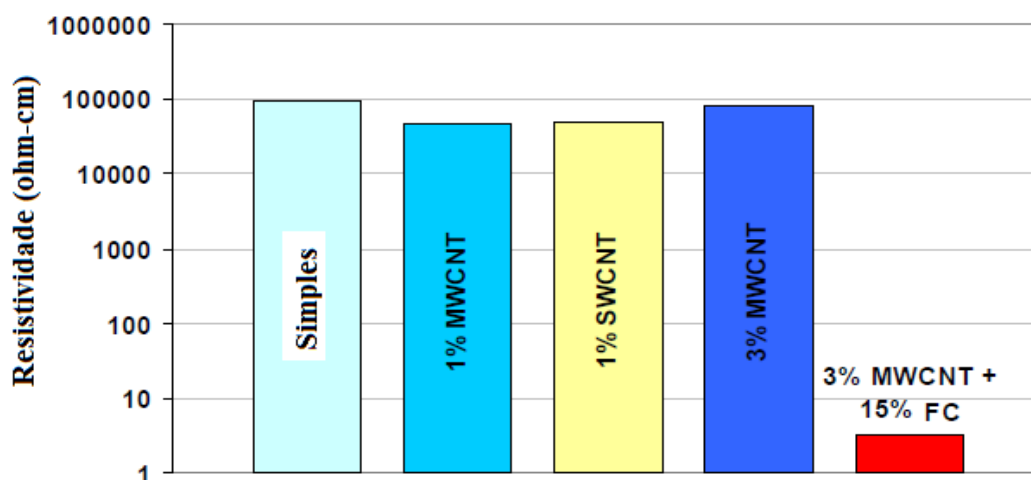
Figura 12 – Comparação das resistências eléctricas (R_0), amplitudes máximas de variação de resistência eléctrica (f) e sensibilidade piezo (k) de pasta de cimento reforçada com MWCNT com diferentes teores de água



(fonte: adaptado de HAN et al., 2010, tradução nossa)

Azhari (2008) investigou o efeito piezoresistivo para sensores em materiais à base de cimento para detecção de tensão/deformação, temperatura e ingressão de cloretos. Ela realizou alguns experimentos para identificar, entre outros, o teor de fibra mais eficiente, frequência, tipo de eletrodo, procedimento de teste. Ela verificou que nos compósitos com 1% de SWCNT, e também, em 1% ou 3% de MWCNT, houve uma ligeira redução na resistência eléctrica da pasta de cimento. Numa amostra com 3% de MWCNT e 15% de FC (fibra de carbono), foi verificada uma resistência eléctrica muito baixa (figura 13).

Figura 13 – Valores de resistividade (a 100 kHz) de NTC e de amostras de híbridos em 28 dias



(fonte: AZHARI, 2008, tradução nossa)

A pesquisadora concluiu que o ângulo de fase do nanocompósito é negativo, o que se relaciona ao fato do nanocompósito ser capacitivo ao invés de indutivo. Os nanocompósitos apresentaram valores de ângulo de fase muito baixos, em especial na frequência de 100 kHz e menores. Porém, em algumas frequências (onde $\theta > 0$), parece mostrar algumas características indutivas. Em amostras testadas para duas frequências diferentes de 1kHz e 100kHz, compósitos com 1% de MWCNT e outra de 1% de SWCNT, a amostra com SWCNT pareceu não sofrer mudança de resistência elétrica com a variação de frequência, mas isso aconteceu com a amostra com MWCNT. Os testes com o compósitos híbridos de 1% de MWCNT e 15% de FC mostraram uma resposta razoável em piezoresistividade.

Ainda segundo Wansom²³ et al. (2006 apud HAN et al., 2011, p. 31-33, tradução nossa) sobre a resposta de impedância de pasta de cimento:

[...] combinada AC-espectroscopia de impedância (AC-EI) com reflectometria no domínio do tempo [TDR - *time-domain reflectometry*] para investigar a resposta de impedância da pasta de cimento com diferentes concentrações de MWCNT na fase inicial a partir de 15 minutos até 1 dia. Eles observaram que o gráfico de Nyquist AC-EI ([gráfico de Nyquist é um gráfico paramétrico de uma função de transferência usada no controle e tratamento automatizado de sinal]) para nanocompósitos com 0,75 vol. e 1% vol. % NTC mostrou uma tendência de diminuição da resistência DC no início do tempo (devido a uma liberação de íons para participar de reação de hidratação) e uma mudança na direção de resistências DC no momento posterior (refletindo o início do *set* entre 6 e 8 horas). Pré-estabelecido, a concordância em condutividade DC dos nanocompósitos e a matriz é o resultado da corrente passar através apenas da matriz (isto é, a resistência do trajeto na matriz é menor do que o trajeto pré-definido da fibra) [...] [(figura 14)]. No gráfico de Nyquist (- impedância imaginária versus + impedância real) três arcos de impedância/características de um dia de hidratação foram observadas, semelhantes gráficos de Nyquist para macrofibras e microfibras reforçando materiais à base de cimento [...] [(figura 15)]. A interseção do arco eletrodo e a característica de frequência intermediária (RDC (nanocompósitos)) corresponde à resistência DC dos nanocompósitos. A interseção das duas características em massa (Rcusp) corresponde à resistência de corrente alternada do nanocompósito [...] [(figura 16)]. Reduções na RDC (nanocompósitos) da resistência da matriz são indicativos de uma rede de percolação de nanotubos. Reduções na Rcusp da resistência da matriz são indicativos de um trajeto de fibra a fibra descontínuo. Ambas as mudanças aumentaram com a carga de fibra. Medições AC-EI podem ser utilizadas para discriminar percolação versus efeitos de fibras descontínuas em nanocompósitos, com o potencial para caracterizar os problemas de dispersão (por exemplo, a aglomeração/agregação) em nanocompósitos. Além disso, as constantes dielétricas versus parcelas de frequência para a pasta simples e dois nanocompósitos mostram que a presença de nanotubos de carbono aumenta claramente a constante dielétrica na faixa de 103-106 Hz acima da linha de base da constante dielétrica da pasta (a constante dielétrica da pasta simples é de ~ 300 e significativamente maior do que a constante dielétrica de água (~ 80) [...] [(figura 17)].

²³ WANSOM, S.; KIDNER, N. J.; WOO, L. Y.; Mason, T. O. AC-impedance response of multiwalled carbon nanotube/cement composites. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, v. 28, p. 509–519, 2006.

Figura 14 – Gráficos experimentais de Nyquist para um nanocompósitos com 0,75 vol. % de MWCNT em primeiros tempos de 15min as 8h

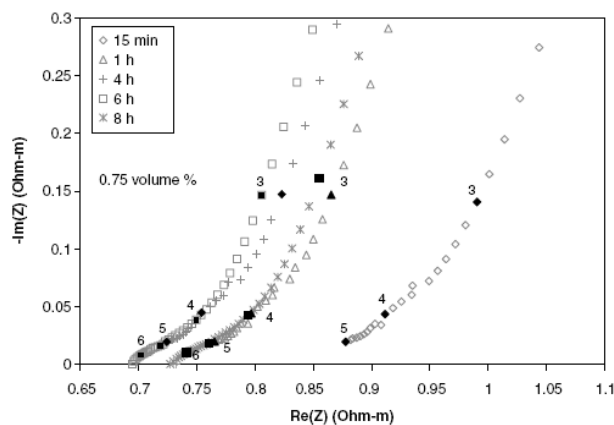


Figura 15 – Nyquist para a pasta de cimento simples e dois nanocompósitos com 0,75 vol.% e 1 vol. % de MWNT baseada na média de ponto-a-ponto (para cada frequência) ao longo de três repetições

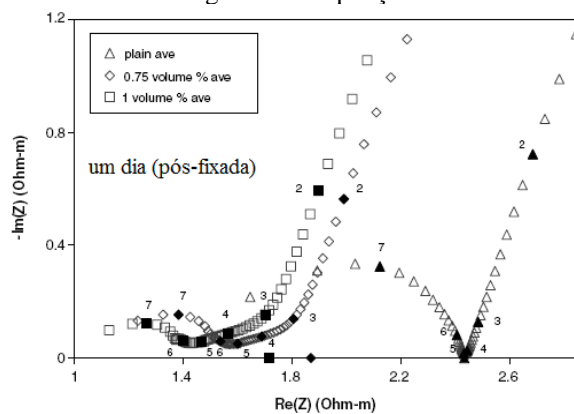


Figura 16 – Gráfico de Nyquist para nanocompósitos contendo 1 vol. % de MWCNT há 1 dia, com dados TDR sobreposta aos AC-SE de dados nas altas frequências

