

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

GLAUBER ZERBINI COSTAL

**ARGAMASSA COM A INCORPORAÇÃO DE REJEITO DE MINÉRIO
DE FERRO NANOESTRUTURADO**

ITABIRA
2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

GLAUBER ZERBINI COSTAL

**ARGAMASSA COM A INCORPORAÇÃO DE REJEITO DE MINÉRIO
DE FERRO NANOESTRUTURADO**

Tese submetida ao Programa de Pós- Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais como parte dos
requisitos para obtenção do Título de Doutor em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Ciência e Engenharia dos
Materiais

Orientador: Prof. D.r Francisco Moura Filho

Coorientadora: Prof.^a D.ra Viviany Geraldo de Moraes

ITABIRA
2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Pedro e Maria Regina, pela dedicação completa em me dar suporte e apoio material, emocional e espiritual por toda uma vida, dando suporte para minha formação profissional e pessoal.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Viviany, que moveu parte da atenção dedicada à sua família e ao seu trabalho para que o sucesso deste trabalho se completasse, por cada linha escrita de madrugada, por cada figura e gráfico... sou eternamente grato;

Ao Francisco, mestre e amigo, por ter me estendido a mão tornando possível, não só o desenvolvimento deste trabalho, mas também a passagem por uma das etapas mais importantes da minha vida profissional como professor e pesquisador: meu doutoramento;

Ao Prof. Carlos Augusto e ao Geraldo, por toda a ajuda, apoio e dedicação sem as quais não teria conseguido realizar este trabalho;

Ao Evandro, por tantas horas de dedicação, pelas explicações, por todo conhecimento experimental e físico passado, sou também eternamente grato;

A todos os meus amigos que me ajudaram, em cada momento de dificuldade, que quiseram, de coração, me ajudar a colocar um pé em mais um degrau (quem está lendo, sabe), o meu muito obrigado;

Ao Nino e ao Toninho, parceiros de estrada com quem caminho hoje, que me apoiam em seus ombros, quando titubeio, que me emprestam os ouvidos, quando o coração pesa, meu sincero e carinhoso obrigado;

A minha filha Cecília, por ser essa estrela tão brilhante que Deus colocou em minha vida, por tantos sorrisos, por aquecer com tanta felicidade o meu coração, o meu profundo obrigado de pai;

E à Bianca, por estar ao meu lado me ajudando a terminar esta cumprida estrada em direção a outras mais, me incentivando diariamente com compreensão e reciprocidade, os meus sinceros e ternos agradecimentos.

EPIÍGRAFE

“A bondade sublime é como a água.

A água, na sua bondade, beneficia os dez mil seres sem preferência;

Permanece nos lugares desprezados pelos outros;

Por isso, assemelha-se ao caminho.

Viva com bondade na terra,

Pense com bondade como o lago,

Conviva com bondade como irmãos,

Fale com a bondade de quem tem palavra,

Governe com a bondade de quem tem ordem,

Realize com a bondade de quem é capaz,

Aja com bondade o tempo todo.

Não dispute, assim não haverá rivalidade.”

Lao Tse, 8º poema do Tao Te Ching.

“Pedi, e vos será dado; busca, e acharás; bata e a porta vos será aberta.

Pois todo que pede, recebe; todo que busca, acha; e a todo que bate, a porta lhe é aberta.”

Mateus 7: 7 – 8

RESUMO

A mineração é uma atividade de grande impacto econômico, contudo a geração de resíduos tais com RMF têm causado preocupação na comunidade científica e governos, o que têm impulsionado a busca por meios de utilização em escala desses materiais. Neste trabalho, verificou-se os efeitos da adição de rejeito de mineração de ferro (RMF) impregnado com nanotubos de Carbono (CNT, do inglês *Carbon Nanotubes*), ou seja, RMF nanoestruturado na formação de argamassas (compósito cimentício), observando o aumento de resistência mecânica e condutividade elétrica. Com isto em vista, foram analisados aqui os efeitos da aplicação dos nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi-Wall Carbon Nanotubes*) em argamassas, com diferentes concentrações de CNTs, sintetizados *in situ* sobre RMF, utilizando um método inovador de dispersão do nanomaterial, sem a utilização de elementos de funcionalização, aditivos e/ou surfactantes, e mão de obra especializada. Foram realizados ensaios mecânicos de tração na flexão e compressão, medições da absorção de água por imersão, medições da perda de umidade por tratamento térmico, medições elétricas e caracterizações físicas e químicas, comprovando a eficiência da dispersão pelo método proposto. As amostras estudadas foram preparadas com concentrações de MWCNT de 0,12%, 0,20% e 0,80% de CNTs em relação a massa de cimento no traço, obtendo, nos ensaios mecânicos, um aumento de 16%, 27% e 30% na tração na flexão, respectivamente. Com a caracterização elétrica, foi observado um aumento de 2266,35% na condutividade elétrica da amostra CNT 0,80%. Nas medições da absorção de água por imersão, foi observada a diminuição da absorção de água com o aumento da concentração de CNTs nas amostras, devido ao caráter hidrofóbico do CNT. Da avaliação da perda de umidade por tratamento térmico, foi observado um comportamento concordante com a literatura quanto a perda de água física (abaixo de 300°C), aumentando a taxa de evaporação com o aumento da concentração de CNT nas amostras. Junto à caracterização por difração por raio X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, os resultados obtidos evidenciaram a homogênea dispersão dos nanomateriais na argamassa. Assim, este trabalho propôs um novo método de incorporação de CNTs em argamassas de forma eficaz, economicamente viável, simples e utilizando o RMF em um quarto dos agregados no traço da argamassa.

Palavras-chave: argamassa, nanotubo de Carbono, síntese *in situ*, materiais nanoestruturados, tração na flexão.

ABSTRACT

Mining is an activity with great economic impact; however, the generation of waste such as IOT has caused concern in the scientific community and governments, which has driven the search for ways to use these materials on a large scale. This work verified the effects of adding iron ore tailing (IOT) impregnated with Carbon Nanotubes (CNT), i.e., nanostructured IOT in the manufacture of mortars (cementitious composite), observing the increase in mechanical resistance and electrical conductivity. With this in mind, the effects of applying multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) in mortars with different concentrations of CNTs, synthesized in situ on IOT, using an innovative method of dispersion of the nanomaterial, without the use of functionalization elements, additives and/or surfactants, and specialized labor, were investigated. Mechanical tensile tests in flexion and compression, water absorption tests by immersion, moisture loss tests by heat treatment, and electrical tests and characterizations (morphological, chemical, and microstructural) were performed, proving the efficiency of dispersion by the proposed method. The samples studied were prepared with MWCNT concentrations of 0.12%, 0.20%, and 0.80% of CNTs by the weight of cement in the mix, obtaining, in mechanical tests, an increase of 16%, 27% and 30% in flexural traction, respectively. With the electrical tests, an increase of 2266,35% in the electrical conductivity of the 0.80% CNT sample was observed. In the immersion absorption test, a decrease in water absorption was observed with an increase in the concentration of CNTs in the samples due to the hydrophobic nature of the CNTs. From the evaluation of moisture loss due to heat treatment, a behavior was observed in agreement with the literature regarding the loss of physical water (below 300°C), increasing the evaporation rate with the increase in the concentration of CNT in the samples. Together with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and infrared spectroscopy (FTIR) tests, the results obtained show the homogeneous dispersion of nanomaterials in the mortar. Thus, this work proposed a new method for incorporating CNTs into mortars in an effective, economically viable, and simple way using IOT in a quarter of the aggregates in the mortar mix.

Keywords: mortar, carbon nanotube, in situ synthesis, nanostructured materials, flexural strength.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: FATURAMENTO DA PRODUÇÃO MINERAL BRASILEIRA POR ESTADO EM 2021.	6
FIGURA 2: PARTICIPAÇÃO PERCENTUAL NO FATURAMENTO DA PRODUÇÃO MINERAL BRASILEIRA POR SUBSTÂNCIA.	7
FIGURA 3: PRODUÇÃO NACIONAL DE MINÉRIO DE FERRO BENEFICIADO EM 2021 POR ESTADO.	7
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MICROESTRUTURA DA ARGAMASSA, APRESENTANDO O AGREGADO, A PASTA E A ZONA DE TRANSIÇÃO (ZT).	9
FIGURA 5: IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE UMA ZONA DE TRANSIÇÃO (ZT) ENTRE AS FASES AGREGADO PASTA, EXEMPLIFICANDO A MICROESTRUTURA DE UMA ARGAMASSA.	9
FIGURA 6: ESTRUTURAS ELEMENTARES DO CARBONO.	12
FIGURA 7: ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DO GRAFENO EM UMA REDE CRISTALINA PLANAR DE CARBONO.	12
FIGURA 8: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE CNTS FEITAS POR IJIMA, (1999) APRESENTADO TRÊS TIPOS DE CNT: (A) UM CNT CONSTITUÍDO POR 5 (CINCO) TUBOS CONCENTRICOS DE GRAFENO COM 6,7 NM DE DIÂMETRO; (B) UM CNT CONSTITUÍDO POR 2 (DOIS) TUBOS COM 5,5 NM DE DIÂMETRO E; (C) UM CNT CONSTITUÍDO POR 7 (SETE) TUBOS, COM 6,5 NM DE DIÂMETRO.	13
FIGURA 9: A) MODELO MOLECULAR DE UM NANOTUBO DE PAREDE ÚNICA E; B) DE PAREDE MÚLTIPLA.	14
FIGURA 10: DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUIRALIDADE DOS NANOTUBOS DE CARBONO.	15
FIGURA 11: ILUSTRAÇÕES DA ESTRUTURA ATÔMICA DE ENROLAMENTO DO GRAFENO NOS CNTS EM (A) ORIENTAÇÃO ARMCHAIR E EM; (B) ORIENTAÇÃO ZIGZAG.	15
FIGURA 12: IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO DE ESTRUTURA EM: (A) ESPINHA DE PEIXE E; (B) BAMBO.	17
FIGURA 13: ESQUEMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DE CNT POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD).	18
FIGURA 14: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PASSOS BÁSICOS DO CRESCIMENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA (SWCNT) EM UMA NANOPARTÍCULA DO CATALISADOR DE FE (ESFERA BRANCA): A) DIFUSÃO DE ÁTOMOS DE CARBONO INDIVIDUAIS (ESFERAS VERMELHAS) NA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR; B) FORMAÇÃO DE UMA FOLHA DE GRAFENO SP ² FLUTUANDO NA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR, COM ÁTOMOS DE BORDA COVALENTEMENTE LIGADOS AO METAL; C) INCORPORAÇÃO RAIZ PELA DIFUSÃO DE ÁTOMOS DE CARBONO.	20
FIGURA 15: MODELOS DE CRESCIMENTO DOS MWCNTS A PARTIR DE PARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO POR VIA RAIZ (DIAGRAMA SUPERIOR) OU EXTRUSÃO E POR VIA PONTA (DIAGRAMA INFERIOR).	21
FIGURA 16: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) MOSTRANDO: (A) NANOTUBOS DE PAREDE ÚNICA (SWNTS), CULTIVADOS POR DESCARGA DE ARCO ELÉTRICO, COM INSERÇÃO APRESENTANDO UM FEIXE DE SWNTS AGLOMERADOS; (B) NANOTUBOS DE PAREDES MÚLTIPLAS (MWNTS), CULTIVADOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD). A INTERAÇÃO VAN DER WAALS (VDW) ENTRE UM PAR DE SWNTS OU UM PAR DE MWNTS É MODELADA POR UM PAR DE HASTES COM CONFIGURAÇÃO PARALELA E PERPENDICULAR, RESPECTIVAMENTE.	22
FIGURA 17: RESULTADOS POR ANO DE PUBLICAÇÃO DA BUSCA NA BASE SCIENCE DIRECT UTILIZANDO AS PALAVRAS-CHAVE: CARBON, NANOTUBE, CEMENT, MORTAR, TENSILE, COMPRESSIVE E STRENGTH. ANÁLISE REALIZADA EM FEVEREIRO DE 2024.	29
FIGURA 18: RESULTADOS POR REVISTA DA BUSCA NA BASE SCIENCE DIRECT UTILIZANDO AS PALAVRAS-CHAVE: CARBON, NANOTUBE, CEMENT, MORTAR, TENSILE, COMPRESSIVE E STRENGTH. ANÁLISE REALIZADA EM FEVEREIRO DE 2024.	30

FIGURA 19: FLUXOGRAMA METODOLÓGICO DO TRABALHO.	32
FIGURA 20: A): FORNO E; B): CONTROLADOR ELETRÔNICO DE TEMPERATURA UTILIZADO PARA O AQUECIMENTO DO FORNO DURANTE O PROCESSO DE CVD.	34
FIGURA 21: CONTROLADORES DE FLUXO DOS GASES UTILIZADOS NO PROCESSO DE CVD.	35
FIGURA 22: FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DA FABRICAÇÃO DO CATALISADOR PELA MISTURA DE CLORETO DE FERRO, NITRATO DE COBALTO, ÓXIDO DE MAGNÉSIO E REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO (RMF) E OXIDAÇÃO À 500°, FINALIZANDO NA SÍNTESE DE MWCNTS POR CVD.	36
FIGURA 23: MOLDES PARA CONFEÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA CONFORME NBR 13279.	38
FIGURA 24: MÁQUINA UTILIZADA PARA DE DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA E RECIPIENTE EM FORMA DE TRONCO CÔNICO, DEFINIDOS NAS NORMAS NBR 13276 E NBR 7215 DA ABNT.	41
FIGURA 25: GEOMETRIA DO CORPO DE PROVA E PONTOS DE APOIO DEFINIDOS PARA O ENSAIO DE TRAÇÃO NA FLEXÃO SEGUNDO A NBR 13279.	42
FIGURA 26: MOLDE DEFINIDO PELA NBR 13279, UTILIZADO PARA MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS E TRAÇÃO NA FLEXÃO E COMPRESSÃO.	43
FIGURA 27: DISPOSITIVO DE CARGA DEFINIDO PELA NBR 13279 PARA ENSAIOS DE COMPRESSÃO.	44
FIGURA 28: CORPOS DE PROVA IDENTIFICADOS.	44
FIGURA 29: MÁQUINA DE ENSAIO DE TRAÇÃO NA FLEXÃO E COMPRESSÃO EMIC DE MODELO DL20000.	45
FIGURA 30: FLUXOGRAMA DAS CARACTERIZAÇÕES E ENSAIOS REALIZADOS.	46
FIGURA 31: ILUSTRAÇÃO DA LEI DE BRAGG.	48
FIGURA 32: EFEITOS DE INTERFERÊNCIA DE ONDAS: (A) INTERFERÊNCIA CONSTRUTIVA E; (B) INTERFERÊNCIA DESTRUTIVA.	49
FIGURA 33: DIFRATÔMETRO DE MARCA RIGAKU, UTILIZADO NO TRABALHO PARA REALIZAÇÃO DA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.	49
FIGURA 34: ESPECTÔMETRO VERTEX – 70V, BRUCKER, OPERANDO EM MODO DE REFLEXÃO DIFUSA (DRIFT).	50
FIGURA 35: REGIÃO DE INTERAÇÃO COM O FEIXE DE ELÉTRONS NA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	51
FIGURA 36: ESQUEMA DA DETECÇÃO DO RETROESPALHAMENTO DOS ELÉTRONS SECUNDÁRIOS NA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	52
FIGURA 37: FORMAÇÃO DO RAIOS X CARACTERÍSTICO NA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	53
FIGURA 38: ARRANJO ESQUEMÁTICO PARA MEDIÇÃO DE RESISTIVIDADE DE UM MATERIAL.	55
FIGURA 39: CONECTORES DE GARRAS SIMPLES UTILIZADOS NAS MEDIÇÕES ELÉTRICAS DA CURVA TENSÃO-CORRENTE.	55
FIGURA 40: SECAGEM DE PREPARAÇÃO DOS CPS PARA AS MEDIÇÕES DA ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO.	56
FIGURA 41: CORPOS DE PROVA IMERSOS EM ÁGUA À TEMPERATURA AMBIENTE.	56
FIGURA 42: GRÁFICO DO RENDIMENTO MÉDIO EM MASSA PERCENTUAL OBTIDO NOS PROCESSOS DE SÍNTESE DE MWCNTS COM OS QUATRO DIFERENTE CATALISADORES.	58
FIGURA 43: GRÁFICO DAS CURVAS OBTIDAS PELA TERMOGRAVIMETRIA DOS MWCNTS PRODUZIDOS COM OS QUATRO DIFERENTES CATALISADORES.	60

FIGURA 44: GRÁFICO DAS CURVAS DAS DERIVADAS DAS TERMOGRAVIMETRIAS (DTG) DOS MWCNTS PRODUZIDOS PELOS QUATRO DIFERENTES CATALISADORES.	60
FIGURA 45: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA REALIZADA NOS MWCNTS SINTETIZADOS PELOS QUATRO TIPOS DE CATALISADORES COM AUMENTOS DE 20.000X, 50.000X E 100.000X.	61
FIGURA 46: A): ANTES; B): DEPOIS DO PROCESSO DE CVD SOBRE O CATALISADOR CONSTITUÍDO DE RMF E; C): RMF NANOESTRUTURADO SENDO RETIRADOS DO FORNO; D): VISTA SUPERIOR DO RMF NANOESTRUTURADO APÓS SER RETIDADO DO FORNO.	63
FIGURA 47: RMF REFORÇADO (R-RMF) COM MWCNTS, APÓS SER RETIRADO DO FORNO DA SÍNTESE POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD).	63
FIGURA 48: A): ANTES E; B) DEPOIS DO PROCESSO DE SÍNTESE DE MWCNTS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD), COM DESTAQUE NO GANHO EM MASSA.	64
FIGURA 49: GRÁFICO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DA AMOSTRA C-FE:CO:MGO, CALCINADO À 500 °C/3 HORAS, BASE DO CATALISADOR UTILIZADO NESSE TRABALHO.	65
FIGURA 50: GRÁFICO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DAS AMOSTRAS DE MWCNT E R-RMF, E DETALHES DOS PICOS DE HEMATITA E QUARTZO EM COMPARAÇÃO COM DRX DO RMF.	66
FIGURA 51: GRÁFICO COM COMPARAÇÕES ENTRE OS DADOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) OBTIDOS ENTRE; A): O RMF E OS CATALISADORES C-RMF E FE:CO:MGO E ENTRE; B): OS CNTS E O R-RMF.	67
FIGURA 52: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) REALIZADO SOBRE O REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO (RMF).....	69
FIGURA 53: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) REALIZADA SOBRE O RMF REFORÇADO (R-RMF) COM MWCNTS.	70
FIGURA 54: A): IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA DISTRIBUIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS CATALISADORAS NO SUPORTE DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE FERRO (RMF) APÓS CALCINAÇÃO A 500 °C/ 3 HORAS, E SOB ASPÉCTOS DOS ELEMENTOS ENCONTRADOS POR ANÁLISE DE EDS; B) MAPA EDS REALIZADO NA AMOSTRA DO CATALISADOR C-RMF.....	71
FIGURA 55: PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DO RMF REFORÇADO (R-RMF) COM MWCNTS EM RMF POR SIMPLES MISTURA PARA A REALIZAÇÃO DA DISPERSÃO <i>AS GROWN</i> DOS MWCNTS NA ARGAMASSA.	72
FIGURA 56: MISTURADO PADRONIZADO CONFORME NORMA NBR 13276 DA ABNT.....	72
FIGURA 57: AMOSTRA DE ARGAMASSA FRESCA POSICIONADA SOBRE A MESA (<i>FLOW-TABLE</i>) UTILIZADA PARA A DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA.....	73
FIGURA 58:GRÁFICO DA MÉDIA DO ÍNDICES DE CONSISTÊNCIA DE CADA AMOSTRA.	73
FIGURA 59: COLOCAÇÃO DOS TRAÇOS NOS MOLDES APÓS MISTURA E MEDIÇÕES DE TRABALHABILIDADE. COMPARAÇÃO DA COLORAÇÃO DAS ARGAMASSAS ENTRE OS TRAÇOS DAS AMOSTRAS REF-REJ E CNT 0,8%.	74
FIGURA 60: ENSAIO DE TRAÇÃO NA FLEXÃO.	74
FIGURA 61: ENSAIO DE COMPRESSÃO.	75
FIGURA 62: GRÁFICO COM VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO NA FLEXÃO DOS CPS DO PRIMEIRO MOLDE DE CADA AMOSTRA.....	75
FIGURA 63: GRÁFICO COM VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO NA FLEXÃO DOS CPS DA SEGUNDA MOLDAGEM DE CADA AMOSTRA.	76
FIGURA 64: GRÁFICO COM OS VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO NA FLEXÃO DE TODOS OS CPS DE CADA AMOSTRA.	77

FIGURA 65: GRÁFICO COM A COMPARAÇÃO ENTRE AS TENSÕES DE RUPTURA DE TRAÇÃO NA FLEXÃO E COMPRESSÃO DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIAS.....	77
FIGURA 66: GRÁFICO DA EFICIÊNCIA DE REFORÇO PERCENTUAL, RELATIVA À RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO, DAS AMOSTRAS QUE POSSUEM MWCNTS.....	78
FIGURA 67: IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS: A) REF-AREIA; B) REF-REJ E; C) CNT 0,80%, ALÉM DA; D) ANÁLISE EDS DA IMAGEM DA AMOSTRA CNT 0,8%, EVIDENCIANDO O USO DO REJEITO NAS ARGAMASSAS.	79
FIGURA 68: IMAGENS SEM DAS AMOSTRAS DE ARGAMASSA: (A) REF-AREIA, (B) REF-REJ E (C) CNT-0.80%, EXEMPLIFICANDO AS INTERFACES AGREGADO/PASTA, E CNT-0.80% (D) E (E), MOSTRANDO O PRESENÇA DE CNT.	80
FIGURA 69: GRÁFICO DAS CURVAS TENSÃO X CORRENTE MEDIDAS NAS AMOSTRAS DE ARGAMASSA COM E SEM MWCNTS.....	81
FIGURA 70: CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NA MEDIÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO.....	82
FIGURA 71: GRÁFICO DA ABSORÇÃO MÉDIA POR IMERSÃO NORMATIZADA DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA.	83
FIGURA 72: GRÁFICO DA ABSORÇÃO MÉDIA POR IMERSÃO NORMATIZADA DAS AMOSTRAS QUE CONTÊM MWCNTS.	83
FIGURA 73: GRÁFICO DA PERDA DE MASSA PERCENTUAL PARA 150°C E 250°C.	84
FIGURA 74: GRÁFICO DA PERDA DE MASSA PERCENTUAL PARA 2 HORAS, 24 HORAS E 48 HORAS DE SECAGEM, À 150°C.	85
FIGURA 75: GRÁFICO DA VELOCIDADE DE PERDA DE MASSA PERCENTUAL 2 HORAS, 24 HORAS E 48 HORAS DE SECAGEM, À 150°C.....	85

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPARAÇÃO ENTRE A PRODUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO EM 2021.	5
TABELA 2: BALANÇA COMERCIAL BRASILEIRA DE 2021.	6
TABELA 3: COMPARAÇÃO ENTRE ALGUMAS PROPRIEDADES DOS CNTS E AS FIBRAS DE CARBONO, A FIBRA DE KEVLAR, O GRAFENO E O AÇO.	25
TABELA 4: REAGENTES E PROPORÇÕES TESTADAS PARA SELEÇÃO DE CATALISADORES.....	33
TABELA 5: DEFINIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (CP) POR AMOSTRA.	37
TABELA 6: CONCENTRAÇÕES DE CNTS DE CADA AMOSTRA, UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO DOS CPS DE ARGAMASSA NANOESTRUTURADA.	39
TABELA 7: PROPRIEDADES DO CIMENTO CPV-ARI UTILIZADO NO TRABALHO.....	39
TABELA 8: TRAÇO DA ARGAMASSA PARA CONFECÇÃO DE CORPOS DE PROVA PRISMÁTICOS PARA CADA AMOSTRA.	40
TABELA 9: NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS ENSAIADAS NESTA SEÇÃO CONTENDO OS CATALISADORES E O RMF NANOESTRUTURADO.....	62
TABELA 10: VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE TODOS OS CPS.	77
TABELA 11: EFICIÊNCIA D REFORÇO RELATIVA À RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO.	78

LISTA DE REDUÇÕES E SIGLAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas.
C-RMF	Catalizador oxidado sobre o rejeito de mineração de ferro
CNT	Nanotubos de Carbono (do inglês <i>carbon nanotubes</i>).
CP	Corpo de prova.
CVD	Deposição química de vapor (do inglês <i>chemical vapor deposition</i>).
DWCNT	Nanotubos de Carbono de paredes duplas (do inglês <i>double-walled carbon nanotube</i>).
DTG	Derivada da curva termogravimétrica.
IOT	Do inglês <i>iron ore tailings</i> (rejeito de mineração de ferro).
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MWCNT	Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (do inglês <i>multi-wall carbon nanotube</i>).
NBR	Norma técnica, criada pela Associação brasileira de normas técnicas (ABNT).
R-RMF	Rejeito de mineração de ferro reforçado (nanoestruturado)
RMF	Rejeito de mineração de ferro.
SWCNT	Nanotubos de Carbono de paredes única (do inglês <i>single-wall carbon nanotube</i>)
TG	Termogravimetria.
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área da seção transversal
Al_2O_3	óxido de alumínio
Ar	Argônio
C	Carbono
CaO	óxido de cálcio
Co	Cobalto
$Co(NO_3)$	nitrato de Cobalto
C_2H_4	Etileno
dm^3	decímetro cúbico
E_f	eficiência de reforço
Fe	Ferro
$FeCl_3$	cloreto de Ferro
g	grama
GANHO[%]	ganho percentual em massa
GPa	gigapascal
g/cm^3	grama por centímetro cúbico
I	corrente elétrica
l	comprimentos entre os pontos de aplicação da diferença de potencial elétrico
$mbar$	milibar
ml/min	milímetro por minuto
mm	milímetros
MPa	megapascal
m_i	massa inicial
m_{CAT}	massa de catalisador
m_{CNT}	massa de nanotubos de Carbono
m_f	massa final
Mg	Manganês
MgO	óxido de magnésio
m^2/g	metro quadrado por grama
Ni	Níquel

<i>nm</i>	nanômetro(s)
PO_4^{-3}	fosfatos
<i>R</i>	resistência elétrica
<i>S</i>	Enxofre
<i>Stubs</i>	suporte para amostras utilizado em microscopia eletrônica de varredura
SiO_2	óxido de silício
<i>S/m</i>	siemens por metro
<i>TPa</i>	terapascal
<i>V</i>	diferença de potencial elétrico ou tensão elétrica
<i>W/mK</i>	watts por metro kelvin
<i>Y</i>	Ítrio
μm	mícron(s)
ρ	resistividade elétrica
$^{\circ}C$	graus célsius
$^{\circ}C/min$	graus célsius por minuto
$\sigma_{m\%}$	perda de massa percentual
$\%$	porcentagem

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVO GERAL	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO E MEIO AMBIENTE	5
2.2. ARGAMASSAS	8
2.2.1. <i>Propriedade das argamassas</i>	10
2.2.1.1. Propriedades no estado fresco	10
2.2.1.2. Propriedades no estado endurecido	10
2.3. NANOTUBOS DE CARBONO	11
2.3.1. <i>Técnicas de Síntese de CNT por Deposição Química de Vapor (CVD)</i>	17
2.3.1.1. Catálise na deposição química de vapor	19
2.3.2. <i>Métodos de dispersão dos nanotubos de Carbono</i>	22
2.3.3. <i>Propriedades e Aplicações dos CNTs em compósitos cimentícios</i>	24
2.4. CNT EM MATRIZES CIMENTÍCIAS E REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO (RMF)	27
2.5. ESTUDOS DE APLICAÇÃO DE CNT EM MATRIZES CIMENTÍCIAS	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES PARA SÍNTESE DE CNT POR CVD	33
3.2. PRODUÇÃO DE MWCNTs POR CVD	33
3.2.1. <i>Produção de nanotubos de carbono in situ de RMF</i>	35
3.3. PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA COM RMF NANOESTRUTURADO	37
3.3.1. <i>Traço dos corpos de prova de argamassa</i>	38
3.4. EQUIPAMENTOS E ENSAIOS MECÂNICOS DOS CORPOS DE PROVA	40
3.4.1. <i>Índice de consistência</i>	40
3.4.2. <i>Ensaio de tração na flexão e compressão</i>	41
3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	45
3.5.1. <i>Termogravimetria (TG)</i>	46
3.5.2. <i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	47
3.5.3. <i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)</i>	49
3.5.4. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	51
3.5.5. <i>Medições das curvas tensão-corrente</i>	53
3.5.6. <i>Absorção de água por imersão ABNT 9778</i>	55
3.5.7. <i>Determinação de perda de umidade por tratamento térmico</i>	57
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1. ESTUDO PARA ESCOLHA DO CATALISADOR	58
4.1.1. <i>Caracterizações dos catalisadores e correspondentes CNTs</i>	59
4.2. SÍNTESE <i>IN SITU</i> DE CNTs NO RMF	62
4.2.1. <i>Difração de raio-X da síntese in situ de CNTs no RMF</i>	64
4.2.2. <i>Espectroscopia de Infravermelho da síntese in situ de CNTs no RMF</i>	66
4.2.3. <i>Microscopia eletrônica de varredura da síntese in situ de CNTs no RMF</i>	69
4.3. ESTUDO DAS ARGAMASSAS COM ADIÇÃO DE CNTs	72
4.3.1. <i>Trabalhabilidade dos traços (índice de consistência)</i>	72
4.3.2. <i>Caracterização das propriedades mecânicas</i>	74
4.3.2.1. Eficiência de reforço	78
4.3.3. <i>Microscopia eletrônica de varredura sobre as argamassas e com CNTs incorporados</i>	79
4.3.4. <i>Medições elétricas</i>	81

4.3.5.	<i>Determinação da absorção de água por imersão</i>	<i>82</i>
4.3.6.	<i>Determinação da perda de umidade por tratamento térmico.....</i>	<i>84</i>
5.	CONCLUSÃO	87
6.	PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA.....	89
	REFERÊNCIAS	90

1. INTRODUÇÃO

Os nanotubos de Carbono (CNT, do inglês *Carbon Nanotube*) são nanoestruturas observadas inicialmente por IJIMA (1991) que, desde então, tem sido o objetivo de pesquisas em todo mundo. O desenvolvimento de processos de síntese tem possibilitado a produção de CNT em maior quantidade e pureza, possibilitando sua aplicação, devido às ótimas propriedades alcançadas com estes nanomateriais, tanto mecânicas quanto físico-químicas e elétricas, no desenvolvimento de novos materiais para empregos de engenharia (KALAMKAROV *et al.*, 2006). Como exemplo das propriedades que se destacam dos CNTs, sua tensão de ruptura chega à ordem de 63 GPa, cerca de 50 vezes a do aço (SATTLER, 2016), sua condutividade elétrica da ordem dos metais (10^6 - 10^7 S/m) (EBBESEN *et al.*, 1996).

A análise realizada neste trabalho tem como uma de suas motivações o desenvolvimento de compósitos cimentícios mais resistentes, utilizando a tecnologia da aplicação de nanomateriais em sua estrutura, o que possibilitaria a utilização de menor quantidade de material em um mesmo projeto estrutural de edificações compostas por compósitos cimentícios. Dentre as possíveis aplicações, a utilização do CNT em argamassa tem se mostrado promissora para a melhora das propriedades mecânicas deste material. Entretanto, os efeitos obtidos sobre a argamassa por esta aplicação podem variar dependendo da forma que o CNT é incorporado na argamassa.

Usualmente, para se conseguir dispersar os CNTs em compósitos cimentícios, utilizam-se métodos de funcionalização, aditivos ou surfactantes para promover a sua dispersão (LI *et al.*, 2023; ASSI *et al.*, 2021; RODRÍGUEZ-ROMERO *et al.*, 2023; LI *et al.*, 2022), o que modifica quimicamente a estrutura dos CNTs. Neste trabalho propõe-se uma metodologia inovadora de dispersão dos CNTs, denominada dispersão *as grown*, desenvolvida por Geraldo *et al.* (2019) que já demonstrou resultados positivos em outras matrizes cimentícias, se tratando de simples mistura mecânica com os agregados na fabricação da argamassa. Este método de dispersão é possível devido à síntese *in situ* dos CNTs sobre as partículas de um dos agregados que, neste trabalho, se trata do rejeito de mineração de ferro (RMF). Dessa forma, pretendeu-se obter maiores modificações sobre as propriedades da argamassa com o emprego dos CNTs por este método, uma vez que realiza efetiva dispersão dos nanotubos sem prejuízo à sua estrutura como causado com o emprego de funcionalizantes.

Com relação à escolha da utilização do RMF, é importante ressaltar que o Brasil é um dos maiores produtores de minério de ferro no mundo e que o RMF é um passivo ambiental preocupante, especialmente quando depositados em barragens. Segundo as estimativas internacionais o Brasil é atualmente o segundo maior produtor de minério de ferro do mundo com 380 milhões de toneladas produzidas em 2021 (USGS e USDI, 2022). Em decorrência desta produção, segundo IPEA (2012), estima-se que 40% do total de minério de Ferro extraído é produzido em rejeito e que, até 2030, o Brasil terá cerca de 462 bilhões de toneladas de RMF. Diante deste cenário, muitos estudos estão sendo realizados buscando formas de se diminuir este impacto da mineração sobre o meio ambiente, nacional e globalmente, buscando direcionar este rejeito produzido para fins úteis para a sociedade. Por isso, neste trabalho, adiciona-se à fabricação da argamassa o RMF, um material que estaria sendo estocado, provocando sérios riscos à sociedade e ao meio ambiente, propondo a introdução deste passivo ambiental em um processo produtivo.

Unindo uma proposta para amenizar os riscos provocados pela produção de RMF a uma técnica inovadora de dispersão dos CNTs em argamassas, este trabalho observou resultados positivos ao analisar os efeitos nas propriedades físicas, mecânicas e elétricas, com a aplicação de RMF nanoestruturado (RMF com CNTs crescidos e ancorados em suas partículas pela síntese *in situ*) na fabricação de argamassas. Com a síntese *in situ* não se depende do teor de ferro contido no RMF para a síntese dos CNTs, pois estes crescem a partir dos metais de transição impregnados sobre toda a superfície do RMF durante o processo de mistura do catalisador (uma mistura de óxidos e metais de transição) com o RMF em sua fabricação.

Um dos focos deste trabalho esteve em escolher o melhor catalisador para a síntese dos CNTs por deposição química de vapor (CVD, uma das técnicas utilizadas atualmente para a síntese de CNTs), pois os efeitos da incorporação de CNTs em materiais cimentícios também podem variar dependendo da pureza e uniformidade estrutural dos nanotubos utilizados. Por isso, é de grande importância a pesquisa por catalisadores, que proporcionem alto rendimento na síntese dos CNTs, pois dá origem a CNTs com alta pureza e estrutura uniforme.

Para a análise dos efeitos da aplicação dos CNTs na fabricação da argamassa, foi necessária a realização de ensaios de tração na flexão e compressão sobre os corpos de prova, assim como medições elétricas, de absorção de água por imersão e de perda de umidade por tratamento térmico. E para a completa caracterização dos catalisadores, CNTs e dos efeitos químicos e microestruturais observados na argamassa, foram necessárias caracterizações por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por energia dispersiva de raio X (EDS),

espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform - Infrared*), termogravimetria (TG) e difração de raio X (DRX).

Importante citar que, dos diferentes tipos de CNTs, neste trabalho foram sintetizados e aplicados os nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi Wall Carbon Nanotube*), caracterizados por serem nanotubos de Carbono concêntricos, possuindo características diferentes em relação, por exemplo, ao nanotubo de Carbono de parede única (SWCNT, do inglês *Single-Wall Carbon Nanotube*).

As principais etapas deste trabalho são o estudo de diferentes combinações entre óxidos e metais de transição para chegar a um catalisador que proporcione o melhor rendimento na síntese de CNTs possível, a definição e fabricação dos corpos de prova e a etapa de ensaios, medições e caracterizações de todos os elementos envolvidos neste processo.

Neste trabalho foi avaliado o efeito da aplicação de MWCNT, crescidos em RMF, na fabricação de argamassas. É a primeira vez que se consegue sintetizar CNT's em grande quantidade e qualidade, sobre as partículas de RMF, técnica denominada síntese *in situ*. Inova-se também neste processo o método de dispersão dos CNTs em argamassa, sem a necessidade do uso de funcionalizantes ou surfactantes, denominado dispersão *as grown* em matrizes cimentícias, utilizando o RMF nanoestruturado. Dessa forma, este trabalho busca servir de base para um possível caminho para a solução do problema gerado pela mineração, usando rejeito nanoestruturado, de forma pioneira, em um produto de alta demanda: matrizes cimentícias, de uma forma que se possibilite sua produção em larga escala.

1.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar o efeito da adição de nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (MWCNT), crescidos em rejeito de mineração de ferro pela técnica de síntese *in situ*, em argamassas, incorporados pelo método de dispersão *as grown*.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Otimizar o uso de metais e óxidos para a fabricação de um catalisador de maior eficiência para a síntese de CNTs, com alto rendimento;
- Sintetizar MWCNT em RMF – rejeito nanoestruturado;

- Fabricar os corpos de prova (segundo as normas NBR 13276: ABNT 2016, e NBR 7215: ABNT 2019) de argamassa com o rejeito nanoestruturado em concentrações variadas de MWCNT;
- Caracterizar a morfologia e estrutura de todos os elementos envolvidos no processo (catalizadores, rejeito, CNTs e corpos de prova)
- Avaliar as propriedades e performances dos corpos de prova quanto aos efeitos do emprego dos MWCNTs.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado um panorama atual sobre a produção de rejeito de mineração de ferro (RMF), são citados os conceitos básicos relacionados às técnicas de síntese, propriedades dos nanotubos de Carbono (CNT, do inglês *Carbon nanotube*), são apresentadas as principais aplicações dos CNTs em matrizes cimentícias e o contexto das aplicações com o RMF, é feita uma revisão sobre as publicações científicas na atualidade e são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

2.1. REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO E MEIO AMBIENTE

Como neste trabalho se propõe uma metodologia em que se utiliza de rejeito de mineração de Ferro (RMF) em um quarto da massa dos agregados miúdos de argamassas, o que, caso de tornasse viável em larga escala, poderia reduzir o volume de rejeito estocado em barragens, faz-se necessário um entendimento sobre a produção de RMF na atualidade. Para se ter uma visão abrangente sobre a mineração de ferro e a geração de RMF no estado de Minas Gerais, é necessário ter conhecimento das dimensões da produção de minério de ferro atual no Brasil e no mundo. Segundo as estimativas do sumário de 2022 de *commodities* minerais da *U.S. Geological Survey* (USGS), o Brasil é atualmente o segundo maior produtor de minério de ferro do mundo com 380 milhões de toneladas produzidas em 2021 (Tabela 1), abaixo da Austrália, com 900 milhões de toneladas, e seguido da China, com 360 milhões de toneladas produzidas no mesmo ano.

TABELA 1: COMPARAÇÃO ENTRE A PRODUÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO EM 2021.

Produção em 2021	Minério útil	Ferro efetivo
1º - Austrália	900	560
2º - Brasil	380	240
3º - China	360	220
Mundo	2600	1600

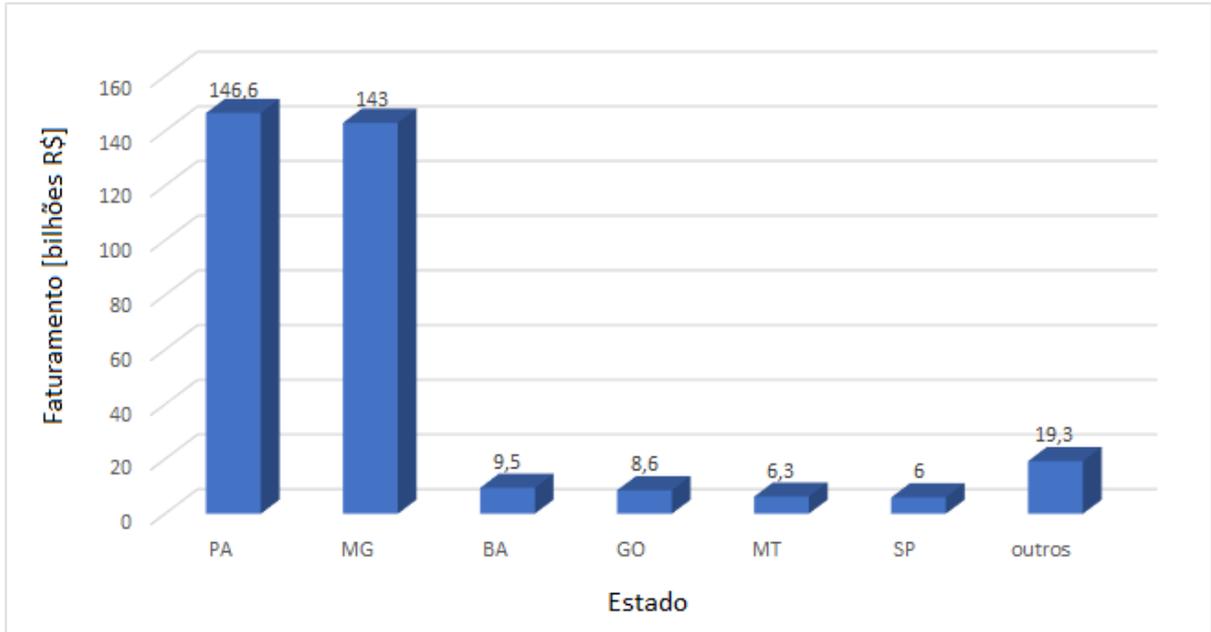
Unidade: [milhões de toneladas].

Fonte: modificado de USGS e USDI (2022).

Segundo o levantamento de 2022 do Instituto de Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2022), em 2021 a produção mineral do Brasil gerou um faturamento de 339 bilhões de reais e, deste valor, em torno de 42% provem da extração mineral do estado de Minas Gerais (Figura 1).

A produção de mineral é hoje responsável por 79,9% do saldo da balança comercial atual do Brasil (Tabela 2), evidenciando, assim, a importância da produção mineral do estado de Minas Gerais para o saldo do país, pois contribui com um terço de seu total (em torno de 33,6%).

FIGURA 1: FATURAMENTO DA PRODUÇÃO MINERAL BRASILEIRA POR ESTADO EM 2021.



Fonte: (IBRAM, 2022).

TABELA 2: BALANÇA COMERCIAL BRASILEIRA DE 2021.
EXPORTAÇÕES BRASILEIRAS VALOR [US\$]

Geral	280,6 bilhões
Minerais	58 bilhões

IMPORTAÇÕES BRASILEIRAS VALOR [US\$]

Geral	219,4 bilhões
Minerais	9,1 bilhões

SALDO VALOR [US\$]

Brasil	61,2 bilhões
Mineral	48,9 bilhões

Fonte: (IBRAM, 2022).

Da produção mineral brasileira, a produção de minério de Ferro gera a maior parcela de contribuição para o faturamento anual (73,7% em 2021), como pode ser observado na Figura 2.

Considerando a importância da produção de minério de ferro para a economia brasileira (em torno de 58,9% do saldo exportação/importação brasileiro) e a dimensão da quantidade de minério de ferro produzida anualmente (380 milhões de toneladas), fica claro a importância do desenvolvimento de processos que minimizem o impacto do seu maior passivo ambiental: a produção consequente de RMF, pois estima-se que 40% do minério produzido resulta em rejeito (IPEA, 2012). Isto é, cerca de 152 milhões de toneladas de RMF foram gerados somente em 2021.

O RMF produzido é estocado em barragens de contenção de rejeito, o que gera ainda outro problema: a segurança do meio ambiente e da população situados na região afetada em casos de rompimento de barragem, como os que ocorreram no município de Mariana em 2015 e no município de Brumadinho em 2019 (TANG *et al.*, 2019).

Agregar valor ao RMF produzido pela mineração é uma das consequências do processo estudado neste trabalho, pois trata-se do desenvolvimento de um processo escalável de utilização do RMF e nanotecnologia na construção civil. Neste trabalho, estão sendo analisados os efeitos sobre as propriedades de argamassas com a incorporação de CNTs sintetizados sobre RMF e com a substituição de um quarto de seus agregados miúdos pelo mesmo rejeito. Desta forma, além de agregar valor a um resíduo a aplicação de rejeito nanoestruturado na construção civil permitirá seu uso em grande escala, contribuindo para o aspecto sustentável da pesquisa.

2.2. ARGAMASSAS

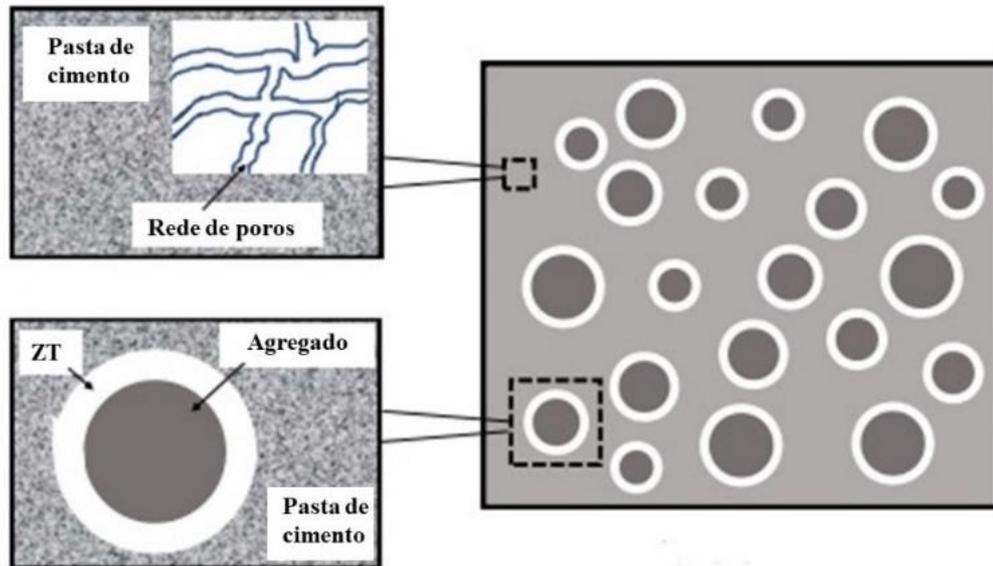
Em estudos sobre a aplicação de nanotubos de Carbono (CNTs, do inglês, *Carbon nanotube*), é importante se ter um entendimento sobre o que são as argamassas e quais são as suas principais propriedades relacionadas com o estudo. As argamassas são materiais de construção com capacidade de aderência e endurecimento, obtidas a partir de misturas homogêneas de agregado miúdo (areia), aglomerante (cimento e/ou cal hidratada) e água, podendo conter também aditivos e adições minerais (SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016). Sua produção pode ocorrer em loco (obra) ou em fábricas de argamassas (BELLEI *et al.*, 2020).

As duas principais funções das argamassas são o assentamento de alvenaria e o revestimento de parede e teto segundo a normativa NBR 13281 (ABNT, 2005b). Também podem ser aplicadas como revestimento de piso, associada ao revestimento cerâmico e ainda na recuperação de estruturas (SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016).

Tradicionalmente, as argamassas são produzidas usando as formulações, denominadas usualmente por traço, constituindo-se, principalmente, por uma parte de cimento, uma parte de agregado miúdo e uma parte de água, podendo ser adicionados elementos (aditivos) plastificantes, impermeabilizantes, cal, dentre outros (RIBEIRO *et al.*, 2021; ABNT, 2005b).

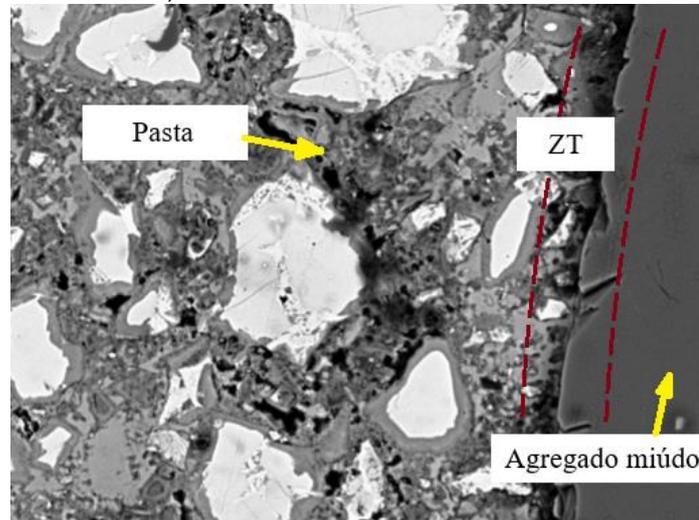
No estado endurecido, a microestrutura das argamassas é composta por agregado miúdo, pasta de cimento e os vazios (poros) (HERVE, CARE e SEGUIN, 2010), como exemplificado na Figura 4. A região de intersecção entre a pasta de cimento e as partículas de agregado miúdo é denominada zona de transição (RIBEIRO *et al.*, 2021), como em identificado na Figura 5, em uma imagem de microscopia eletrônica de varredura feita no trabalho de LYU *et al.* (2020).

FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MICROESTRUTURA DA ARGAMASSA, APRESENTANDO O AGREGADO, A PASTA E A ZONA DE TRANSIÇÃO (ZT).



Fonte: Modificado de HE *et al.* (2020).

FIGURA 5: IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE UMA ZONA DE TRANSIÇÃO (ZT) ENTRE AS FASES AGREGADO PASTA, EXEMPLIFICANDO A MICROESTRUTURA DE UMA ARGAMASSA.



Fonte: Modificado de LYU *et al.* (2020).

A zona de transição tem grande importância para a resistência mecânica de argamassas, por ser uma região da microestrutura deste tipo de compósito onde, predominantemente, se iniciam as trincas que se propagam, causando o rompimento da argamassa (SOBOLEV *et al.*, 2008; SILVESTRO e GLEIZE, 2020).

2.2.1. Propriedade das argamassas

É importante então conhecer algumas das propriedades das argamassas, inerentes aos seus dois diferentes estados: fresco e endurecido, abordadas neste trabalho.

2.2.1.1. Propriedades no estado fresco

Após realizada a mistura dos componentes de uma argamassa, a mesma se encontra no estado fresco, tendo como propriedade principal abordada neste estudo, dentre as diferentes propriedades da argamassa fresca, a trabalhabilidade. Os estudos de trabalhabilidade são amplamente encontrados na literatura (MSINJILI *et al.*, 2021; SAMET, MNIF e CHAABOUNI, 2007; ZHAO *et al.*, 2021). A trabalhabilidade refere-se à facilidade ou dificuldade da argamassa ser manuseada e aplicada ao substrato (alvenaria) (CARDOSO, 2009). Sua avaliação se dá pela determinação do índice de consistência, segundo a norma Brasileira NBR 13276 (ABNT, 2016). Cabe ressaltar que a trabalhabilidade é uma propriedade com avaliação qualitativa, e uma argamassa é considerável trabalhável quando:

- A colher do pedreiro penetra facilmente, sem apresentar fluidez;
- Apresenta coesão ao ser transportada, sem aderir a colher ao ser lançada;
- Sua distribuição é fácil e preenche todas as reentrâncias do substrato;
- Não endurece rapidamente quando aplicada.

Neste trabalho, verificou-se os efeitos da aplicação dos CNTs sobre a propriedade de trabalhabilidade da argamassa, tendo em vista o caráter hidrofóbico dos CNTs.

2.2.1.2. Propriedades no estado endurecido

Dentre as propriedades da argamassa no estado endurecido, neste trabalho, são estudadas as propriedades de resistência mecânica (resistência à compressão e tração na flexão), absorção de água por imersão e a resistividade elétrica. A resistência mecânica das argamassas está associada à sua capacidade de resistir aos esforços de tração e compressão, decorrentes de

cargas estáticas ou dinâmicas atuantes nas construções e ou, oriundas de fatores ambientais, como por exemplo os terremotos (RIBEIRO *et al.*, 2021).

Nos compósitos cimentícios, a resistência à tração não é muito alta, em comparação à materiais como o ferro e o aço, no entanto sua resistência à compressão é muito elevada. A determinação da resistência à compressão de um certo compósito cimentício é um dos principais parâmetros para a área de projetos de estruturas, pois quanto maior for a resistência à compressão, maior é a quantidade de carga em compressão o material suporta até o seu rompimento. Ao mesmo tempo, quanto maior a resistência à tração do compósito cimentício, maior é sua resistência com relação à formação de trincas em sua microestrutura (XIAO *et al.*, 2024).

O estudo de absorção de água ocorre para verificar a quantidade de água que consegue ocupar os poros permeáveis dos materiais cimentícios. Este estudo é determinado pela norma NBR 9778 (ABNT, 2005c).

A resistividade elétrica é uma propriedade que se caracteriza pela capacidade resistir à passagem da corrente elétrica. Em relação aos materiais cimentícios, a resistividade está associada à velocidade do processo de corrosão das armaduras (SANTOS, 2006). O objetivo principal do teste de resistividade é quantificar de alguma forma as propriedades condutoras da microestrutura dos materiais cimentícios (LAYSSI e ALIZADEH, 2015).

2.3. NANOTUBOS DE CARBONO

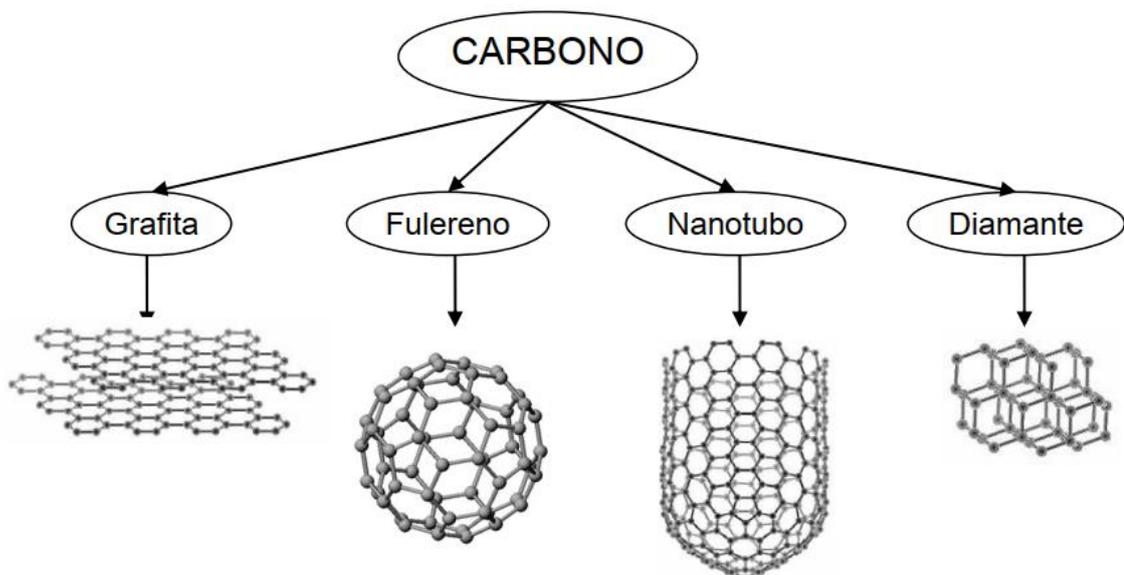
Tendo em vista a importância do entendimento sobre as propriedades estruturais, físicas e químicas dos CNTs para a devida compreensão dos fenômenos observados, tanto em sua síntese, como na aplicação e melhoramento das propriedades de argamassas, faz-se necessário em apanhado sobre os temas.

O Carbono é um dos elementos fundamentais para a vida e é encontrado abundantemente na natureza, sendo que suas formas mais conhecidas o diamante e o grafite. Com a evolução da Ciência e a descoberta de novas tecnologias, materiais de Carbono na escala nanométrica (10^{-9} m) foram sendo desenvolvidos ao longo do tempo. O Carbono pode se ligar de diversas formas, originando estruturas macroscopicamente completamente diferentes, como o diamante, a grafita, o fulereno e os nanotubos de Carbono (Figura 6) (OLIVEIRA,2009).

O Carbono possui 6 (seis) elétrons, o que estabelece a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, possibilitando a formação de 3 (três) orbitais híbridos: sp^1 , sp^2 e sp^3 . A grafita é constituída

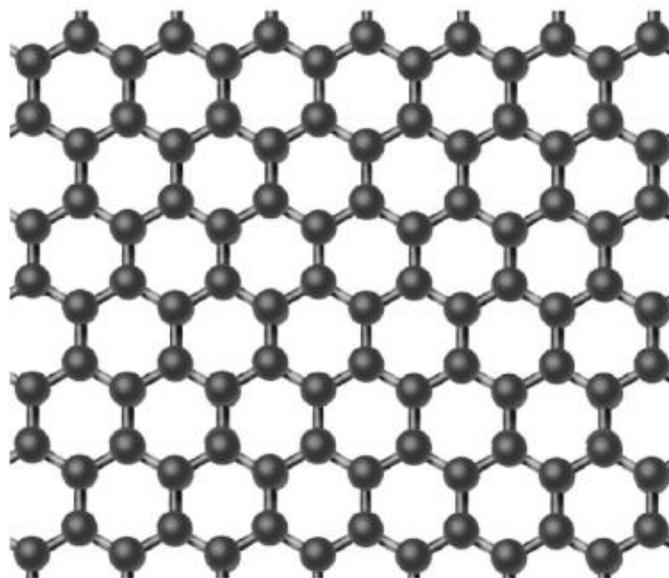
por folhas de grafeno unidas por ligações fracas de Van der Waals (Figura 6). No grafeno, o Carbono se distribui espacialmente em um plano no qual cada átomo se liga há outros 3 (três) por ligações fortes (covalentes), com hibridização sp^2 , formando uma rede de anéis hexagonais (Figura 7). De modo diverso, no diamante cada átomo de Carbono se liga a outros 4 (quatro) com hibridização sp^3 , formando uma rede tridimensional de arranjo tetraédrico (SATTLER, 2016).

FIGURA 6: ESTRUTURAS ELEMENTARES DO CARBONO.



Fonte: OLIVEIRA (2009).

FIGURA 7: ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DO GRAFENO EM UMA REDE CRISTALINA PLANAR DE CARBONO.



Fonte: modificado de MELECHKO *et al.* (2005).

A descoberta dos CNTs é creditada, atualmente, à publicação de RADUSHKEVICH E LUKYANOVICH (1952, *apud* MONTHIOUX E KUZNETSOV, 2006)¹, mas a publicação de

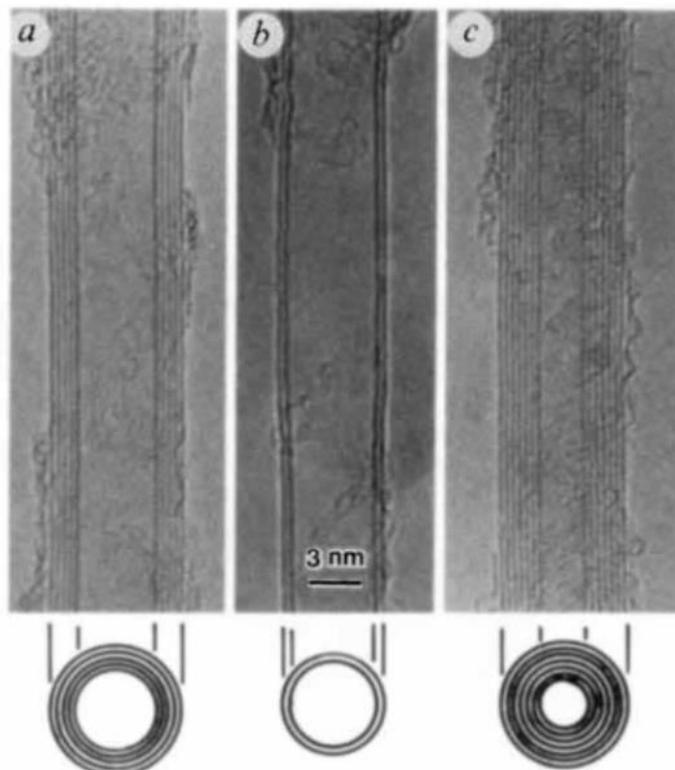
¹ Radushkevich, L. V., Lukyanovich, V. M., **O structure ugleroda obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte.** Zhurnal Fizicheskoi Khimii, vol. 26, 1952. p. 88-95. (Traduzido para Radushkevich, L. V., Lukyanovich, V. M., **Sobre a estrutura de carbono formada por decomposição térmica de monóxido de carbono sobre substrato de ferro.** Periódico Russo de Física e Química, vol. 26, 1952. p. 88-95.)

maior impacto para as pesquisas na área dos CNTs, a qual deu início a um crescente interesse pelo campo foi feita por IJIMA (1991), apresentado as principais características da estrutura dos CNTs, observadas até então.

O trabalho de IJIMA (1991) apresentou os CNTs, formados por meio da síntese por arco elétrico, como sendo nanoestruturas de átomos de Carbono dispostos de forma cilíndrica, como folhas enroladas de Carbono (grafeno), com diâmetro externo variando de 0,7 a 50 nm e comprimento variando de 0,5 a 100 μm (Figura 8).

A classificação dos CNTs se dá, principalmente, de acordo com o número de paredes concêntricas de folhas tubulares de grafeno. Os nanotubos constituídos por um único tubo é denominado nanotubo de Carbono de parede única (SWCNT, do inglês *Single-Wall Carbon Nanotube*), como exemplificado na Figura 9. Há também os nanotubos de Carbono de parede dupla (DWCNT, do inglês *Double-Walled Carbon Nanotube*) e os nanotubos constituídos por várias paredes são denominado nanotubo de Carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi-Wall Carbon Nanotube*) (CUNHA *et al.*, 2018).

FIGURA 8: IMAGENS DE MISCROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE CNTS FEITAS POR IJIMA, (1999) APRESENTADO TRÊS TIPOS DE CNT: (A) UM CNT CONSTITUÍDO POR 5 (CINCO) TUBOS CONCENTRICOS DE GRAFENO COM 6,7 NM DE DIÂMETRO; (B) UM CNT CONSTITUÍDO POR 2 (DOIS) TUBOS COM 5,5 NM DE DIÂMETRO E; (C) UM CNT CONSTITUÍDO POR 7 (SETE) TUBOS, COM 6,5 NM DE DIÂMETRO.



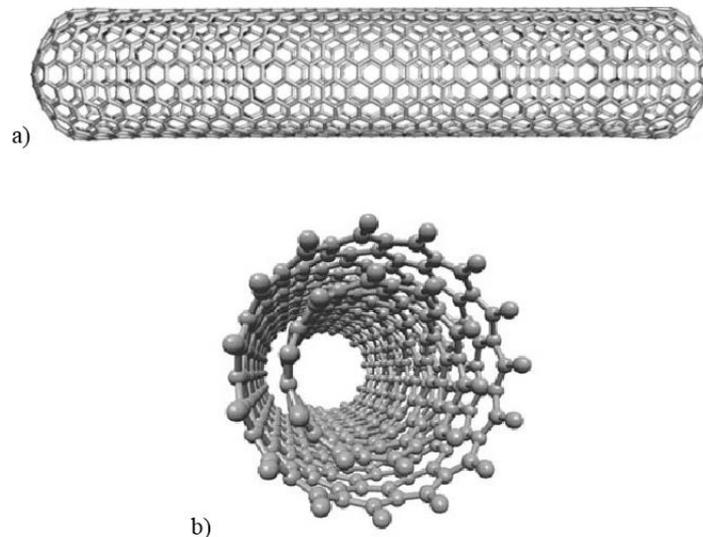
Fonte: (IJIMA, 1991).

Nos CNTs, a folha de grafeno se distribui em uma estrutura cilíndrica e a direção de seu enrolamento defini o vetor quiral \vec{C} e o ângulo quiral θ (BELIN e EPRON, 2005; OLIVEIRA, 2009; THOSTENSON, REN e CHOU, 2001), como apresentado na Figura 10.

O vetor quiral \vec{C} é descrito pela Equação (1), sendo n e m números inteiros positivos e \vec{a}_1 e \vec{a}_2 vetores das células unitárias da rede bidimensional formada pelas folhas de grafeno, como exemplificado na Figura 10.

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

FIGURA 9: A) MODELO MOLECULAR DE UM NANOTUBO DE PAREDE ÚNICA E; B) DE PAREDE MÚTIPLA.



Fonte: modificado de Terrones (2003).

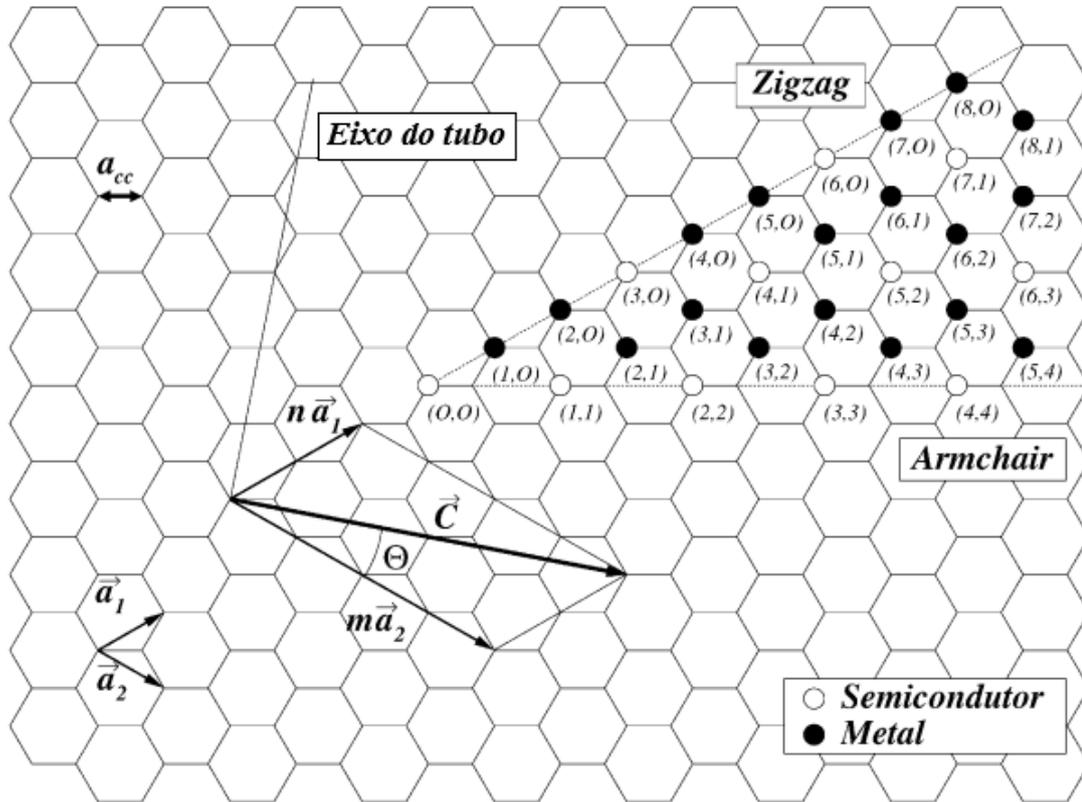
O ângulo quiral θ é definido como o ângulo entre o vetor quiral \vec{C} e o eixo zigzag e pode ser definido pela Equação (2).

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{m\sqrt{3}}{m + 2n} \right) \quad (2)$$

Com a definição do vetor quiral \vec{C} , as diferentes combinações de (n, m) definem o tipo de CNT pela forma de enrolamento da folha de grafeno, sendo possíveis três tipos de CNTs, segundo as ligações entre Carbono encontradas em sua circunferência. Deste modo, como esquematizado na Figura 10, o nanotubo pode ter orientação de enrolamento denominada **quiral** quando $n \neq m$ ($0^\circ < \theta < 30^\circ$), com a exceção da orientação limite em que $m = 0$ ($\theta = 0^\circ$), denominada **zigzag**. A outra orientação limite possível do enrolamento da folha de grafeno ocorre quando $n = m$ ($\theta = 30^\circ$), denominada **armchair** (THOSTENSON, REN e

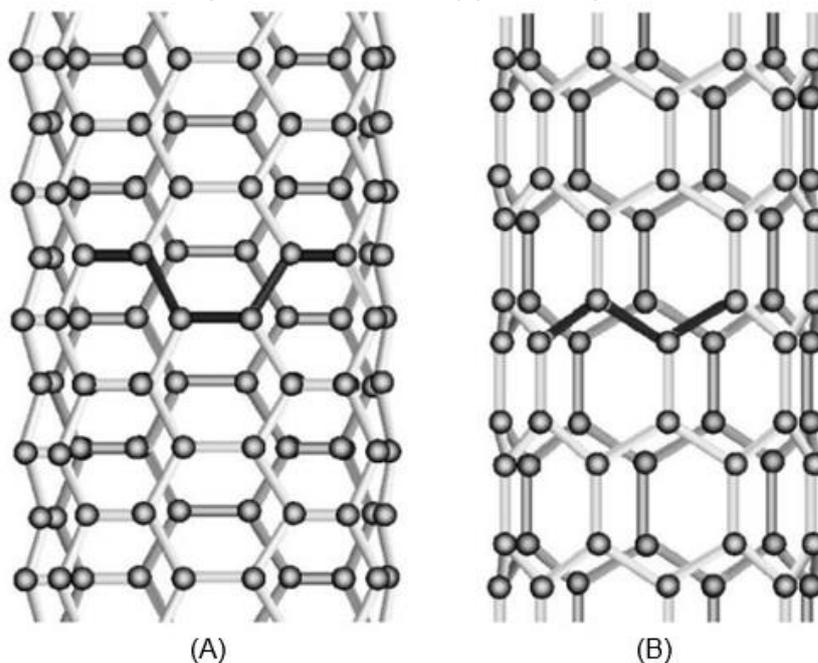
CHOU, 2001). As orientações armchair e zigzag na direção do enrolamento da folha de grafeno no CNT estão apresentadas na Figura 11.

FIGURA 10: DESCRIÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUIRALIDADE DOS NANOTUBOS DE CARBONO.



Fonte: modificado de BELIN e EPRON (2005).

FIGURA 11: ILUSTRAÇÕES DA ESTRUTURA ATÔMICA DE ENROLAMENTO DO GRAFENO NOS CNTS EM (A) ORIENTAÇÃO ARMCHAIR E EM; (B) ORIENTAÇÃO ZIGZAG.



Fonte: (THOSTENSON, REN e CHOU, 2001).

Dependendo da orientação do vetor quiral \vec{C} e de seu diâmetro, mudam-se as propriedades eletrônicas do CNT. Quando a orientação de enrolamento da folha de grafeno no CNT é *armchair*, o nanotubo é metálico, já quando é zigzag ou quiral, dependendo da orientação, o nanotubo pode ser metálico ou semicondutor. Este efeito previsto pela teoria se dá pelo confinamento de grande quantidade de elétrons fluindo na mesma direção do eixo do nanotubo, devido a elevada razão comprimento/diâmetro, característica de um material unidimensional (OLIVEIRA, 2009).

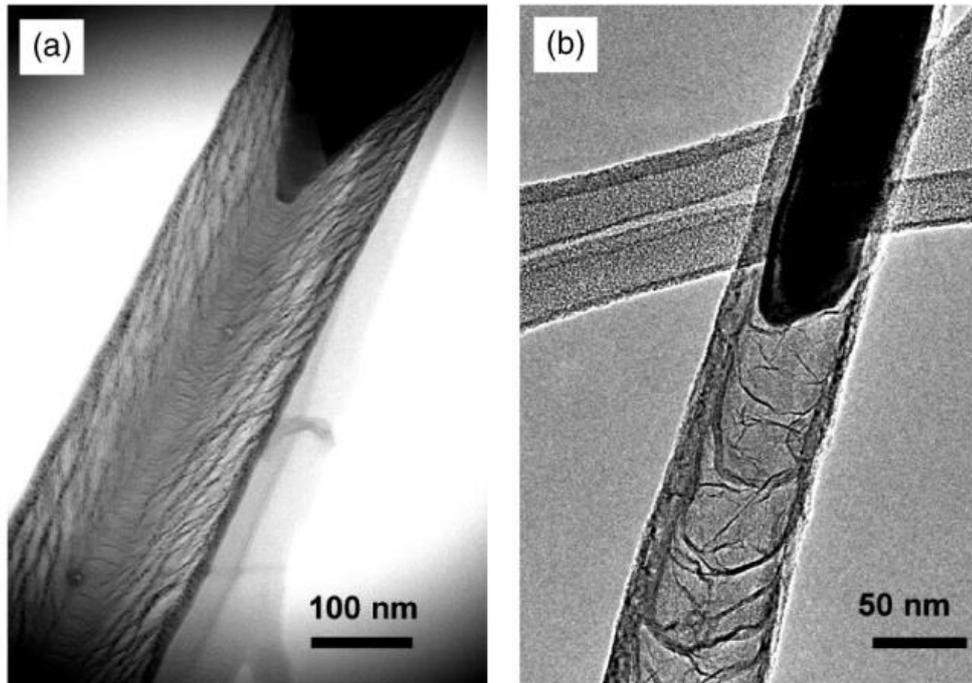
Por conta destas características estruturais, os CNTs possuem propriedades únicas que levam pesquisadores a sua utilização no desenvolvimento de novos materiais. Suas propriedades elétricas se destacam por possuir condutividade elétrica da ordem de 10^6 - 10^7 S/m (EBBESEN *et al.*, 1996). DETHAN E SWAMY (2022) verificaram que, em trabalhos com estudos das propriedades mecânicas dos CNTs publicados até 2020, foram observados módulos de Young de até 5,65 TPa e resistência à tração da ordem de 750 GPa. Os CNTs possuem coeficiente de Poisson dos CNTs entorno de 0,2 (SAAFI, 2009; SHINTANI e NARITA, 2003), densidade em torno de $2,1 \text{ g/cm}^3$ (HAN, YU e KWON, 2009) podendo variar entre $0,4 - 4 \text{ g/cm}^3$ dependendo da quantidade de paredes, diâmetro interno e diâmetro externo do CNT (LAURENT, FLAHAUT E PEIGNEY, 2010), área específica em entre $200 - 900 \text{ m}^2/\text{g}$ (SERP, CORRIAS e KALCK, 2003) e condutividade térmica da ordem de 3000 W/mK (DONG *et al.*, 2021).

Tais propriedades eletrônicas, mecânicas e térmicas dos CNTs podem variar dependendo da concentração de imperfeições na rede cristalina dos nanotubos (OLIVEIRA, 2009), do que, conseqüentemente, se conclui que, morfologicamente, CNTs sintetizados com maior homogeneidade dimensional (estrutural) possuem menor interferência de descontinuidades em suas propriedades eletrônicas.

Outra estrutura filamentar sintetizada em escala nanométrica, como os CNTs, as nanofibras de Carbono, possuem como característica estrutural o empilhamento de várias folhas de grafeno em forma de cone, ou de copos (Figura 12). A estrutura das nanofibras de Carbono em que as folhas de grafeno se dispõem em forma de cone são chamadas de espinha de peixe (no inglês: *herringbone*), já as estruturas em que as folhas de grafeno são organizadas em forma de copos são chamadas de bambo, devido à similaridade com o caule da planta, como pode ser observado na Figura 12 (MELECHKO *et al.*, 2005).

De forma clara, a diferença entre as propriedades entre as nanofibras de Carbono e os CNTs estão nas diferenças estruturais de dimensões nanométricas entre os dois materiais, evidenciando a grande uniformidade estrutural dos CNTs em relação às nanofibras.

FIGURA 12: IMAGEM DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DE NANOFIBRAS DE CARBONO DE ESTRUTURA EM: (A) ESPINHA DE PEIXE E; (B) BAMBO.



Fonte: (MELECHKO *et al.*, 2005).

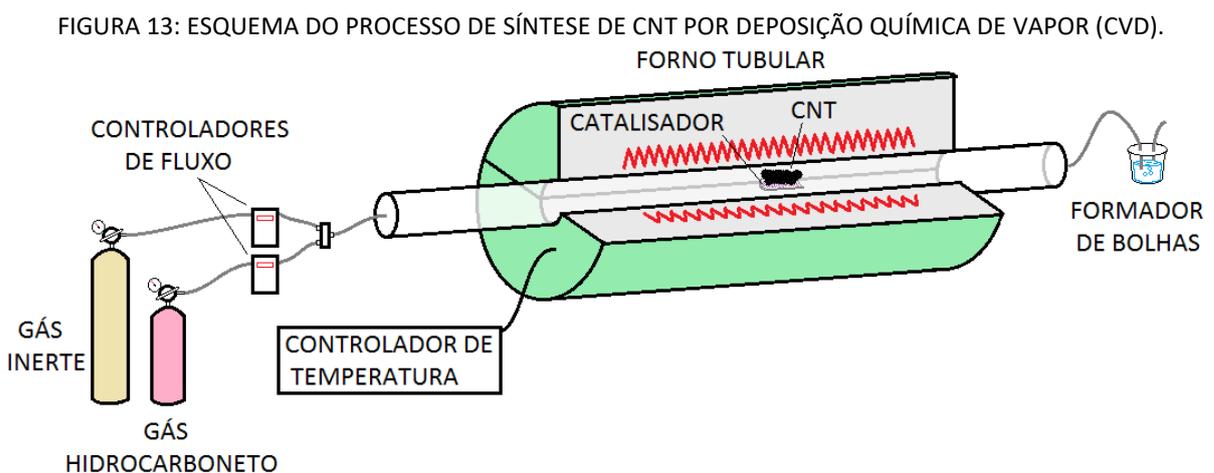
Um trabalho de refinamento sobre as técnicas de síntese foi necessário para se alcançar a eficiência e uniformidade dos CNTs sintetizados atualmente. Em termos de técnicas de síntese de CNTs, além do processo de descarga de arco elétrico usado por IJIMA (1991), também há outros métodos que foram desenvolvidos que ganharam destaques na produção de CNTs, como apresentado a seguir.

2.3.1. Técnicas de Síntese de CNT por Deposição Química de Vapor (CVD)

A escolha da técnica da síntese adequada é fundamental para a quantidade e qualidade dos nanotubos produzidos. Dentre os processos utilizados atualmente para a obtenção de CNTs, destacam-se os processos de descarga por arco elétrico (IQBAL *et al.*, 2020; KUCHI *et al.*, 2021; SONI *et al.*, 2020), ablação a laser (ISMAIL *et al.*, 2020; KANG *et al.*, 2021; MEHRABI *et al.*, 2019) e deposição química de vapor (KUNDU *et al.*, 2021; LIN *et al.*, 2021; MIAO *et al.*, 2021). Neste trabalho, foi utilizado o método de deposição química de vapor.

O método de deposição química de vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), consiste na formação do Carbono sólido em atmosfera inerte a partir da decomposição térmica de um gás ou de uma substância volátil contendo átomos de Carbono por meio de um catalisador a base de metais de transição, como o Ni, Fe, Co e outros (LI *et al.*, 1997). Como fontes de Carbono são utilizados hidrocarbonetos gasosos como metano, etileno, acetileno entre outras (DRESSELHAUS *et al.*, 1995).

O processo de CVD para a síntese de CNTs funciona basicamente através de decomposição ou pirólise de hidrocarbonetos como agentes precursores de Carbono. Esta decomposição normalmente é feita sob atmosfera controlada utilizando principalmente gases inertes como agente de controle do ambiente de crescimento e como arraste dos subprodutos de reação. Este sistema de síntese é constituído de um forno tubular com controladores de temperatura e de fluxo dos gases envolvidos no processo, como mostra a Figura 13: esquema do processo de síntese de CNT por deposição química de vapor (CVD).



Fonte: Elaboração própria.