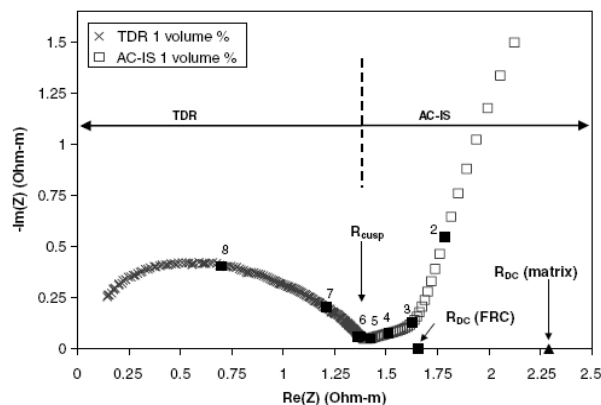
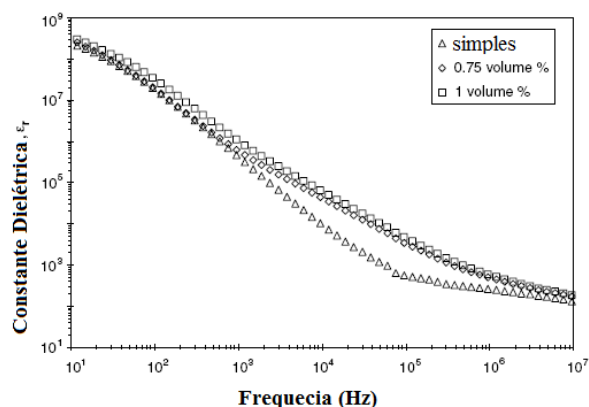


Figura 17 – Constantes dielétricas versus gráfico de frequência para cimento simples e dois nanocompósitos com 0,75 vol. % e 1 vol. % de MWCNT



(fonte: adaptados de WANSOM²⁴ et al., 2006 apud HAN et al., 2011, tradução nossa)

²⁴ WANSOM, S.; KIDNER, N. J.; WOO, L. Y.; Mason, T. O. AC-impedance response of multiwalled carbon nanotube/cement composites. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, v. 28, p. 509–519, 2006

4.2 MECANISMOS CONDUTORES E PIEZORESISTIVOS DE NTC EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Na matriz cimentícia reforçada com NTC, a resistência elétrica depende da própria resistência dos NTC na matriz e da resistência de contato. De estudos anteriores sabe-se que “A condutividade elétrica dos NTC individuais é da ordem de $10^4 \sim 10^7$ S/m. A resistência elétrica de uma matriz de cimento simples geralmente está em uma faixa de $10^6 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$.”. A resistência de contato depende “[...] da concentração e propriedades físicas do NTC, abertura de tunelamento nos pontos de contato e das propriedades condutivas da matriz preenchendo a lacuna de tunelamento.” (LI; CHOU²⁵, 2008 apud HAN et al., 2011, p. 34, tradução nossa).

Os mecanismos de condução e a piezoresistividade dos nanocompósitos são submetidas aos aspectos descritos a seguir. Quanto à resistência intrínseca de NTC (LI²⁶ et al., 2005 apud HAN et al., 2011, p. 34):

[...] reflete o comportamento de transmissão de elétrons em NTC, o que afetará o comportamento de transmissão de elétrons dentro de todo nanocompósito. A resistência intrínseca de NTC é governada pelos tipos de NTC, condição de superfície do NTC, condição de carga, e assim por diante. Para ver exemplos, a funcionalização de carbóxila pode introduzir defeitos estruturais que resultam na diminuição das propriedades condutoras de NTC e nanocompósitos. Quando nanocompósitos são deformados sob carregamentos externos, o comprimento do nanotubo e diâmetro vão alterar, resultando na mudança da resistência intrínseca dos nanotubos. Portanto, a piezoresistividade de NTC tem uma contribuição para a piezoresistividade dos nanocompósitos.

Quanto à resistência intrínseca da matriz de cimento (HAN et al., 2011, p. 34–35):

A condução iônica é um tipo básico de condução elétrica em matriz de cimento. Os íons provenientes de cimento hidratado. Polarização elétrica refere-se ao fenômeno em que os centros de cargas positivas e negativas não são coincidentes. Como um campo elétrico está presente durante a medição da resistência elétrica, a circulação e a concentração dos íons tais como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , OH^- e SO_4^{2-} e outros em matriz de cimento levam à polarização elétrica. (SAAD MORSY²⁷, 1999;

²⁵ LI, C. Y.; CHOU, T. W. Modeling of damage sensing in fiber composites using carbon nanotube networks. **Composites Science and Technology**, v. 68, p. 3373–3379, 2008.

²⁶ LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 1239–1245, 2005.

²⁷ SAAD MORSY, M. Effect of temperature on electrical conductivity of blended cement pastes. **Cement and Concrete, Research**, v. 29, p. 603–606, 1999.

HAN²⁸ et al., 2007; TUMIDAJSKI²⁹, 1996). Como resultado, a resistividade elétrica de nanocompósitos aumenta com o tempo de medição sob voltagem de corrente contínua (LUO³⁰, 2009). A polarização é diminuída quando os enchimentos condutores são incorporados na matriz. Quanto mais condutivos as matérias à base de cimento forem, menos será a tendência para polarizarem. Portanto, o aumento da concentração de NTC pode diminuir a resistência elétrica de nanocompósitos e aumentar a estabilidade da resistência elétrica nanocompósitos (LUO³¹, 2009). Além disso, o aumento do teor de água aumenta a condução iônica, o que pode reduzir sua resistividade elétrica (HAN; OU³², 2008). Além disso, os nanocompósitos apresentam correntes características por causa das propriedades elétricas da matriz de cimento (LUO³³, 2009; WANSOM³⁴ et al., 2006).

Pelo contato entre os condutores (HAN et al., 2011, p. 35):

O forte efeito na redução de resistividade elétrica para os NTC se deve principalmente a formação de uma malha tridimensional (figura 18). A concentração elevada e dispersão efetiva dos NTC são benéficas para a formação dos pontos de contato de NTC na malha. Quanto mais pontos de contato entre os nanotubos de carbono, menor será a resistividade elétrica (SAAFI³⁵, 2009; AZHARI³⁶, 2008). No caso de NTC/FC híbrida, a combinação de NTC e FC fornece transporte de carga mais longa e curtas distâncias e melhora a condução de contato. Este NTC/FC híbrido em compósitos de multiescalas faz com que os nanocompósitos mais condutores em comparação com apenas com os NTC (AZHARI³⁷, 2008). O número de pontos de contato dos NTC aumenta em carga de compressão, o que pode causar um aumento da condutividade (LI³⁸ et al., 2005; YU; KWON³⁹, 2009; HAN⁴⁰ et al., 2009). No entanto, a carga de tração pode separar NTC um do outro, então a

²⁸ HAN, B. G.; GUAN, X. C.; OU, J. P. Electrode design, measuring method and data acquisition system of carbon fiber cement paste piezoresistive sensors. **Sensors and Actuators: a physical**, v. 135, p. 360–369, 2007.

²⁹ TUMIDAJSKI, P. J. Electrical conductivity of Portland cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 529–543, 1996.

³⁰ LUO, J. L. **Fabrication and functional properties of multi-walled carbon nanotube/cement composites**. Dissertation for the Doctoral Degree in Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, 2009.

³¹ op. cit.

³² HAN, B. G.; OU, J. P. The humidity sensing property of cements with added carbon. **New Carbon Materials**, v. 23, p. 382–384, 2008.

³³ LUO, J. L. **Fabrication and functional properties of multi-walled carbon nanotube/cement composites**. Dissertation for the Doctoral Degree in Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China, 2009.

³⁴ WANSOM, S.; KIDNER, N. J.; WOO, L. Y.; Mason, T. O. AC-impedance response of multiwalled carbon nanotube/cement composites. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, v. 28, p. 509–519, 2006.

³⁵ SAAFI, M. (2009). Referência consta na lista no final do trabalho.

³⁶ AZHARI, F. (2008). Referência consta na lista no final do trabalho.

³⁷ op. cit.

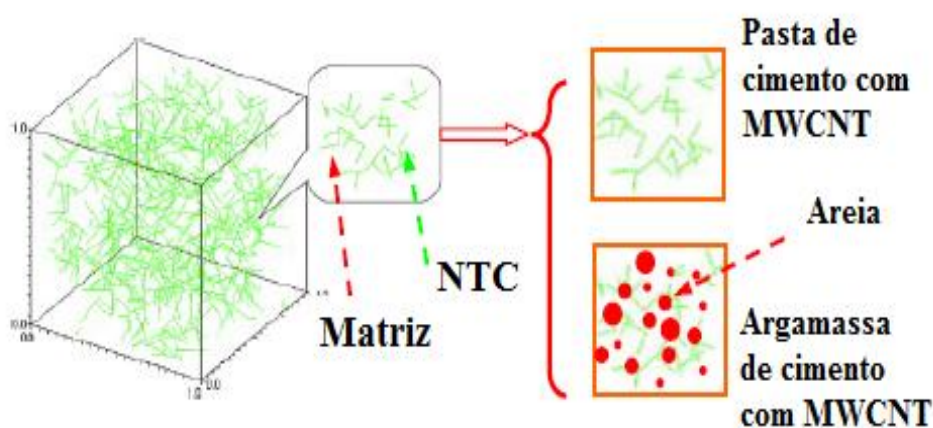
³⁸ LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 1239–1245, 2005.

³⁹ YU, X., KWON, E. Carbon-nanotube/cement composite with piezoresistive property. **Smart Materials and Structures**, v. 18, 2009.