A função do catalisador é promover uma seletividade na reação de pirólise de modo que ela ocorra preferencialmente na superfície destas nanopartículas. Na síntese por CVD de CNTs, para alcançar alto ganho de massa de Carbono é fundamental o estudo e a escolha dos parâmetros de síntese adequados, principalmente, fluxo de gás, temperatura, tempo de síntese e catalisador. Como catalisadores são comumente usados metais de transição com alta solubilidade de Carbono e influenciam diretamente o tipo de CNT formado (SWCNT, DWCNT ou MWCNT).

Uma vantagem do método de CVD em relação às outras descritas, é a possibilidade de produzir CNTs em grandes quantidades, e diferentes arranjos tais como ancorados em substratos: nanotubos isolados ou ainda orientados verticalmente, dentre outros. A principal

desvantagem do CVD é que, como as temperaturas de crescimento são baixas (600°C a 1300°C), os nanotubos produzidos apresentam maiores defeitos estruturais. Além disso, pela CVD, os metais do catalisador preenchem parte dos CNTs sintetizados, sendo impossível serem retirados sem a destruição do nanotubo.

2.3.1.1. Catálise na deposição química de vapor

Para a compreensão sobre a síntese de CNTs pelo método de deposição química de vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), faz-se necessário o conhecimento sobre o mecanismo da catálise e os principais elementos envolvidos neste processo. No método de síntese de CNTs por CVD a escolha e preparação do catalisador defini, por exemplo, o tipo de CNT a ser produzido (se de paredes única, dupla ou múltiplas), o comprimento e o diâmetro dos CNTs (HARRIS, 2009), a homogeneidade nas dimensões dos nanotubos, a presença de descontinuidades na estrutura dos nanotubos, a velocidade e o rendimento da síntese.

No processo de CVD, a catálise se inicia com a preparação do catalisador, o qual é então ativado, pelo aquecimento no forno, reagindo com o precursor de Carbono (gás hidrocarboneto), o qual se decompõe liberando átomos de Carbono que formam os CNTs (KUMAR e ANDO, 2010).

A partir de 1970, a produção de CNTs, feita por descarga de arco elétrico, produzia CNTs de comprimentos entre 5 – 50 μm , mas com grande quantidade de outros produtos de Carbono, como partículas e fibras de Carbono, o sendo necessário posteriores processos físicos e químicos de purificação dos CNTs produzidos (HERNADI *et al.*, 1996). Isto levou os pesquisadores da época a buscar por outros métodos de síntese mais eficientes, surgindo o interesse, dos anos 90 (noventa) em diante, por processos de decomposição catalítica de compostos contendo Carbono sobre metais de transição (HARRIS, 2009).

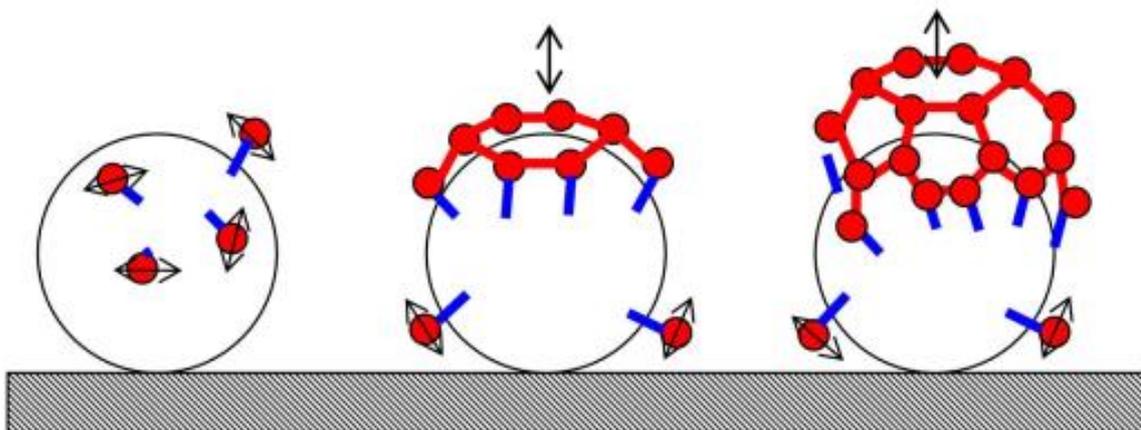
Vários estudos foram realizados sobre síntese catalítica utilizando metais de transição, como Cr, Mn, Zn, Cd, Ti, Zr, La, Cu, V e Gd, no entanto somente o Fe, o Co e o Ni e suas ligas apresentaram atividade catalítica, o que indica a importância da solubilidade do Carbono no metal para o mecanismo de crescimento dos CNTs (HARRIS, 2009).

Na síntese por CVD, a preparação do catalisador é feita depositando os metais de transição na forma de nanopartículas em um substrato, como uma placa de silício (KUMAR e ANDO, 2010). Para isto, existem várias técnicas. Neste trabalho, por exemplo, as

nanopartículas do metal de transição provêm da calcinação de uma mistura de sais metálicos e uma base de óxido, à 500°C, por três horas.

A ativação do catalisador ocorre com o aquecimento no forno a uma temperatura necessária para que ocorra a interação com o precursor de Carbono os quais podem ser, por exemplo, gases hidrocarbonetos (KUMAR e ANDO, 2010). Com a decomposição do precursor, os átomos de Carbono são adsorvidos na superfície das nanopartículas de metais de transição (catalisador), difundindo-se, formando uma solução sólida, que, ao alcançar um limite crítico, começam a se precipitar fora da superfície, se organizando em estruturas tubulares, iniciando o crescimento dos CNTs (RATY, GYGI e GALLI, 2005), como exemplificado na Figura 14.

FIGURA 14: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PASSOS BÁSICOS DO CRESCIMENTO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE ÚNICA (SWCNT) EM UMA NANOPARTÍCULA DO CATALISADOR DE FE (ESFERA BRANCA): A) DIFUSÃO DE ÁTOMOS DE CARBONO INDIVIDUAIS (ESFERAS VERMELHAS) NA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR; B) FORMAÇÃO DE UMA FOLHA DE GRAFENO SP² FLUTUANDO NA SUPERFÍCIE DO CATALISADOR, COM ÁTOMOS DE BORDA COVALENTEMENTE LIGADOS AO METAL; C) INCORPORAÇÃO RAIZ PELA DIFUSÃO DE ÁTOMOS DE CARBONO.



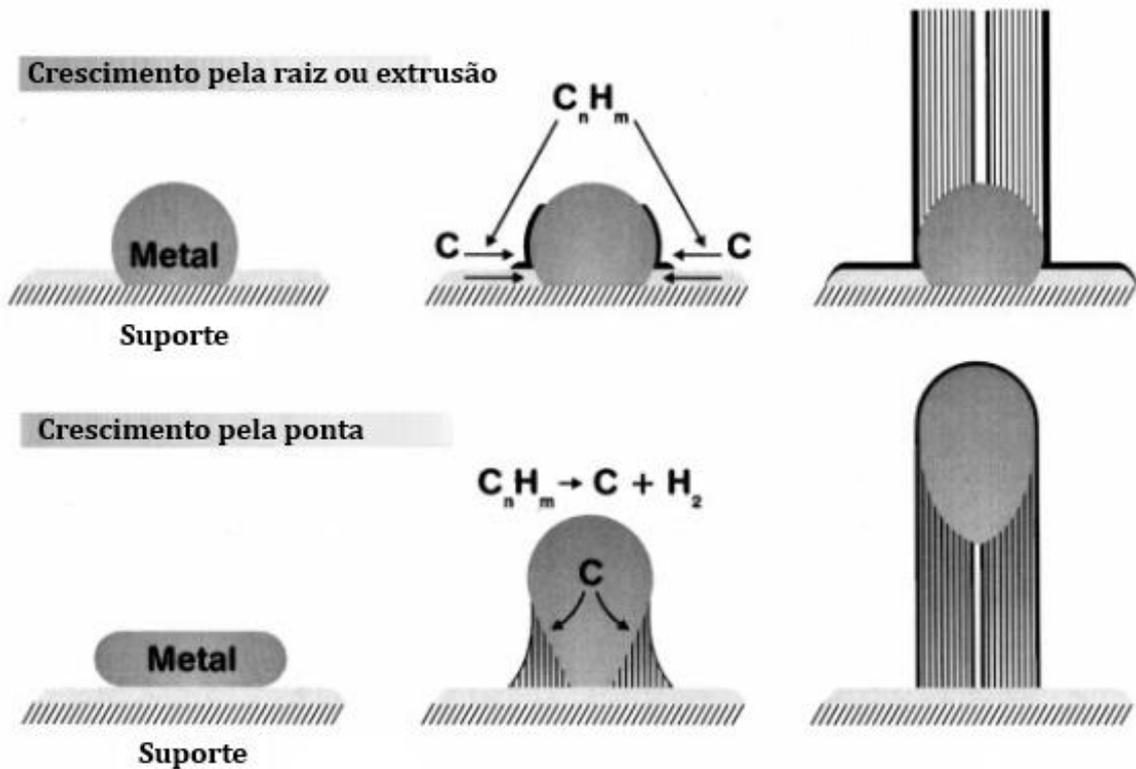
Fonte: (RATY, GYGI e GALLI, 2005).

Dentre os mecanismos propostos para a nucleação e crescimento dos MWCNTs, os mais aceitos são o crescimento via extrusão, ou pela raiz, e o crescimento via ponta (SINOTT *et al.*, 1999). No modelo de crescimento via raiz ou por extrusão o Carbono proveniente do gás aquecido dentro do forno segregaria da partícula metálica que permaneceria na superfície do substrato. No modelo de crescimento pela ponta o Carbono se ligaria entre a partícula metálica e o substrato, movendo a partícula metálica para a ponta do WCNT em crescimento. Estes dois modelos estão exemplificados na Figura 15.

As pesquisas na área atualmente buscam pela identificação das melhores combinações entre concentrações e componentes do catalisador, parâmetros de temperatura de aquecimento e pressão dos gases, pois estes influenciam diretamente nas propriedades dos nanotubos

produzidos, como diâmetro, comprimento e estrutura (DECK e VECCHIO, 2006; GREEF *et al.*, 2015; ESTEVES, OLIVEIRA e PASSOS, 2018; SHUDIN *et al.*, 2021).

FIGURA 15: MODELOS DE CRESCIMENTO DOS MWCNTS A PARTIR DE PARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO POR VIA RAIZ (DIAGRAMA SUPERIOR) OU EXTRUSÃO E POR VIA PONTA (DIAGRAMA INFERIOR).



Fonte: Modificado de SINOTT *et al.* (1999).

Existem diferentes metodologias para o preparo do catalisador, como o uso de nanofibras de carbono, e até mesmo CNTs, como suporte do catalisador, mergulhando-as em uma solução contendo o precursor do metal para retê-lo, ou como a preparação de soluções de sais mono e bimetálicos dissolvidos em etanol (ESTEVES, OLIVEIRA e PASSOS, 2018).

No caso da metodologia de preparo do catalisador utilizada neste trabalho, foi feita uma oxidação à 500° de uma solução de sais metálicos e uma base de óxido, por isso, uma investigação sobre combinações de metais de transição e bases de óxidos metálicos foi importante para se obter um alto rendimento na síntese *in situ* de RMF, o que proporciona CNTs com maior uniformidade e pureza.

O cálculo de rendimento de cada catalisador em relação à sua síntese em CVD é feito pela Equação (3), em que $GANHO[\%]$ corresponde ao ganho percentual em massa da síntese, m_{CNT} corresponde à massa de CNT sintetizada e m_{CAT} corresponde à massa de catalisador utilizada na síntese:

$$GANHO[\%] = [(m_{CNT} - m_{cat})/m_{cat}] \cdot 100 \quad (3)$$

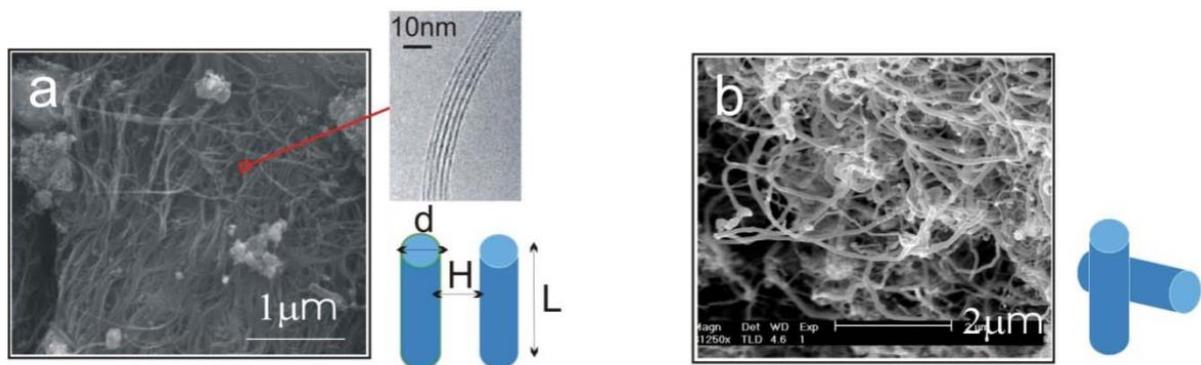
O maior rendimento na síntese dos CNTs proporciona nanotubos com maior comprimento e maior pureza, pois quanto maior o rendimento em massa de CNT em relação à massa de catalisador utilizada na síntese, menor é a quantidade de resquícios de catalisador no CNT resultante.

2.3.2. Métodos de dispersão dos nanotubos de Carbono

O conhecimento dos métodos de dispersão dos CNTs utilizados atualmente, na sua aplicação na fabricação de novos materiais, proporciona a compreensão sobre a importância do método de dispersão proposto neste trabalho. Como citado anteriormente, a forma de dispersão dos CNTs no material em que se aplica defini se os CNTs manterão sua integridade estrutural após dispersos e se os CNTs serão dispersos efetivamente, de forma homogênea, em todo material.

Os CNTs, após os processos de síntese, se aglomeram devido às forças fracas de van der Waals. A atração proveniente da formação de dipolos elétricos gerados pela organização hexaédrica do Carbono nos CNTs mantém os nanotubos unidos em aglomerados, como exemplificado na Figura 16, inviabilizando a sua efetiva dispersão na matriz dos materiais nos quais se pretende incorporá-los (HUANG e TERENTJEV, 2012).

FIGURA 16: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) MOSTRANDO: (A) NANOTUBOS DE PAREDE ÚNICA (SWNTS), CULTIVADOS POR DESCARGA DE ARCO ELÉTRICO, COM INSERÇÃO APRESENTANDO UM FEIXE DE SWNTS AGLOMERADOS; (B) NANOTUBOS DE PAREDES MÚLTIPLAS (MWNTS), CULTIVADOS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD). A INTERAÇÃO VAN DER WAALS (VDW) ENTRE UM PAR DE SWNTS OU UM PAR DE MWNTS É MODELADA POR UM PAR DE HASTES COM CONFIGURAÇÃO PARALELA E PERPENDICULAR, RESPECTIVAMENTE.



Fonte: (HUANG e TERENTJEV, 2012).

Para possibilitar a incorporação dos CNTs nos materiais se faz necessário a utilização de processos de dispersão, separando os CNTs em estado de aglomeração. No entanto, pouco

tempo após a dispersão, os CNTs voltam a se aglomerar devido às mesmas forças de atração de Van der Waals que os aglomeravam, se fazendo necessárias a complementação da dispersão com técnicas de funcionalização, aumentando a compatibilidade química dos CNTs com a matriz do material em que se deseja incorporá-los, retardando o retorno ao estado de aglomeração (CAMPONESCHI, 2007).

As técnicas mais utilizadas para a dispersão e funcionalização de CNTs, utilizadas durante a sua incorporação em novos materiais são:

- Técnicas de ultrassom;
- Técnica de moinho de bolas;
- Técnicas de funcionalização física e;
- Técnica de funcionalização química.

As técnicas de banho de ultrassom e ultrassonicação são utilizadas para promover a dispersão dos aglomerados de CNTs, cuja eficácia depende da frequência e tempo de exposição, no entanto o tempo de exposição deve ser o mínimo necessário para dispersar os aglomerados, pois estes métodos causam danos ou a destruição dos CNTs dependendo do tempo de exposição (HUANG e TERENCEV, 2012; SIMÕES *et al.*, 2015).

A técnica de moinho de bolas promove a dispersão dos aglomerados de CNTs pela colisão sucessivas de esferas rígidas, no entanto o processo provoca a exfoliação dos CNTs, gerando também Carbono amorfo, e a diminuição do comprimento dos CNTs (SILVA, 2017). No entanto, a formação de Carbono amorfo pode ser diminuída pela adição de MgO diminuindo o tempo de dispersão, como já observado por LIU *et al.* (2003). A limitação deste processo de dispersão está na diminuição significativa do comprimento dos CNTs o que afeta suas propriedades (LIU *et al.*, 2003).

Para estabilizar a dispersão dos nanotubos, são utilizados processos como a funcionalização química em que se modifica os CNTs ligando os átomos de Carbono a grupos funcionais, por meio de oxidação, fluoração, hidrogenação, introduções de moléculas poliméricas, ataques de ácidos (ácido sulfúrico – H_2SO_4 , ácido nítrico HNO_3), dentre outros processos (SILVA, 2017). No entanto, com os ataques de ácidos, por exemplo, ligações sp^2 são destruídas para ligação com grupos carboxílicos (DATYUK *et al.*, 2008), gerando descontinuidades nos CNTs, danificando sua estrutura, levando também ao seu rompimento,

afetando suas propriedades físicas, como a diminuição de suas propriedades elétricas (JEONGWOO *et al.*, 2007). Por tanto, apesar de estabilizar a dispersão, a funcionalização altera significativamente a estrutura e as propriedades dos CNTs.

A funcionalização física de CNTs, com surfactantes não covalentes, anfifílicos (que reagem tanto com substâncias polares, quanto com substâncias apolares), permitem a sua dispersão em solventes, aquosos e não aquosos, sem destruição de sua estrutura ou modificação de suas propriedades mecânicas (BILALIS *et al.*, 2014). A utilização de surfactantes pode estabilizar a dispersão dos CNTs por anos (PARVEEN *et al.*, 2016), no entanto, uma de suas limitações, por se ligarem à superfície dos CNTs por ligações fracas de Van der Waals, seu uso produz uma fraca aderência às matrizes em que se pretende incorporá-los, diminuindo o reforço mecânicos resultante (SHAH e BATRA, 2014). Estudos comprovam que a presença dos surfactantes diminui a condutividades elétrica dos CNTs e sua remoção, ou tratamento com ácidos, aumenta a condutividade (GENG *et al.*, 2008; REN e WANG, 2010).

As limitações dos processos de atualmente utilizados para a dispersão e funcionalização dos CNTs, como à destruição da estrutura dos nanotubos e modificação de suas propriedades, são alguns dos elementos que motivaram o desenvolvimento de metodologias capazes de dispersar os CNTs nos materiais em que se deseja incorporá-los sem tais modificações, como a síntese *in situ* e a dispersão *as grown*, utilizadas neste trabalho. Outra motivação é a diminuição de processos laboratoriais, necessários para se alcançar o material incorporado com o CNT, o que viabiliza a produção do material em larga escala, aumentando as chances de sua comercialização, devido a diminuição do custo e tempo de produção.

2.3.3. Propriedades e Aplicações dos CNTs em compósitos cimentícios

Desde o impactante artigo de IJIMA (1991), tem sido feito um grande esforço de pesquisadores para entender suas propriedades, e promover as mais diversas aplicações para o CNT. A combinação de algumas propriedades, como a alta área superficial de CNTs, alta condutividade elétrica, propriedades mecânicas superiores, alta estabilidade térmica, flexibilidade, condução metálica ou semicondutora, funcionalização destes nanomateriais e inserção em matrizes, abre caminho para estas inúmeras aplicações (IJAZ *et al.*, 2023; BARCELOS *et al.*, 2023; SONIA, THOMASA, E KAR, 2020; WU, MU e ZHAO, 2020).

No campo das propriedades elétricas, os nanotubos podem assumir a condição de metálicos ou semicondutores, o que os faz interessantes para aplicações em microeletrônica,

tornando possível a ele combinar aplicações estruturais e eletrônicas (WU, UM e ZHAO, 2020). Em termos de propriedades térmicas, os CNTs têm uma condutividade térmica comparável à de um dos melhores condutores térmicos até então, o diamante puro (SATTTLER, 2016). Sendo assim, dentre todos os outros nanomateriais de Carbono, eles ganham destaque devido à excepcional geometria estrutural e propriedades singulares. Algumas propriedades já observadas são: baixa densidade (1,2-2,6 g/cm³) (RADHAMANIA, LAUA E RAMAKRISHNA, 2018), área superficial (~10 - 500 m²/g) (LEHMAN *et al.*, 2011), além de excelentes propriedades mecânicas, resistência à corrosão, propriedades óticas exclusivas e muitas outras (SONIA, THOMASA, E KAR, 2020). Uma comparação das principais propriedades dos CNTs, comparado com fibras de Carbono comerciais, fibras de Kevlar, grafeno e aço estão sumarizados na Tabela 3.

TABELA 3: COMPARAÇÃO ENTRE ALGUMAS PROPRIEDADES DOS CNTS E AS FIBRAS DE CARBONO, A FIBRA DE KEVLAR, O GRAFENO E O AÇO.

VALOR/MATERIAL	FIBRA DE CARBONO	FIBRA KEVLAR	NANOTUBO DE CARBONO	GRAFENO	AÇO
Densidade [g/cm ³]	1,5	1,44	1,3-2,0	2,2	7,7-8,1
Módulo elástico [GPa]	280-800	120	1000-1800	1000	190-210
Condutividade elétrica [S/m]	4,5.10 ⁵	Isolante	10 ⁶ -10 ⁷	10 ⁸	1,45.10 ⁶
Condutividade térmica [W/mk]	500-1100	Isolante	6000	5000	52

Fonte: modificado de Sattler (2016, apud SILVA, 2017)², Chung (2012, apud SILVA, 2017)³.

Os nanotubos são as fibras mais rígidas e fortes já produzidas, fazendo com que suas propriedades mecânicas ganhem destaque na incorporação de materiais macros, os chamados compósitos, muito estudados na construção civil e engenharia de materiais.

Algumas grandezas chamam a atenção por seus valores consideravelmente superiores aos de outros materiais (Tabela 3) como o módulo de elasticidade dos CNTs que está na faixa de 1 a 1,8 TPa comparado com o da fibra de Carbono comercial cujo valor máximo é próximo de 800 GPa. A tensão de ruptura do CNT (~60 GPa) chega a ser 50 (cinquenta) vezes maior que a do aço (SATTTLER, 2016). Outro exemplo é o módulo de Young, que podem ser tão altos quanto 1000 GPa, quando comparado com o do aço, é cerca de 5 (cinco) vezes maior. Propriedades como esta, em conjunto com sua baixa densidade, conferem aos nanotubos um enorme potencial em uma vasta gama de aplicações estruturais, porém devido ao caráter hidrofóbico do CNT ocasionado pela presença de forças atrativas chamadas de interações de Van der Waals, normalmente resulta em sua aglomeração quando incorporado em uma matriz

² SATTTLER, K.D. **Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds**. CRC Press, 2016.

³ CHUNG, D.D.L., CHUNG, D. **Carbon Fiber Composites**. Science, 2012.

(SILVA, 2017). Assim, a dispersão homogênea de CNT na matriz de interesse é fundamental para a melhora nas propriedades.

Neste contexto, há vários trabalhos reportados para sua aplicação como reforço em cimento (MEDONZA e FILHO, 2017; XU, LIU e Li, 2015; SONG *et al.*, 2017; HAWREEN, BOGAS E DIAS, 2018; KONSTA-GDOUTOS, METAXA e SHAH, 2010), exigindo métodos de funcionalização (ligação de grupos funcionais ao CNT), bem como uso de aditivos ou surfactantes para promover a dispersão e aumentar sua resistência à tração. A funcionalização de CNTs envolve ácidos, processos químicos sofisticados e, apesar de eficiente para uma homogênea dispersão dos CNTs é realizada em nível laboratorial, devido à complexidade e alto custo, e sua aplicação industrial em larga escala não é viável.

Diante dessas limitações, novos métodos estão sendo desenvolvidos para dispersão de CNTs em matrizes macros (cimento, polímero, cerâmicas) de forma economicamente viável e com maior eficiência. Uma forma alternativa, desenvolvida recentemente, é a síntese de CNT *in situ* sobre macromateriais, tais como areia e RMF. O intuito é que esta forma de síntese via CVD promova melhora na dispersão destes nanomateriais na matriz de interesse, sem o uso de funcionalização, dispersantes, surfactantes ou processos químicos sofisticados, buscando se obter um processo escalável e com melhoras das propriedades mecânicas da matriz (GERALDO *et al.*, 2019). Em trabalhos recentes (GERALDO, *et al.* 2020) há relatos de MWCNT crescidos *in situ* de areia para a formação de compósitos cimentícios, argamassa com até 26% de aumento na resistência à tração.

Foi observado que os CNTs, além de diminuir a nucleação de trincas, também aumentam a resistência à compressão, ductilidade e a resistência à tração de concreto e argamassas (CWIRZEN, HABERMEHL-CWIRZEN, PENTTALA, 2008). Sendo assim, o RMF nanoestruturado desenvolvido neste trabalho, pode ser usado em diversas matrizes (cerâmicas, poliméricas, cimentícias e outras), contribuindo para o aumento das propriedades dos compósitos formados. Somado a isso, vislumbra-se também um caráter ambiental sustentável, pois indica um caminho de utilização do RMF, para futuras aplicações industriais e, portanto, consiste em uma contribuição para a redução do impacto ambiental da mineração.

2.4. CNT EM MATRIZES CIMENTÍCIAS E REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO (RMF)

É aqui apresentado uma breve discussão acerca dos resultados já obtidos em relação a aplicação dos CNTs em compósitos cimentícios juntamente com a utilização do rejeito de mineração de ferro (RMF).

Pesquisas já obtiveram resultados positivos na incorporação de MWCNT em matrizes cimentícias, observando o impedimento da nucleação, crescimento e fusão de micro trincas (LU, OUYANG e XU, 2016). O preenchimento aleatório de matrizes porosas, que é o caso das cimentícias, é a causa da melhora em suas propriedades mecânicas, no entanto tal ação depende da concentração e da qualidade dos MWCNT agregados a matriz.

Além de evitar trincas, a adição de MWCNT em matrizes cimentícias aumenta sua ductilidade, resistência à tração e compressão (LI, WANG e ZHAO, 2005; KONSTAGDOUTOS e AZA, 2014; CHAIPANICH *et al.*, 2010; LI, WANG, e ZHAO, 2005). Trabalhos recentes têm colhido resultados da adição de MWCNT em matrizes cimentícias, entretanto todos utilizam algum processo químico sofisticado ou aditivo para a dispersão dos nanomateriais (BORGES, 2019; SEDAGHATDOOST e BEHFARNIA, 2018, GENGYING *et al.*, 2022; LEE *et al.*, 2022).

Existem trabalhos que sintetizaram CNTs sobre outros macro materiais por CVD, como sobre vermiculita (PERCENO *et al.*, 2012), crisólita (TEIXEIRA *et al.*, 2013) e argila (SILVA *et al.*, 2018), e mais recente, fruto deste trabalho, RMF nanoestruturado com rendimento em massa de 1800% em massa de Carbono na síntese por CVD (COSTAL *et al.*, 2021).

Em anos recentes, foi realizada a dispersão de MWCNT em matrizes cimentícias contendo RMF, no entanto utilizaram uma técnica de redução de íons metálicos de Ferro do rejeito para a síntese de CNT, pouco eficiente em comparação à técnica que está sendo proposta neste trabalho (SILVA, 2018). Além de baixo rendimento na síntese de CNT, a redução do ferro contido no rejeito, envolve tratamentos ácidos e com gases redutores (hidrogênio), encarecendo o produto e inviabilizando a escala.

Trabalhos que utilizam o RMF como catalizador para a síntese de CNTs, como o de Guerreiro, Andrade e Freitas (2020) mostram que, além do baixo rendimento (cerca de 54%), o processo descrito pelos autores requer alta temperatura (900°C) e RMF com alto teor de Ferro (acima de 40%), o que inviabiliza a aplicação em escala.

Sendo assim, as inúmeras aplicações de CNTs agregam valor a produtos já existentes, agregando propriedades mais avançadas ou ainda inovam na elaboração e funcionamento de novos dispositivos tecnológicos. Com a metodologia de aplicação dos CNTs proposta neste trabalho, pretende-se fabricar compósitos de qualidades mais elevadas que os obtidos em trabalhos na área, além de promover a incorporação de CNT de forma pioneira e viável economicamente, com a síntese *in situ* em RMF de alto rendimento em massa.

A síntese *in situ* não depende do ferro contido no RMF para o crescimento dos CNTs, pois estes crescem a partir dos metais de transição impregnados sobre toda a superfície do RMF durante o processo de mistura do catalisador com o RMF em sua fabricação. Assim, além da produção e caracterização da argamassa com RMF nanoestruturado, a metodologia proposta por este trabalho poderá servir de base para a utilização em escala de rejeito de mineração.

2.5. ESTUDOS DE APLICAÇÃO DE CNT EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

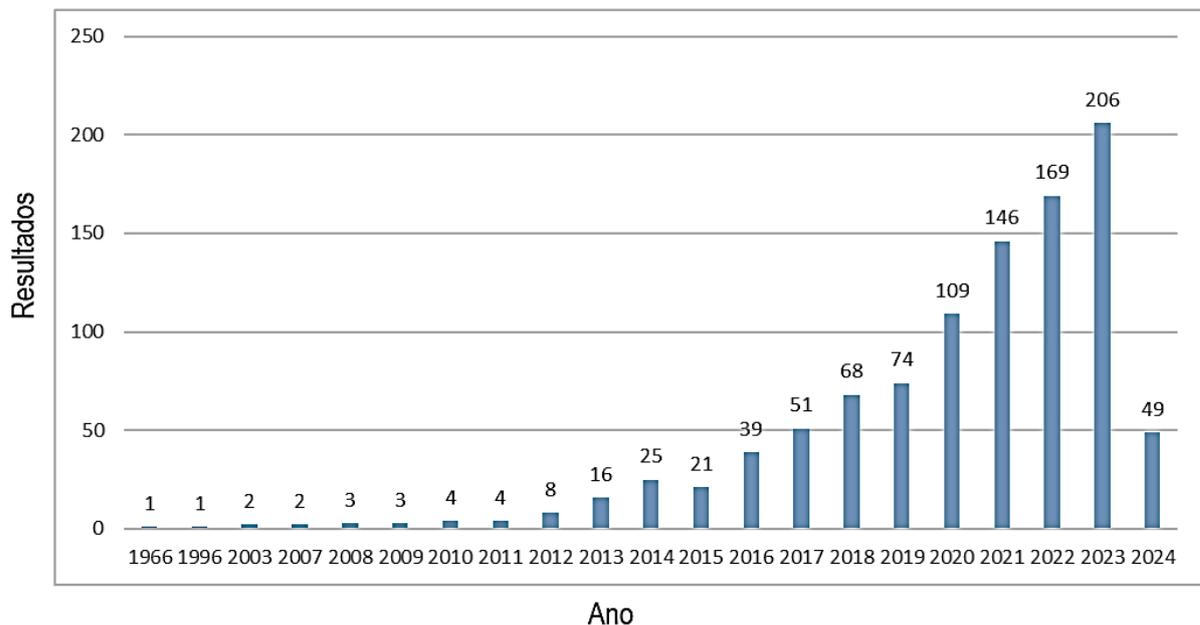
Para uma melhor análise das publicações sobre a otimização da relação da porcentagem de CNTs na composição do traço de estruturas de argamassa e as consequentes modificações em sua resistência à tração e compressão, foi realizada uma pesquisa bibliométrica simples, em 13 de fevereiro de 2024 (dois mil e vinte quatro) na base de dados *ScienceDirect*, utilizando os termos: *carbon*, *nanotube*, *cement*, *mortar*, *tensile*, *compressive* e *strength* sendo estes os principais termos relacionados com os objetivos e metodologia deste trabalho, envolvendo a aplicação de CNTs na fabricação de argamassa e sua influência nas resistências à tração e compressão. Os resultados obtidos por ano de publicação estão apresentados na Figura 17.

Ao todo, foram obtidos 1001 (mil e um) resultados, sendo que 172 (cento e setenta e dois) são artigos de revisão e 595 (quinhentos e noventa e cinco) são artigos de pesquisa. Desta análise se tem uma noção de como a pesquisa relacionada à aplicação de CNTs em argamassa está em crescimento acelerado, apresentando um caráter exponencial com o passar do tempo. Um outro resultado encontrado a partir deste levantamento foram as revistas mais relevantes na área, cujos resultados estão apresentados na Figura 18.

Em relação aos trabalhos mais atuais na área de aplicações de CNTs em matrizes cimentícias, segundo a revisão sistemática realizada por Silvestro e Gleize (2020), 97% de um total de 99 (noventa e nove) trabalhos publicados entre 2014 e 2019, nas bases *Science Direct*, *Scopus* e *Scielo*, utilizaram MWCNTs no aprimoramento de métodos de produção de argamassa comparado com o emprego de SWCNTs, argumentando que este cenário se dá, possivelmente,

devido ao fato de terem um custo menor e menor tendência a aglomeração, o que proporciona uma dispersão mais homogênea. Ainda, 23% dos artigos utilizaram CNTs funcionalizados com grupos carboxílicos (-COOH) ou hidroxílicos (-OH), mesmo diante de estudos que já verificaram um efeito negativo na dispersão com o uso de CNT funcionalizados na argamassa (REALES e FILHO, 2017).

FIGURA 17: RESULTADOS POR ANO DE PUBLICAÇÃO DA BUSCA NA BASE SCIENCE DIRECT UTILIZANDO AS PALAVRAS-CHAVE: CARBON, NANOTUBE, CEMENT, MORTAR, TENSILE, COMPRESSIVE E STRENGTH. ANÁLISE REALIZADA EM FEVEREIRO DE 2024.



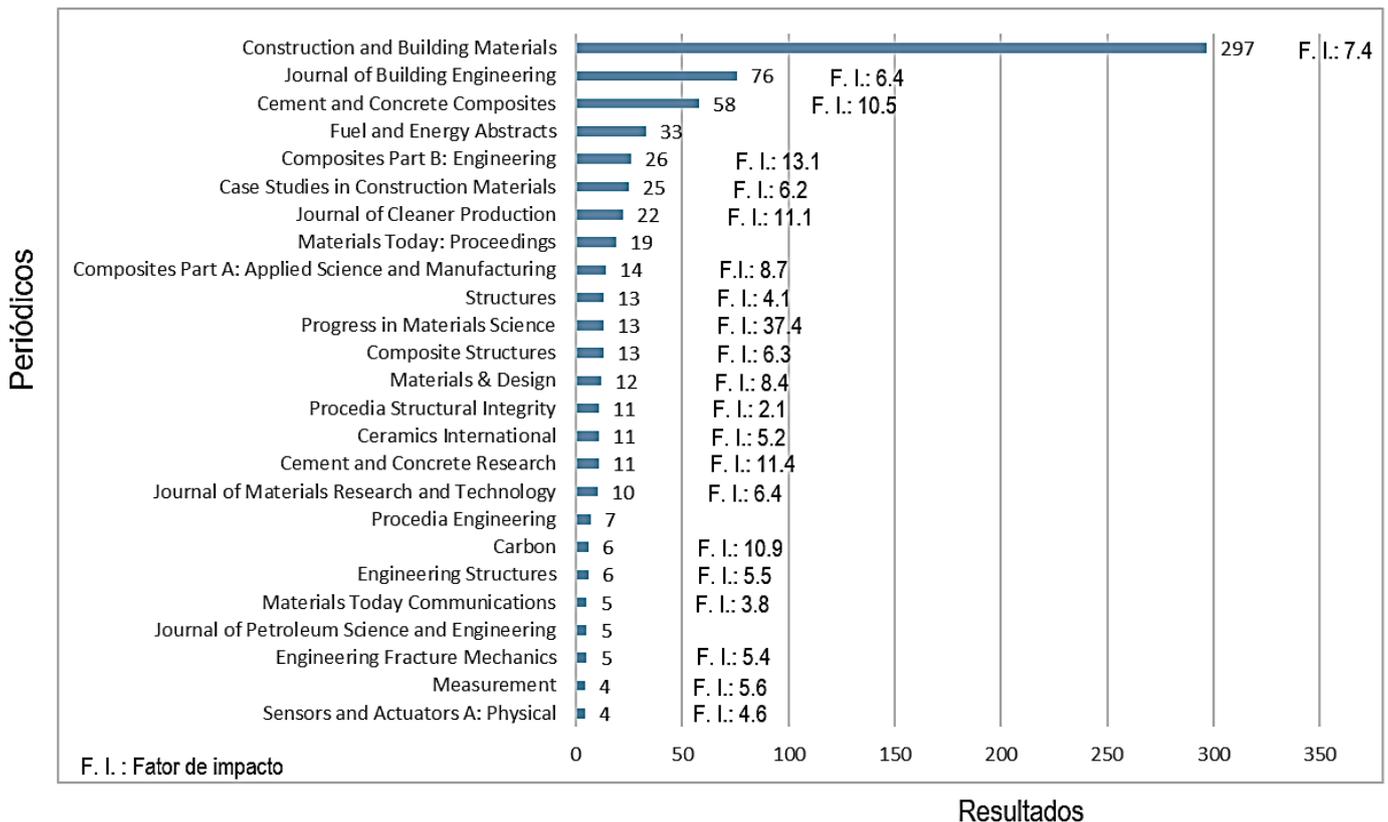
Fonte: Elaboração própria.

Em relação aos trabalhos mais atuais na área de aplicações de CNTs em matrizes cimentícias, segundo a revisão sistemática realizada por Silvestro e Gleize (2020), 97% de um total de 99 (noventa e nove) trabalhos publicados entre 2014 e 2019, nas bases *Science Direct*, *Scopus* e *Scielo*, utilizaram MWCNTs no aprimoramento de métodos de produção de argamassa comparado com o emprego de SWCNTs, argumentando que este cenário se dá, possivelmente, devido ao fato de terem um custo menor e menor tendência a aglomeração, o que proporciona uma dispersão mais homogênea. Ainda, 23% dos artigos utilizaram CNTs funcionalizados com grupos carboxílicos (-COOH) ou hidroxílicos (-OH), mesmo diante de estudos que já verificaram um efeito negativo na dispersão com o uso de CNT funcionalizados na argamassa (REALES e FILHO, 2017).

SILVESTRO e GLEIZE (2020) observaram que, na fase de dispersão dos CNTs, 84% dos trabalhos utilizaram ultrassom de banho e 77% utilizaram dispersantes. Nos 57 (cinquenta e sete) trabalhos que analisaram a resistência à tração sob flexão, 61,4% apresentarão um ponto

ótimo de proporção de CNTs em 0,1% em relação à massa de cimento, concordando com os trabalhos que apresentaram, em sua maioria, esta concentração também como ponto ótimo para os ensaios de compressão.

FIGURA 18: RESULTADOS POR REVISTA DA BUSCA NA BASE SCIENCE DIRECT UTILIZANDO AS PALAVRAS-CHAVE: CARBON, NANOTUBE, CEMENT, MORTAR, TENSILE, COMPRESSIVE E STRENGTH. ANÁLISE REALIZADA EM FEVEREIRO DE 2024.



Fonte: Elaboração própria.

Já com relação à geometria dos CNTs aplicados na fabricação de argamassa, Mohsen *et al.* (2017) analisaram os efeitos da geometria de MWCNTs na dispersão, resistência a compressão e resistência a tração em matrizes cimentícias de cimento Portland, com diâmetros entre 10-50 nm e comprimentos entre 0,5-30 μm . Em uma de suas conclusões, os autores pontuaram que para CNTs de até 0,15% em relação à massa de cimento, os que possuem menores diâmetros e maiores comprimentos conferem os mais altos valores de resistência mecânica às matrizes cimentícias. Os autores também observaram que os CNTs mais curtos (0,5-2 μm) possuíam melhores propriedades de dispersão que os de 10-30 μm , concordando com o trabalho de Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010).

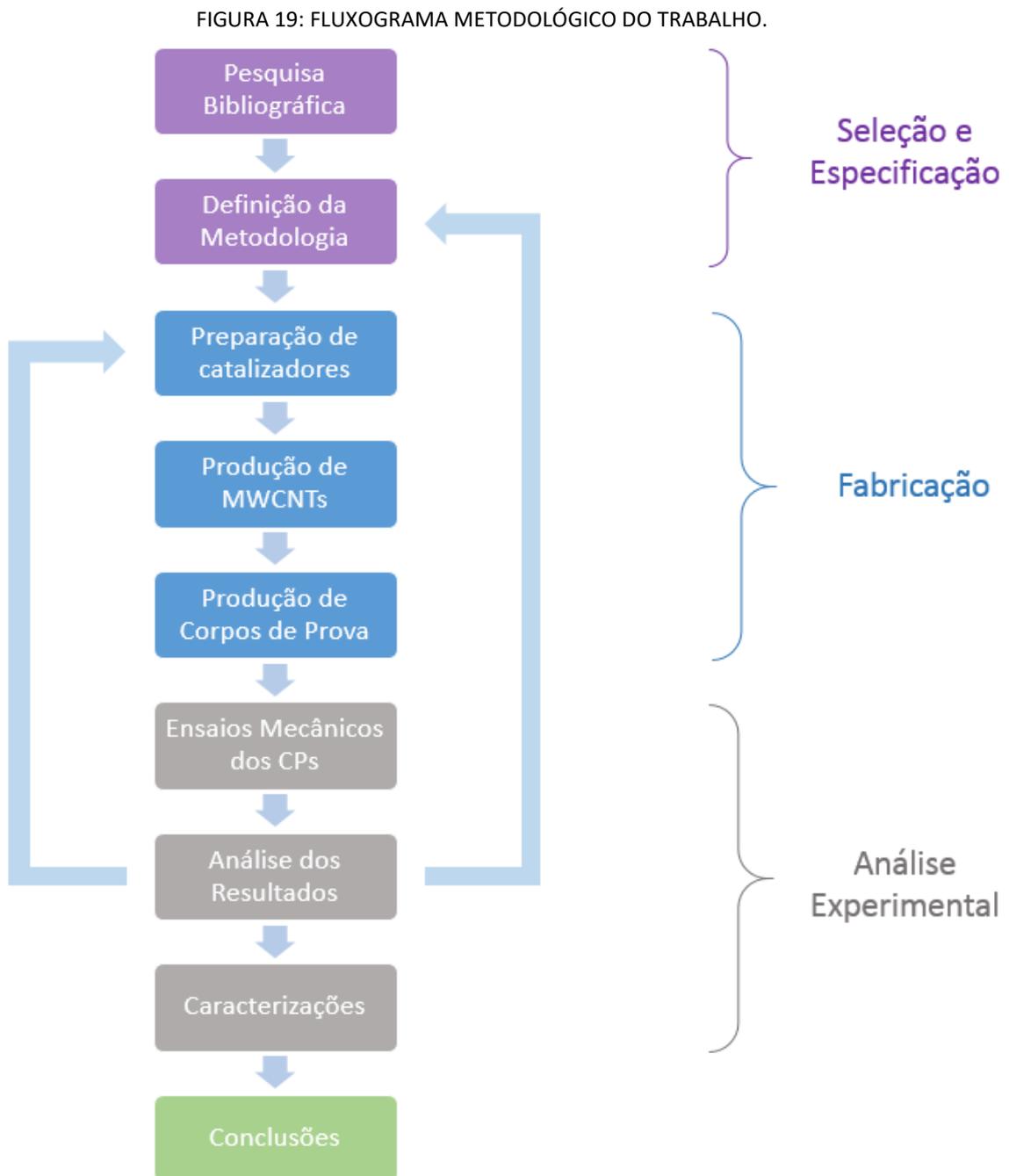
Com relação a proporção entre água e cimento no traço da argamassa, Manzur e Yazdani (2014) analisaram a resistência mecânica sob várias razões de água e cimento na composição dos traços das argamassas nanoestruturadas. Analisando uma proporção de MWCNTs de 0,3%

em relação à massa de cimento, para as razões de água e cimento de 0,50, 0,55, 0,60, 0,62, 0,65, e 0,70, foi observado que a razão de 0,5 apresentou a pior performance para argamassas com 7 e 28 dias de cura, enquanto a maior resistência a compressão foi observada para a razão de 0,62, com 17.5% e 10.3% de ganho em relação às referências com 7 e 28 dias de cura, respectivamente.

O método utilizado neste trabalho produz resultados ainda não publicados na literatura, obtendo rendimentos de síntese e pureza acima do que é alcançado atualmente, assim como o reforço de propriedades mecânicas acima de limites definidos pelos métodos usuais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo do impacto da aplicação de nanotubos de Carbono (CNT, do inglês *Carbon Nanotube*) nas propriedades mecânicas de corpos de prova (CP) de argamassa, aqui serão apresentadas detalhadamente cada etapa da metodologia e dos materiais utilizados neste trabalho. A sequência de etapas definidas como metodologia do trabalho se seguiu como descrito na Figura 19.



Fonte: Elaboração própria.

3.1. PREPARAÇÃO DE CATALISADORES PARA SÍNTESE DE CNT POR CVD

Parte essencial da fabricação e aplicação de CNTs em matrizes cimentícias está na escolha apropriada da metodologia de fabricação dos catalisadores utilizados no processo de síntese. Neste trabalho, foi selecionada a síntese por deposição química de vapor (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*), devido à sua característica de alto rendimento e aos resultados obtidos anteriormente (GERALDO *et al.*, 2020). Assim, foi alvo de dedicação, no início deste trabalho, o desenvolvimento de catalisadores com a busca por uma combinação ótima de elementos metálicos e óxidos na composição do catalisador a ser utilizado.

Para se obter o melhor catalisador ótimo em relação ao rendimento na síntese e uniformidade estrutural dos CNTs, foram analisadas duas combinações de metais de transição: uma combinação contendo Ferro (Fe) e outra contendo Ferro (Fe) e Cobalto (Co), para dois óxidos: óxido de magnésio (MgO) e óxido de alumínio (Al₂O₃). As escolhas se devem a experimentações com sínteses, realizadas anteriormente pelo grupo de pesquisadores da Universidade Federal de Itajubá, do campus de Itabira, que vem desenvolvendo pesquisas nesta área, as quais motivaram este trabalho. Com estas combinações, tem-se assim quatro diferentes catalisadores, apresentados na Tabela 4.

TABELA 4: REAGENTES E PROPORÇÕES TESTADAS PARA SELEÇÃO DE CATALISADORES.

CATALISADOR	METAL	ÓXIDO	PROPORÇÃO
1	<i>Fe</i>	<i>MgO</i>	<i>Fe, MgO</i> : 4: 1
2	<i>Fe</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe, Al₂O₃</i> : 4: 1
3	<i>Fe + Co</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe, Co, Al₂O₃</i> : 1: 1: 1/2
4	<i>Fe + Co</i>	<i>MgO</i>	<i>Fe, Co, MgO</i> : 1: 1: 1/2

Fonte: Elaboração própria.

Foi então calculados os rendimentos percentuais em massa da síntese de CNTs de cada catalisador, para comparar a eficiência de cada um. Além do rendimento em ganho de massa de Carbono, os CNT produzidos pelos catalisadores foram caracterizados por Termogravimetria, para uma análise qualitativa da pureza e tipo de CNT sintetizado, e ainda MEV, para uma análise morfológica dos tubos. O catalisador ótimo foi então escolhido para a síntese de CNT *in situ* de RMF, um dos objetivos deste trabalho.

3.2. PRODUÇÃO DE MWCNTS POR CVD

A seguir, é apresentada a metodologia utilizada para a síntese de nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi-Wall Carbon Nanotube*) pela CVD.

Na produção de MWCNTs por CVD, tanto na etapa de seleção de catalisadores, quanto na etapa de síntese *in-situ* de MWCNTs em RMF, os parâmetros de vazão dos gases, temperatura de crescimento e tempo de permanência na temperatura de crescimento foram os mesmos.

Então, na metodologia utilizada neste trabalho, são utilizados o argônio (Ar), para o estabelecimento e uma atmosfera inerte, e o etileno (C_2H_4) como fonte de Carbono para a deposição química de CNTs. Durante a CVD, o argônio (Ar) e o etileno (C_2H_4) tem sua vazão controlada em 500 e 300 sccm, respectivamente.

O aquecimento do forno utilizado para a CVD, apresentado na Figura 20.a, possui um controlador eletrônico de temperatura, apresentado na Figura 20.b.

FIGURA 20: A): FORNO E; B): CONTROLADOR ELETRÔNICO DE TEMPERATURA UTILIZADO PARA O AQUECIMENTO DO FORNO DURANTE O PROCESSO DE CVD.



Fonte: Elaboração própria.

A temperatura definida para o processo de deposição química é de $750^{\circ}C$, em função de resultados alcançados em pesquisas anteriores a este pelos pesquisadores envolvidos neste trabalho (GERALDO *et al.*, 2020).

Após o aquecimento do forno, o fluxo do etileno é liberado por 25 minutos, intervalo de tempo obtido como ótimo. Durante a liberação do etileno, a temperatura do forno é mantida constante em $750^{\circ}C$. A constância da temperatura nesta etapa é garantida pelo controlador eletrônico de temperatura (Figura 20.b), enquanto a constância do fluxo dos gases é garantida pelos controladores de fluxo (Figura 21).

Após os 25 minutos, o fluxo de etileno é interrompido e o aquecimento do forno desligado, deixando que sua temperatura abaixasse naturalmente. Então, o forno é aberto e os CNTs obtidos têm sua massa mensurada para o cálculo de eficiência do processo.

FIGURA 21: CONTROLADORES DE FLUXO DOS GASES UTILIZADOS NO PROCESSO DE CVD.



Fonte: Elaboração própria.

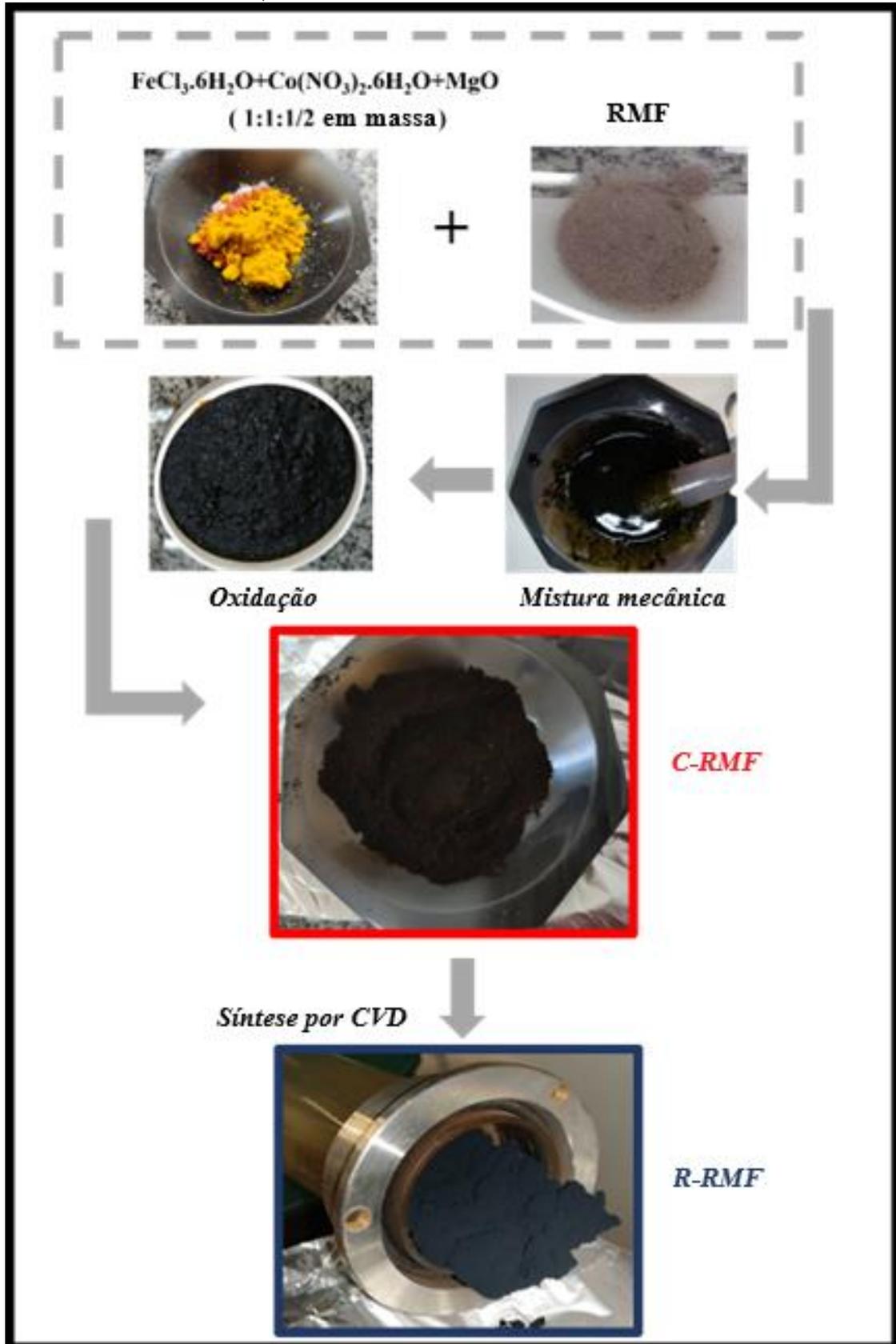
3.2.1. Produção de nanotubos de carbono *in situ* de RMF

Neste trabalho, a proposta de uma metodologia inovadora com relação à incorporação dos MWCNTs em matrizes cimentícias tem como processo essencial a confecção do catalisador.

Com a concentração ótima obtida para o catalisador, este é fabricado por meio da mistura de sais metálicos, do óxido e do rejeito de mineração de ferro (RMF), possibilitando a síntese *in situ*. Foram utilizados o cloreto de Ferro (III) (FeCl_3) e o nitrato de Cobalto (II) ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), hexahidratados, em uma base de óxido de Magnésio (MgO) na proporção de 1:1:1/2 em massa, adicionados ao RMF, como exemplificado na Figura 22, o que gera uma distribuição homogênea sobre todas superfícies das partículas do rejeito, possibilitando a síntese *in situ*. A proporção de RMF em relação aos sais metálicos e o óxido (FeCl_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ e MgO) é de 1:1/2 em massa, respectivamente.

A mistura do RMF na confecção do catalisador promove o crescimento dos MWCNTs sobre suas partículas, de dimensões microscópicas, de modo a promover sua dispersão de forma homogênea na argamassa. A mistura catalítica é então levada a uma mufla à 500 °C por 3 horas, para volatilização dos elementos dos sais e ainda, calcinação (oxidação) do catalisador.

FIGURA 22: FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DA FABRICAÇÃO DO CATALISADOR PELA MISTURA DE CLORETO DE FERRO, NITRATO DE COBALTO, ÓXIDO DE MAGNÉSIO E REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO (RMF) E OXIDAÇÃO À 500°, FINALIZANDO NA SÍNTESE DE MWCNTS POR CVD.



Fonte: Elaboração própria.

3.3. PRODUÇÃO DOS CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA COM RMF NANOESTRUTURADO

A seguir, é apresentada a metodologia utilizada para a fabricação dos corpos de prova (CP) das amostras definidas para a análise dos efeitos da incorporação do MWCNTs em argamassas.

Na metodologia adotada neste trabalho, os CPs são fabricados conforme a norma NBR 13279 (ABNT, 2005a) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), denominada “Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão”. Da mesma forma, a argamassa é fabricada conforme a norma da NBR 13276 (ABNT, 2016), denominada “Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura e determinação do índice de consistência”.

Os corpos de prova foram definidos como apresentado na Tabela 5, contendo: uma referência de argamassa, sem rejeito e sem nanotubos de Carbono; uma referência de argamassa contendo RMF e três amostras contendo argamassa com RMF e rejeito nanoestruturado.

TABELA 5: DEFINIÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (CP) POR AMOSTRA.

<u>AMOSTRAS</u>	<u>COMPONENTES DA AMOSTRA</u>		
	Argamassa	RMF	CNT
REF-AREIA	X		
REF-REJ	X	X	
CNT 0,12%	X	X	X
CNT 0,20%	X	X	X
CNT 0,80%	X	X	X

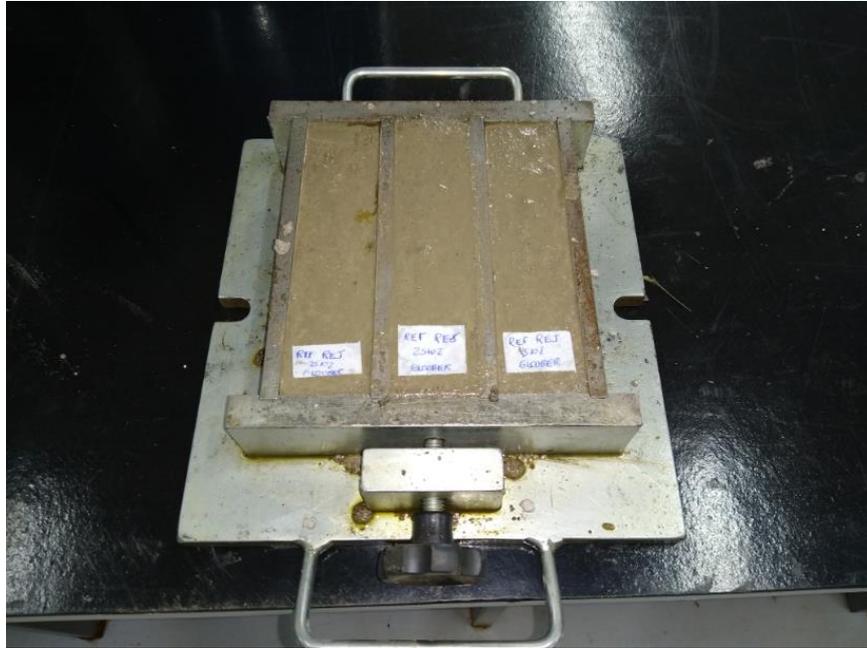
Fonte: Elaboração própria.

Foram definidas, então, duas referências. Na referência fabricada com o RMF, o rejeito substitui a areia de 100 (granulação), devido a maior semelhança entre suas granulações. As referências são necessárias para a comparação entre as propriedades mecânicas resultantes da adição de MWCNTs à argamassa. Assim, neste trabalho, os resultados poderão promover uma melhor compreensão da influência do RMF, ou do rejeito nanoestruturado, na alteração das propriedades de argamassas, pelas comparações com modelos convencionais de referência padrão.

Os moldes, normatizados segundo a NBR 13279 (ABNT, 2005a), conforme ilustrados na Figura 23, são constituídos por armações abertas de paredes removíveis, moldando CPs com

geometria de 4 cm x 4 cm x 16 cm, volume teórico de 0,256 dm³, e a massa total seca de aproximadamente 1579 g.

FIGURA 23: MOLDES PARA CONFECCÃO DOS CORPOS DE PROVA DE ARGAMASSA CONFORME NBR 13279.



Fonte: Elaboração própria.

Realizada a mistura dos materiais do traço, lembrando que o RMF nanoestruturado é misturado assim como resultou da síntese de CNTs sobre o RMF do traço (método de mistura *as grown*), é realizada medição para obtenção do índice de consistência, segundo a NBR 13276 (ABNT, 2016), com a argamassa fresca. Após as medições, a argamassa é colocada no molde, identificando devidamente cada molde, que permanece ao ar livre por 24hs para sua abertura. Após a abertura dos moldes, os CPs são colocados em cura por 7 (sete) dias para assim serem realizados os ensaios e medições propostos neste trabalho.

3.3.1. Traço dos corpos de prova de argamassa

A seguir, são apresentadas as proporções de cimento, areia, RMF, MWCNTs e água para cada amostra definida para o estudo deste trabalho.

Para a confecção dos CPs de argamassa com a adição do rejeito nanoestruturado, substituindo a areia de 100 (granulação), foram definidas as concentrações de MWCNTs conforme apresentado na Tabela 6, em que é apresentada a relação percentual entre a massa de MWCNTs e a massa de cimento no traço.

Como apresentado no capítulo anterior, usualmente há um estabelecimento de uma concentração de nanotubos na argamassa em relação à massa de cimento dita como ótima,

relativamente ao ganho de resistência mecânica, de 0,1%. Deste modo, foram definidas concentrações em torno e acima deste ponto ótimo.

TABELA 6: CONCENTRAÇÕES DE CNTS DE CADA AMOSTRA, UTILIZADAS NA FABRICAÇÃO DOS CPS DE ARGAMASSA NANOESTRUTURADA.

AMOSTRAS	CONCENTRAÇÃO DE CNTS EM RELAÇÃO A MASSA DE CIMENTO (USUAL) [%]
REFERÊNCIA PADRÃO	----
REFERÊNCIA COM REJEITO	----
CNT 0,12	0,12
CNT 0,20	0,20
CNT 0,80	0,80

Fonte: Elaboração própria.

O cimento utilizado foi o cimento portland CPV-ARI, cujas propriedades estão presentes na Tabela 7 (ITAMBÉ, 2022).

TABELA 7: PROPRIEDADES DO CIMENTO CPV-ARI UTILIZADO NO TRABALHO.

PROPRIEDADES		Médias	Limite ¹
GRANULOMETRIA	Área específica – Blaine [cm ² /g]	4302	3000
	Material retido na peneira 0.075 mm [%]	0.18	-
	Material retido na peneira 0.045 mm [%]	0.84	-
	Perda fogo [%]	3,31	4.5
MASSA ESPECÍFICA MÉDIA [G/CM³]		3.09	-
COMPOSIÇÃO QUÍMICA	SiO ₂	19.12	-
	Al ₂ O ₃	4.51	-
	Fe ₂ O ₃	2.88	-
	CaO	62.72	-
	MgO	2.82	-
	K ₂ O	-	-
	SO ₃	2.62	4.5
	TiO ₂	-	-
	Resíduos insolúveis [%]	0.67	1.0

LIMITE ¹ – DEFINIÇÃO BASEADA NA NORMA NBR 16697: 2018

Fonte: (ITAMBÉ, 2022).

Para a confecção dos CPs de argamassa, foi escolhido o traço cuja relação água/cimento foi de 0,48. Foram definidas duas referências: uma contendo areia padrão (REF-AREIA) com

granulações de 16, 30, 50 e 100 mesh; outra substituindo a areia de 100 mesh por RMF (REF-REJ), devido à proximidade relativa de suas granulações.

Padronizando a identificação das amostras, foi utilizada a composição de cada traço, conforme apresentado na Tabela 8.

TABELA 8: TRAÇO DA ARGAMASSA PARA CONFEÇÃO DE CORPOS DE PROVA PRISMÁTICOS PARA CADA AMOSTRA.

INSUMOS PARA 3 CPS	REF-AREIA	REF-REJ	CNT 0,12%	CNT 0,20%	CNT 0,80%
Cimento portland [g]	395,00	395,00	395,00	395,00	395,00
Areia 16 mesh [g]	296,00	296,00	296,00	296,00	296,00
Areia 30 mesh [g]	296,00	296,00	296,00	296,00	296,00
Areia 50 mesh [g]	296,00	296,00	296,00	296,00	296,00
Areia 100 mesh [g]	296,00	----	----	----	----
RMF [g]	----	296,00	295,45	295,09	292,27
R-RMF [g]	----	----	0,55	0,91	3,73
MWCNTs [%]	----	----	0,12	0,20	0,80
Água [ml]	190,00	190,00	190,00	190,00	190,00

Fonte: Elaboração própria.

3.4. EQUIPAMENTOS E ENSAIOS MECÂNICOS DOS CORPOS DE PROVA

A seguir, são apresentados os equipamentos utilizados na realização dos ensaios mecânicos sobre os corpos de prova e as metodologias definidas para cada ensaio. A determinação de um parâmetro de julgamento sobre a trabalhabilidade da argamassa é utilizada a medição do índice de consistência da argamassa. Para identificar os limites das propriedades mecânicas dos materiais sólidos, dois tipos de esforços são primeiramente investigados: os esforços de tração e de compressão. No caso dos materiais cimentícios, o índice de consistência e a resistência mecânica é identificada por meio de ensaios padronizados no Brasil pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT).

3.4.1. Índice de consistência

Imediatamente após a mistura dos elementos de cada traço, antes da colocação da argamassa nos moldes, efetuou-se a medição para determinação do índice de consistência, também denominada trabalhabilidade, conforme as normas NBR 13276 (ABNT, 2016) e NBR 7215 (ABNT, 2019).

Nas medições para determinação da trabalhabilidade, a massa é acomodada em três camadas em um recipiente em forma de tronco cônico, em que cada camada recebe 15 (quinze),

10 (dez) e 5 (cinco) golpes, respectivamente na primeira, segunda e terceira camada, para o devido adensamento no recipiente. O rasamento é realizado passando a régua metálica com movimentos curtos, retirando-se qualquer partícula em volta com pano úmido. Este processo e a máquina modelo MC – 119 da Solotest utilizada para as medições estão apresentados na Figura 24.

Após o adensamento, a máquina eleva-se 12,5 mm e cai em queda livre por 30 (trinta) vezes em 30 (trinta) segundos, gerando o espalhamento da amostra moldada em formato cônico. O índice de consistência é determinado por meio da média aritmética de 3 (três) medições de diâmetro, expressas em milímetros, arredondada ao número inteiro mais próximo.

É importante destacar que antes das medições, os corpos de prova têm sua geometria e massa mensuradas e são devidamente identificados, como apresentado na Figura 28.

FIGURA 24: MÁQUINA UTILIZADA PARA DE DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA E RECIPIENTE EM FORMA DE TRONCO CÔNICO, DEFINIDOS NAS NORMAS NBR 13276 E NBR 7215 DA ABNT.



Fonte: Elaboração própria.

3.4.2. Ensaio de tração na flexão e compressão

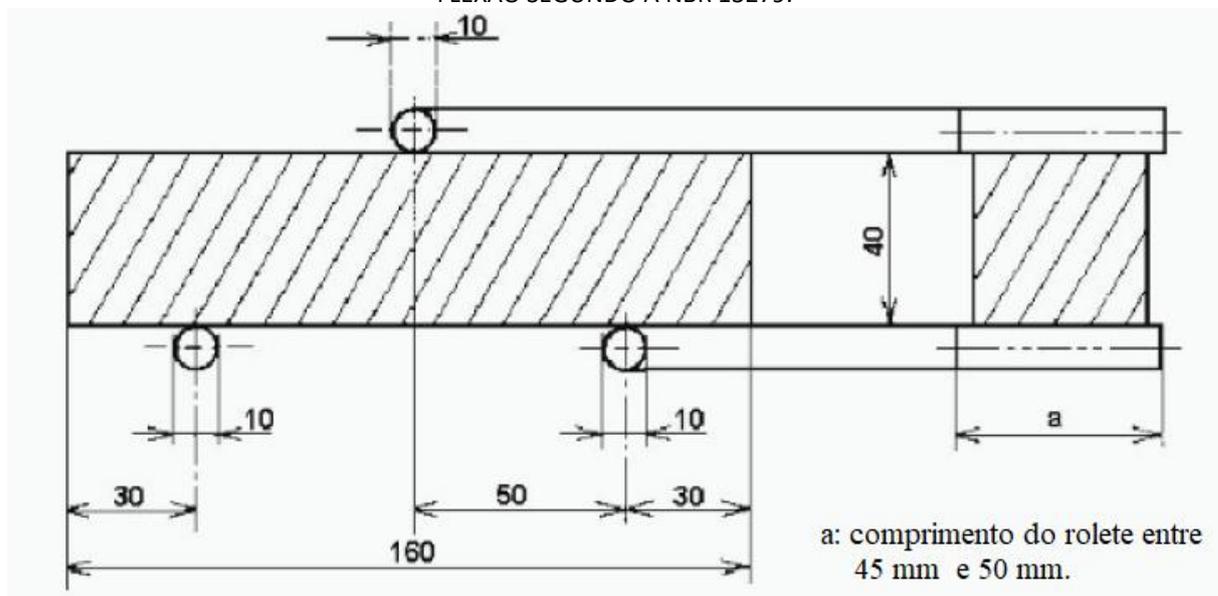
Os ensaios de tração na flexão e compressão, apresentados nesta seção, utilizados neste trabalho são definidos pela norma NBR 13279 (ABNT, 2005a).

Para determinação do limite de resistência à tração foi realizado o ensaio de tração na flexão. Neste ensaio, segundo a norma, um corpo de prova prismático é posicionado sobre dois apoios, em forma de roletes, em sua superfície inferior e a carga é aplicada no centro de sua

superfície superior com o mesmo tipo de apoio, conforme ilustra a Figura 25, onde os roletes devem possuir entre 45 mm e 50 mm.

Neste ensaio é utilizado um corpo de prova de 40 mm x 40 mm x 160 mm (Figura 25), sobre o qual é realizado, primeiramente, o ensaio de tração na flexão com um dispositivo capaz de aplicar a carga sem choque de $50 \pm 10 \text{ N/s}$, gerando duas metades de corpo de prova. Posteriormente, é realizado o ensaio de compressão nas metades, geradas após o ensaio de tração na flexão, com um dispositivo capaz de aplicar uma carga de $500 \pm 50 \text{ N/s}$.

FIGURA 25: GEOMETRIA DO CORPO DE PROVA E PONTOS DE APOIO DEFINIDOS PARA O ENSAIO DE TRAÇÃO NA FLEXÃO SEGUNDO A NBR 13279.



Fonte: modificado de ABNT (2005a).

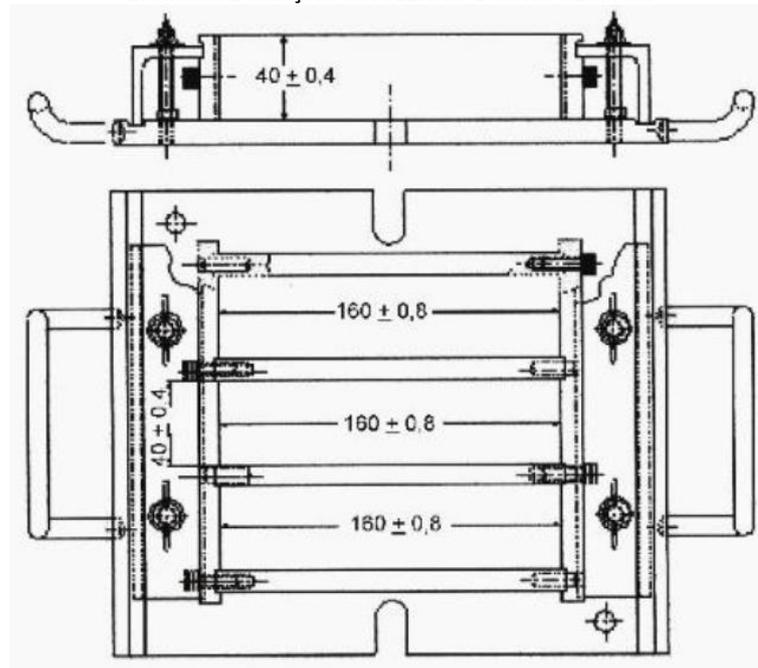
A norma orienta a confecção de três corpos de prova, moldados em molde padronizado (Figura 26), com massa recém preparada.

Após os ensaios, a norma defini que seja calculada a média das resistências individuais dos três corpos de prova e o desvio absoluto máximo para cada corpo de prova, que se trata da diferença entre a resistência individual de cada corpo de prova e a média.

Para o ensaio de tração na flexão, a resistência a tração é a média das resistências dos três corpos de prova, mas caso algum desvio absoluto máximo exceda $0,3 \text{ MPa}$, deve ser calculada uma nova média com dois corpos de prova, descartando o valor discrepante. Para ser válido o ensaio, deve ser calculada a média de pelo menos dois corpos de prova, caso contrário o ensaio deve ser refeito.

Para o ensaio de compressão, as metades de corpo de prova devem estar apoiadas por um prato inferior com um batente de apoio e um prato superior de $40 \pm 1 \text{ mm}$ de comprimento e $40 \pm 1 \text{ mm}$ de lado e, durante a aplicação de carga, não devem ter sua posição relativa alterada (Figura 27).

FIGURA 26: MOLDE DEFINIDO PELA NBR 13279, UTILIZADO PARA MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVA PARA ENSAIOS E TRAÇÃO NA FLEXÃO E COMPRESSÃO.

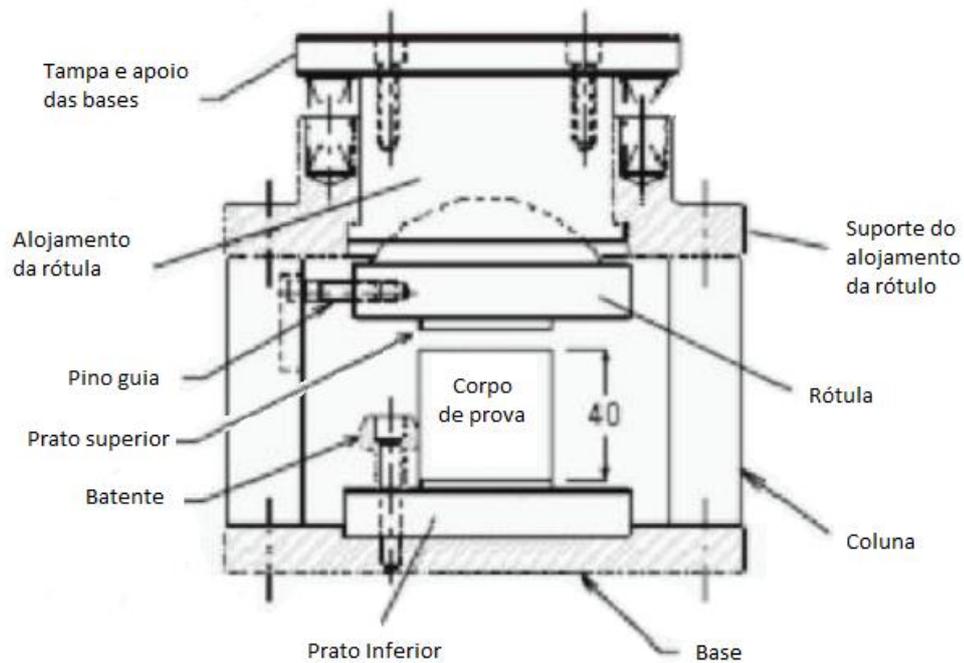


Fonte: modificado de ABNT (2005a).

Analogamente ao ensaio de tração na flexão, no ensaio de compressão a resistência a compressão é a média das resistências das seis metades de corpo de prova, mas caso algum desvio absoluto máximo exceda $0,5 \text{ MPa}$, deve ser calculada uma nova média com as demais resistências individuais, descartando o valor discrepante. Para ser válido o ensaio, deve ser calculada a média de pelo menos quatro metades de corpo de prova, caso contrário o ensaio deve ser refeito.

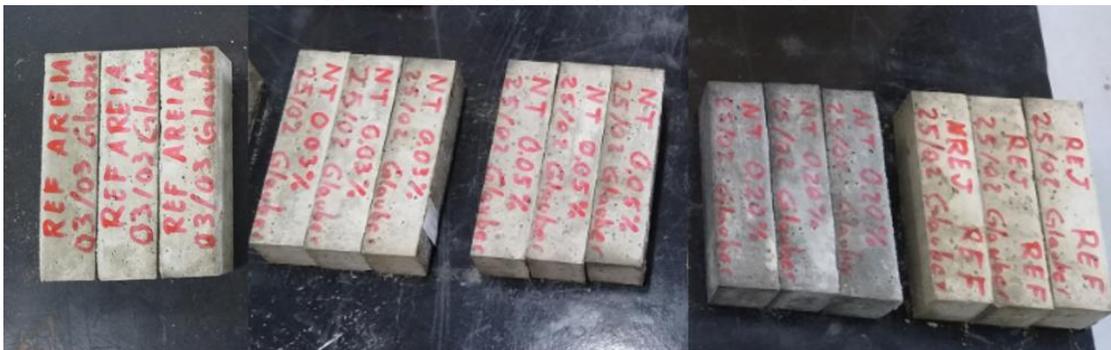
Foram confeccionados 6 (seis) corpos de prova prismáticos por amostra, em que cada traço produz três corpos de prova (sendo, assim, necessário dois traços para a fabricação dos CPs de cada amostra) e os ensaios foram realizados após 7 (sete) dias de cura em água saturada com cal.

FIGURA 27: DISPOSITIVO DE CARGA DEFINIDO PELA NBR 13279 PARA ENSAIOS DE COMPRESSÃO.



Fonte: modificado de ABNT (2005a).

FIGURA 28: CORPOS DE PROVA IDENTIFICADOS.



Fonte: Elaboração própria.

Para os ensaios de resistência à tração na flexão, as amostras em que o desvio absoluto máximo é superior a 0,3 MPa, é calculado uma nova média, desconsiderando o valor discrepante. A máquina de ensaio utilizada foi a Emic de modelo DL20000, apresentada na Figura 29.

Logo após o ensaio de tração na flexão, as metades dos corpos de prova, devidamente selecionadas, conforme a norma NBR 13279 (ABNT, 2005a), são ensaiadas quanto a sua resistência à compressão também na mesma máquina. Seguindo as orientações desta mesma norma, para a obtenção da tensão de compressão dos CPs de um molde, é calculada a média de no mínimo 4 (quatro) metades de corpo de prova (provenientes do ensaio de tração na flexão) para cada tipo de traço e idade. Nas amostras em que o desvio absoluto máximo foi superior a 0,5 MPa, faz-se o cálculo de uma nova média, desconsiderando o valor discrepante.

FIGURA 29: MÁQUINA DE ENSAIO DE TRAÇÃO NA FLEXÃO E COMPRESSÃO EMIC DE MODELO DL20000.



Fonte: Elaboração própria.

3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

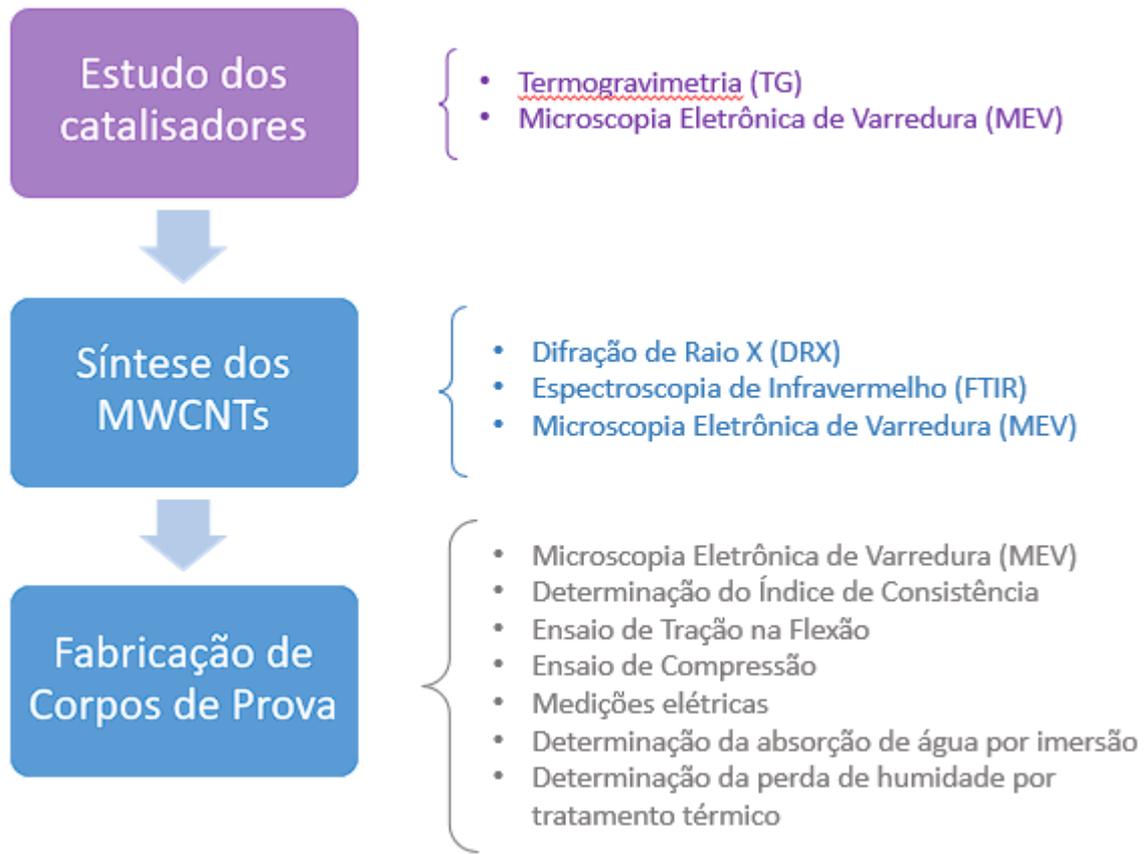
Além dos ensaios realizados para verificar as propriedades mecânicas, foram utilizadas técnicas de caracterização dos materiais envolvidos em cada etapa do trabalho. A Figura 30 apresenta as técnicas de caracterizações e medições realizadas sobre cada elemento envolvido na síntese dos MWCNTs e na fabricação dos CPs de argamassa.