⁴⁰ HAN et al. (2009). Referência consta na lista no final do trabalho.

resistividade elétrica dos nanocompósitos aumenta sob carga de tensão (SAAFI⁴¹, 2009). Quando a concentração de NTC excede o limiar de percolação, a condução de contato domina a condutividade elétrica dos nanocompósitos. Como resultado, a malha de contato tridimensional de NTC se torna mais estável e a resistividade elétrica dos nanocompósitos é insensível ao aumento da concentração de NTC e carga externa (SAAFI⁴², 2009). Além disso, a funcionalização de carboxila de NTC pode aumentar o vínculo entre os NTC e a matriz devido às interações interfaciais entre os grupos de NTC de superfície funcionalizadas e hidratações (como CSH e hidróxido de cálcio) de cimento. Isso vai impedir o contato de nanotubos de carbono, o que resulta num aumento da resistividade elétrica do nanocompósitos (LI⁴³ et al., 2005). Para as argamassas de cimento reforçadas com NTC, o grande tamanho das areias cortam algumas ligações diretas de NTC na matriz. Como resultado, a concentração efetiva de NTC para argamassas reforçadas de NTC será maior que para pasta de cimento reforçada com NTC. (HAN⁴⁴ et al., 2010).

Figura 18 – Morfologia da malha de nanotubos em matriz



(fonte: HAN et al., 2011, tradução nossa)

Sobre a condução de tunelamento (HAN et al., 2011, p. 35–36):

Diferente de condução de contato, a condução de tunelamento não tem forte aprimoramento para a condutividade de nanocompósitos, embora tenha uma significativa contribuição para a piezoresistividade de nanocompósitos. Isto significa que a condução de tunelamento pode ocorrer a uma concentração moderada de NTC. A separação entre os NTC é grande em baixas concentrações de NTC, pois é difícil do elétron gerar transição através de condição de tunelamento. No entanto, o contato de condução torna-se dominante na condutividade dos nanocompósitos de uma elevada concentração NTC. Quando nanocompósitos são deformados a carregamentos de compressão ou de tração, a separação entre os NTC serão ser

⁴¹ SAAFI, M. (2009). Referência consta na lista no final do trabalho.

⁴² SAAFI, M. (2009). Referência consta na lista no final do trabalho.

⁴³ LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 1239–1245, 2005.

⁴⁴ HAN, B. G.; YU, X.; KWON, E.; OU, J. P. Piezoresistive MWNTs filled cement-based composites. **Sensor Letters**, v. 8, p. 344–348, 2010.

reduzidas ou aumentadas, isto é, a condução de tunelamento é aumentada ou enfraquecida. Isto leva à alteração da resistividade elétrica dos nanocompósitos sob carga externa, expressando forte resposta piezoresistivas (LI⁴⁵ et al., 2005; YU; KWON⁴⁶, 2009; HAN⁴⁷ et al., 2009; SAAFI⁴⁸, 2009; AZHARI⁴⁹, 2008). Além disso, a funcionalização de NTC com carboxila é coberta por uma matriz, então para a junção de tunelamento e separação entre NTC em nanocompósitos são aumentadas. Porque a junção de tunelamento e a separação entre NTC mudam fortemente com a variação da carga de compressão, a piezoresistividade da pasta de cimento com NTC funcionalizados com carboxila é mais intensiva que a pasta de cimento não funcionalizada (LI⁵⁰ et al., 2005). A condutividade elétrica da matriz preenchendo as lacunas de tunelamento podem facilmente ocorrer no nanocompósito com alto teor de água. Isso pode fazer a condutividade do nanocompósito mais fácil ou mais difícil de mudar com a carga externa. Portanto, o teor de água é um benefício para o melhoramento de condutividade dos nanocompósitos, mas isso tem duplo efeito na piezoresistividade do nanocompósito (HAN⁵¹ et al., 2005).

A condução de emissão de campo (HAN et al., 2011, p. 36–37):

Os NTC têm uma forte propriedade de emissão de campo sob campo elétrico. O campo de emissão pode induzir forte condução de tunelamento devido ao reforço local depositado. Isto faz que materiais à base de cimento reforçados com NTC sejam mais condutivos. No entanto, a funcionalização de carboxila leva à abertura das extremidades tampadas e NTC abertos são emissores muito menos eficientes do que os NTC fechados devido à mudança de função de trabalho que despertou a partir do estado da extremidade. O campo de emissão de NTC pode diminuir devido à modificação química, de modo que a funcionalização de carboxila pode causar aumento de condutividade de nanocompósitos (LI⁵² et al. 2005) Além disso, o efeito de emissão de campo de extremidades de NTC pode ser melhorado pela adsorção de moléculas de água (GRUJICIC⁵³ et al., 2003; CHEN⁵⁴ et al., 2004; QIAO⁵⁵ et al., 2007). Então, o campo de condução induzida, pode facilmente ocorrer em nanocompósitos com alto teor de água. Isto também pode fazer a condutividade dos nanocompósitos mais fáceis ou mais difíceis de mudar sob carga externa. Portanto, o

⁴⁵ LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 1239–1245, 2005.

⁴⁶ YU, X., KWON, E. Carbon-nanotube/cement composite with piezoresistive property. **Smart Materials and Structures**, v. 18, 2009.

⁴⁷ HAN et al. (2009). Referência consta na lista no final do trabalho.

⁴⁸ SAAFI, M. (2009). Referência consta na lista no final do trabalho.

⁴⁹ AZHARI, F. (2008). Referência consta na lista no final do trabalho.

⁵⁰ LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 1239–1245, 2005.

⁵¹ Não consta nas referências do autor lido.

⁵² LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. H. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, p. 1239–1245, 2005.

⁵³ GRUJICIC, M.; GAO, G.; GERSTEN, B. Enhancement of field emission in carbon nanotubes through adsorption of polar molecules. **Applied Surface Science**, v. 206, p. 167–177, 2003.

⁵⁴ CHEN, C. W.; LEE, M. H.; CLARK, S. J. Gas molecule effects on field emission properties of single-walled carbon nanotube. **Diamond and Related Materials**, v. 13, p. 1306–1313, 2004.

⁵⁵ QIAO, L.; ZHENG, W. T.; WEN, Q. B.; JIANG, Q. First-principles density-functional investigation of the effect of water on the field emission of carbon nanotubes. **Nanotechnology**, v. 18, p. 155–707, 2007.

elevado teor de água também é benéfico para o melhoramento da condutividade de nanocompósitos, mas também tem duplo efeito sobre a piezoresistividade (HAN⁵⁶ et al., 2005).

⁵⁶ Não consta nas referências do autor lido

5 PROPRIEDADES TERMO CONDUTORAS DE NTC EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

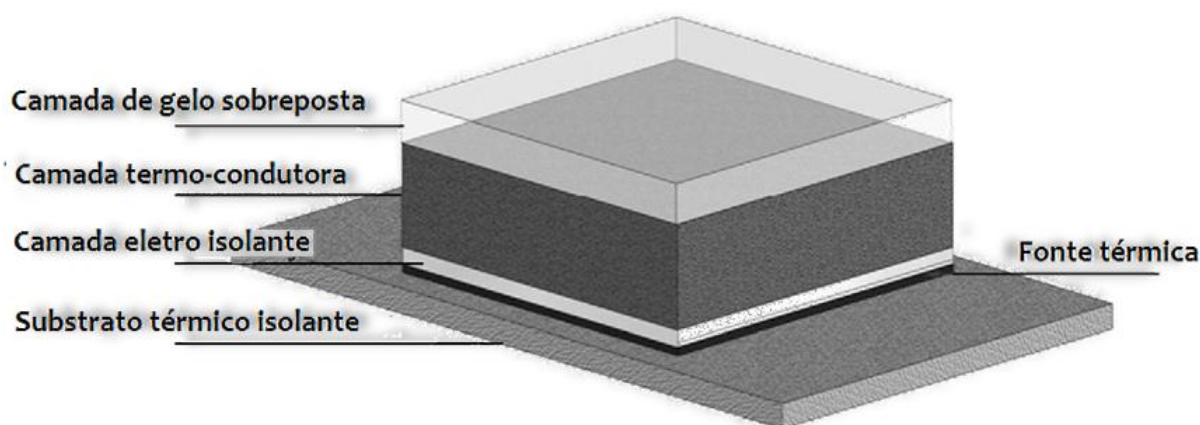
Além das propriedades elétricas, mecânicas e piezoresistivas em compósitos cimentícios reforçados com NTC, alguns pesquisadores também exploram outras propriedades funcionais, como a condutividade térmica do compósito. No presente trabalho, também é feita uma investigação destas propriedades térmicas para as amostras de pasta de cimento pura, e com adições de 0,75% de NTC e 1% de NTC.

Antes do NTC, o diamante era considerado o melhor condutor térmico. Agora foi mostrado que o NTC tem uma condutividade térmica de pelo menos o dobro do diamante (HONE⁵⁷, 2001 apud KHARE; BOSE, 2005, p. 37). Outras características do NTC são as “[...] propriedades de sentir o frio e o toque, como metais, nos lados nos quais os tubos terminam expostos. O calor específico e a condutividade térmica dos sistemas de NTC são determinados principalmente por fônons.” (KHARE; BOSE, 2005, p. 37, tradução nossa). Os NTC apresentam, também, um coeficiente de expansão térmico negativo, o que resulta em maior estabilidade térmica (VEEDU, 2011).