Para analisar quimicamente os processos de fabricação dos catalisadores e síntese dos MWCNTs crescidos sobre o RMF, foram utilizadas as técnicas de Termogravimetria (TG), difração de raios X (DRX) e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform - Infrared*).

Para analisar as nanoestruturas em escalas apropriadas, foram necessárias técnicas de caracterização capazes de visualizar elementos na escala de nanômetros, devido à presença dos CNTs, como a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de alta resolução.

Para analisar a influência da aplicação MWCNTs na argamassa em suas propriedades físicas, foram realizadas medidas elétricas, da absorção de água por imersão e da perda de humidade por tratamento térmico.

FIGURA 30: FLUXOGRAMA DAS CARACTERIZAÇÕES E ENSAIOS REALIZADOS.



Fonte: Elaboração própria.

3.5.1. Termogravimetria (TG)

Na medição por Termogravimetria (TG) é avaliada a variação da massa em amostras submetidas ao aquecimento, sob taxa definida, e atmosfera ambiente ou controlada. Assim como elementos diferentes entram em combustão em temperaturas diferentes, perdendo massa, elementos metálicos oxidam em temperaturas diferentes ganhando massa em certos intervalos de temperatura. A derivada da curva de massa por temperatura (DTG) oferece informações diretas sobre temperaturas inicial e final de perda de massa e de máxima taxa de perda, o que possibilita a identificação dos diferentes componentes que compreendem a amostra analisada (RIBEIRO *et al.*, 2021).

Por relacionar a perda de massa com o aquecimento de todo tipo de material, inclusive de materiais amorfos, a termogravimetria pode ser utilizada como uma técnica complementar a outras técnicas.

A DTG possibilita a aferição, com maior resolução que a TG, de perdas consecutivas de massa da amostra. Outro diferencial da DTG, no caso do estudo dos CNTs, se observa na análise da uniformidade e pureza da amostra, pois sínteses de alto rendimento geram CNTs com

alta pureza e uniformidade, apresentando picos mais estreitos na DTG do que CNTs impuros e disformes, característica de sínteses de baixo rendimento (SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016).

Neste trabalho, a amostra tem sua temperatura elevada em atmosfera oxidante até sua queima completa. A máquina utilizada é uma TG 60 Shimadzu, onde as amostras são aquecidas em cadinho de Alumina, com um fluxo de ar de 50 ml/min. As medidas foram feitas de 25 °C à 800 °C, com uma rampa de aquecimento 5 °C/min.

3.5.2. Difração de Raio-X (DRX)

O estudo e a investigação contínua do fenômeno da difração de raios X em diversos materiais sólidos fizeram parte da construção do entendimento atual sobre as diferentes organizações cristalinas, arranjos atômicos e moleculares dos materiais (CALLISTER e RETHWISCH, 2012). O fenômeno da difração (Figura 31) ocorre com a reflexão, da radiação incidente, pelos planos paralelos dos átomos da rede cristalina, o que gera interferência construtivas e destrutivas (Figura 32) mensuráveis na radiação refletida.

Pela Lei de Bragg, descrita pela Equação (4), pode-se verificar a onda resultante da difração e calcular o espaçamento existente entre os obstáculos que geraram a distorção da onda incidente dependendo de seu ângulo de incidência e comprimento de onda. Nesta equação, n é um número inteiro que representa a ordem da reflexão, λ representa o comprimento de onda do feixe incidente, d_{hkl} a distância interplanar, da microestrutura cristalina analisada, que forma um ângulo θ denominado na cristalografia por ângulo de Bragg ou ângulo de difração. Já as distâncias \overline{SQ} e \overline{QT} , exemplificadas na Figura 31, somados correspondem à distância adicional percorrida pelos raios incidentes sobre um plano cristalino em relação à distância percorrida por raios que incide sobre um plano diretamente acima deste, formando um feixe de radiação refletido.

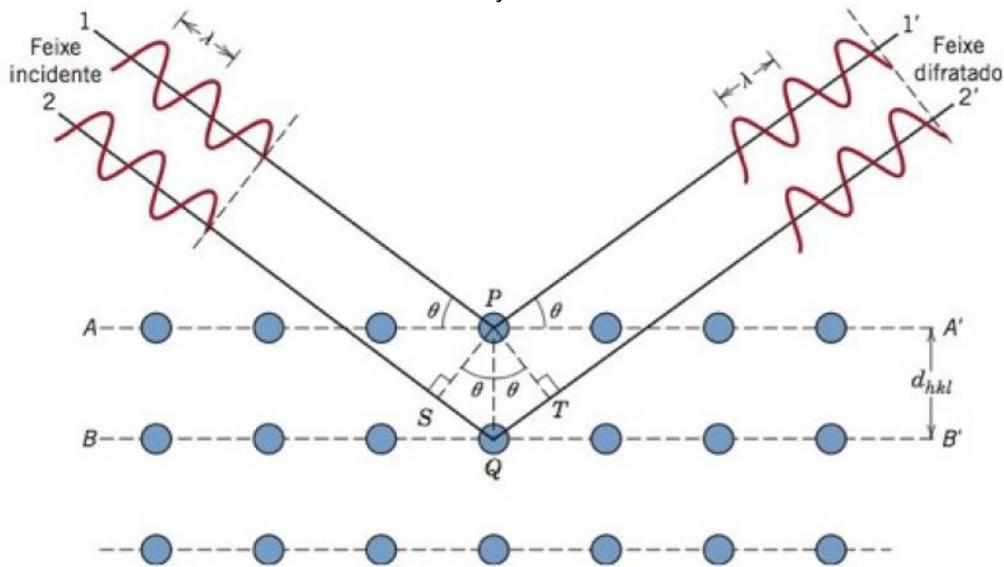
$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} = 2d_{hkl} \text{sen } \theta$$

Segundo a Lei de Bragg, uma interferência construtiva (Figura 32.a) ocorrerá (4) quando a diferença entre o comprimento das trajetórias 1-P-1' e 2-Q-2' (isto é $\overline{SQ} + \overline{QT}$) das ondas de um feixe de raios X monocromático coerente, incidente com um ângulo θ , for igual n vezes seu comprimento de onda (λ). Os diferentes materiais cristalinos são, então, identificados por meio de suas distâncias interplanares (d_{hkl}) de cada material por seu

parâmetro de rede (a) e por seus índices de Miller (h , k e l), relacionados pela Equação (5) (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5)$$

FIGURA 31: ILUSTRAÇÃO DA LEI DE BRAGG.



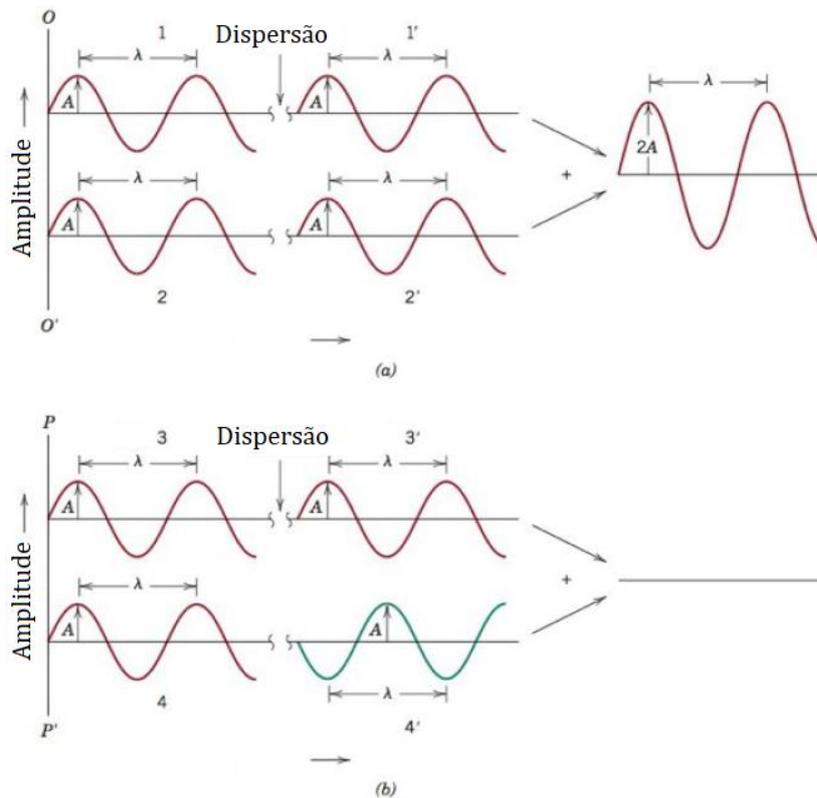
Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

A quantificação das composições mineralógicas pode ser obtida pelas equações matemáticas do método de refinamento conhecido por método de Rietveld, que, com base em bancos de dados disponibilizados (como o *Crystallography Information File*), analisam os difratogramas de cada amostra estudada (RIBEIRO *et al.*, 2021).

A importância da DRX neste trabalho está na entrega de dados quantitativos confiáveis sobre as propriedades estruturais dos cristais e sobre as abundâncias de fases individuais contidas nos materiais estudados (SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016). Aqui, ela é utilizada principalmente para a identificação das fases presentes na microestrutura das amostras.

Para analisar os materiais utilizados no trabalho, quanto à sua composição cristalográfica e molecular, como o catalizador escolhido (a base de Fe:Co:MgO), o RMF, os CNTs e o rejeito nanoestruturado (R-RMF), foi realizada a medição da difração de raio X (DRX), utilizando radiação Cu K α (radiação proveniente dos elétrons ejetados do nível K de átomos de Cobre), em um difratômetro de marca Rigaku, apresentado na Figura 33.

FIGURA 32: EFEITOS DE INTERFERÊNCIA DE ONDAS: (A) INTERFERÊNCIA CONSTRUTIVA E; (B) INTERFERÊNCIA DESTRUTIVA.



Fonte: modificado de CALLISTER e RETHWISCH (2012).

FIGURA 33: DIFRATÔMETRO DE MARCA RIGAKU, UTILIZADO NO TRABALHO PARA REALIZAÇÃO DA TÉCNICA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X.



Fonte: Elaboração própria.

3.5.3. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização por espectroscopia no infravermelho parte do princípio da absorção de radiação pela amostra estudada. As diferentes moléculas e estruturas cristalinas possuem

diferentes modos normais de vibração, dependendo do seu arranjo espacial. Estes modos de vibrar são excitados pela radiação infravermelha incidente na amostra, possibilitando a identificação de ligações atômicas presentes no material por meio da comparação com os dados já registrados das frequências de vibração das diferentes moléculas existentes, ou de sua estrutura cristalina. Dessa forma, a radiação infravermelha incidente é absorvida pela molécula, gerando uma vibração a partir da variação no dipolo permanente de suas ligações cuja frequência de vibração é a mesma da radiação absorvida (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2018).

No espectrômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform - Infrared*), cujo funcionamento se baseia no princípio do interferômetro (RIBEIRO *et al.*, 2021), o feixe de radiação infravermelha passa do um interferômetro que sobrepõe feixes com defasagem de fase, os quais incidem na amostra e, em seguida, sobre um detector, gerando um interferograma que registra as intensidades do feixe absorvidos pelas moléculas da amostra. Sobre o interferograma é aplicada a transformada de Fourier, passando as informações sobre a absorção em função da frequência do feixe incidente, possibilitando maior acurácia ao se aferir quais as moléculas presentes na amostra ou mesmo qual é a sua estrutura cristalina (SKOOG, HOLLER e CROUCH, 2018).

Para analisar os diferentes componentes existentes no rejeito e as modificações químicas que ocorrem na fabricação do catalisador sobre ele, assim como analisar as diferenças e similaridades da composição dos CNTs e do rejeito nanoestruturado, foram realizadas as medições de Espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As medições de FTIR foram realizados em um espectrômetro VERTEX – 70V, Bruker, operando em modo de reflexão difusa (DRIFT), apresentado na Figura 34.

FIGURA 34: ESPECTÔMETRO VERTEX – 70V, BRUCKER, OPERANDO EM MODO DE REFLEXÃO DIFUSA (DRIFT).

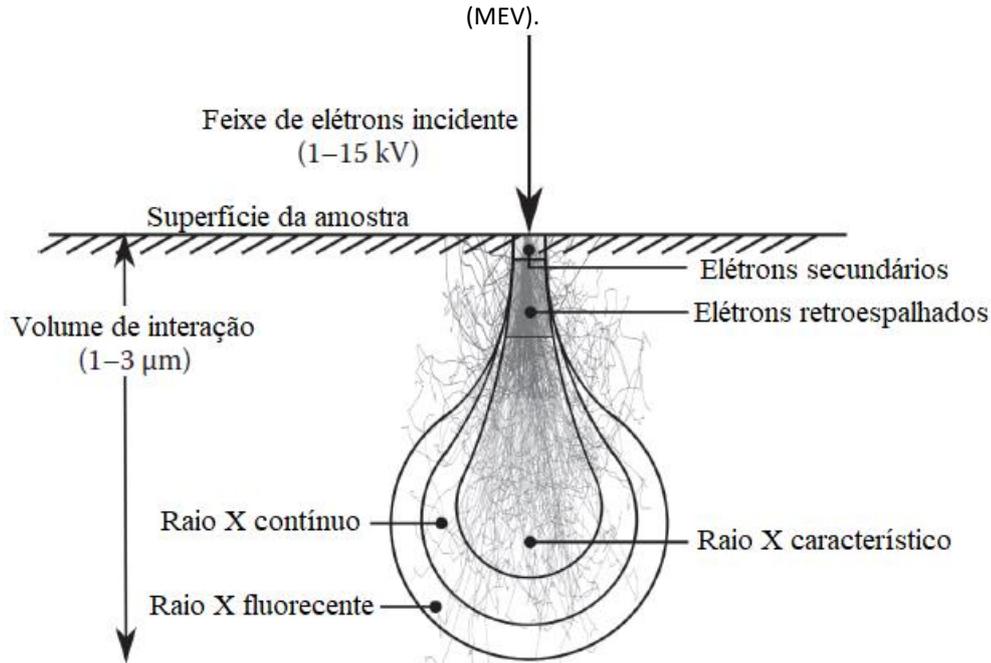


Fonte: Elaboração própria.

3.5.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Uma das técnicas mais recentes conhecidas, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) se caracteriza pela formação de imagens em um tubo de raios catódicos por elétrons retroespalhados pelo choque com a superfície da amostra (Figura 35) (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

FIGURA 35: REGIÃO DE INTERAÇÃO COM O FEIXE DE ELÉTRONS NA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

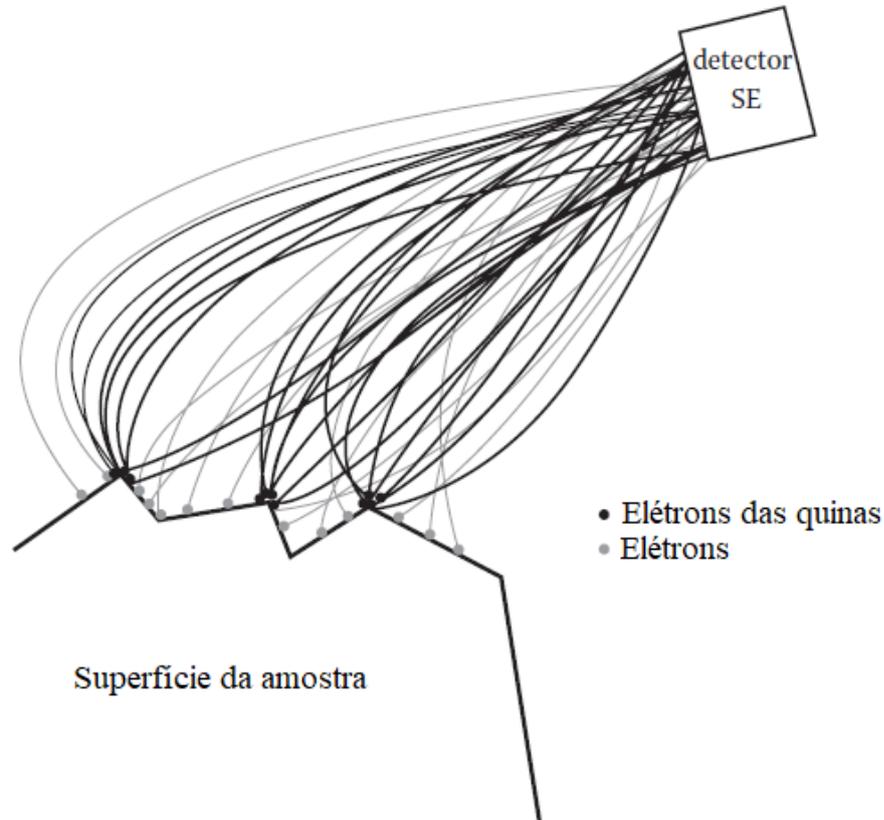


Fonte: modificado de SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH (2016).

A colisão do material analisado pela MEV produz sinais que são captados por diferentes instrumentos, posicionados no interior do aparelho de microscopia, preparados para separar as diferentes informações deste sinal. Neste sinal estão elétrons secundários (SE, do inglês *Secondary Electrons*), elétrons retroespalhados (BSE, do inglês *Backscattered Electrons*) e raios X característicos. A captação de elétrons, ou raios X, refletidos por diferentes regiões do material possibilitam sua análise por diferentes perspectivas.

Os elétrons secundários, ou SE, são repelidos ainda com grande energia cinética, pois são provenientes de uma camada mais superficial do material (Figura 35), podem alcançar resolução da ordem de 1-2 nm (SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016). Estes fornecem informações mais precisas, dependendo da perícia do operador em ajustar os parâmetros do feixe, sobre a morfologia da superfície em que o elétrons incidem (Figura 36).

FIGURA 36: ESQUEMA DA DETECÇÃO DO RETROESPALHAMENTO DOS ELÉTRONS SECUNDÁRIOS NA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).



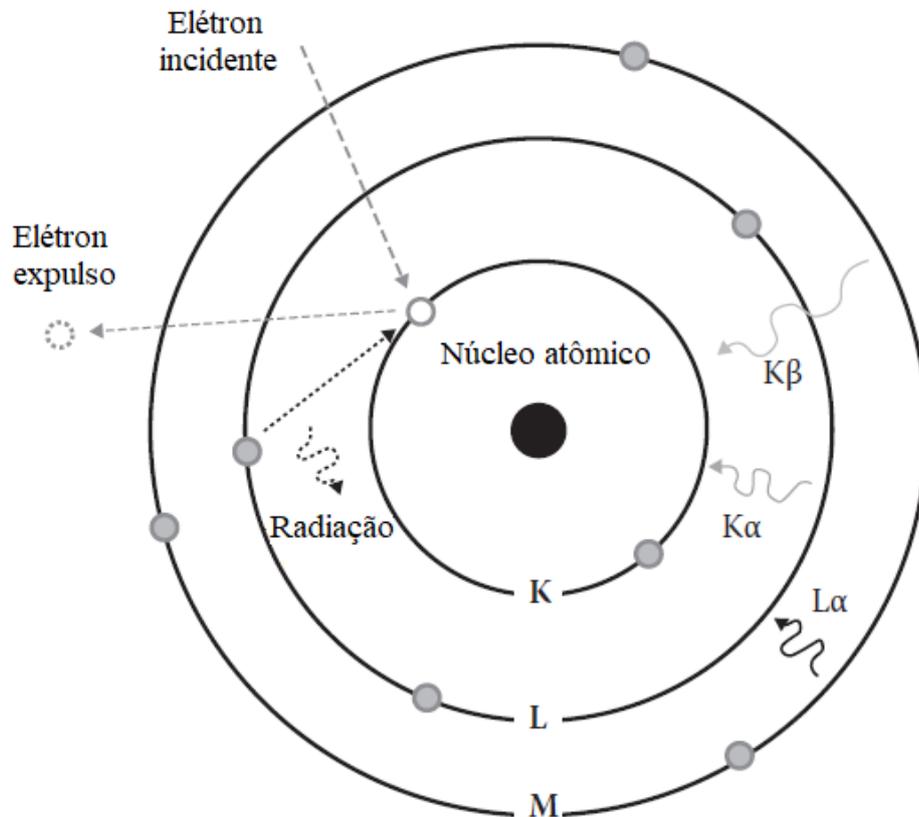
Fonte: modificado de SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH (2016).

Os elétrons retroespalhados, ou BSE, provenientes de uma região mais interna do material (Figura 35), possuem menor energia cinética, fornecendo informações mais precisas sobre os diferentes tipos de materiais que compõem a amostra.

Imagens também podem ser obtidas pela captação dos raios X característicos (Figura 35). Estes são formados pela radiação produzida pelo salto de elétrons entre diferentes camadas, dos átomos do material, em consequência da falta de um elétron expulso pela colisão com o feixe incidente (Figura 37). Apesar de produzir imagens com menor definição, possuem informações morfológicas de regiões mais internas do material analisado e sobre os tipos de átomos que o compõem (SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016).

Como, para cada elemento, a radiação dispersa é única, torna-se possível a realização de microanálises das imagens de MEV por meio de detectores de energia dispersiva de raio X (EDS), possibilitando a identificação dos elementos químicos presentes em uma região superficial da amostra (RIBEIRO *et al.*, 2021).

FIGURA 37: FORMAÇÃO DO RAIOS X CARACTERÍSTICO NA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).



Fonte: modificado de SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH (2016).

Dessa forma, com a MEV sendo realizada na superfície dos materiais, é possível se realizar caracterizações morfológica e dos elementos químicos presentes na mesma.

Neste trabalho, na preparação das amostras para a microscopia eletrônica de varredura (MEV), foram preparados os suportes denominados *stubs*, contendo o material pulverizado apropriadamente, fixados com o auxílio de fita adesiva de Carbono.

Devido às propriedades elétricas dos MWCNTs, não é necessário a aplicação de camada de ouro como em outros materiais quando caracterizados pelo MEV. O microscópio usado foi um FEG - Quanta 200 FEI (2-20 kV), no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3.5.5. Medições das curvas tensão-corrente

Parte da caracterização de novos materiais é a verificação de suas características quanto às suas propriedades elétricas. A organização atômica de nanomateriais proporcionam a estes características especiais quanto a suas características elétricas em relação aos materiais fabricados por processos convencionais. Um exemplo é mudança da condutividade observada entre o grafite, da ordem de 10^5 S/m, e os MWCNTs, da ordem de 10^7 S/m (MARINHO *et al.*,

2012), sendo que são ambos compostos por átomos de Carbono, mas o segundo se forma por meio da organização de seus átomos em estruturas tubulares coesas da ordem de nanômetros.

Segundo CALLISTER e RETHWISCH (2012), pela lei de Ohm, todo material possui uma resistência R à passagem de uma corrente elétrica I quando sob a aplicação de uma diferença de potencial elétrico V (quando se estabelece uma relação linear entre I e V), expressa pela Equação (6).

$$V = I \cdot R \quad (6)$$

A resistência do material a passagem de uma corrente elétrica I , independente da geometria do material, é dada pela resistividade do material ρ e se relaciona com a resistência elétrica do material R pela Equação (7), em que A é a área da seção transversal e l a distância entre os pontos de aplicação da diferença de potencial elétrico V .

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (7)$$

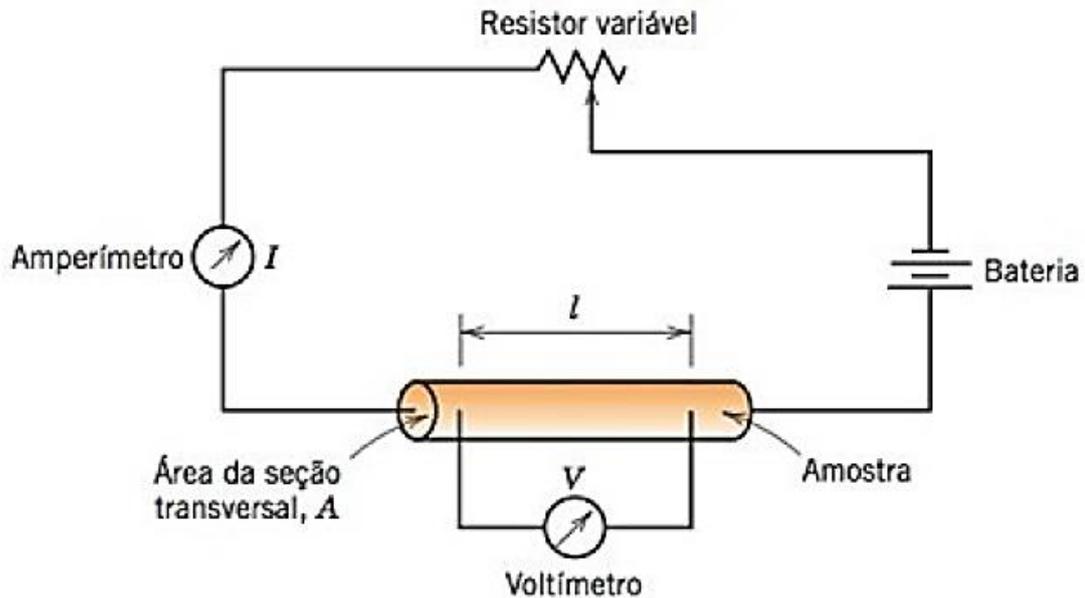
Pela lei de Ohm, a Equação (7) pode ser rearranjada para a Equação (8) com a qual, utilizando um arranjo relativamente simples (Figura 38), é possível se calcular a resistividade do material de uma amostra.

$$\rho = \frac{V \cdot A}{I \cdot l} \quad (8)$$

O interesse da análise elétrica em materiais como os CNTs está na organização nanométrica de sua geometria, o que pressupõe ausência de impurezas e deformações quando sintetizados de forma otimizada, ou seja, com alta taxa de rendimento na síntese. Para os metais, por exemplo, que são materiais de baixa resistividade (alta condutividade elétrica), segundo a regra de Matthiessen, a ausência de deformações e impurezas na microestrutura gera diminuição da resistividade (CALLISTER e RETHWISCH, 2012), o que corrobora com o interesse na realização de análises elétricas em materiais fabricados com a adição de CNTs.

Assim, para verificar a eficiência da distribuição dos CNTs pela argamassa pelo método de dispersão *as grown* e os efeitos da mistura dos CNTs nas propriedades elétricas em compósitos cimentícios, foram realizadas medições elétricas nas amostras de argamassa.

FIGURA 38: ARRANJO ESQUEMÁTICO PARA MEDIÇÃO DE RESISTIVIDADE DE UM MATERIAL.



Fonte: (CALLISTER e RETHWISCH, 2012).

Foram levantadas curvas tensão-corrente, utilizando um *Sourcemeter* da marca Keithley, modelo 2400, a temperatura ambiente. As medições foram realizadas com amostras de 0,5cm x 1,0cm x 3,2cm de largura, altura e comprimento, respectivamente. A conexão foi realizada por meio de garras simples (Figura 39).

FIGURA 39: CONECTORES DE GARRAS SIMPLES UTILIZADOS NAS MEDIÇÕES ELÉTRICAS DA CURVA TENSÃO-CORRENTE.



Fonte: Elaboração própria.

A verificação da alteração das propriedades elétricas da argamassa é importante, pois, com a introdução do CNT, que possui alta condutividade elétrica, o aumento da condutividade da argamassa é um indício da ocorrência de percolação dos CNTs pela estrutura da argamassa, o que corresponderia uma efetiva distribuição dos CNTs na argamassa.

3.5.6. Absorção de água por imersão ABNT 9778

Buscando avaliar a dispersão dos MWCNTs dos poros da argamassa, é realizada a técnica de determinação de absorção de água por imersão, segundo a norma NBR 9778 (ABNT, 2005c). Tanto a medição da absorção de água por imersão, quanto a medição de perda de

umidade por tratamento térmico, são importantes, pois caracteriza uma incorporação parcial da característica de hidrofobicidade dos CNTs por parte do compósito cimentício, o que, além de corresponder à uma efetiva dispersão dos CNTs na argamassa, é interessante do ponto de vista físico químico, pois a produção de compósitos cimentícios com menor afinidade com a umidade significa menor corrosão dos elementos metálicos de uma estrutura, aumentando sua vida útil.

Para estas medições, todos os corpos de prova analisados são aquecidos em estufa apropriada a 100°C por 72 horas para garantir a perda da umidade (Figura 40).

Em seguida, os corpos de prova são imersos em água por 72 horas, para promover a sua saturação (Figura 41). Para a análise da absorção de água, sua massa é medida antes e depois de cada etapa descrita. Para estas medições, foram utilizados corpos de prova ensaiados quanto a tração na flexão e compressão, obedecendo a quantidade mínima de volume exigida na norma (150 cm³).

FIGURA 40: SECAGEM DE PREPARAÇÃO DOS CPS PARA AS MEDIÇÕES DA ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO.



Fonte: Elaboração própria.

FIGURA 41: CORPOS DE PROVA IMERSOS EM ÁGUA À TEMPERATURA AMBIENTE.



Fonte Elaboração própria.

3.5.7. Determinação de perda de umidade por tratamento térmico

Os CNTs são hidrofóbicos, por isso, pretende-se verificar o efeito desta característica físico-química na perda de umidade em argamassas compostas por CNTs. Para esta verificação foi também definido a realização das medições da perda de umidade por tratamento térmico.

Este estudo foi definido como tendo duas abordagens:

- a primeira é de se verificar a perda de umidade pela diminuição percentual de massa das diferentes amostras mantendo-as em uma estufa por 2 horas em temperaturas diferentes;
- a segunda é de se verificar a velocidade de perda de umidade, também pela perda percentual de massa das diferentes amostras, mantendo-as em uma estufa, na mesma temperatura, medindo suas massas em diferentes momentos.

Primeiramente as massas das amostras são medidas e, em seguida, são colocadas em uma estufa por 2 horas à 150°C e então suas massas são mensuradas novamente. O mesmo procedimento é então repetido, para corpos de prova diferentes dos ensaiados à 150°C, diferenciando-se do primeiro procedimento pelo aquecimento à 250°C.

A definição da temperatura de 150°C se deve ao fato destas medidas terem sido realizadas durante a preparação para as medidas de absorção de água por imersão, cuja temperatura de secagem inicial é de 150°C. A definição da temperatura de 250°C se deve ao objetivo de se avaliar a perda de temperatura dos corpos de prova à 100°C a mais que as primeiras medições, para observar o comportamento da perda de umidade em uma temperatura mais elevada que a primeira.

A perda percentual de massa é então calculada pela diferença das massas inicial e final, para cada temperatura ensaiada, pela massa inicial, como na Equação (9).

$$\sigma_{m\%} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \quad (9)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

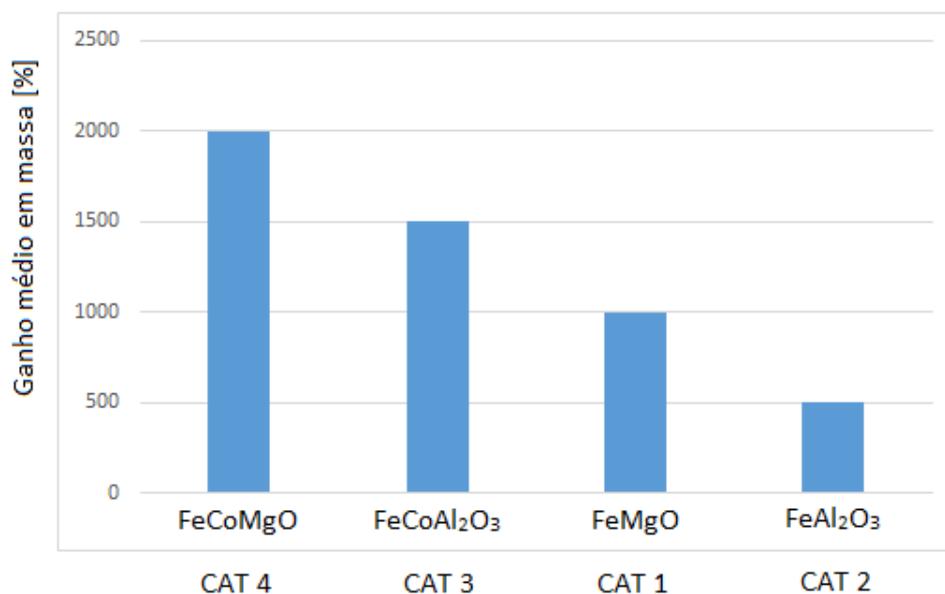
Neste capítulo serão apresentados os resultados da aplicação da metodologia descrita. Pretende-se com estes resultados estabelecer uma discussão a respeito dos efeitos da aplicação dos nanotubos de Carbono de parede múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi-Wall Carbon Nanotube*) crescido sobre partículas de rejeito de mineração de ferro em argamassas.

4.1. ESTUDO PARA ESCOLHA DO CATALISADOR

A seguir, são apresentados os resultados do estudo sobre 4 (quatro) catalisadores, realizado para a seleção de um catalisador ótimo para a síntese de MWCNTs *in situ* sobre rejeito de mineração de Ferro (RMF). Para otimizar um catalisador eficiente para a síntese de CNTs, foram realizadas análises dos nanotubos produzidos por quatro diferentes catalisadores, como descritos na metodologia. Tomou-se como critério para a escolha do melhor catalisador para a aplicação deste trabalho o rendimento em massa na síntese dos MWCNTs, a quantidade de impurezas provenientes da síntese e a uniformidade estrutural dos nanotubos (variações no diâmetro dos nanotubos e presença de descontinuidades).

Após as sínteses de CNTs com os 4 (quatro) diferentes catalisadores (Tabela 4), observou-se diferentes valores de ganho em massa (Figura 42), possibilitando comparação.

FIGURA 42: GRÁFICO DO RENDIMENTO MÉDIO EM MASSA PERCENTUAL OBTIDO NOS PROCESSOS DE SÍNTESE DE MWCNTS COM OS QUATRO DIFERENTE CATALISADORES.



Fonte: Elaboração própria.

Primeiramente, foi realizado um estudo da eficiência na síntese comparando o ganho em massa de MWCNTs. Em seguida foram realizadas medições de termogravimetria (TG) nos nanotubos obtidos com os diferentes catalisadores. Para visualizar morfologicamente a qualidade dos nanotubos, foram feitas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Pela análise dos ganhos médios, o Catalisador 4 já se mostra mais eficiente que os demais. No entanto, uma análise conjunta das impurezas, homogeneidade e morfologia dos MWCNTs devem também ser levadas em consideração na seleção do catalisador mais apropriado para a síntese dos nanotubos a serem aplicados na fabricação das argamassas.

4.1.1. Caracterizações dos catalisadores e correspondentes CNTs

A seguir, são apresentadas as análises termogravimétricas (TG) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), dos MWCNTs produzidos pelos quatro catalisadores. As curvas resultantes das medições de TG estão apresentadas na Figura 43, enquanto as suas derivadas (DTG) estão apresentadas na Figura 44.

A TG foi realizada até 800°C, realizando assim a queima completa do Carbono das amostras (Figura 43).

O Figura 43 ilustra que nenhuma amostra apresenta queima abaixo de 300 °C, o que evidencia a ausência de Carbono amorfo (GERALDO *et al.*, 2019), comprovando que os catalisadores produziram nanotubos de alta qualidade. Como esperado, em torno de 450 °C observa-se o início da perda de massa referente à queima dos CNTs. Observou-se que, a adição de Co em ambos os catalisadores (Fe, Al_2O_3 e Fe, MgO) promoveu maior eficiência na síntese dos MWCNTs, gerando menor quantidade de impureza residual.

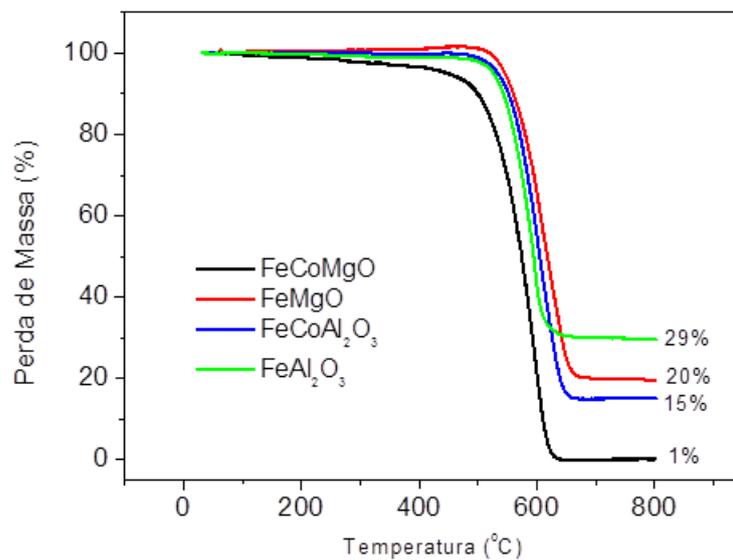
Pelos resíduos, apresentados na Figura 43, é possível verificar que o Catalisador 2 (Fe, Al_2O_3) produziu nanotubos com maior quantidade de impurezas dentre os quatro, sobrando 29% do material, seguido pelo Catalisador 1 (Fe, MgO) e pelo Catalisador 3 (Fe, Co, Al_2O_3), enquanto o Catalisador 4 (Fe, Co, MgO) produziu nanotubos com menor quantidade de impurezas, sobrando 1% do material. A maior quantidade de impurezas observada na amostra do Catalisador 2 (Fe, Al_2O_3) ocorre devido ao baixo rendimento na síntese (Figura 42).

Pelas curvas da derivada invertida da TG (DTG), apresentadas na Figura 44, observa-se que os picos das queimas estão em torno de 600 °C o que é característica de predominância de MWCNTs da amostra (LEHMAN *et al.*, 2011). Picos em temperaturas maiores seriam

característica de fibras de Carbono e em temperaturas menores são indicativo de nanotubos de Carbono de parede dupla e de parede única (KIN *et al.*, 2009).