Com base nas propriedades de condutividade térmica no NTC, Li et al. (2013) propuseram um sistema de autodegelo de rodovias. Eles 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. O sistema pode ser visto na figura 19. O experimento é descrito nos itens seguintes.

⁵⁷ HONE, J. Phonons and Thermal Properties of Carbon Nanotubes. In. Carbon Nanotube: synthesis, structure, properties and applications. **Topics in Applied Physics**, v. 80, p. 273-286, 2001.

Figura 19 – Configuração do sistema de autodegelo de rodovias



(fonte: adaptado de LI et al., 2013, tradução nossa)

5.1 DESCRIÇÃO DO EXPERIMENTO

Parte do experimento de Li et al. (2013), em que se trata da camada condutora térmica superior com MWCNT, é aqui descrita para melhor compreensão desse tipo de experimento em laboratório. Foram investigadas diferentes proporções de MWCNT em relação ao peso de cimento e comparados à condução térmica, como segue na descrição.

5.2 MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova do experimento de Li et al. (2013), foram preparadas como descrito a seguir. Primeiramente, os MWCNT foram dispersos em água. Usou-se ultrassom e dodecil sulfato de sódio (SDS – *sodium dodecyl sulfate*) como agente dispersante. A água e MWCNT foram expostas a ultrassom em um equipamento com potência de 400 W durante 2 horas. Então, adicionou-se SDS nas proporções de 1% do peso de cimento a ser usado. Misturou-se a solução, em equipamentos de agitação, em uma velocidade de 3000 RPM durante 1 hora. Foram testadas as proporções de MWCNT de 1%, 3% e 5% do peso de cimento. Finalmente, o composto foi posto nos moldes para formar corpos de prova de 100x100x25 mm. Os corpos de prova foram desformadas 24 horas depois, e em seguida, postas a cura numa sala úmida por 7 dias.

5.3 TESTES DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Nos testes de condutividade feitos por Li et al. (2013), a temperatura das amostras foi monitorada por dois termopares tipo K. Um deles, a 7,5 mm acima da superfície inferior, e outro, a 7,5 mm abaixo da superfície superior das amostras. Os termopares estavam a 10 mm de distância um do outro. O calor foi fornecido por uma camada de polímeros de nanofibra de carbono (PNFC).

O fluxo de calor é definido como o produto de uma introdução de uma tensão e causando um correspondente corrente de fluxo através de PNFC. A equação 4 representa o coeficiente de condução térmica derivada de lei de Fourier :

$$\lambda_c = -\frac{Q}{A} \frac{dx}{dT} \quad (\text{equação 4})$$

Onde:

λ_c : coeficiente d condutividade térmica do mateiral [W/(m.k)];

Q: fluxo de calor que flui na amostra, que é negativo para entrada e positivo para a saída da amostra (W);

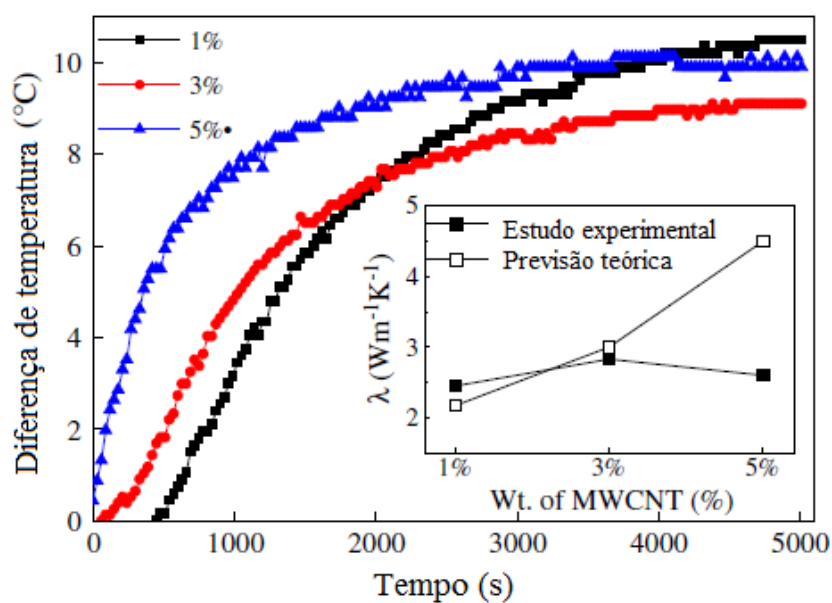
A: área da superfície da amostra (m²);

dT/dx: é o gradiente de temperatura ao longo da altura da amostra e é dado pela razão do intervalo de temperatura estável e a distância (10mm) entre os dois pontos de medição.

Conforme a figura 20, a temperatura convergiu após aproximadamente 4000 segundos. Li et al. (2013) indicam ainda que se deve notar que quando aumenta a proporção de MWCNT, torna-se mais difícil a dispersão uniforme. O calor de condução de compósitos com MWCNT e cimento 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. Isso justificaria que o aumento da condução de calor não é apenas dependente da quantidade de MWCNT, mas também é determinada pela dispersão dos MWCNT. Como mostra a figura 20 o aumento de condutividade térmica não é incrementado após a quantidade de MWCNT ultrapassou 3%. Com uma quantidade de 3% de MWCNT por peso de cimento, o coeficiente de condutividade térmica é de 2,83 W/(m.K). Tal percentual de

MWCNT para o compósito foi considerado adequado pelos autores para incorporarem no sistema de autodegelo de rodovias (LI et al., 2013).

Figura 20 – A condutividade térmica do compósito MWCNT / à base de cimento. Gráfico maior: lacuna de temperatura entre dois pontos de medição, em função do tempo; gráfico menor: teórico e experimentais da condutividade térmica



(fonte: adaptado de LI et al., 2013, tradução nossa)

6 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental desenvolvido neste trabalho buscou analisar de forma exploratória o comportamento dos materiais estudados diante das propriedades elétricas, térmicas e piezoresistivas. Para isto, três tipos de CP foram produzidos, sendo um para cada ensaio de forma a atender as condições dos equipamentos de ensaio. Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados, o método de moldagem dos CP, os equipamentos e os métodos de ensaios.

6.1 MATERIAIS

Para realização desta pesquisa preferiu-se utilizar, como aditivos para a dispersão dos NTC, produtos já usuais na indústria do concreto. O método adotado para dispersar os NTC foi a combinação de sonificação com surfactante. O surfactante utilizado foi hiperplastificante para concreto a base de policarboxilato. Como citado no ítem sobre dispersão de NTC, este é um método bastante atraente de dispersão, pois não danifica a estrutura do NTC como métodos mecânicos ou de adições de ácidos. Os materiais empregados nos experimentos são descritos a seguir:

- a) **cimento:** Portland tipo V;
- b) **água:** utilizou-se água destilada em todos os CP;
- c) **NTC:** obtidos de *Chengdu Organic Chemicals Co.Ltd., Chinese Academy of Sciences*. Sintetizados pelo método de Deposição Química de Vapor. As características dos NTC são descritas no quadro 2;
- d) **hiperplastificante:** utilizou-se hiperplastificante do fabricante Rheoset Indústria e Comércio de Aditivos Ltda,
 - identificação do produto: TEC-FLOW 8000;
 - base química: policarboxilato modificado;
 - faixa de concentração: 49,0%;
 - pH (produto puro): 5,5 +/- 1,0;
 - peso específico: 1,10 +/- 0,02 g/cm³.

Quadro 2 – Características dos Nanotubos de Carbono utilizados no trabalho

Diâmetro Interno (nm)	Diâmetro Externo (nm)	Pureza	Comprimento (um)	Área Superficial Específica (m ² /g)	Gravidade Específica (g/cm ³)	Condutividade Elétrica (s/cm)*
5-10	10-30	>85%	10-30	>200	~2.1	>100

(fonte: adaptado de *Chengdu Organic Chemicals Co.Ltd., Chinese Academy of Sciences*)

6.2 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Inicialmente, foi realizado um estudo preliminar para determinar as variáveis intrínsecas as misturas do cimento como procedimento de dispersão e proporção de materiais. Nos subitens a seguir serão descritos as proporções de materiais adotadas e métodos utilizados para moldagem dos CP e os procedimento de ensaios.

6.2.1 Proporção de materiais

Os experimentos foram realizados com três diferentes traços, para uma comparação do efeito da adição de NTC. Foi fixado um traço de referência, sem a adição de NTC. E outros dois traços com 1% e 2% de NTC em relação à massa de cimento. As dosagens estabelecidas podem ser observadas no quadro 3. Deve-se notar que, para o traço de referência, não se utilizou a mesma proporção de hiperplastificante, para não tornar a pasta demasiadamente fluida.

Quadro 3 – Identificação e traços dos CP

IDENTIF.	Cimento (g)	NTC (% em peso de cimento)	Hiperplastificante (% em peso de cimento)	a/c
CP-REF	600	0	0,15	0,45
CP-1	600	1	0,55	0,45
CP-2	600	2	0,55	0,45

(fonte: elaborado pelo autor)

6.2.2 Dispersão de NTC

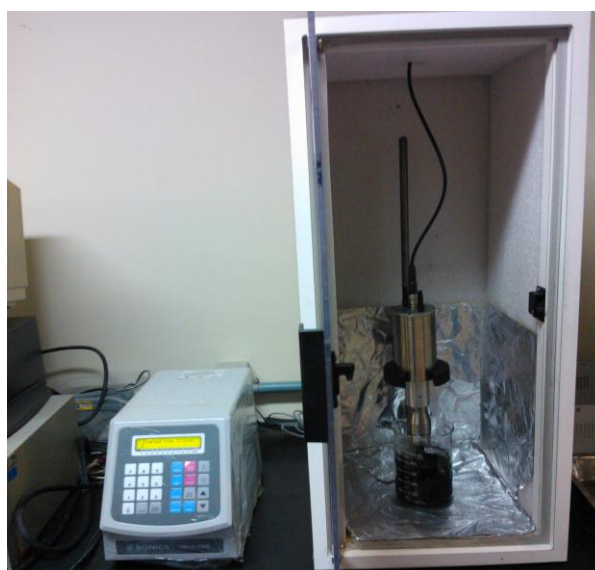
Utilizou-se o mesmo método de dispersão de NTC para todos os CP moldados, variando apenas as proporções do mesmo. Feita a pesagem dos materiais, diluiu-se hiperplastificante em água e agitou-se manualmente por três minutos. Em seguida os NTC foram adicionados a esta solução, que então foi sonificada. Sonificação é um procedimento que utiliza as energias das ondas sonoras, mais comumente o ultrassom. Para este procedimento utilizou-se o sonificador da marca Sonics (VCX 750W), programado no modo com pulsão, sendo que o equipamento operou com intervalos de cinco segundo a cada 20 segundos de funcionamento. Totalizando o tempo de uma hora em funcionamento pleno, e 01h 15min hora do tempo integral de sonificação. A potência do sonificador foi regulada para 35%, limite sugerido no equipamento, imagens do processo são mostradas nas figuras 21 e 22. A programação com pulsão favoreceu a diminuição da temperatura em que o béquer e os materiais atingiriam no final do processo de sonificação. A pulsão também contribuiu para uma melhor dispersão dos materiais, pois a cada início do ciclo, a energia de ultrassom favorece a dispersão dos NTC. No final desse procedimento, pode-se perceber uma adequada dispersão dos NTC, uma vez que, após o processo verificou-se uma solução homogênea e sem indícios de decantação precoce.

Figura 21 – Solução de água, NTC e hiperplastificante, ainda sem a sonificação



(fonte: foto do autor)

Figura 22 – Dispersão dos NTC no equipamento de ultrassom



(fonte: foto do autor)

6.2.3 Mistura e moldagem dos CP

A mistura do cimento com a solução já sonificada contendo água, NTC e hiperplastificante, foi realizada numa argamassadeira da marca Voger, na qual se misturou o cimento e a solução por 15 minutos, figura 23. Para cada mistura, moldaram-se diferentes CP para atender as condições dos equipamentos de ensaios. Utilizou-se a formato cilíndrico, com 37 mm de diâmetro por 50 mm de comprimento para os CP de ensaios de condutividade térmica, figura 24. Para ensaios de piezoresistividade, foram moldados cubos de 50 mm de face, onde transpassaram-se a eles 4 cabos de cobre para medição de corrente elétrica. Cada cabo transpassa das bordas de uma das faces e aproxima-se ao meio da face inversa, semelhante a forma de um “V” no interior da peça, figura 25. Nos ensaios de tensão-corrente e de espectroscopia de impedância foram utilizadas pequenas barras, onde também se transpassou cabos de cobre para realização dos ensaios, figura 26. A cura das peças foi realizada em um dia no processo de cura úmida, e por em 5 dias em cura térmica, para ter uma maturidade do cimento adiantada e atender ao prazo do trabalho.

Figura 23 – Mistura da pasta de cimento na argamassadeira



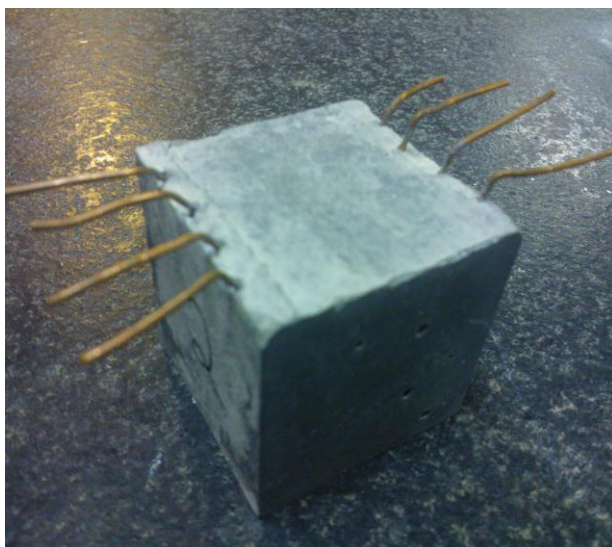
(fonte: foto do autor)

Figura 24 – CP utilizado em ensaios de condutividade térmica



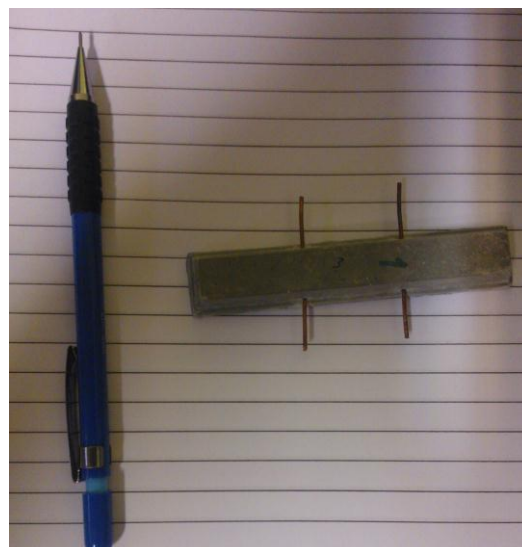
(fonte: foto do autor)

Figura 25 – CP utilizado em ensaios de piezoresistividade



(fonte: foto do autor)

Figura 26 – CP utilizado em ensaios de impedância e tensão-corrente



(fonte: foto do autor)

6.3 MÉTODOS DE ENSAIOS

Os ensaios não foram realizados seguindo normas técnicas, por ser um trabalho exploratório, os ensaios foram baseados nas experiências de outros autores. O que se desejou observar foi o comportamento dos CP ensaiados, comparando com as referências. Os equipamentos e ensaios estão apresentados nos subitens a seguir.

6.3.1 Condutividade térmica

O ensaio de condutividade térmica foi realizado com as amostras cilíndricas de diâmetro 37 mm por 50 mm de comprimento. Para prática deste ensaio, utilizou-se um forno elétrico, a fim de aquecer a amostra, da marca Sanches. A transferência de calor é realizada pelo método de condução térmica, sendo que a face inferior das amostras tem contato com a fonte de calor. Furaram-se dois pontos das amostras com profundidade de 10 mm para colocação dos termopares de medidas de temperatura. Em cada amostra leu-se pontos de temperatura, a 10 mm e a 40 mm de distância da fonte de calor do equipamento. Outros termopares,

instalados no equipamento, realizam leitura da temperatura deste. A imagem do equipamento de ensaio é mostrada na figura 27.

Figura 27 – Forno elétrico para ensaio de condutividade térmica



(fonte: foto do autor)

6.3.2 Propriedades elétricas

As propriedades elétricas foram investigadas através de espectroscopia de impedância elétrica e através da medição da corrente frente à variação de tensão. Para estes ensaios, utilizaram-se os CP em forma de pequenas barras, como mostrado na figura 26. Os cabos de cobre inseridos nos CP distanciam-se por 30 mm e a seção transversal da peça tem área de 131 mm^2 . Os ensaios tem caráter mais comparativo entre as amostras frente à adição de NTC, do que a avaliação de condutividade elétrica do material, o que se tem menor interesse em avaliar neste trabalho.

Os ensaios foram realizados após os CP estarem secos da cura térmica, 15 dias após a moldagem, sendo que a cura térmica se estendeu até o sexto dia após a moldagem. Foram repetidas as leituras após serem colocados na estufa a 50°C por 3 dias, após a primeira leitura.

Ambos os ensaios de espectroscopia de impedância elétrica e tensão-corrente foram realizados seguidamente para se fazer a análise e comparação dos resultados.

Os ensaios de corrente-tensão foram realizados numa fonte programável, da marca KEITHLEY. Em todos os ensaios aplicou-se a seguinte variação de tensão: de 0 a 150 Volts, fazendo a leitura de corrente no intervalo de 10 Volts. Os ensaios de espectroscopia de impedância elétrica foram realizados com o aparelho da marca AUTOLAB, variando-se a frequência de 0 Hz a 1000 Hz.