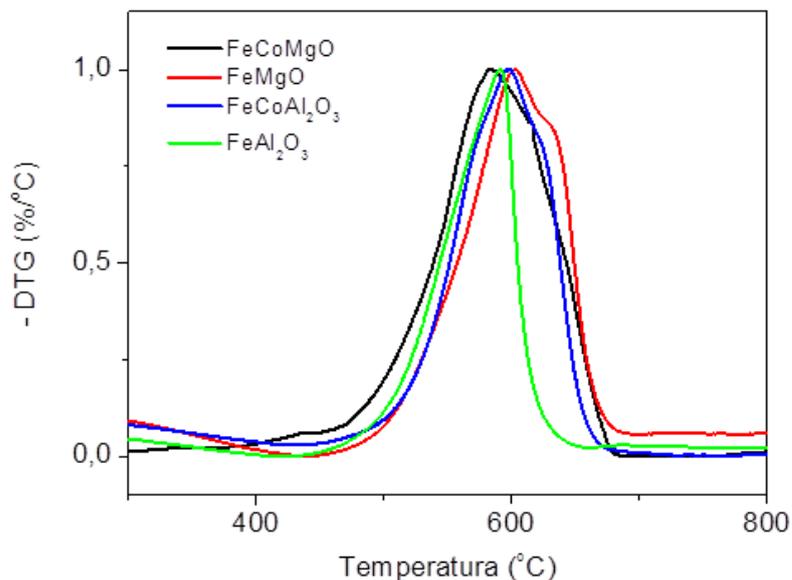
Analisando as DTGs, uma observação importante é que o Catalisador 1 (*Fe, MgO*) sintetizou nanotubos cujo pico está em maior temperatura dentre os quatro, o que é indicativo de que a amostra possui nanotubos de maior diâmetro, mais espessos (KIN *et al.*, 2009, ZHANG *et al.*, 2007). Ao mesmo tempo, a presença de um segundo pico na mesma curva evidencia menor uniformidade do diâmetro dos nanotubos da amostra.

FIGURA 43: GRÁFICO DAS CURVAS OBTIDAS PELA TERMOGRAVIMETRIA DOS MWCNTS PRODUZIDOS COM OS QUATRO DIFERENTES CATALISADORES.



Fonte: Elaboração própria.

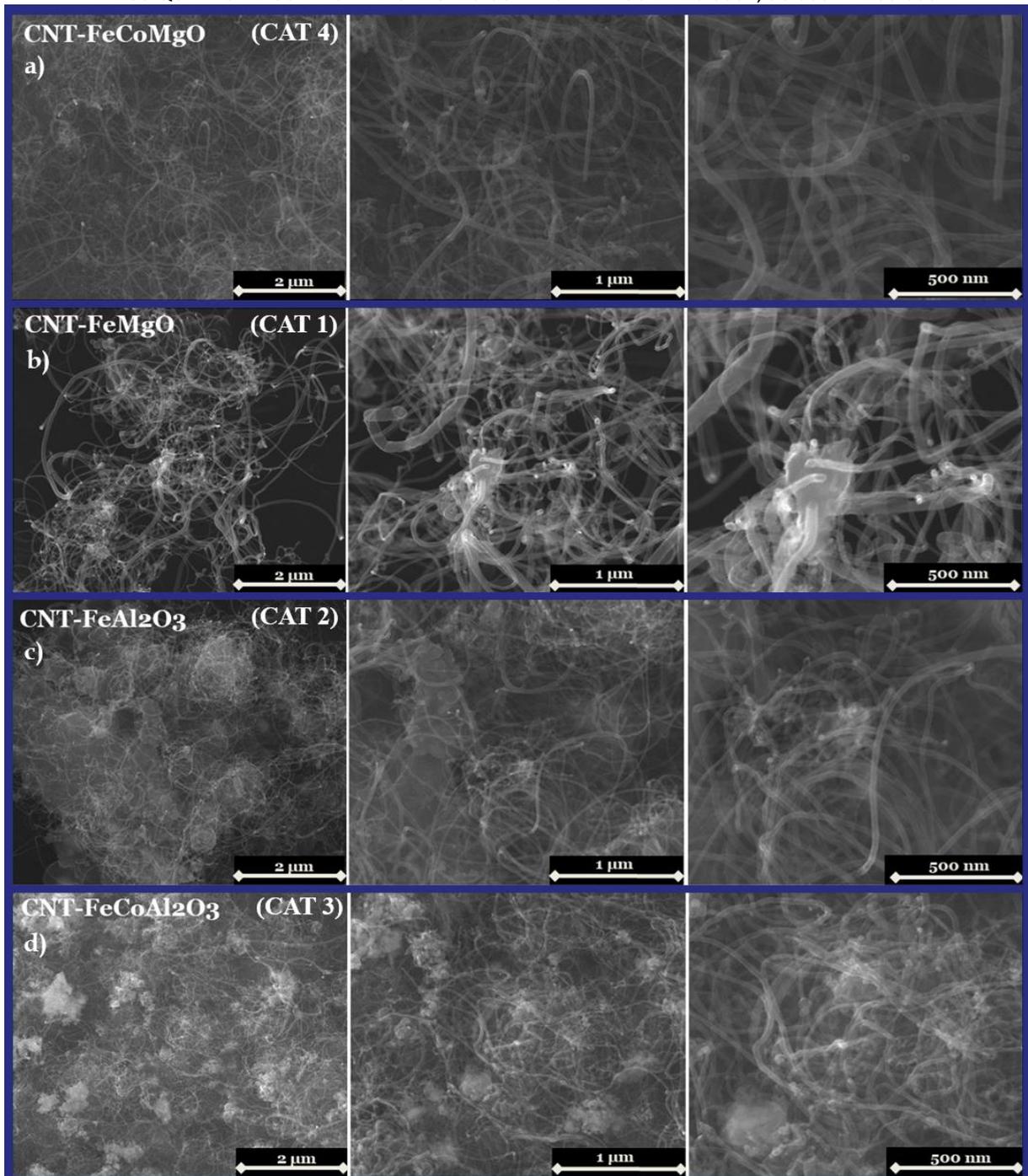
FIGURA 44: GRÁFICO DAS CURVAS DAS DERIVADAS DAS TERMOGRAVIMETRIAS (DTG) DOS MWCNTS PRODUZIDOS PELOS QUATRO DIFERENTES CATALISADORES.



Fonte: Elaboração própria.

Pela curva do Catalisador 2 (Fe, Al_2O_3) observa-se que este possui o pico mais estreito de todos, o que nos indica alta homogeneidade de diâmetros dos nanotubos presentes na amostra (LEHMAN *et al.*, 2011), o que poderia ser um motivo para a sua seleção, se não fosse este o que possui maior quantidade de impurezas. Pretende-se utilizar o catalisador que produz o CNT de menor quantidade de impureza possível, pois a presença dos metais do catalisador na argamassa pode ser prejudicial devido à sua toxicidade.

FIGURA 45: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA REALIZADA NOS MWCNTS SINTETIZADOS PELOS QUATRO TIPOS DE CATALISADORES COM AUMENTOS DE 20.000X, 50.000X E 100.000X.



Fonte: Elaboração própria.

Posteriormente, foi realizada a MEV nos nanotubos sintetizados por cada catalisador, apresentadas na Figura 45, em que cada linha corresponde aos aumentos de 20.000x, 50.000x e 100.000x dos nanotubos sintetizados por cada catalisador.

As imagens da Figura 45.a e b, correspondentes aos nanotubos cujos catalisadores contêm óxido de magnésio (MgO) como base de óxido, observa-se que os nanotubos sintetizados pelo Catalisador 1 (Fe, MgO , Figura 45.b) são os de diâmetro mais grossos e detentores de placas de resíduos. Enquanto isso, comparando com os CNTs sintetizados pelo Catalisador 1, os sintetizados pelo Catalisador 4 (Fe, Co, MgO , Figura 45.a) possuem diâmetros mais homogêneos, mais puros (sem resíduo algum) e mais finos em relação ao dos sintetizados pelo Catalisador 1.

As imagens da Figura 45.c e d correspondentes aos nanotubos cujos catalisadores contêm alumina (Al_2O_3) como base de óxido. Os nanotubos sintetizados pelo Catalisador 2 (Fe, Al_2O_3 , Figura 45.c) são os de maior homogeneidade de diâmetros e os mais finos, em relação aos sintetizados pelo Catalisador 3 (Fe, Co, Al_2O_3 , Figura 45.d), corroborando com a análise da TG (Figura 44).

Assim, com base nestes resultados, o Catalisador 4 (Fe, Co, MgO) foi selecionado dentre os quatro testados por sintetizar MWCNT com maior eficiência (rendimento em massa na síntese), maior pureza e com homogeneidade de diâmetros.

4.2. SÍNTESE *IN SITU* DE CNTS NO RMF

A seguir, são apresentados os resultados da síntese dos MWCNTs sobre o RMF (síntese *in situ*). Após a seleção do catalisador $Fe:Co:MgO$ na proporção de 1:1:1/2, foi então produzido um novo catalisador utilizando o rejeito de mineração de ferro (RMF), denominando-o C-RMF.

Para facilitar a referência às amostras utilizadas nas análises posteriores, foram resumidas, as nomenclaturas criadas para elas, na Tabela 9.

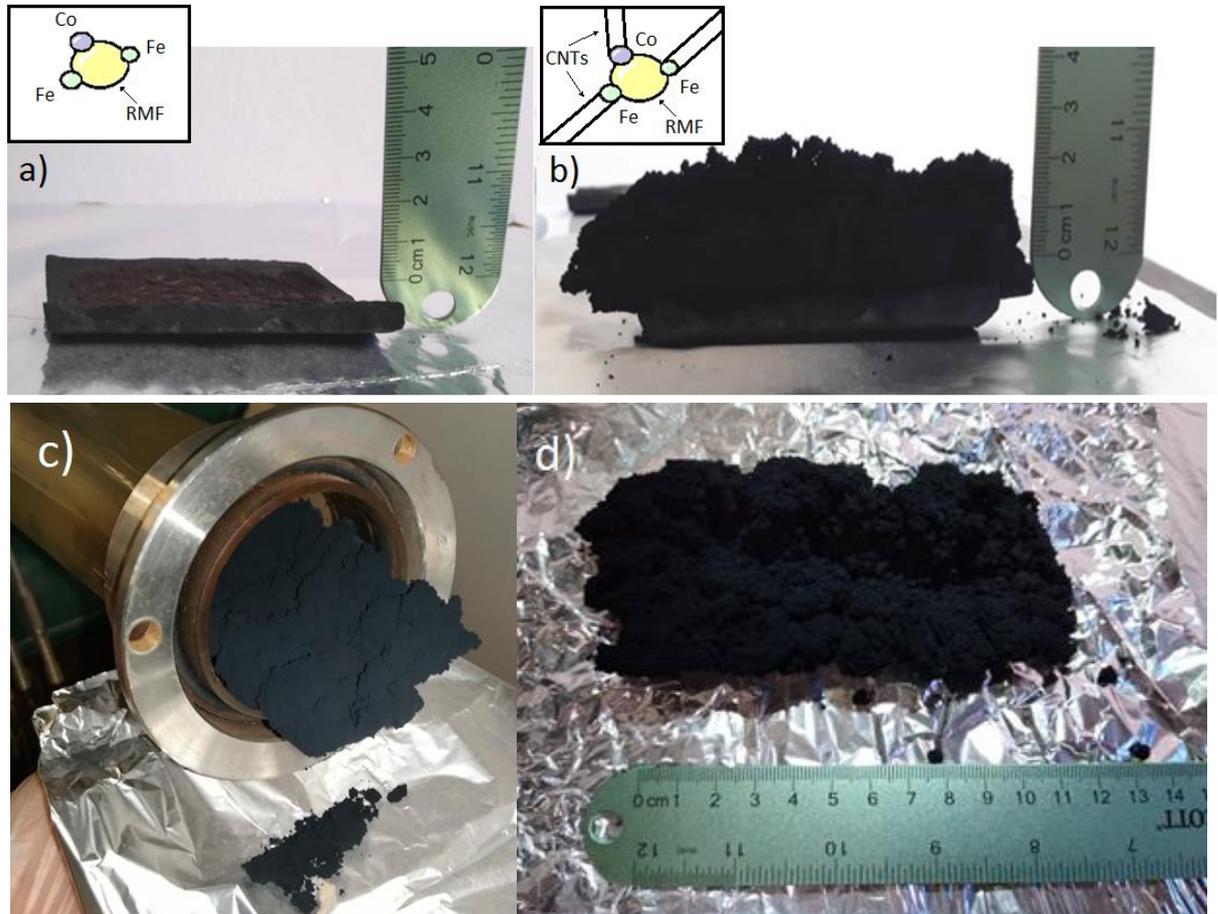
TABELA 9: NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS ENSAIADAS NESTA SEÇÃO CONTENDO OS CATALISADORES E O RMF NANOESTRUTURADO.

AMOSTRAS	CONSTITUIÇÃO
C-Fe:Co:MgO	Catalisador feito à base de Fe:Co:MgO
C-RMF	Catalisador feito pela mistura de Fe:Co:MgO e RMF
R-RMF	RMF nanoestruturado (reforçado)

Fonte: Elaboração própria.

Imagens do processo de síntese de CNT por CVD estão apresentadas da Figura 46 à Figura 48.

FIGURA 46: A): ANTES; B): DEPOIS DO PROCESSO DE CVD SOBRE O CATALISADOR CONSTITUÍDO DE RMF E; C): RMF NANOESTRUTURADO SENDO RETIRADOS DO FORNO; D): VISTA SUPERIOR DO RMF NANOESTRUTURADO APÓS SER RETIDADO DO FORNO.



Fonte: Elaboração própria.

FIGURA 47: RMF REFORÇADO (R-RMF) COM MWCNTS, APÓS SER RETIRADO DO FORNO DA SÍNTESE POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD).



Fonte: Elaboração própria.

A partir da análise dos processos realizados para produção do R-RMF, foi obtido um rendimento médio (ganho em massa por processo) de 1800%. Este valor é inferior ao rendimento médio do catalisador sem o RMF que foi em torno de 2000%. Isto se deve ao crescimento dos CNTs sobre partículas macroscópicas de rejeito, o que diminui a exposição dos metais ao gás durante o processo. Contudo, esta é a primeira vez que se sintetiza CNTs diretamente sobre RMF com alto rendimento.

FIGURA 48: A) ANTES E; B) DEPOIS DO PROCESSO DE SÍNTESE DE MWCNTS POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (CVD), COM DESTAQUE NO GANHO EM MASSA.



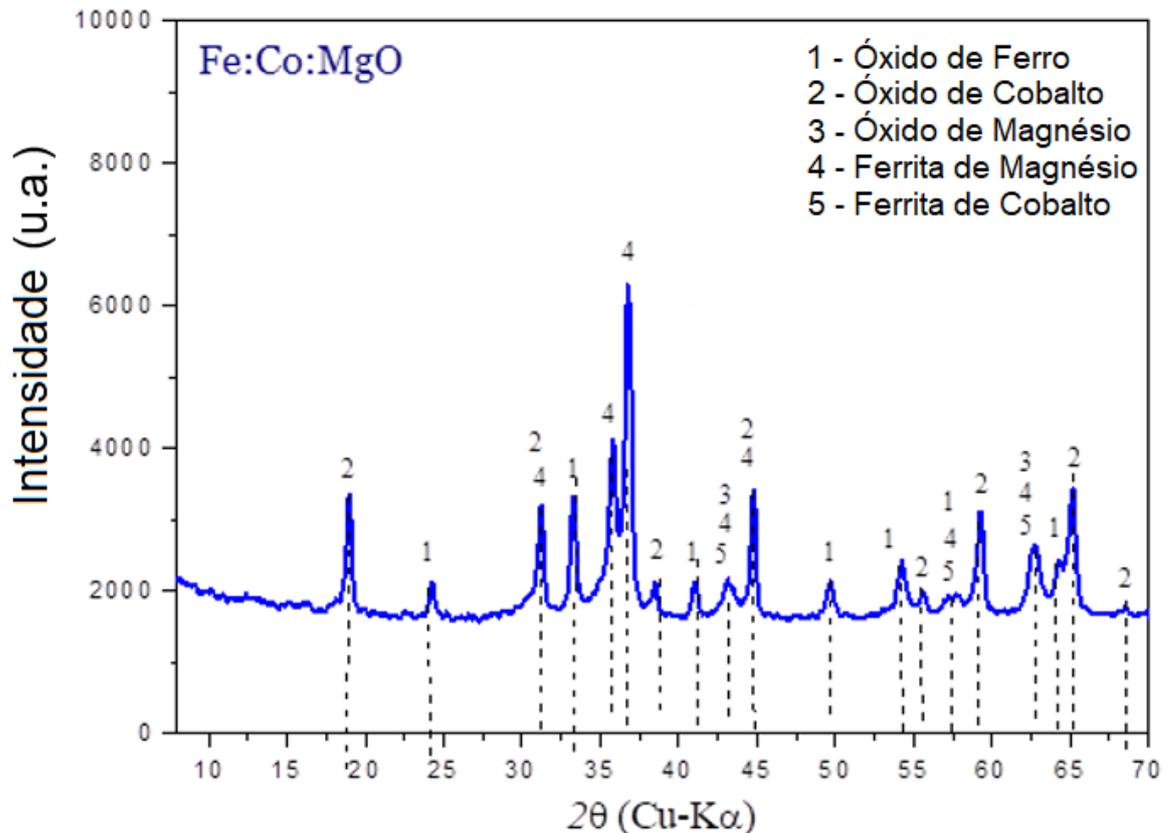
Fonte: Elaboração própria.

4.2.1. Difração de raio-X da síntese *in situ* de CNTs no RMF

Na Figura 49 é apresentado o padrão de difração de raio-X (DRX) do catalisador base (C-Fe:Co:MgO). Foram identificados, segundo as fichas cristalográficas de óxido de ferro (Fe_2O_3 , ICSD15840), óxido de cobalto (Co_3O_4 , ICSD36256), óxido de magnésio (MgO , ICSD29127), ferrita de magnésio (MgFe_2O_4 , ICSD24229) e ferrita de cobalto (CoFe_2O_4 , ICSD 66759), produtos da reação entre os óxidos metálicos no processo de mistura e calcinação do catalisador.

Para comparar os elementos presentes nos CNTs puros e os crescidos sobre as partículas de RMF (R-RMF), foram analisados seus difratogramas em um mesmo gráfico (Figura 50).

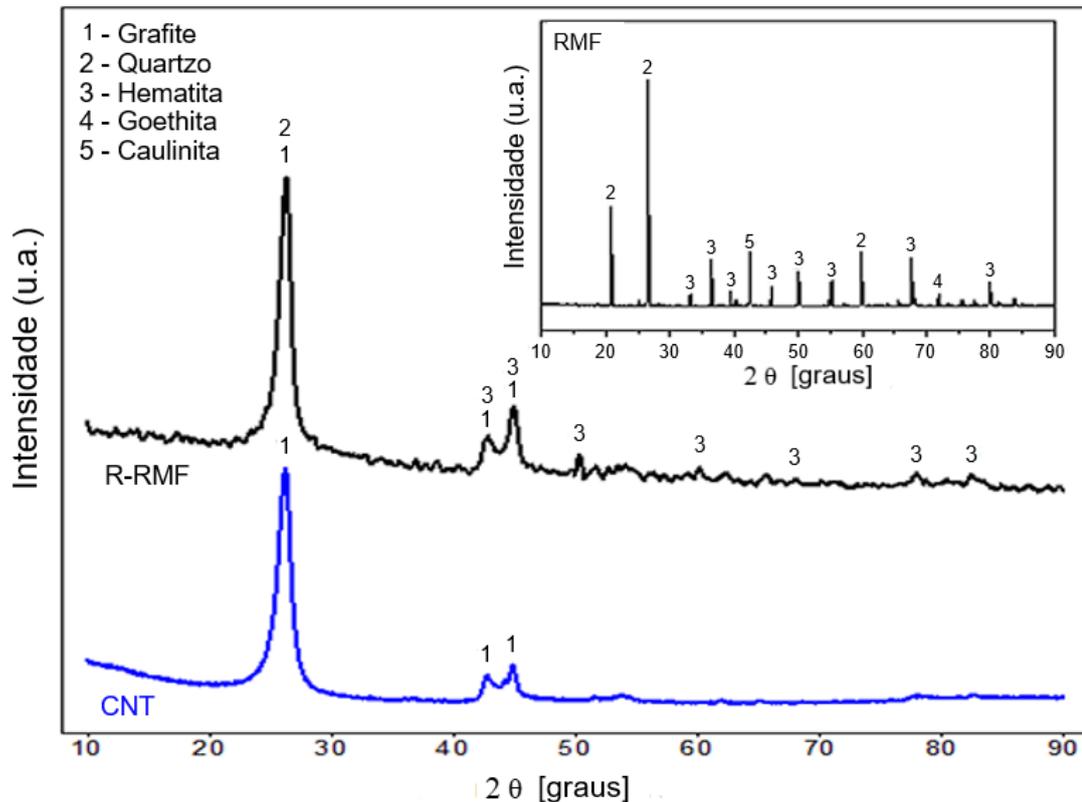
FIGURA 49: GRÁFICO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DA AMOSTRA C-FE:CO:MGO, CALCINADO À 500 °C/3 HORAS, BASE DO CATALISADOR UTILIZADO NESSE TRABALHO.



Fonte: Elaboração própria.

A Figura 50 ilustra dos padrões de DRX para as amostras de CNT, R-RMF e RMF. Observa-se que na amostra com R-RMF são predominantes os picos referentes aos CNTs, estando presente os demais constituintes do RMF, hematita (óxido de Ferro, Fe_2O_3 , ICSD154190) e o quartzo (dióxido de Silício, SiO_2 , ICSD29886), os quais são fases minerais predominantes. Comparando com o difratograma do RMF, observa-se que os picos de goethita (óxido de ferro, $\text{FeO}(\text{OH})$) e caulinita (silicatos de Ferro hidratados, $(\text{Fe})_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$) não são detectados no difratograma do R-RMF, indício da cobertura eficaz de toda a superfície das partículas de RMF com o catalisador e, conseqüentemente, pelos CNTs. Pela análise de DRX, observa-se que a amostra de R-RMF consiste principalmente de CNTs e minerais do RMF, não evidenciando picos de catalisador, provavelmente devido ao alto rendimento da síntese dos CNTs sobre o RMF.

FIGURA 50: GRÁFICO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DAS AMOSTRAS DE MWCNT E R-RMF, E DETALHES DOS PICOS DE HEMATITA E QUARTZO EM COMPARAÇÃO COM DRX DO RMF.



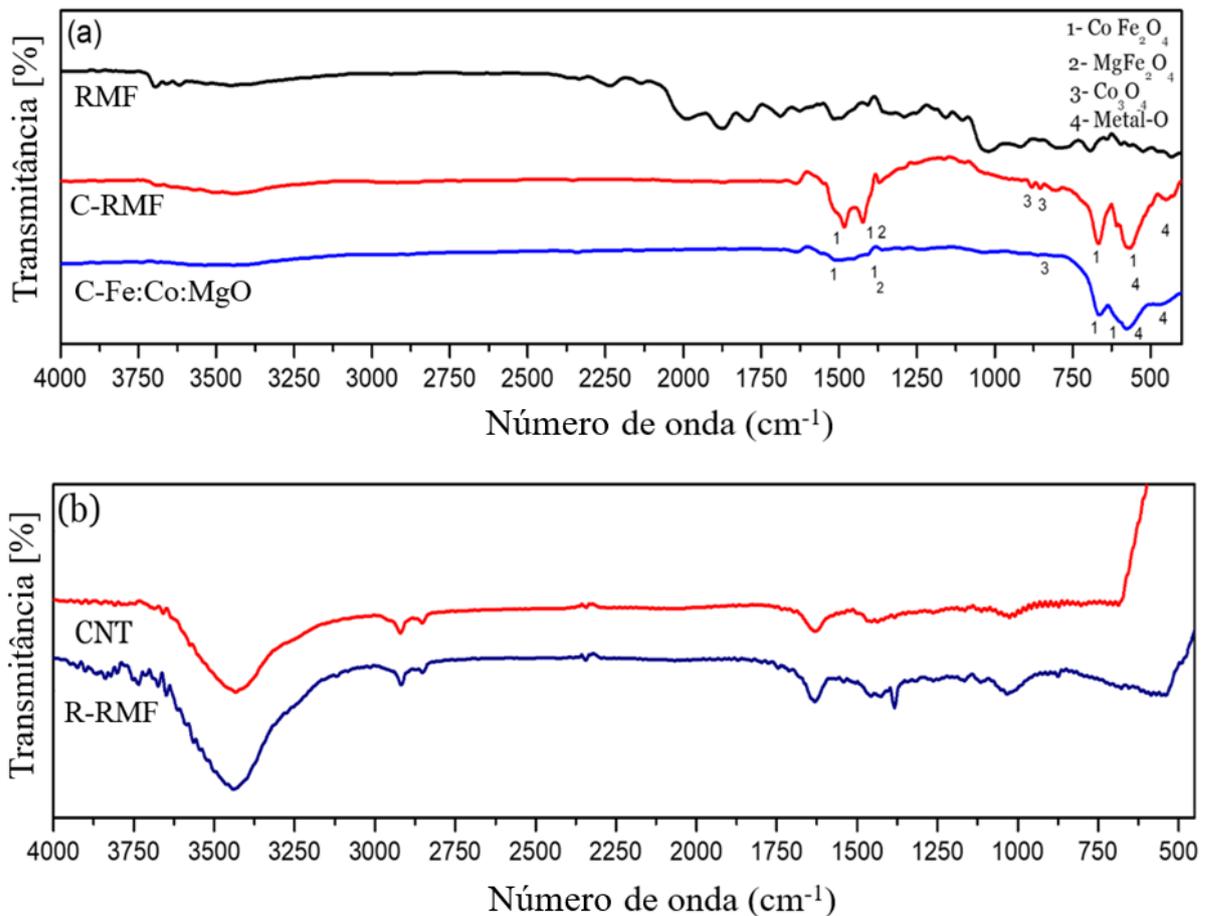
Fonte: Elaboração própria.

4.2.2. Espectroscopia de Infravermelho da síntese *in situ* de CNTs no RMF

Para identificar as moléculas presentes nos principais elementos deste trabalho (catalisador e CNTs sintetizados sobre o RMF), foram comparadas amostras de RMF, C-RMF, C-Fe:Co:MgO, MWCNT e R-RMF, por meio da técnica de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform - Infrared*). Os dados estão apresentados na Figura 51.

Como pode ser observado na Figura 51.a, entre os catalisadores C-Fe:Co:MgO e C-RMF verifica-se uma concordância clara entre os picos de absorção em várias regiões do espectro. Analisando os dados da espectroscopia do catalisador C-RMF, o pico em 1418 cm^{-1} é correlacionado à vibração das ligações de carboxilas ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$). O pico entre 854 cm^{-1} e 545 cm^{-1} indicam a presença de óxido de Magnésio (MgO). A banda de absorção próxima à 854 cm^{-1} é característica da estrutura de face centrada do óxido de Magnésio (MgO) (ZAHIR *et al.*, 2019). As bandas centradas em torno de 660 cm^{-1} e 567 cm^{-1} confirmam a vibração da ligação de Co-O pertencente ao Co_3O_4 (Li *et al.*, 2017). Há também picos de absorção da molécula de H_2O na amostra (de 3448 cm^{-1} a 3422 cm^{-1} e de 1639 cm^{-1} a 1633 cm^{-1}).

FIGURA 51: GRÁFICO COM COMPARAÇÕES ENTRE OS DADOS DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) OBTIDOS ENTRE; A): O RMF E OS CATALISADORES C-RMF E FE:CO:MGO E ENTRE; B): OS CNTS E O R-RMF.



Fonte: Elaboração própria.

Ainda analisando o catalisador C-RMF, o intervalo de frequência entre 591.96 cm^{-1} e 604.33 cm^{-1} representa a existência de ligações metálicas com oxigênio. A presença de dois sítios simétricos distintos, (o pico em aproximadamente 600 cm^{-1} corresponde a sítios tetraédricos e em aproximadamente 400 cm^{-1} corresponde a sítios octaédricos) indicam a formação de ferrita espinélio (CoFe_2O_4) (KHOT *et al.*, 2012). O pico em 699 cm^{-1} é atribuído à vibração da ligação de hidróxidos de ferro (Fe-O-H). Além dos picos citados, as bandas em 1338 cm^{-1} , 1531 cm^{-1} , e 1635 cm^{-1} são atribuídas também ao hidróxido de ferro (Fe-OH), aos óxidos de ferro (Fe-O), e à água (H_2O), respectivamente (TÜYSÜZ *et al.*, 2008).

Comparando os dados da espectroscopia dos catalisadores, a amostra C-Fe:Co:MgO se diferencia da C-RMF pela ausência de picos na região de 1540 cm^{-1} a 750 cm^{-1} e 480 cm^{-1} a 400 cm^{-1} característicos do RMF e um alargamento das bandas entre 1540 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} relacionadas a vibrações de ferridrita ($\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ e entre 666 cm^{-1} e 400 cm^{-1} relacionadas ao óxido de Cobalto (Co_3O_4), provavelmente devido a interação do RMF com o

catalizador em C-RMF (TÜYSÜZ *et al.*, 2008). Sendo assim, o catalizador C-RMF possui picos de RMF e picos característicos do catalisador C-Fe:Co:MgO, evidenciando ligações químicas de nanopartículas metálicas aos grãos de rejeitos.

Na Figura 51.b, observando o espectro da amostra MWCNT, há características de: ligações Carbono-Carbono (C-C), com picos entre 1630 cm^{-1} e 1380 cm^{-1} (modos de vibração característico do CNT); bandas relacionadas à ligação Oxigênio-Carbono (C-O) em 1250 cm^{-1} ; e Oxigênio-Hidrogênio (O-H) em 3400 cm^{-1} . Os mesmos resultados são observados na amostra R-RMF, adicionadas a pequenos picos provenientes do RMF nas regiões entre 3720 cm^{-1} e 3580 cm^{-1} , associadas às ligações metais oxigênio, mostrando que as partículas RMF estão revestidas com CNT.

As principais diferenças entre os MWCNTs e o R-RMF estão na faixa de $1200 - 650\text{ cm}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 51.b. Nesta região, as bandas que aparecem apenas no R-RMF correspondem à vibração do oxigênio do mineral presente no rejeito. As bandas entre 1000 e 1100 cm^{-1} são vibrações típicas de Si – O – Si (XU *et al.*, 2011; SALAMA, EL AREF e GAUPP, 2015). A pequena banda em torno de 900 cm^{-1} representa o alongamento vibracional do Si-O (ALMEIDA *et al.*, 2018). O deslocamento das bandas observado abaixo de 600 cm^{-1} pode estar relacionado à força da ligação Metal-O que ocorre em ambas as amostras. Por outro lado, a semelhança dos sinais de absorção entre as duas amostras enfatiza a distribuição efetiva de CNTs *in situ* de rejeito.

Em resumo, com a análise, da FTIR do R-RMF, ficou evidente a cobertura de toda a superfície das partículas de RMF pelo catalizador, tanto pela análise das ligações e moléculas presentes em cada amostra, como pela simples comparação dos sinais (Figura 51). Importante confirmação, pois a eficiente cobertura das partículas de RMF com o catalizador proporciona o alto rendimento em massa na síntese dos CNTs. A análise do R-RMF (CNTs sintetizados sobre o RMF), corroboraram com a análise dos padrões de DRX (Figura 50) sobre a total cobertura de toda superfície das partículas de RMF por CNTs em sua síntese, observando na análise de FTIR do R-RMF o evidente predomínio da semelhança entre os espectros de absorção da amostra de R-RMF em relação a de CNTs.

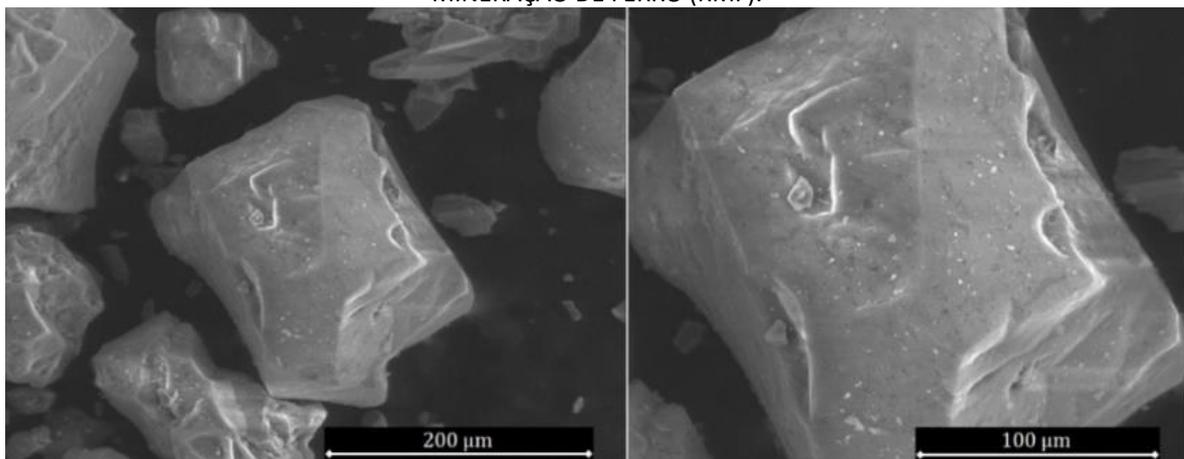
4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura da síntese *in situ* de CNTs no RMF

Analisando morfologicamente e comparando as partículas, antes e após a síntese dos CNTs, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura (MEV) sobre amostras contendo RMF e R-RMF, (Figura 52 e Figura 53, respectivamente).

Analisando a eficácia da dispersão dos precursores catalíticos sobre as partículas de RMF, foi realizado MEV e o mapa de espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês Energy Dispersive Spectroscopy) na superfície do catalisador (C-RMF) utilizado na síntese dos MWCNTs (Figura 54).

Devido ao alto rendimento na síntese de R-RMF (1800% em massa), o CNT cobriu as partículas de RMF, como é evidente quando se compara as imagens MEV (Figura 52 e Figura 53). Na Figura 53, é possível verificar, na última imagem, um MWCNT ancorado sobre uma partícula de RMF, ficando evidente, visualmente, o efeito do alto rendimento da síntese dos CNTs com uma porção de RMF, circundado de um grande volume de CNTs. São estas partículas que ancoram os CNTs que, devido ao seu maior peso em relação aos CNTs, proporcionam a boa dispersão do R-RMF quando misturado, mecanicamente, ao RMF na fabricação da argamassa. Esse efeito é o objetivo da síntese dos CNTs sobre o RMF, pois é o que proporcionará a efetiva dispersão dos CNTs na fabricação da argamassa sem a necessidade de processos de funcionalização.

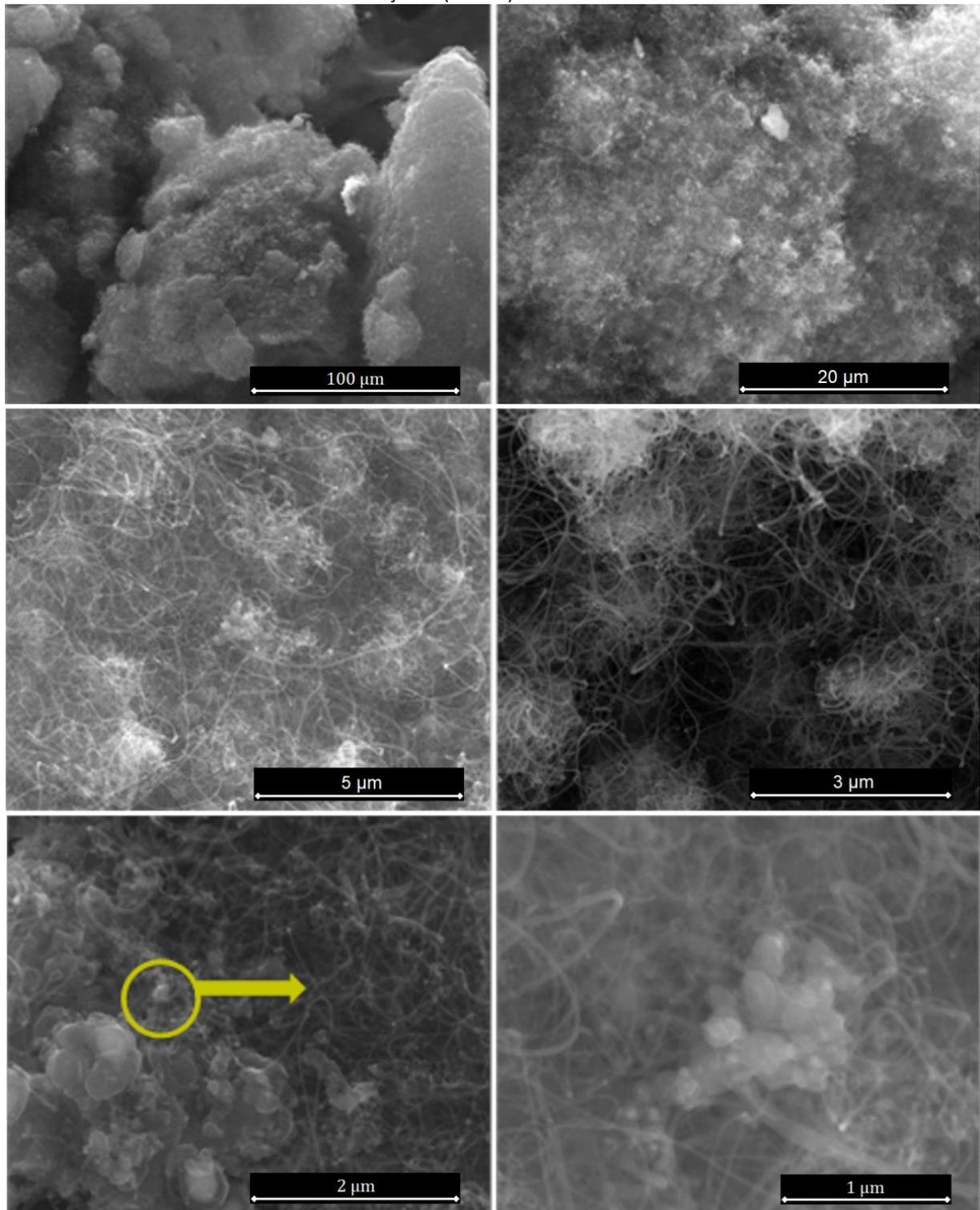
FIGURA 52: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) REALIZADO SOBRE O REJEITO DE MINERAÇÃO DE FERRO (RMF).



Fonte: Elaboração própria.

Confirmando o observado na MEV realizada na etapa da escolha do catalisador (Figura 45), na Figura 53 também se verifica a formação de CNTs de estrutura homogênea (ausência de descontinuidades na forma e homogeneidade de diâmetro), assim como a alta pureza devido ao rendimento na síntese.

FIGURA 53: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) REALIZADA SOBRE O RMF REFORÇADO (R-RMF) COM MWCNTS.