6.3.3 Efeito piezoresistivo

Os ensaios de piezoresistividade foram realizados com a compressão cíclica da amostra fazendo-se a leitura da resistência elétrica pelo método das quatro pontas. Este método é mais indicado, pois não é necessário um bom contato ôhmico entre os eletrodos e a amostra. Para este ensaio utilizou-se os CP cúbicos, figura 25. A compressão nas amostras foi realizada através de uma prensa hidráulica. O ensaio pode ser visto na figura 28.

Para realização da leitura de resistividade, criou-se o circuito onde se aplicou uma corrente elétrica, através de uma fonte de corrente contínua, nos eletrodos externos da amostra. Conectou-se, em série neste circuito, um amperímetro para a leitura de corrente efetiva da amostra. Nos cabos internos da amostra, conectou-se um voltímetro para leitura da tensão. A resistividade pode ser avaliada através da equação 5. Neste ensaio, que se quis avaliar foi somente a variação da resistividade frente à compressão da amostras, sem um intuito de avaliação de resistividade elétrica do material.

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{A}{L} \quad (\text{equação 5})$$

Onde:

ρ : resistividade elétrica da amostra (ohm.m);

V: tensão, lido nos eletrodos internos (Volts);

I: corrente, lida nos eletrodos externos (Ampere);

A: área da seção (m²);

L: distância entre os eletrodos (m).

Figura 28 – Ensaio de piezoresistividade



(fonte: foto do autor)

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

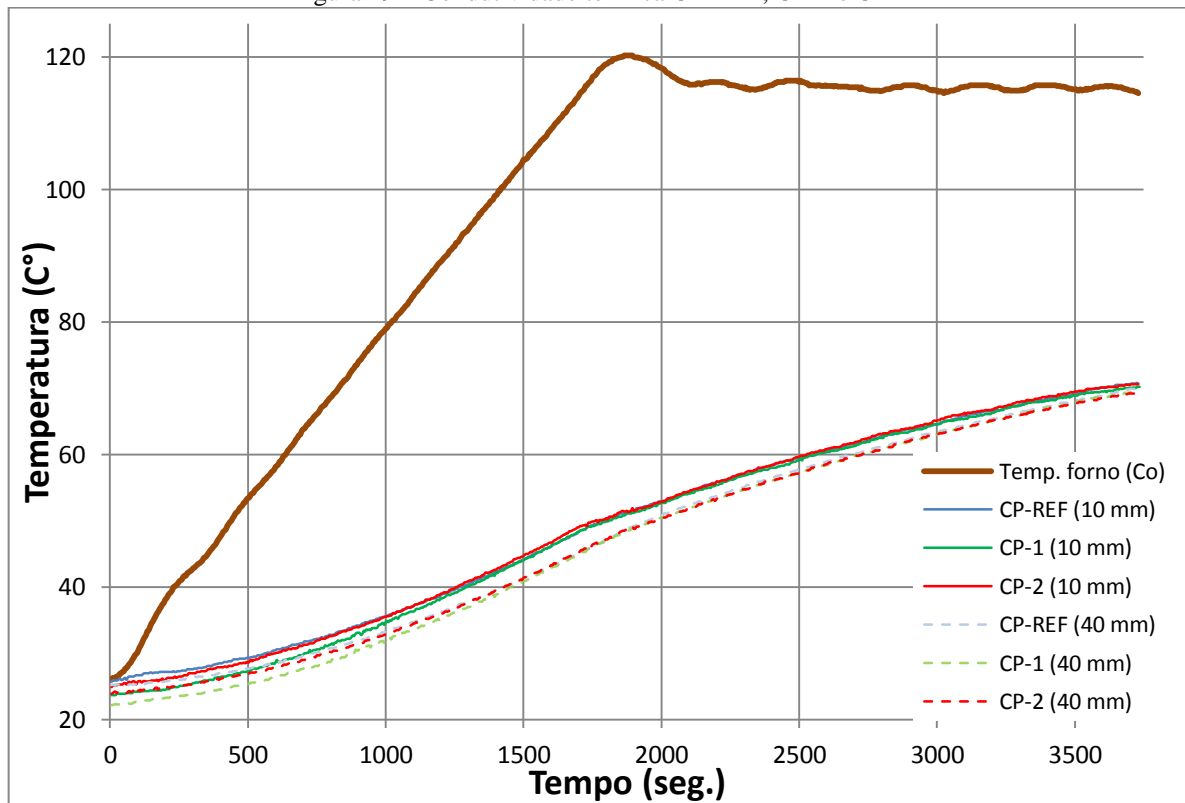
Os resultados e discussão dos ensaios são apresentados nos itens a seguir. Para este trabalho foram realizados ensaios sem uma temperatura e umidade controlada e outros ajustes de variáveis precisamente adequados, portanto, tem caráter exploratório. Contudo, como as condições dos ensaios foram às mesmas para todas as amostras, os resultados são válidos para a pesquisa que se desejou fazer. Nos ensaios de piezoresistividade e condutividade térmica, apenas uma amostra de cada fração de NTC foram analisadas. Para ensaios de espectroscopia de impedância e de tensão-corrente, ensaiou-se amostras com quatro CP para cada fração de NTC. Para se apresentar um resultado real, serão apresentados os resultados de um dos CP que ficaram entre a média dos resultados. Contudo, os resultados não variaram com grande relevância para mesma proporção de NTC.

7.1 CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Para esse ensaio, o programa de aquecimento da fonte térmica, bem como a distância entre os sensores de temperatura nas amostras foram elaborados pelo autor. A temperatura da fonte térmica iniciou em 26 °C até chegou 120 °C em 30 minutos, e manteve-se a 120 °C por mais 30 minutos. Os resultados deste ensaio são apresentados na figura 29. Onde é apresenta a leitura da temperatura na fonte térmica; da amostra, nas distâncias de 10 mm e 40 mm da fonte térmica.

Os resultados do ensaio de condutividade térmica mostraram-se muito semelhantes em todos os CP testados. O fato de ser usado no máximo 2% de NTC pelo peso de cimento, não contribuiu para o aumento da condutividade térmica esperado. A condutividade térmica de materiais cerâmicos é dada por três mecanismos: os fônons, os fótons (fase cerâmica são transparentes à energia radiante) e a transmissão por convecção nos poros do material. Também se observou que o equipamento de ensaio não isola a amostra de forma a transmitir calor somente pelo corpo da peça. Isto provavelmente interferiu nos resultados, pois o calor também foi transmitido pelo ar até os sensores inseridos na amostra, comprometendo a leitura mais precisa de condutividade que se desejou realizar.

Figura 29 – Condutividade térmica CP-REF, CP-1 e CP-2



(fonte: elaborado pelo autor)

7.2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

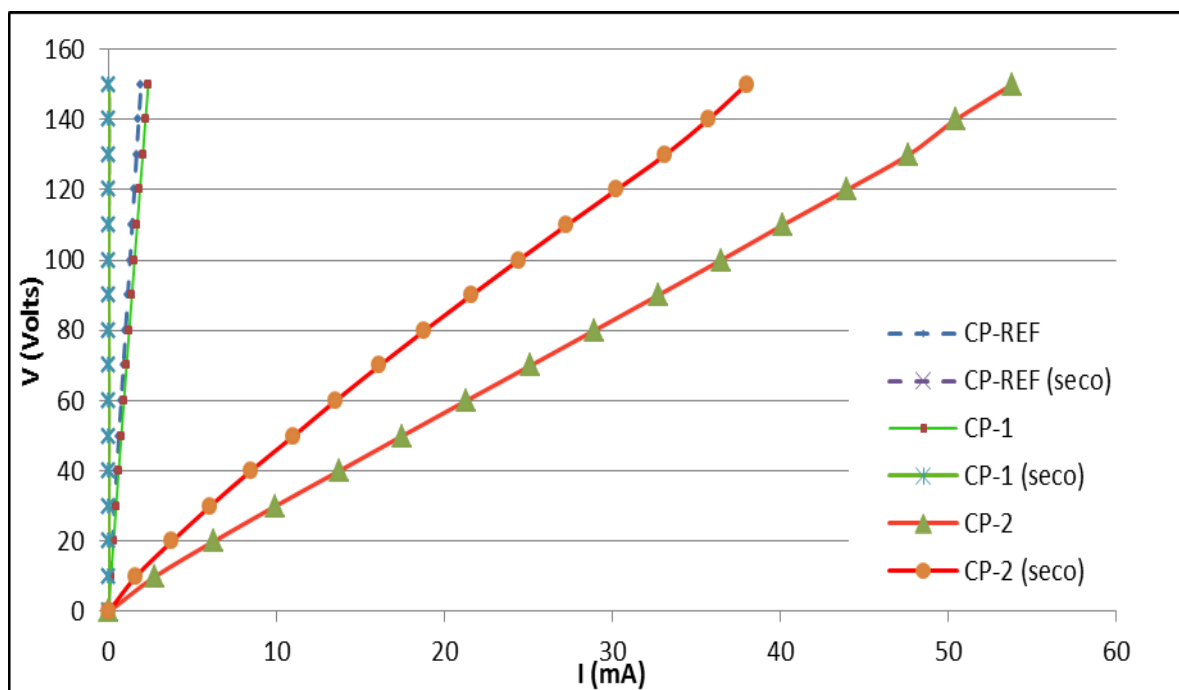
Os ensaios foram realizados a uma temperatura ambiente de 26°C e umidade relativa do ar a 50 %. Após o ensaio de cada CP, estes foram pesados. Para ter uma comparação do peso, antes e após a secagem na estufa (50°C, por três dias), são apresentados os valores de apenas um CP de cada fração de NTC, quadro 4. O resultado dos ensaios de tensão-corrente é apresentado na figura 30, sendo representados como (seco), para a leitura realizada após a secagem dos CP na estufa a 50°C durante três dias.

Quadro 4 – Peso dos CP-REF, CP-1 e CP-2, antes e após a secagem

IDENTIF.	Peso (g), antes da secagem	Peso (g), após a secagem
CP-REF	22,34	20,86
CP-1	22,09	20,63
CP-2	20,3	19,06

(fonte: elaborado pelo autor)

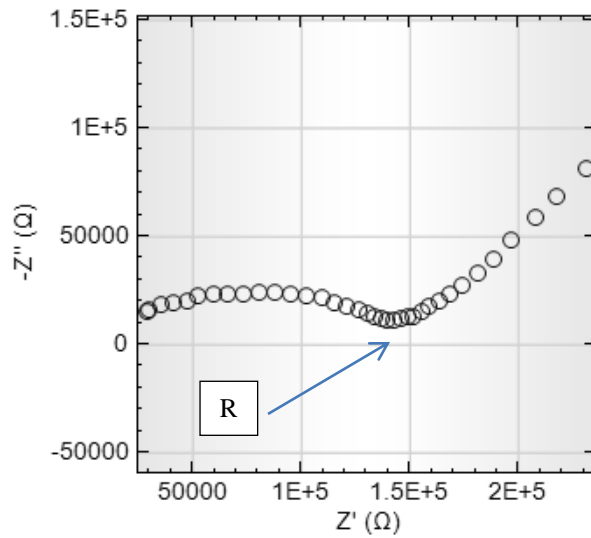
Figura 30 – Tensão-corrente, CP-REF, CP-1 e CP-2



(fonte: elaborado pelo autor)

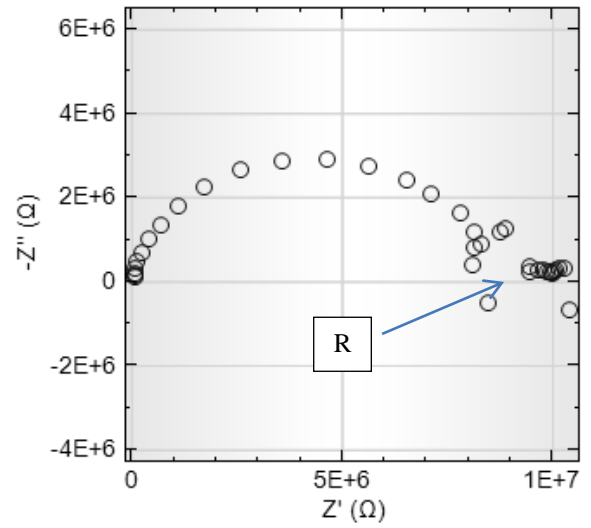
Os ensaios de espectroscopia de impedância foram realizados em sequência, para a interpretação dos resultados são apresentados os gráficos de Nyquist, figura 31 a 36. A leitura básica que se deseja realizar pelos gráficos de Nyquist é a resistência elétrica, estas são identificadas com a letra “R” nos gráficos, onde se lê pelo valor do eixo Z' . O eixo Z' , é a parte real da resistência e onde se faz a leitura de resistência quando o semicírculo transpassa este eixo. O eixo Z'' representa a resistência imaginária.

Figura 31 – Gráfico de Nyquist para CP-REF



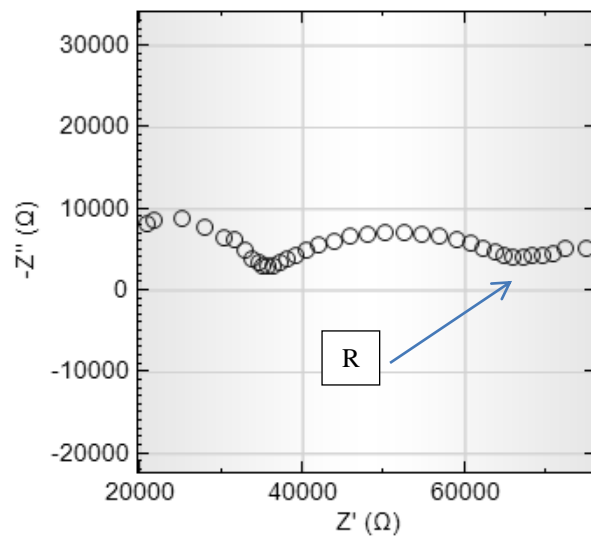
(fonte: elaborado pelo autor)

Figura 32 – Gráfico de Nyquist para CP-REF (seco)



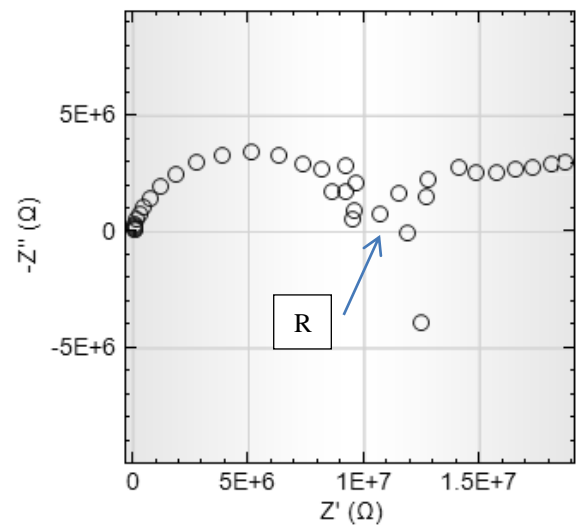
(fonte: elaborado pelo autor)

Figura 33 – Gráfico de Nyquist para CP-1



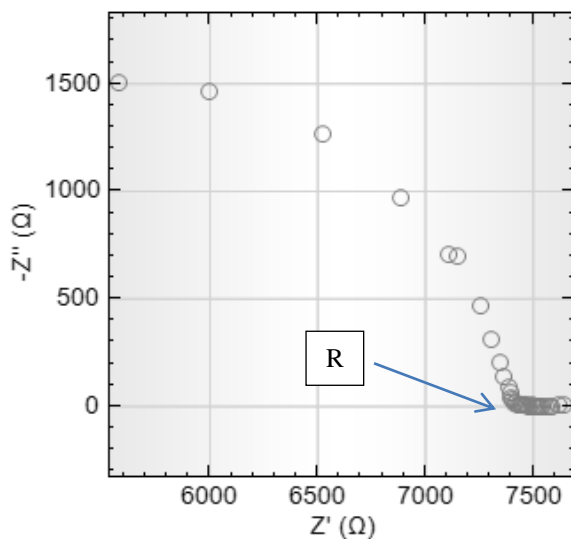
(fonte: elaborado pelo autor)

Figura 34 – Gráfico de Nyquist para CP-1 (seco)



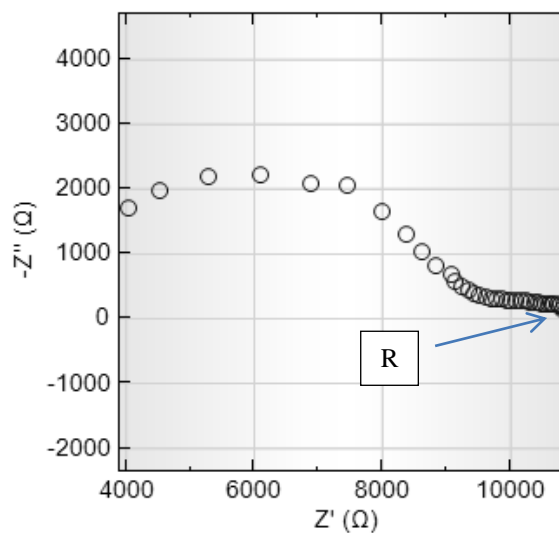
(fonte: elaborado pelo autor)

Figura 35 – Gráfico de Nyquist para CP-2



(fonte: elaborado pelo autor)

Figura 36 – Gráfico de Nyquist para CP-2 (seco)



(fonte: elaborado pelo autor)

O gráfico tensão-corrente apresenta uma diferença bastante significativa para do comportamento entre CP-2 com os CP-REF e CP-1. Contudo a mudança é praticamente desprezível entre os CP-REF e CP-1. Este fato pode ser explicado por uma possível falta de percolação de corrente elétrica entre os NTC no CP-1. Pois com 1% do peso de NTC, pelo peso de cimento, não é suficiente para atingir um grau de percolação na pasta de cimento. O fato de o CP-1 e CP-2 terem a mesma massa de hiperplastificante e água também pode ter contribuído na dispersão insuficiente dos NTC na pasta de cimento de CP-1. Pois para cada volume de NTC, existe um volume adequado de hiperplastificante, caso seja excessivo, pode diminuir a eficiência da dispersão.