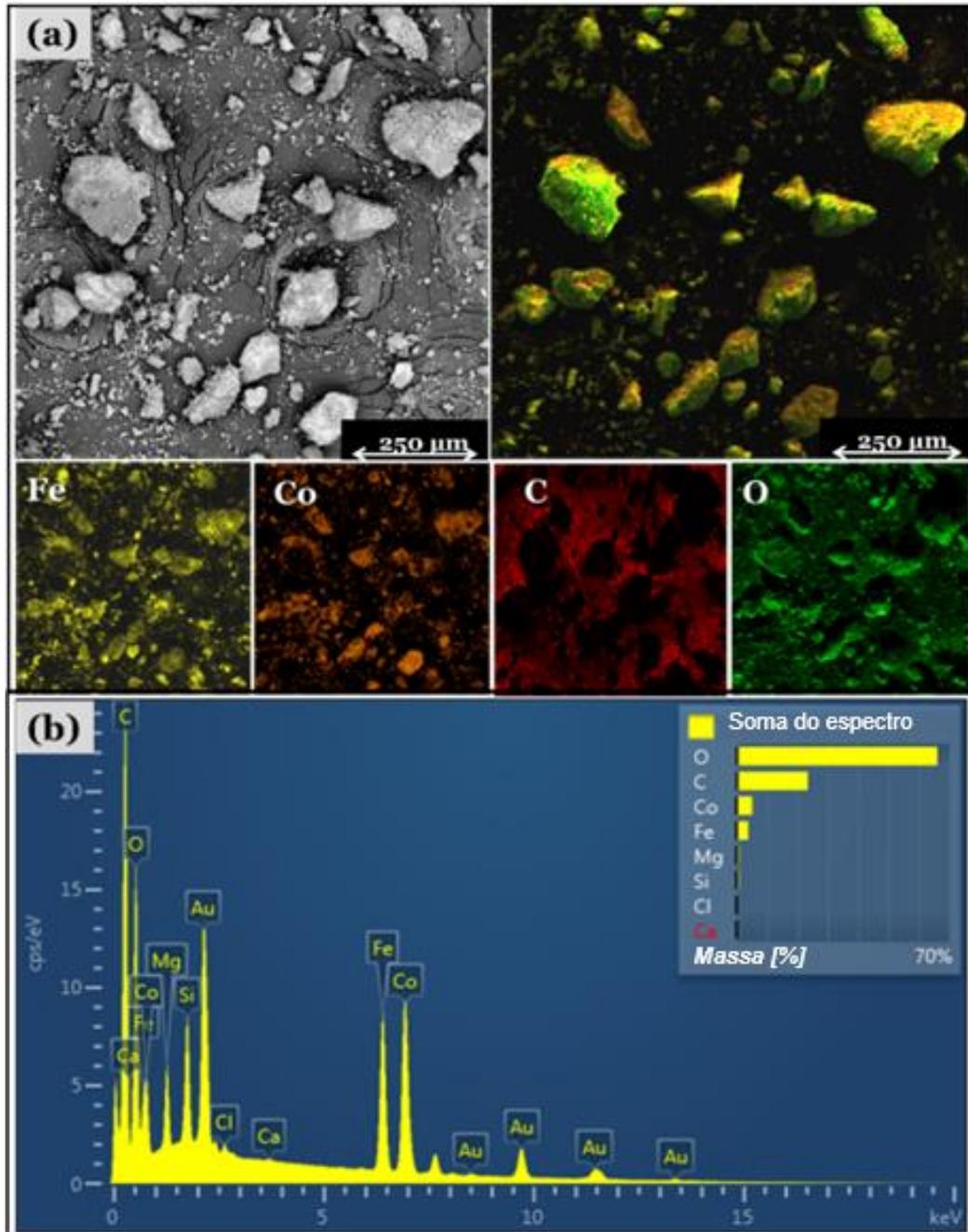


Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 54 é observada a dispersão das partículas de Fe e Co sobre os grãos de RMF, o que confirma os motivos da obtenção de uma síntese homogênea e de alto rendimento em massa de CNT *in situ* de RMF, concordando com a semelhança dos sinais de absorção das

amostras de C-RMF e C-Fe:Co:MgO, observada na FTIR (Figura 51), e com a análise de DRX (Figura 49 e Figura 50).

FIGURA 54: A) IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DA DISTRIBUIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS CATALISADORAS NO SUPORE DE REJEITOS DE MINERAÇÃO DE FERRO (RMF) APÓS CALCINAÇÃO A 500 °C/ 3 HORAS, E SOB ASPÉCTOS DOS ELEMENTOS ENCONTRADOS POR ANÁLISE DE EDS; B) MAPA EDS REALIZADO NA AMOSTRA DO CATALISADOR C-RMF.



Fonte: Elaboração própria.

Em resumo, as caracterizações morfológicas e estruturais confirmam que foi obtido o almejado, pois possibilitaram a observação da eficaz dispersão dos elementos Fe e Co cobrindo toda superfície das partículas de RMF na fabricação do catalizador (Figura 54), assim como confirmaram a total cobertura das partículas de RMF por MWCNTs puros e homogêneos

4.3. ESTUDO DAS ARGAMASSAS COM ADIÇÃO DE CNTS

A seguir, são apresentados os resultados e análise da aplicação dos CNTs na argamassa. Sintetizados os MWCNTs sobre as partículas de rejeito de mineração de ferro (originando o rejeito de mineração de Ferro reforçado: R-RMF), foram fabricados os corpos de prova (CP) para as análises da influência dos CNTs nas propriedades de argamassas. O processo de incorporação do R-RMF não necessita mão de obra especializada, caracterizando-se por simples mistura física, como apresentado na Figura 55 (dispersão *as grown*).

FIGURA 55: PROCESSO DE INCORPORAÇÃO DO RMF REFORÇADO (R-RMF) COM MWCNTS EM RMF POR SIMPLES MISTURA PARA A REALIZAÇÃO DA DISPERSÃO *AS GROWN* DOS MWCNTS NA ARGAMASSA.



Fonte: Elaboração própria.

FIGURA 56: MISTURADO PADRONIZADO CONFORME NORMA NBR 13276 DA ABNT.



Fonte: Elaboração própria.

4.3.1. Trabalhabilidade dos traços (índice de consistência)

Após a mistura dos componentes do traço, cimento e água, conforme descrito na metodologia, a massa fresca foi ensaiada quanto a sua trabalhabilidade, caracterizada pelo cálculo do índice de consistência, segundo as normas NBR 13276 e NBR 7215 da ABNT. Cada

molde forma 3 (três) corpos de prova (CP). Como foram feitos 6 (seis) CPs para cada traço definido, foi realizado 2 (duas) medidas por traço de referência e de concentração de R-RMF.

Para analisar o valor médio do índice de consistência de cada referência e concentração de R-RM, ou seja, calculando a média entre o índice de consistência dos dois moldes, foram obtidos os valores apresentados na Figura 58.

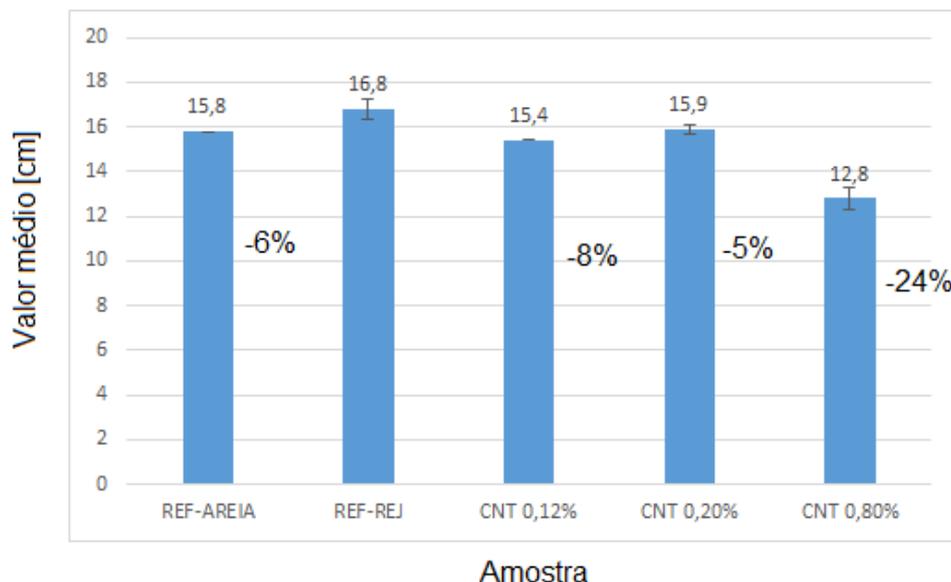
FIGURA 57: AMOSTRA DE ARGAMASSA FRESCA POSICIONADA SOBRE A MESA (*FLOW-TABLE*) UTILIZADA PARA A DETERMINAÇÃO DE ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA.



Fonte: Elaboração própria.

Analisando os resultados dos índices de consistência, o efeito do caráter hidrofóbico dos CNTs foi observado pela diminuição do índice de consistência dos CPs, em relação a referência constituída de RMF, conforme aumenta a concentração de R-RMF na composição da argamassa, efeito observável principalmente na amostra CNT 0,80%. Após as medições para determinação do índice de consistência, os CPs foram moldados conforme a Figura 59, onde fica evidente a modificação de cor da argamassa com a incorporação dos CNTs. Na Figura 59 estão sendo comparadas as amostras REF-REJ e CNT 0,8%.

FIGURA 58: GRÁFICO DA MÉDIA DO ÍNDICES DE CONSISTÊNCIA DE CADA AMOSTRA.



Fonte: Elaboração própria.

FIGURA 59: COLOCAÇÃO DOS TRAÇOS NOS MOLDES APÓS MISTURA E MEDIÇÕES DE TRABALHABILIDADE. COMPARAÇÃO DA COLORAÇÃO DAS ARGAMASSAS ENTRE OS TRAÇOS DAS AMOSTRAS REF-REJ E CNT 0,8%.



Fonte: Elaboração própria.

4.3.2. Caracterização das propriedades mecânicas

Após os 7 (sete) dias de cura dos CPs, sua geometria e massa foram mensuradas para prover parâmetros para os ensaios de tração na flexão e compressão que são realizados em seguida (Figura 60).

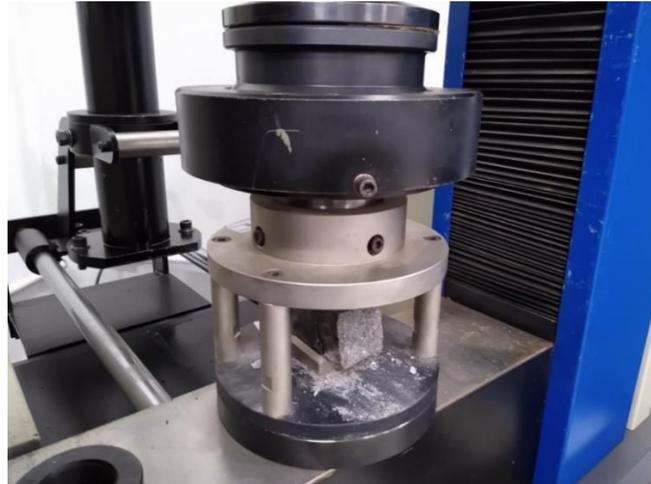
FIGURA 60: ENSAIO DE TRAÇÃO NA FLEXÃO.



Fonte: Elaboração própria.

Como descrito na metodologia, cada CP ensaiado quanto sua resistência a tração na flexão, gera duas metades de CP que são ensaiados quanto sua resistência a compressão.

FIGURA 61: ENSAIO DE COMPRESSÃO.

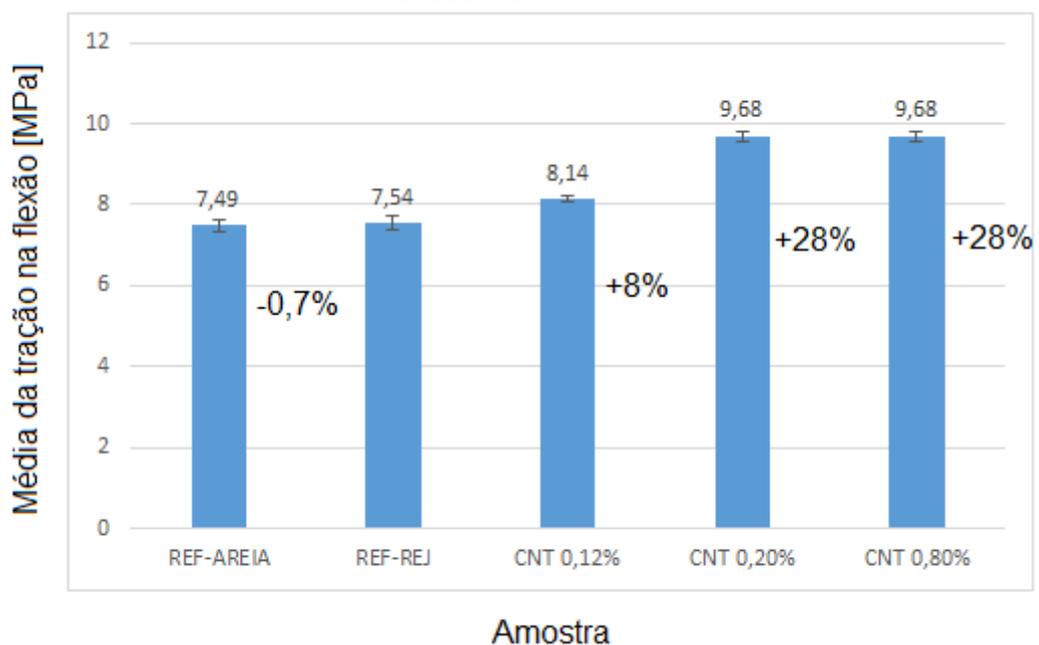


Fonte: Elaboração própria.

As médias e desvios dos resultados obtidos nestes ensaios de tração na flexão estão apresentados na Figura 62 e na Figura 63. Fazendo a média dos ensaios de todos os CPs por amostra, têm-se os dados apresentados na Figura 64.

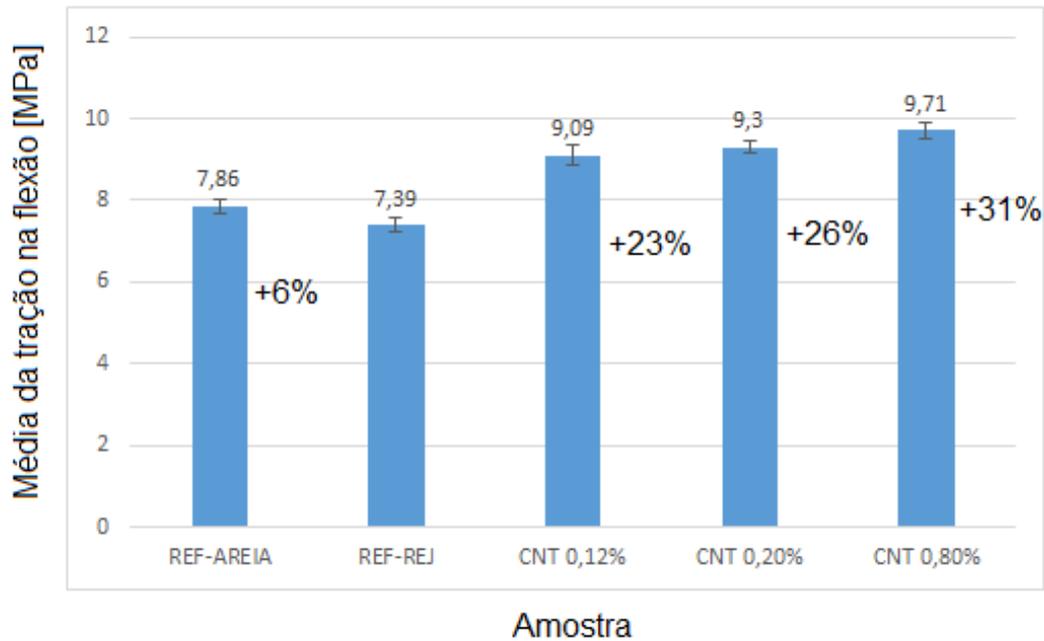
Analisando os resultados dos ensaios de tração na flexão, observa-se que a aplicação de RMF no traço da argamassa (REF-REJ) não produz influência significativa na resistência à tração ($\leq 3\%$) em relação à amostra REF-AREIA, o que é importante pois mostra que a aplicação do RMF não fragiliza a argamassa, além de evidenciar que a melhoria das resistências mecânicas se dá exclusivamente pela aplicação dos CNTs na fabricação das argamassas.

FIGURA 62: GRÁFICO COM VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO NA FLEXÃO DOS CPS DO PRIMEIRO MOLDE DE CADA AMOSTRA.



Fonte: Elaboração própria.

FIGURA 63: GRÁFICO COM VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO NA FLEXÃO DOS CPS DA SEGUNDA MOLDAGEM DE CADA AMOSTRA.



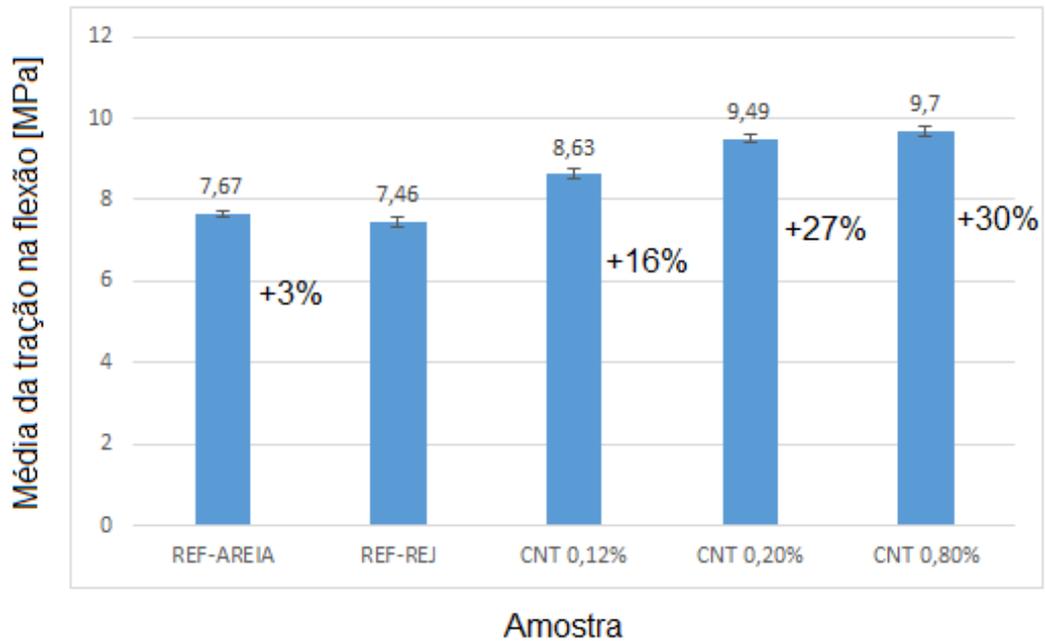
Fonte: Elaboração própria.

A média dos resultados obtidos nos ensaios de compressão para todos os CPs, de cada traço, estão apresentados na Tabela 10.

Na área de materiais cimentícios, um aumento de 11% para a resistência à compressão não é considerado como um reforço relevante. Apesar disso, o método aqui proposto para a incorporação dos CNTs na argamassa (com a síntese *in situ* e a disseperção *as grown*) mostrou-se eficaz, pois proporcionou aumento nas resistências à tração na flexão e compressão com concentrações de CNTs acima do ponto ótimo estimado atualmente. Atualmente foi observado que, com os métodos de dispersão utilizados usualmente (utilizando funcionalizantes), a concentração de 0,10% de CNT em relação à massa de cimento seria o ponto ótimo de concentração de CNT com relação à melhora da resistência mecânica resultante da aplicação de CNTs na fabricação de argamassas (SILVESTRO e GLEIZE, 2020), gerando reforço menor para maiores concentrações de CNTs.

Comparando as resistências mecânicas obtidas nas amostras de referência (Figura 65) fica evidente como não há alteração significativa com a aplicação de RMF na composição da argamassa, resultado importante pois o RMF não fragilizou a argamassa.

FIGURA 64: GRÁFICO COM OS VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DE TRAÇÃO NA FLEXÃO DE TODOS OS CPS DE CADA AMOSTRA.



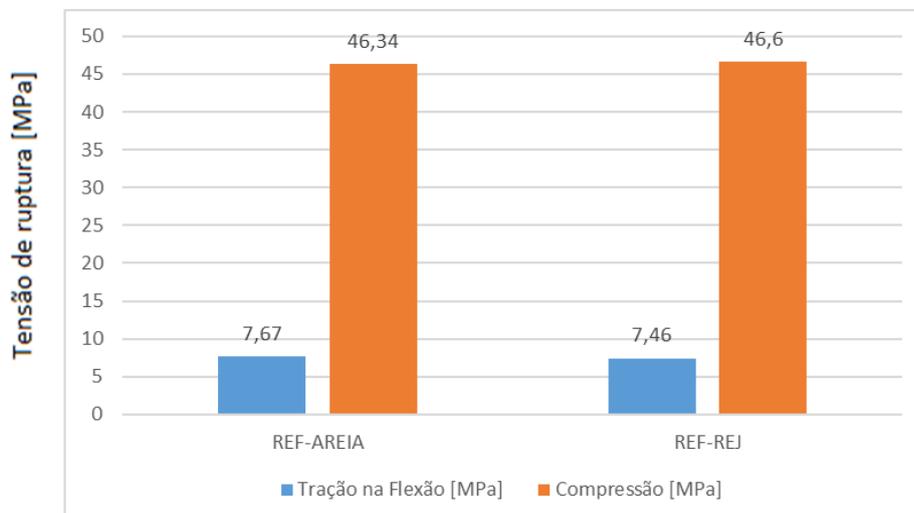
Fonte: Elaboração própria.

TABELA 10: VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DE COMPRESSÃO DE TODOS OS CPS.

AMOSTRAS	COMPRESSÃO (MPA)	GANHO [%]
REF-REJ	46,60	----
CNT 0,12%	51,8	11%
CNT 0,20%	50,7	8,8%
CNT 0,80%	50,9	9,2%
REF-AREIA	46,34	-0,05%

Fonte: Elaboração própria.

FIGURA 65: GRÁFICO COM A COMPARAÇÃO ENTRE AS TENSÕES DE RUPTURA DE TRAÇÃO NA FLEXÃO E COMPRESSÃO DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIAS.



Fonte: Elaboração própria.

4.3.2.1. Eficiência de reforço

A eficiência de reforço (E_f) é a razão do ganho percentual de resistência mecânica pela concentração percentual de CNTs, em relação à massa de cimento, na massa da argamassa, calculada pela Equação (10) (NADIV *et al.*, 2016).

$$E_f = \frac{\% \text{Ganho na resistência mecânica}}{\% \text{MWCNT}} \quad (10)$$

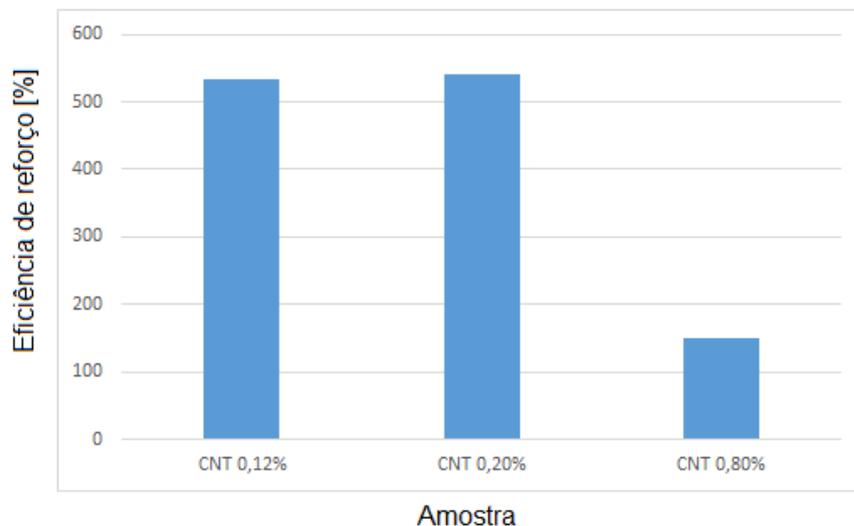
Na Tabela 11 e na Figura 66 são apresentados os resultados da análise sobre a eficiência de reforço, considerando os ensaios de tração na flexão. A queda 72% na eficiência de reforço evidencia que a concentração de 0,80% de MWCNTs em relação à massa de cimento da argamassa se configura como um excesso em relação às concentrações de 0,12% e 0,20%, pois o reforço mecânicos foi consideravelmente menor em relação a quantidade de CNT adicionada na argamassa.

TABELA 11: EFICIÊNCIA D REFORÇO RELATIVA À RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO.

PARÂMETROS	CNT 0,12%	CNT 0,20%	CNT 0,80%
Ganho na tração sob flexão [%]	16	27	30
Concentração de mwcnt [%]	0,12	0,20	0,80
Eficiência de reforço [%]	533	540	150

Fonte: Elaboração própria.

FIGURA 66: GRÁFICO DA EFICIÊNCIA DE REFORÇO PERCENTUAL, RELATIVA À RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO, DAS AMOSTRAS QUE POSSUEM MWCNTS.



Fonte: Elaboração própria.

Existem trabalhos que demonstram que o excesso de CNTs geram pontos de concentração de tensão e piora na performance do nanocompósito (NADIV *et al.*, 2016; VAISMAN *et al.*, 2006). No entanto, com o método proposto neste trabalho, mesmo com a

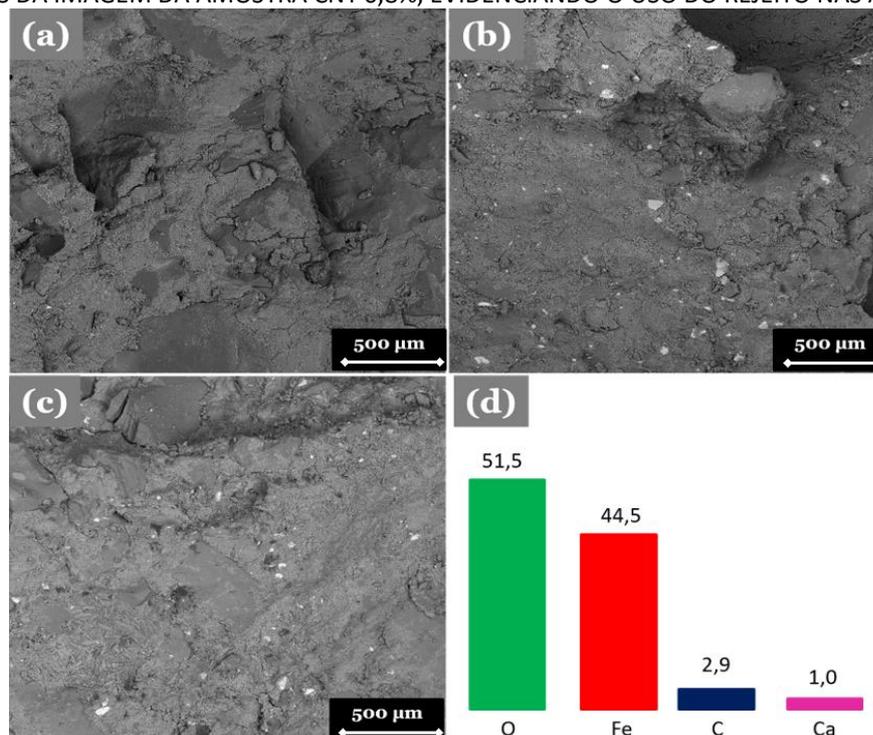
adição acima de 0,1% de CNTs na argamassa, concentração esta considerada como um ponto de inflexão para o reforço mecânica em argamassa, houve aumento das resistências mecânicas (30% na resistência a tração na flexão) quando adicionada a concentração de 0,80% de CNT. Este resultado é uma evidência da efetiva a dispersão dos nanotubos pelo processo de síntese de MWCNTs *in-situ* no rejeito e dispersão *as grown*. Assim, com o método de dispersão utilizado, a concentração de 0,80% em relação à massa de cimento pode ser considerada como um desperdício de material, mas não como uma concentração que pode fragilizar o compósito cimentício, pois ainda proporciona melhora das propriedades mecânicas do material.

4.3.3. Microscopia eletrônica de varredura sobre as argamassas e com CNTs incorporados

Na Figura 67.b e Figura 67.c é possível observar, dispersas na matriz, partículas brancas nas quais, realizando a análise EDS (Fig.7.d), verifica-se serem partículas ferrosas provenientes do RMF na argamassa, o que se confirma pela ausência das mesmas na amostra de referência padrão, composta somente por agregados de areia (Figura 67.a)

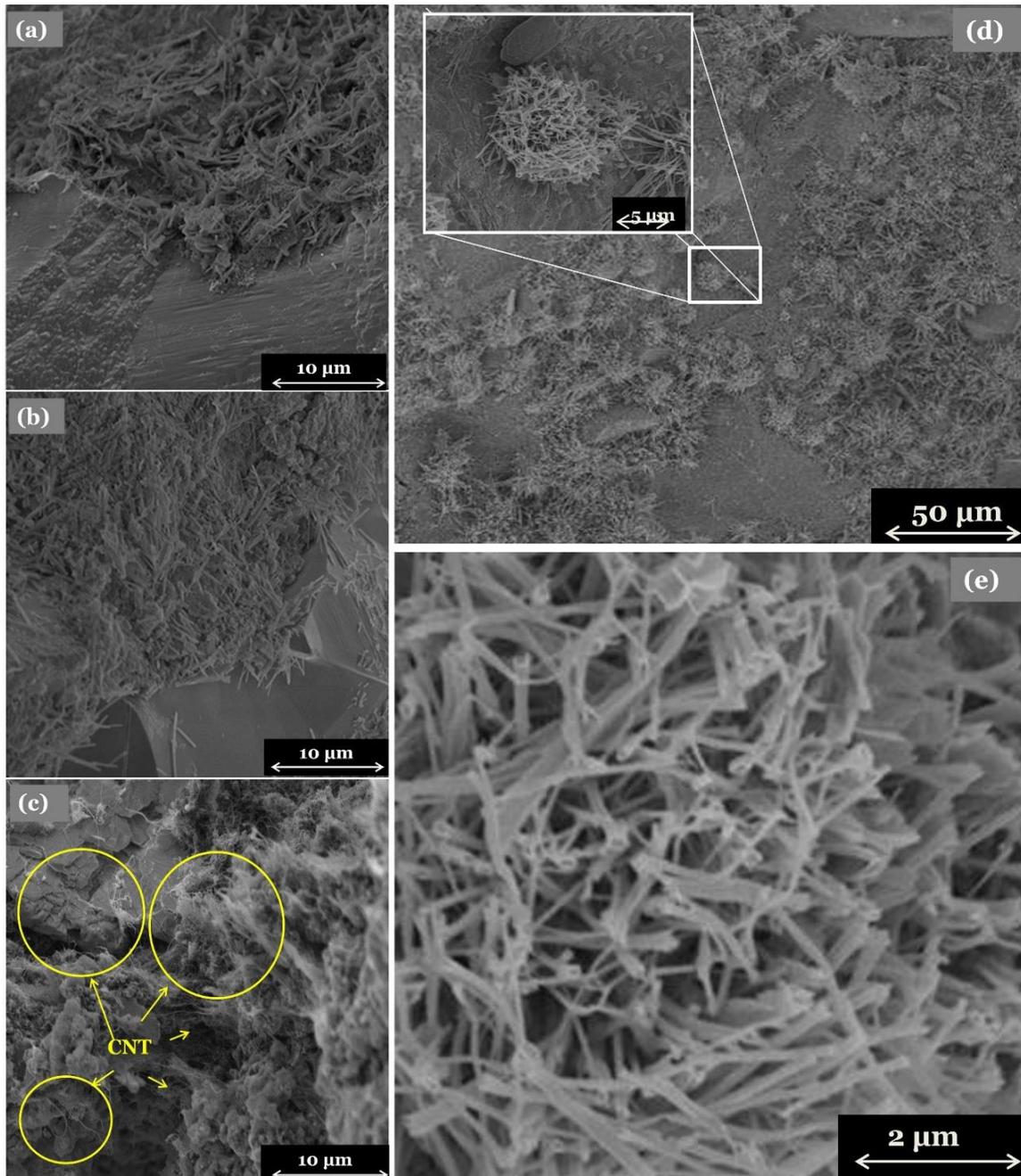
Com o objetivo de verificar a morfologia da microestrutura da argamassa com a presença dos MWCNTs e os indícios que corroborariam com o reforço observado nas propriedades mecânicas, foram analisadas MEV sobre as amostras de argamassa (Figura 68).

FIGURA 67: IMAGENS DE MEV DAS AMOSTRAS: A) REF-AREIA; B) REF-REJ E; C) CNT 0,80%, ALÉM DA; D) ANÁLISE EDS DA IMAGEM DA AMOSTRA CNT 0,8%, EVIDENCIANDO O USO DO REJEITO NAS ARGAMASSAS.



Fonte: Elaboração própria.

FIGURA 68: IMAGENS SEM DAS AMOSTRAS DE ARGAMASSA: (A) REF-AREIA, (B) REF-REJ E (C) CNT-0.80%, EXEMPLIFICANDO AS INTERFACES AGREGADO/PASTA, E CNT-0.80% (D) E (E), MOSTRANDO O PRESENÇA DE CNT.



Fonte: Elaboração própria.

Na Figura 68, as amostras foram analisadas nas interfaces agregado/pasta (Figura 68 de a) a c)). Sabe-se serem áreas de fragilidade, pois limitam as interfaces entre os componentes da argamassa (RIBEIRO *et al.*, 2021). Como pode ser visto nas amostras REF-AREIA e REF-REJ, não há diferença significativa entre as interfaces. Na Figura 12.c, a interface da amostra CNT 0,80% apresenta feixes de CNTs que são observados entrelaçando toda a microestrutura, formando pontes e reforçando as ligações entre agregados e pasta de cimento. Assim, evitam a nucleação e propagação de fissuras, pois absorvem tensões na zona de transição (SOBOLEV *et*

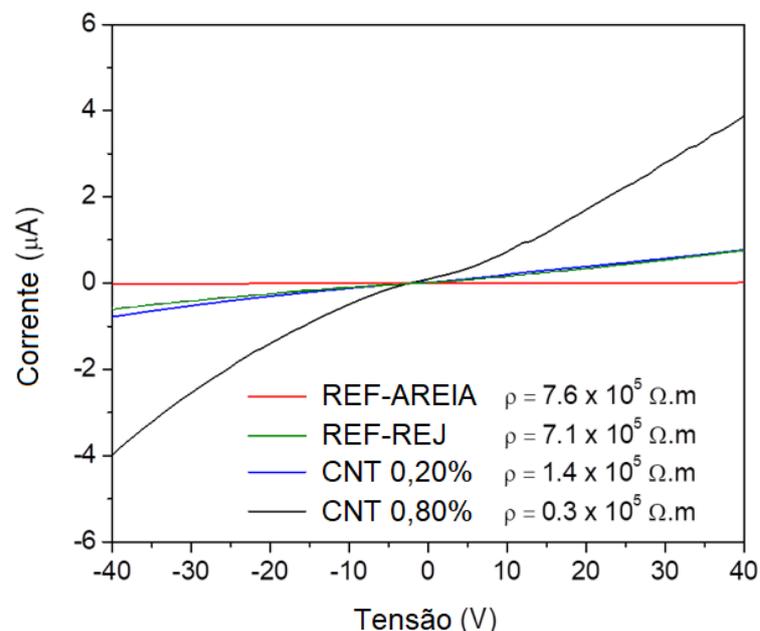
al., 2008; SILVESTRO e GLEIZE, 2020) e aumentam a coesão no interior da argamassa (CHOI *et al.*, 2015). A dispersão do CNT pode ser verificada nas imagens de MEV da amostra CNT 0,80%, em que é possível observar uma grande quantidade de CNTs entrelaçados com as estruturas arredondadas (Figura 12.d). A geometria e composição desta estrutura, denominada belite (C2S), é um silicato dicálcico e constitui de 10% a 20% da massa do clínquer do cimento Portland. Seus cristais podem ocorrer dispersos ou agrupados dependendo das condições do processo de produção do clínquer (ISAIA, 2011).

Nestas análises morfológica, fica evidente que a dispersão de CNT foi eficaz em todas as regiões de argamassa. O macromaterial (R-RMF) disperso em outro macromaterial é o grande diferencial do método de dispersão *as grown*, pois possibilita esta dispersão homogênea na argamassa.

4.3.4. Medições elétricas

As propriedades elétricas das amostras REF-AREIA, REF-REJ, CNT 0,20% e CNT 0,8% foram analisadas para investigar os efeitos da aplicação do R-RMF e a eficácia da dispersão *as grown*. Foram medidas as curvas de corrente em função da tensão, permitindo calcular a resistividade elétrica de cada amostra ρ [$\Omega \cdot m$]. As amostras de argamassa utilizadas nesta medição já haviam passado pelos ensaios de tração na flexão e compressão. Na Figura 69 é apresentado o resultado da medição.

FIGURA 69: GRÁFICO DAS CURVAS TENSÃO X CORRENTE MEDIDAS NAS AMOSTRAS DE ARGAMASSA COM E SEM MWCNTS.



Fonte: Elaboração própria.

Aqui, os valores de resistividade obtidos para argamassa são da ordem do reportado na literatura de 10^5 ohm.m (VAISMAN, WAGNER e MAROM, 2006; CERRO-PRADA, PACHECO-TORRES e VARELA, 2020), e ainda se verifica o aumento da condutividade com o aumento da concentração de CNTs.

O aumento da condução elétrica para a referência com RMF (REF-REJ) em relação à argamassa de referência padrão (REF-AREIA) é observado, o que deve estar ligado à concentração de Ferro na amostra, como EDS mostrado (Figura 54). À medida que aumenta a concentração de nanotubos de Carbono nas amostras, como esperado, a condução aumenta. Amostras com baixa concentração de CNT (até 0.2%) apresentaram condutividade da ordem da referência com o rejeito. Para a concentração de 0.8% de CNTs, um aumento de 2266,35% na condutividade elétrica em relação a REF-REJ é verificado, com $3,333.10^{-5}$ S/m e $1,409.10^{-6}$ S/m, respectivamente.

Estes resultados dão indícios da efetiva dispersão dos CNTs na argamassa, uma vez que este aumento de condução é indício de percolação dos CNTs através do caminho de condução. Estes resultados, enfatizam a boa dispersão do método e ainda vislumbra futuras aplicações do concreto condutor, uma demanda de estudos nos últimos anos (GARCÍA *et al.*, 2021).

4.3.5. Determinação da absorção de água por imersão

Foram então realizadas medições da absorção de água por imersão, para se realizar uma análise qualitativa dos efeitos da dispersão do R-RMF na argamassa. Esta análise ocorreu com os CPs após ensaiados quanto a resistência a tração na flexão e compressão (Figura 70). Assim, os CPs, apesar de estarem dentro da norma (ABNT 9778) quanto ao seu volume, apresentaram superfícies irregulares e micro trincas em consequência dos ensaios de resistência mecânica realizados sobre os mesmos, possibilitando a análise dos efeitos da aplicação dos MWCNTs sobre os CPs ensaiados.

FIGURA 70: CORPOS DE PROVA UTILIZADOS NA MEDIÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA POR IMERSÃO.

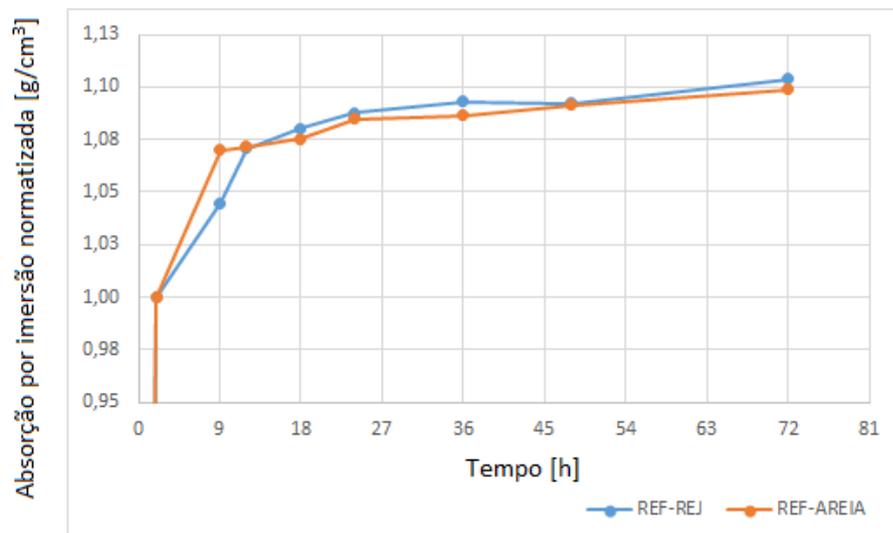


Fonte: Elaboração própria.

As amostras de referência praticamente não tiveram variação quanto à absorção, analisando o gráfico da absorção média normalizada (Figura 71).