Com os gráficos de Nyquist não se pode fazer uma leitura tão precisa dos resultados, este ensaios também requerem um ambiente protegido de radiação, o que não pode ser realizado neste trabalho. Contudo pode-se notar uma diminuição da resistência elétrica com a adição de NTC nas amostras, este também se pode notar melhor quando o volume de NTC é de 2%, para os CP-2.

Um aumento da resistência elétrica também se percebe para todos os CP secos. Isto acontece pelo fato de a condução promovida pela água, condução iônica, deixar ser conduzir corrente

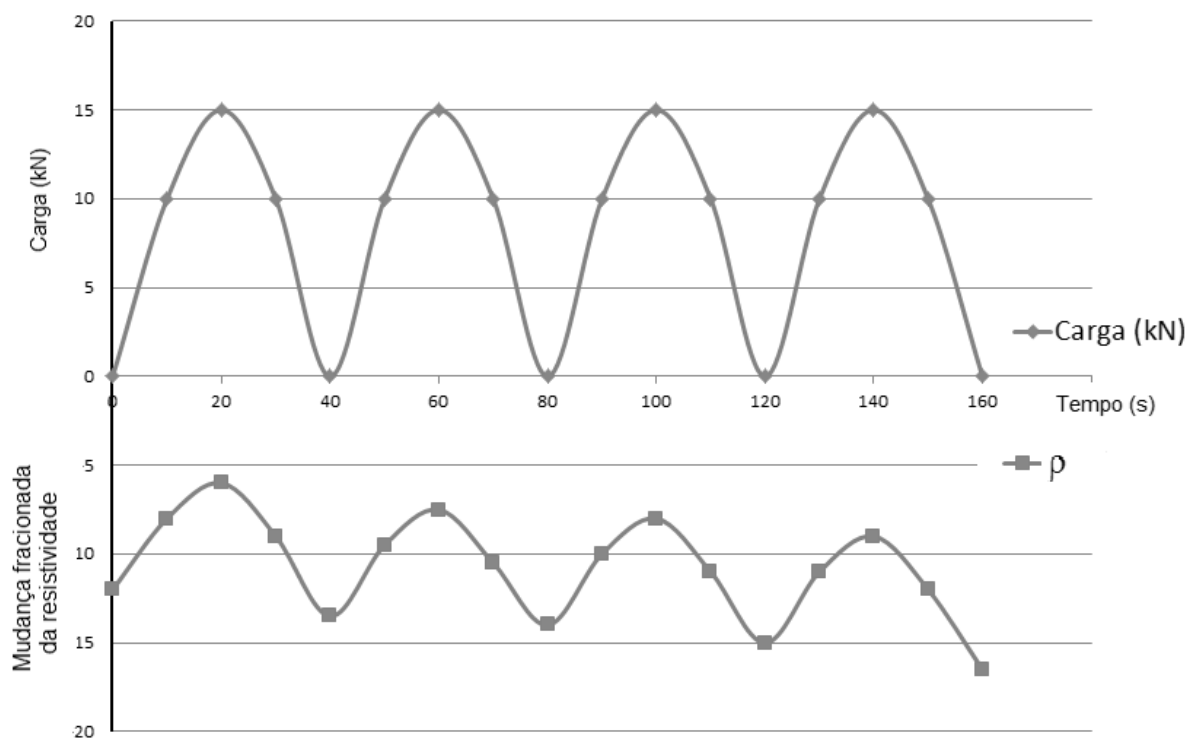
nas amostras. Comparando-se os resultados entre CP-REF e CP-2, pode-se concluir que existe um comportamento eletrônico nas amostras com 2% de NTC. A condutividade das amostras de referência existe maior comportamento iônico, promovido pelos elementos químicos do cimento.

7.3 PIEZORESISTIVIDADE

O ensaio de piezoresistividade foi realizado para ter uma comparação do real funcionamento da adição de NTC na matriz de cimento. Contudo não se obtiveram resultados plausíveis nos CP-REF e CP-1, pois as amostras apresentaram um comportamento de carga elétrica capacitivo, e as variações de resistência não se mantinham constantes. O mesmo aconteceu com o CP-2, porém as variações foram mais lentas, tornando-se possível realizar uma leitura dos multímetros no intervalo das aplicações das cargas. Aplicou-se uma carga cíclica na amostra realizando a leitura dos multímetros com as cargas em 0, 10 e 15 kN. O resultado do ensaio é apresentado na figura 37.

Percebe-se uma variação de resistividade elétrica em que acompanha o carregamento da amostra, sendo percebido também quando é aliviado o carregamento da peça. Os resultados são compatíveis com o esperado, apresentando um comportamento piezoresistivo adequado. Contudo os ensaios seriam melhor apresentados se a fonte utilizada nos ensaios fosse de corrente alternada, o que possivelmente poderia diminuir a variação de corrente no interior da peça mesmo sem que a aplicação da carga mecânica.

Figura 37 – Ciclo de carga mecânica e resposta piezoresistiva, em CP-2



(fonte: elaborado pelo autor)

8 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos, na investigação das propriedades elétricas do material estudado, evidenciam um aumento significativo da condutividade elétrica com a adição de 2% de NTC em relação à massa de cimento. Com a adição de 1% de NTC em relação à massa de cimento, não se obteve aumento considerável de condutividade elétrica. Conclui-se que, com as proporções de materiais utilizados na matriz cimentícia, a adição de 1% de NTC não foi suficiente para haver a percolação de corrente elétrica entre os NTC no compósito. Este fato também pode ser motivado pela insuficiente dispersão dos NTC. Isto pode ter ocorrido pela adição em excesso de hiperplastificante, tornando a dispersão dos NTC aglomerada.

Em relação à condutividade térmica, não houve nenhuma variação significativa entre as amostras ensaiadas nos experimentos deste trabalho. Obtiveram-se praticamente os mesmos resultados de condutividade para todos os CP. Entretanto, a literatura (Li et al., 2013) apresenta variações significativas conforme a concentração de NTC no compósito. No entanto, esses pesquisadores utilizaram de outros métodos: de dispersão de NTC, empregando como material surfactante (dodecil sulfato de sódio); de equipamentos de ensaios; de equipamento de mistura e de tempo de sonificação. Uma vez que a propriedades térmicas é de fundamental importância para um material a ser usado como condutor térmico para outros inúmeros fins, sugerimos que estas propriedades sejam melhor investigadas.

A adição de NTC na matriz cimentícia apresentou uma resposta piezoresistiva coerente para os ensaios realizados, variando a resistividade de acordo com a carga mecânica aplicada na peça. Porém, a variação da resistividade não se manteve constante, o que dificultou a leitura dos resultados. Contudo é evidente o comportamento piezoresistivo, o que faz o material ser um candidato a ser utilizado como sensores em matriz cimentícia.

REFERÊNCIAS

- AZHARI, F. **Cement-based sensors for structural health monitoring**. 2008. 165 f. Dissertation (Master of Applied Science) – University of British Columbia, Vancouver, Canada, 2008.
- FERNANDES, F. M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**. 2008. 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- HAN, B. G.; YU, X.; KWON, E. A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring. **Nanotechnology**, v. 20, p. 445–501, 2009.
- HAN, B. G.; YU, X.; OU, J. P. Effect of water content on the piezoresistivity of CNTs/cement composites. **Journal of Materials Science**, v. 45, p. 3714–3719, 2010.
- HAN, B.; YU, X.; OU, J. Multifunctional and Smart Carbon Nanotube Reinforced Cement-Based Materials. In: **Nanotechnology in Civil Infrastructure: a paradigm shift**. Springer-Verlag, p. 1-48, 2011.
- IJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. **Nature Publishing Group**, v. 354, p. 56–58, Nov. 1991.
- KHARE, R.; BOSE, S. Carbon Nanotube Based Composites: a review. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 4, p. 31–46, 2005.
- 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.
- NASIBULIN, A. G.; SHANDAKOV, S. D.; NASIBULINA, L. I.; CWIRZEN, A.; MUDIMELA, P. R.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; GRISHIN, D. A.; GAVRILOV, Y.V.; MALM, J. E. M.; TAPPER, U.; TIAN, Y.; PENTTALA, V.; KARPPINEN, M. J.; KAUPPINEN, E. I. A novel cement-based hybrid material. **New Journal of Physics**, v. 11, p. 1-11, 2009.
- OLIVEIRA, B. L. **Síntese de nanotubos de carbono (NTC) por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como catalisador**. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- ROA, D. B. **Nanofibras de carbono verticalmente alinhadas: estudo do crescimento por Microscopia eletrônica de transmissão**. 2008. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física) – Curso de Mestrado do Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- SAAFI, M. Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures. **Nanotechnology**, v. 20, p. 395–502, 2009.

VEEDU, V. P. **Multifunctional cementitious nanocomposite material and methods of making the same.** United States. Patent: US 7666327 B1, 2011.