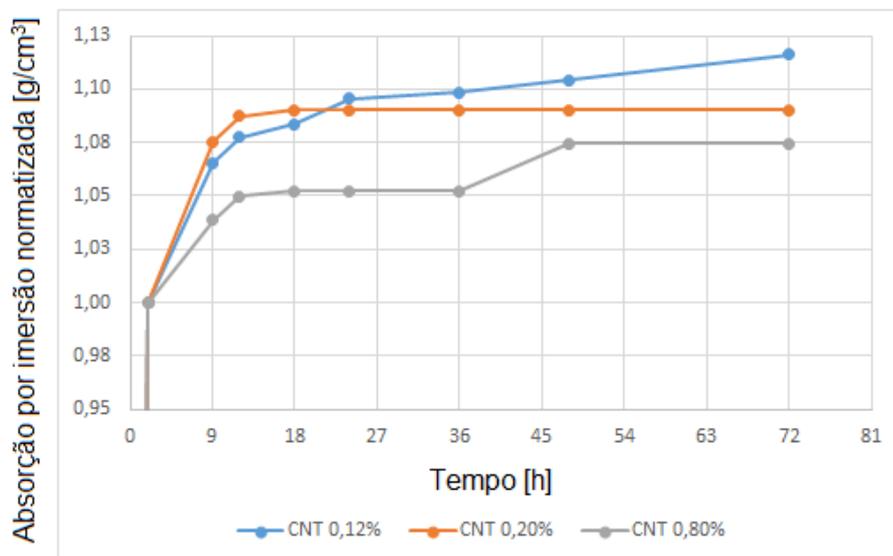
O gráfico da absorção normalizada com as amostras nanoestruturadas estão apresentadas na Figura 72. Analisando a Figura 71, fica evidente que a substituição da areia, no traço, pelo RMF não influenciou a absorção dos CPs e, analisando a Figura 72, é observada a diminuição da absorção com o aumento da concentração de CNTs na amostra. Este efeito evidencia a modificação da absorção com a presença dos CNTs na argamassa. Como a presença de água no interior da argamassa tem relação direta com a corrosão de elementos metálicos, a adição dos CNTs pode ter um efeito benéfico com relação à corrosão de armaduras.

FIGURA 71: GRÁFICO DA ABSORÇÃO MÉDIA POR IMERSÃO NORMALIZADA DAS AMOSTRAS DE REFERÊNCIA.



Fonte: Elaboração própria.

FIGURA 72: GRÁFICO DA ABSORÇÃO MÉDIA POR IMERSÃO NORMALIZADA DAS AMOSTRAS QUE CONTÊM MWCNTS.



Fonte: Elaboração própria.

Outro afeito observado foi a estabilização da absorção após 12 horas de imersão pela amostra CNT 0,20%, o que frente aos outros resultados obtidos, indica que esta concentração pode ser considerada ideal para o método de síntese e dispersão utilizados neste trabalho.

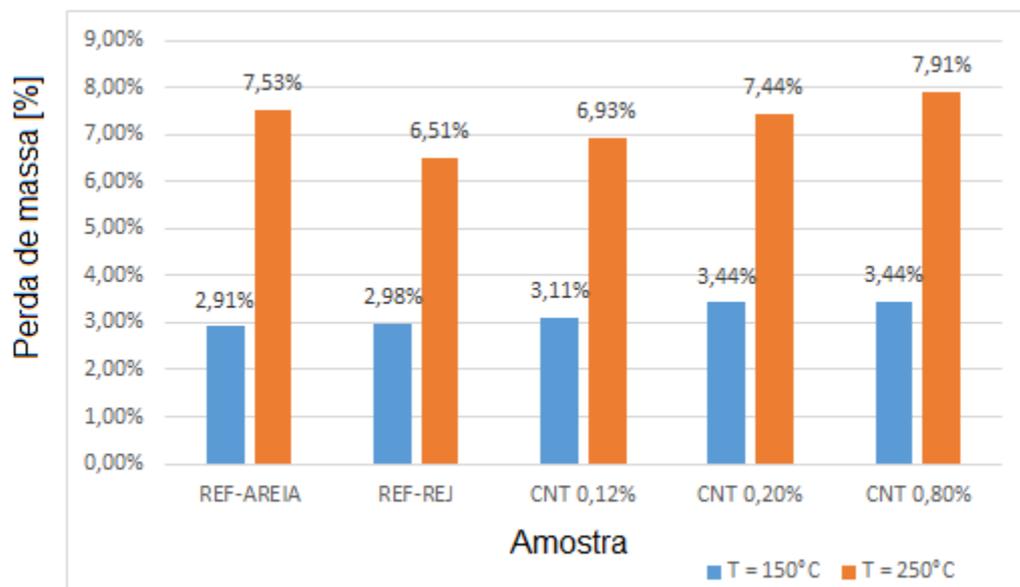
4.3.6. Determinação da perda de umidade por tratamento térmico

Uma segunda análise relativa aos efeitos que os CNTs geram na constituição da argamassa, em função do seu caráter hidrofóbico, foi a determinação da perda de umidade por tratamento térmico. O objetivo destas medições é determinar a perda de umidade percentual em altas temperaturas.

Como descrito na metodologia, estas medições possuem duas abordagens. Na primeira abordagem, um CP de cada amostra foi colocado em estufa a 150°C por 2 horas e sua massa foi medida antes e depois do aquecimento. Em seguida o mesmo processo foi repetido, com CPs diferentes, mas à 250°C, gerando os resultados apresentados na Figura 73.

Nesta abordagem foi possível observar que, para 150°C a perda de umidade é praticamente a mesma para as amostras de referências, não variando significativamente. E ainda, variando 4% para as amostras CNT 0,12% e cerca de 15% para as amostras CNT 0,20% e CNT 0,80%, respectivamente. Já para 250°C observa-se um comportamento diferente, pois a perda percentual de massa aumenta proporcionalmente com o aumento da concentração de MWCNTs nas amostras. A perda de umidade observada a temperaturas acima de 200°C concorda com o observado no estudo de Sedaghatdoost e Behfarnia (2018).

FIGURA 73: GRÁFICO DA PERDA DE MASSA PERCENTUAL PARA 150°C E 250°C.

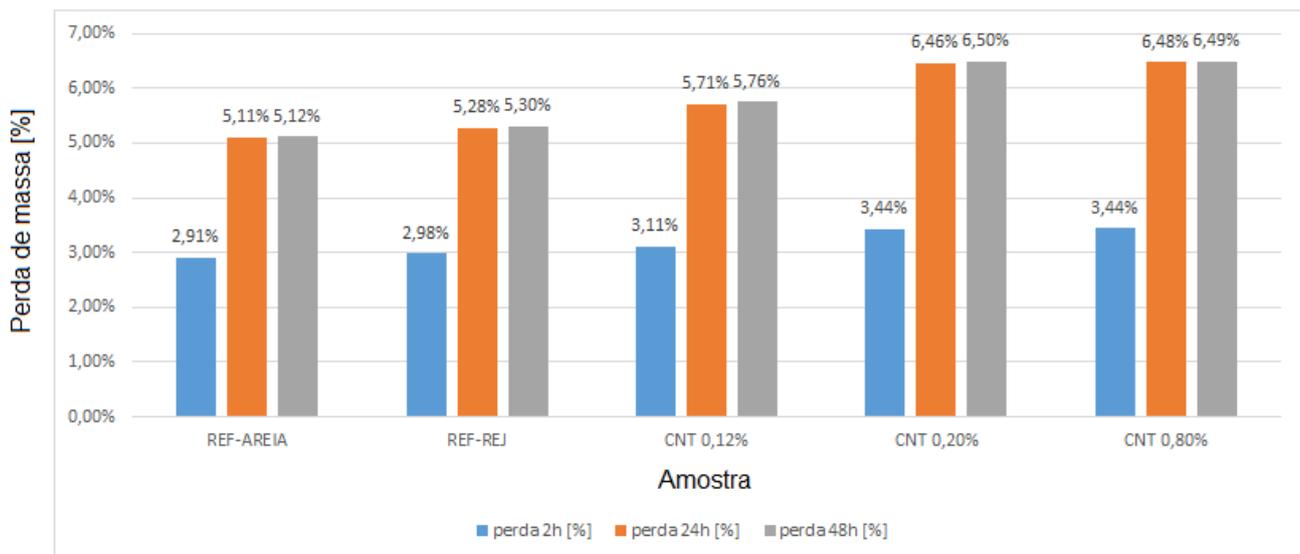


Fonte: Elaboração própria.

Comparando as referências, observa-se que a referência constituída de RMF perde menos água, devido a diferença de densidade entre o rejeito e a areia.

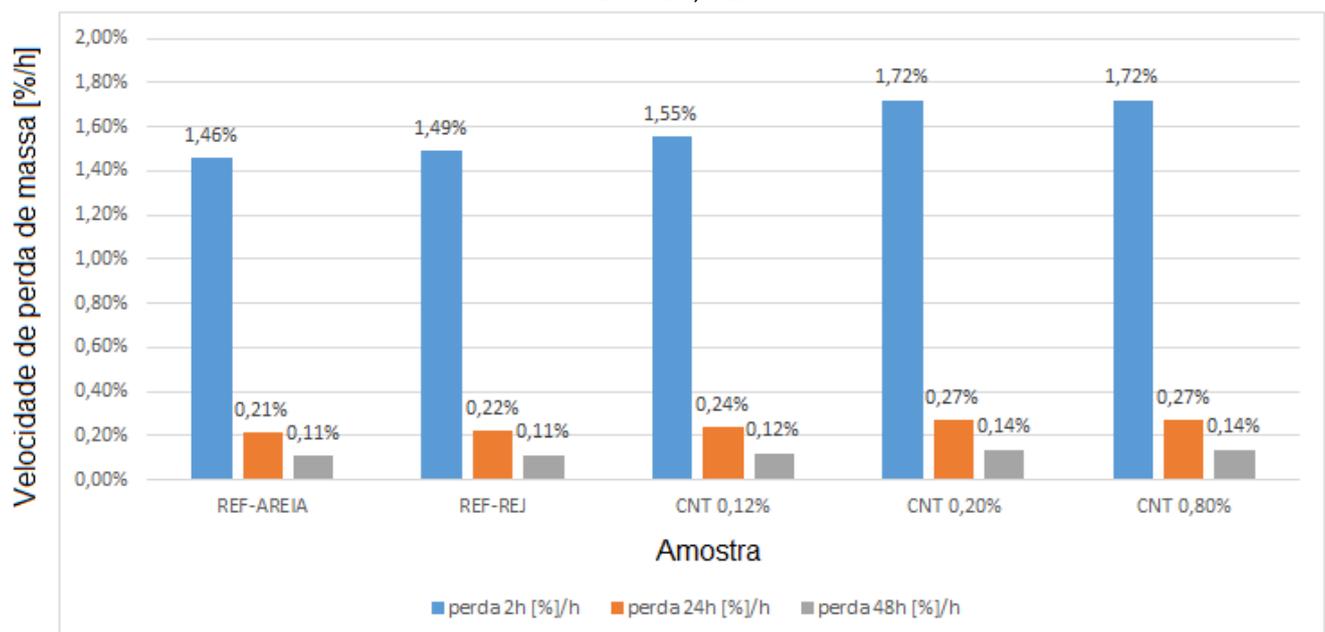
Na segunda abordagem, CPs de cada amostra foram colocados em estufa, a 150°C, e tiveram suas massas medidas com 2 horas, 24 horas e 48 horas de aquecimento. Foram então calculadas as perdas de massa percentuais para cada medida em relação à massa inicial (Figura 74) e às correspondentes velocidades médias de perda de massa percentual (Figura 75).

FIGURA 74: GRÁFICO DA PERDA DE MASSA PERCENTUAL PARA 2 HORAS, 24 HORAS E 48 HORAS DE SECAGEM, À 150°C.



Fonte: Elaboração própria.

FIGURA 75: GRÁFICO DA VELOCIDADE DE PERDA DE MASSA PERCENTUAL 2 HORAS, 24 HORAS E 48 HORAS DE SECAGEM, À 150°C.



Fonte: Elaboração própria.

Analisando a Figura 74, observa-se uma estabilização da perda de umidade após 24 horas de aquecimento. Observa-se também a correlação existente entre o aumento da perda de umidade com o aumento da concentração de CNTs.

Analisando o Figura 75, quanto à taxa de perda de massa percentual, como esperado pela proporcionalidade dos parâmetros, é possível observar o aumento da velocidade de perda de massa com o aumento das concentrações de CNTs. Comparando com a referência, houve um aumento em relação à amostra REF-REJ da perda percentual total de massa de 5,9%, 10,2% e 17,4% nas amostras CNT 0,12%, CNT 0,20% e CNT 0,80%, respectivamente, sendo que as taxas acompanham a mesma proporção.

Os fenômenos observados nas análises da Figura 74e do Figura 75 evidenciam a presença dos CNTs na matriz cimentícia e o seu caráter hidrofóbico sendo incorporado na argamassa de forma efetiva.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho alcançou seus objetivos, analisando os efeitos da aplicação de nanotubos de Carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *Multi-Wall Carbon Nanotubes*), sintetizados sobre rejeito de mineração de Ferro (RMF) em argamassas.

Por meio de um estudo que envolveu quatro combinações diferentes de metais de transição e óxidos metálicos, concluiu-se que o catalisador ótimo, dentre os analisados, foi o catalisador a base de Ferro (Fe), Cobalto (Co) e óxido de magnésio (MgO), na proporção de 1:1:1/2, que, fabricado sobre a superfície das partículas de RMF (método de síntese *in situ* de RMF), gerou maior eficiência na síntese de MWCNT. Com a síntese *in situ*, foi possível a aplicação do método de dispersão *as grown* dos MWCNTs em argamassas, sem o uso de funcionalizantes. Observando os efeitos da aplicação do MWCNT sobre a argamassa, produzida por este método, que apresentou o aumento na resistência à tração na flexão da argamassa (até 30% maior que a referência), o aumento na resistência à compressão (até 11% em relação à referência), explicitando o reforço microestrutural da argamassa, e o aumento da condutividade elétrica da argamassa (até 266,63% maior que a referência), concluiu-se que o método atendeu às expectativas ao realizar a efetiva dispersão dos nanotubos de Carbono (CNT, do inglês *Carbon Nanotubes*) na argamassa, observação consequente dos efeitos observados. Outros efeitos observados foram a modificação de suas propriedades físicas, como a diminuição na absorção de água por imersão correlacionada com o aumento da concentração de CNTs na argamassa e o aumento na perda de umidade por tratamento térmico, também correlacionado com o aumento da concentração de CNTs na argamassa, reafirmando a conclusão da efetiva dispersão da metodologia proposta. Outro efeito observado foi o aumento da condutividade elétrica, o que é um indício do fenômeno da percolação dos CNTs no volume da argamassa, mais uma evidência da efetividade da dispersão dos CNTs

Concluiu-se com este trabalho que, mediante a utilização dos métodos de síntese *in situ* e de dispersão *as grown*, a proporção de 0,2% de CNTs em relação à massa de cimento é a concentração ótima para a aplicação de CNTs para a fabricação de argamassas nanoestruturadas, proporcionando a mais alta eficiência de reforço mecânico da argamassa em relação às outras concentrações avaliadas, e estabilização da modificação dos efeitos físicos de absorção e perda de umidade por tratamento térmico. Por fim, com o catalisador desenvolvido, utilizado para a síntese de MWCNTs *in situ* em RMF, e com o método de dispersão *as grown*, que não utiliza nenhum tipo de funcionalizante, pode-se fabricar argamassas em larga escala,

com a adição de grande quantidade de RMF (1/4 dos agregados miúdos do traço), caracterizando-se como uma proposta de fabricação de um material que visa a sustentabilidade ambiental.

6. PRODUÇÃO TÉCNICO CIENTÍFICA

Como produção técnico-científica resultante deste trabalho foi realizada a publicação de três artigos e o registro de uma patente, apresentados a seguir:

- COSTAL, G. Z., OLIVEIRA, C.E.M., de MORAIS, E. A., OLIVEIRA, C. A. de S., da SILVA, E. E., MOURA, F., GERALDO, V., **High-yield synthesis of carbon nanotubes in-situ on iron ore tailing**. Carbon Trends. 2021. 5:100098. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100098>.
- CARVALHO, J. C. L., COSTAL, G. Z., de MORAIS, E. A., OLIVEIRA, C.E.M., SIQUEIRA, J. S., da SILVA, E. E., OLIVEIRA, C. A. de S., MOURA, F., SILVA, G. J. B., GERALDO, V., **Synthesis and application of carbon nanotubes grown directly on pozzolanic clay**. Nanoparticle Research. 2023. 25:186. <https://doi.org/10.1007/s11051-023-05822-2>.
- COSTAL, G. Z., CALDERÓN-MORALES, B. R. S., CARVALHO, J. C. L., SILVA, E. E., MORAIS, E. A., MACHADO, L. F., OLIVEIRA, C. A. S., FILHO, F. M., GERALDO, V., **CNT grown in-situ from iron ore tailings: simple dispersion and environmental Sustainability**. Journal of Nanoparticle Research, 25:199, 2023. p. 0-15.
- GERALDO, V., MORAIS, E. A. de, COSTAL, G. Z., OLIVEIRA, C. A. DE S., SILVA, G. J. B., CARVALHO, J. DO C. L., ELÓI, F. P. DA F., FERNANDES, G. G., **Cimento pozolânico nanoestruturado com adição de argila calcinada enriquecida com nanotubos de carbono**. BR1020210167742, 24 de agosto de 2021.

REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Anuário mineral brasileiro 2022 (ano base 2021) principais substâncias metálicas: produção bruta, beneficiada e comercializada**, Disponível em: <<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro/PreviaAMB2022.pdf>> Acesso em 18 de ago. de 2022.
- ALMEIDA, C. A., OLIVEIRA, A. F. DE, PACHECO, A. A., LOPES, R. P., NEVES, A. A., DE QUEIROZ, M. E. L. R., **Characterization and evaluation of sorption potential of the iron mine waste after Samarco dam disaster in Doce River basin – Brazil**. Chemosphere 209, 2018. p. 411–420.
- ASSI, L., ALSALMAN, A., BIANCO, D., ZIEHL, P., EL-KHATIB, J., BAYAT, M., HUSSEIN, F. H., **Multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) dispersion & mechanical effects in OPC mortar & paste: A review**. Journal of Building Engineering, vol. 43, 2021.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13276: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência**. Rio de Janeiro, 2016. 2p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da resistência a tração na flexão e à compressão**. Rio de Janeiro, 2005a. 37p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13281: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: Requisitos**. Rio de Janeiro, 2005b. 7p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 7215: Cimento portland: Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 2019. 21p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9778: Argamassa e concreto endurecido - Determinação da absorção de água, índices de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro, 2005c. 4p.
- BARCELOS, K. A., GARG, J., SOARES, D. C. F., DE BARROS, A. L. B., ZHAO, Y., ALISARAIE, L., **Recent advances in the applications of CNT-based nanomaterials in pharmaceutical nanotechnology and biomedical engineering**, Journal of Drug Delivery Science and Technology, vol. 87, 2023.
- BELIN, T., EPRN, F., **Characterization Methods of Carbon Nanotubes: A Review**, Materials Science and Engineering B, v. 119, 2005. p. 105-118.
- BELLEI, P., ARROMBA, J., FLORES-COLEN, I., VEIGA, R., TORRES, I., **Influence of brick and concrete substrates on the performance of renders using in-situ testing techniques**. Journal of Building Engineering, vol. 43, 2020.

- BILALIS, P., KATSIKIANNPOULOS, D., AVGEROPOULOS, A., SAKELLARIOU, G., **Noncovalent functionalization of carbon nanotubes with polymers**. RSC Advances, vol. 4(6), 2014. p. 2911-2934.
- BORGES, L. A., **Desempenho de concretos produzidos com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre o clínquer**, Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil – UFMG, 2019.
- CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G., **Ciência e engenharia de materiais: um introdução**. LTC, Rio de Janeiro, 8ª ed., 2012. p. 65-67.
- CAMPONESCHI, E.L., **Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Based Composites**. Tese apresentada para aquisição do título de "*Doctor of Philosophy in the School of Materials Science and Engineering*" do Instituto de Tecnologia da Georgia, 2007.
- CARDOSO, F. A. **Método de formulação de argamassas de revestimento baseado em distribuição granulométrica e comportamento reológico**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, 2009.
- CERRO-PRADA, E., PACHECO-TORRES, R., VARELA, F. **Effect of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Strength and Electrical Properties of Cement Mortar**. Materials, vol. 14, 2020. p. 79.
- CHAIPANICH, A., NOCHAIYA, T., WONGKEO, W., TORKITTIKUL, P., **Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites**. Mater. Sci. Eng. A, vol. 527, no. 4–5, 2010. pp. 1063–1067.
- CHOI, H., KANG, D., SEO, G. S., CHUNG, W. **Effect of Some Parameters on the Compressive Strength of MWCNT-Cement Composites**. Advances in Materials Science and Engineering. 2015.
- COSTAL, G. Z., OLIVEIRA, C. E. M., MORAIS, E. A., OLIVEIRA, C. A. S., SILVA, E. E., FILHO, F. M., GERALDO, V. **High-yield synthesis of carbon nanotubes in-situ on iron ore tailing**. Carbon Trends. Vol. 5, 2021. p. 100098.
- CUNHA, T. H. R.; OLIVEIRA, S.; MARTINS, I. L.; GERALDO, V.; MIQUITA, D.; RAMOS, S. L. M.; LACERDA, R. G.; LADEIRA, L. O.; FERLAUTO, A. S., **High-yield synthesis of bundles of double- and triple-walled carbon nanotubes on aluminum flakes**, Carbon, 2018.
- CWIRZEN, A., HABERMEHL-CWIRZEN, K., PENTTALA, V., **Surface decoration of carbon nanotubes and mechanical properties of cement/carbon nanotube composites**. Advances in Cement Research, 2008.
- DATSYUK, V., KALYVA, M., PAPAGELIS, K., PARTHENIOS, J., TASIS, D., SIOKOU, A., KALLITSIS, I., GALIOTIS, C., **Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes**. Carbon, vol. 46(6), 2008. p. 833-840.
- DECK, C. P., VECCHIO, K., **Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon–catalyst binary phase diagrams**, Carbon, vol. 44, 2006. p. 267–275.

- DETHAN, J. F. N., SWAMY, V., **Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes and boron nitride nanotubes for fuel cells and hydrogen storage applications: A comparative review of molecular dynamics studies.** International Journal of Hydrogen Energy, vol. 47, 2022. p. 24916-24944.
- DONG, Z. J., SUN, B., ZHU, H., YUAN, G. M., LI, B. L., GUO, J. G., LI, X. K., CONG, Y., ZHANG, J., **A review of aligned carbon nanotube arrays and carbon/carbon composites: fabrication, thermal conduction properties and applications in thermal management.** New Carbon Materials, vol. 36(5), 2021. p. 873-895.
- DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; SAITO R., **Physics of carbon nanotubes.** Carbon. Vol. 33. Nº. 7, 1995. p. 883-891.
- EBBESEN, T. W.; LEZEC, H. J.; HIURA, H.; BENNETT, J. W.; GHAEMI, H. F.; THIO, T. **Electrical conductivity of individual carbon nanotubes.** Letters to Nature. Vol. 382 (6586), 1996. 54–56.
- ESTEVEZ, L. M., OLIVEIRA, H. A., PASSOS, F. B., **Carbon nanotubes as catalyst support in chemical vapor deposition reaction: A review,** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 65, 2018. p. 1-12.
- GARCÍA, V. J., MÁRQUEZ, C. O., ZUÑIGA-SUÁREZ, A. R., ZUÑIGA-TORRES, B. C., RÍOS-GÓNZALEZ, P. J. **Mechanical and electrical properties of MWCNTs - high early strength cement - mortars composite: Dispersion of CNTs and effect of chemical admixtures.** Anais da Academia Brasileira de Ciência, vol. 93, 2021.
- GENG, Y., LIU, M. Y., LI, J., SHI, X. M., KIM, J. K., **Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites,** Composites: Part A, vol. 39, 2008. p. 1876–1883.
- GERALDO, V., OLIVEIRA, S., SILVA, E. E., OLIVEIRA, C. A. S., CUNHA, R. M. A., OLIVEIRA, R. F. P., OLIVEIRA, C. E. M., MORAIS, E. A., **Synthesis of carbon nanotubes on sand grains for mortar reinforcement.** Construction and Building Materials, 2020.
- GERALDO, V., SILVA, E. E. DA, MORAIS, E. A. DE, OLIVEIRA, C. A. S., ANDRADE, F. V., OLIVEIRA, C. E.M., FILHO, S. C. M., **Rejeito de minério de ferro enriquecido com nanotubos de carbono para a aplicação em matrizes cimentícias.** Titular: Universidade Federal de Itajubá. BR 10 2019 025909 4. Depósito: 16 dez. 2019.
- GREEF, N., ZHANG, L., MAGREZ, A., FORRÓ, L., LOCQUET, J. P., VERPOEST, I., SEO, J. W., **Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: Effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers,** Diamond & Related Materials, vol. 51, 2015. p. 39–48.
- GUERREIRO, G. G., ANDRADE, F. V., FREITAS, M. R., **Carbon nanostructures based-adsorbent obtained from iron ore tailings.** Ceramics International, 2020. p. 29271-29281.
- HAN, B., YU, X., KWON, E, **A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring.** Nanotechnology, vol. 20, 2009. p. 1-5.

- HARRIS, P. J. F., **Carbon Nanotube Science**. Cambridge University Press. New York, 2009.
- HAWREEN, A., BOGAS, J. A., DIAS, A. P. S., **On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes**. Construction and Building Materials, 2018. p. 459-470.
- HE, R., FU, C., MA, H., ASCE, M., YE, H., JIN, X., **Prediction of Effective Chloride Diffusivity of Cement Paste and Mortar from Microstructural Features**. Journal of Materials in Civil Engineering, vol. 32, n. 8, 2020.
- HERVE, E., CARE, S., SEGUIN, J. P., **Influence of the porosity gradient in cement paste matrix on the mechanical behavior of mortar**. Cement and Concrete Research, v. 40, 2010. p. 1060–1071.
- HUANG, Y. Y., TERENTJEV, E. M., **Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties**. Polymers, 2012.
- IBRAM. produção de minério em 2019 caiu, mas faturamento cresceu. **Agência brasil**. Rio de Janeiro. Disponível em: <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2020-02/ibram-producao-de-minerio-em-2019-caiu-mas-faturamento-cresceu>> Acesso em 19 de mai. de 2021.
- IBRAM. **Mineração em números 2021**. Disponível em: Link: <https://ibram.org.br/wp-content/uploads/2022/02/Infografico_Minerao_em-Numeros_2021-2.pdf> Acesso em 13 de ago. de 2022.
- IJIMA, S., **Helical microtubules of graphitic carbon**, Nature, 1991. p. 354.
- IJAZ, H., MAHMOOD, A., ABDEL-DAIM, M. M., SARFRAZ, R. M., ZAMAN, M., ZAFAR, N., ALSHEHERY, S., SALEM-BEKHIT, M. M., ALI, M. A., ELTAYEB, L. B., BENGUERBA, Y., **Review on carbon nanotubes (CNTs) and their chemical and physical characteristics, with particular emphasis on potential applications in biomedicine**, Inorganic Chemistry Communications, vol. 155, 2023.
- IPEA, **Diagnóstico dos Resíduos Sólidos da Atividade de Mineração de Substâncias Não Energéticas**, 2012.
- IQBAL, S. M. Z., BUNTAT, Z., AKBARI, E., SIDIK, M. A. B., AHMADI, M. T., SMITH, I. R., **Arc discharge technique to fabricate nanocarbon gas sensing platform**. Superlattices and Microstructures, 2020.
- ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e tecnologia**. IBRACON, São Paulo. 2011.
- ISMAIL, R. A., MOHSIN, M. H., ALI, A. K., HASSOON, K. I., ELA, S. E., **Preparation and characterization of carbon nanotubes by pulsed laser ablation in water for optoelectronic application**. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2020.
- ITAMBÉ, Relatório de ensaios de cimento: CPV-ARI. Disponível em: Link: <<https://www.cimentoitambe.com.br/relatorios-de-ensaio/>> Acesso em 20 de nov. de 2022.
- JEONGWOO, L., MYUNGHUN, K., CHANG KOOK, H., SANG EUN, S., **Measurement of the dispersion stability of pristine and surface-modified multiwalled carbon**

- nanotubes in various nonpolar and polar solvents.** Measurement Science and Technology, vol. 18(12), 2007. p. 3707.
- KALAMKAROV, A. L.; GEORGIADES, A. V.; ROKKAM, S. K.; VEEDU, V. P.; GHASEMI-NEJHAD, M. N., **Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties.** International Journal of Solids and Structures, 2006. p. 832–6854.
- KANG, S., HAN, H., MHIN, S., CHAE, H. R., KIM, W. R., KIM, K. M., **Ni-doped carbon nanotubes fabricated by pulsed laser ablation in liquid as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction.** Applied Surface Science, 2021
- KANG, I., HEUNG, Y. Y., KIM, J. H., LEE, J. W., GALLAPUDI, R., SUBRAMANIAM, S., NARASIMHADEVARA, S., HURD, D., KIRIKERA, G. R., SHANOV, V., SHULZ, M. J., SHI, D., BOERIO, J., MALL, S., RUGGLES-WREN, M., **Composites.** Part B, 2016. p. 37.
- KHOT V. M., SALUNKHE A. B., PHADATARE M. R., PAWAR S. H. **Formation, microstructure and magnetic properties of nanocrystalline MgFe₂O₄.** Materials Chemistry and Physics vol. 132, 2012. p. 782–787.
- KIM, D. Y., YUN, Y. S., KWON, S. M., JIN, H. J., **Preparation of aspect ratio-controlled carbon nanotubes.** Molecular Crystals and Liquid Crystals, vol. 510, 2009. p. 79–86.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S., e AZA, C. A., **Self sensing carbon nanotube (NTC) and nanofiber (CNF) cementitious composites for real time damage assessment in smart structures.** Cem. Concr. Compos., vol. 53, 2014. pp. 162–169.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S., METAXA, Z. S., SHAH, S. P., **Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials.** Cement and Concrete Research, 2010. p. 1052-1059.
- KRATSCHMER, W., LAMB, L D., FOSTIROPOULOS, K., HUFFMAN, D. R., **Solid C60: a new form of carbon.** Nature, 1990.
- KUCHI, R., NGUYEN, H. M., DONGQUOC, V., VAN, P. C., AHN, H., VIET, D. D., KIM, D., KIM, D., JEONG, J. R., **Optimization of FeNi/SWCNT composites by a simple co-arc discharge process to improve microwave absorption performance.** Journal of Alloys and Compounds, 2021.
- KUMAR, M. e ANDO, Y., **Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production,** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 10, 2010. p. 3739–3758.
- KUNDU, S., MAJUMDER, R., ROY, S., CHOWDHURY, M. P., **Electro-polymerization of polyaniline on CVD grown transferrable vertically aligned CNT forest and its application in resistive detection of relative humidity.** Materials Today: Proceedings, 2021. p. 3591–3594.
- LAURENT, C., FLAHAUT, E., PEIGNEY, A., **The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter.** Carbon vo. 48, 2010. p. 2989–2999.
- LAYSSI, H., ALIZADEH, A. R., **Electrical Resistivity of Concrete: Concepts, applications, and measurement techniques.** ACI Concrete International, 2015. p. 41-46.

- LEE, N. K., TAFESSE, M., LEE, H. K., ALEMU, A. S., KIM, S. W., KIM, H. K., **Electrical resistivity stability of CNT/cement composites after further hydration: A simple evaluation with an accelerated method.** *Construction and Building Materials*, vol. 317, 2022.
- LEHMAN, J. H., TERRONES, M., MANSFIELD, E., HURST, K. E., MEUNIER, V., **Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes.** *Carbon*, 2011. p. 2581-2602.
- LI, G., WANG, L., YU, J., YI, B., HE, C., WANG, Z., LEUNG, C. K. Y., **Mechanical properties and material characterization of cement mortar incorporating CNT-engineered polyvinyl alcohol latex.** *Construction and Building Materials*, vol. 345, 2022.
- LI, G. Y., WANG, P. M., ZHAO, X., **Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes,** *Carbon*, N. Y., vol. 43, no. 6, 2005. p. 1239-1245.
- LI, L., WEI, H., HAO, Y., LI, Y., CHENG, W., ISMAIL, Y. A., LIU, Z., **Carbon nanotube (CNT) reinforced cementitious composites for structural self-sensing purpose: A review.** *Construction and Building Materials*, vol. 392, 2023.
- LI, R., ZHOU, D., LUO, J., XU, W., LI, J., LI, S., CHENG, P., YUAN, D. **The urchin-like sphere arrays Co₃O₄ as a bifunctional catalyst for hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction.** *Journal of Power Sources*, vol. 341, 2017. p. 250–256.
- LI, Y. L.; YU, Y. D.; LIANG, Y., **A novel method for synthesis of carbon nanotubes: Low temperature solid pyrolysis.** *Journal of Materials Research*. vol. 12, 1997.
- LIN, J., JIN, H., GE, X., YANG, Y., HUANG, G, WANG, J., LI, F., LI, H., WANG, S. **Investigation of the parameters of carbon nanotube growth on zirconium diboride supported Ni catalyst via CVD.** *Diamond & Related Materials*, 2021.
- LIU, F., ZHANG, X., CHENG, J., TU, J., KONG, F., HUANG, W., CHEN, C. **Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior.** *Carbon*, vol. 41(13), 2023. p. 2527-2532.
- LU, L., OUYANG, D., X. U., W., **Mechanical Properties and Durability of Ultra High Strength Concrete Incorporating Multi-Walled Carbon Nanotubes.** *Materials*. Basel. Switzerland. vol. 9, 2016.
- LYU, K., SHE, W., CHANG, H., GU, Y., **Effect of fine aggregate size on the overlapping of interfacial transition zone (ITZ) in mortars.** *Construction and Building Materials*, vol. 248, 2020.
- MANZUR, T., YAZDANI, N., **Optimum Mix Ratio for Carbon Nanotubes in Cement Mortar.** *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2014. p. 1-8.
- MARINHO, B., GHISLANDI, M., TKALYA, E., KONING, C. E., WITH G., **Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder.** *Powder Technology*, 2012. p. 351-358.
- MEHRABI, M., REYHANI, A., PARVIN, P., MORTAZAVI, S. Z., **Surface structural alteration of multi-walled carbonnanotubes decorated by nickel nanoparticles basedon**

- laser ablation/chemical reduction methods to enhance hydrogen storage properties.** International journal of hydrogen energy, 2019.
- MELECHKO, A.V., MERKULOV, V.I., MCKNIGHT, T.E., GUILLORN, M.A., KLEIN, K.L., LOWNDES, D.H., SIMPSON, M.L., **Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly,** Journal of Applied Physics, v. 97, 2005. p. 1-39.
- MIAO, Z., MENG, J., LIANG, M., LI, Z., ZHAO, Y., WANG, F., XU, L., MU, J., ZHUO, S., ZHOU, J., **In-situ CVD synthesis of Ni@N-CNTs/carbon paper electrode forelectro-reduction of CO₂.** Carbon, 2021.
- MOHSEN, M. O., TAHA, R., ABU TAQA, A., AL-NUAIMI, N., AL-RUB, R. A., BANI-HANI, K. A., **Effect of Nanotube Geometry on the Strength and Dispersion of CNT-Cement Composites.** Journal of Nanomaterials, 2017. p. 1–15.
- MSINJILI, N. S., VOGLER, N., STURM, P., NEUBERT, M., SCHRÖDER, H.-J., KÜHNE, H.-C., HÜNGER, K.-J., GLUTH, G. J. G., **Calcined brick clays and mixed clays as supplementary cementitious materials: Effects on the performance of blended cement mortars.** Construction and Building Materials, vol. 266, 2021.
- NADIV, R., SHTEIN, M., REFAELI, M., PELED, A., REGEV, O., **The critical role of nanotube shape in cement composites.** Cement and Concrete Composites, 2016. p. 166-174.
- OLIVEIRA, B. L. **Síntese de nanotubos de carbono (NTC) por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como catalisador.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química. COPPE. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.
- PARVEEN, S., RANA, S., FANGUEIRO, R., PAIVA, M.C., **Characterizing dispersion and long term stability of concentrated carbon nanotube aqueous suspensions for fabricating ductile cementitious composites.** Powder Technology, vol. 307, 2016. p. 1-9.
- PURCENO, A. D., TEIXEIRA, A. P. C., SOUZA, N. J., FERNANDEZ-OUTON, L. E., ARDISSON, J. D., LAGO, R. M., **Hybrid magnetic amphiphilic composites based on carbon nanotube/nanofibers and layered silicates fragments as efficient adsorbent for ethynilestradiol.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 379, n. 1, 2012. p. 84-88.
- RADHAMANIA, A. V., LAUA, H. C., RAMAKRISHNA, S., **CNT-reinforced metal and steel nanocomposites: A comprehensive assessment of progress and future directions,** Composites Part A, vol. 114, 2018. p. 170–187.
- RATY, J. Y., GYGI, F. e GALLI, G., **Growth of Carbon Nanotubes on Metal Nanoparticles: A Microscopic Mechanism from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations,** Physical Review Letters, vol. 95, 2005.
- REALES, O. A. M., FILHO, R. D. T., **A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites.** Construction and Building Materials, 2017. p. 697-710.

- REN, L., WANG, S., **Tailoring optical and electrical properties of carbon nanotube networks for photovoltaic applications**, Carbon, vol. 48, 2010. p. 4397 – 4402.
- RIBEIRO, D. V., SANTOS, B. S., DIAS, C. M. R., SANTANA, H. A., AMARAL, I. B. C., NETO, J. S. A., CILLA, M. S., AMORIM JR., N. S., LIMA, P. R. L., PINTO, S. A., SIQUEIRA, T. P. L., SANTOS, T. A., **Princípios da ciência dos materiais cimentícios: produção, resções, aplicações e avanços tecnológicos**. Appris. 2021. p. 196-256.
- RODRÍGUEZ-ROMERO, R., COMPÁN, V., SÁEZ, A., GARCÍA-MACÍAS, E., **Hierarchical meta-modelling for fast prediction of the elastic properties of stone injected with CNT/cement mortar**. Construction and Building Materials, vol. 408, 2023.
- SAAFI, M. **Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures**. Nanotechnology, vol. 20, 2009.
- SAITO, Y., YOSHIKAWA, T., BANDOW, S., TOMITA, M., HAYASHI, T., **Interlayer spacings in carbon nanotubes**. Physical Review B, vol. 48, 1993. p.1907–1909.
- SALAMA, W., EL AREF, M., GAUPP, R., **Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy vol. 136, 2015. p. 1816–1826.
- SAMET, B., MNIF, T., CHAABOUNI, M., **Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement**. Cement and Concrete Composites, vol. 29, 2007. p. 741–749.
- SANTOS, L. **Avaliação da resistividade elétrica do concreto como parâmetro para a previsão da iniciação da corrosão induzida por cloretos em estruturas de concreto**. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2006.
- SATTLER, K. D., **Carbon nanomaterials sourcebook volume I: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds**, CRC Press: Taylor & Francis Group, 2016, p. 347.
- SCRIVENER, K., SNELLINGS, R., LOTHENBACH, B., **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Taylor & Francis Group, LLC. 2016. p. 108-121.
- SEDAGHATDOOST, A., BEHFARNIA, K., **Mechanical properties of Portland cement mortar containing multi-walled carbon nanotubes at elevated temperatures**. Construction and Building Materials, 2018.
- SERP, P., CORRIAS, M., KALCK, P., **Carbon nanotubes and nanofibers in catalysis**. Applied Catalysis A: General, vol. 253, 2003. p. 337.
- SHAH, P. H. e Batra, R. C., **Effect of Covalent Functionalization on Young's Modulus of a Single-Wall Carbon Nanotube**, Modeling of Carbon Nanotubes, Graphene and their Composites, 2014. p. 111-134.
- SHI, T., LI, X., GUO, J., GONG, H., GU, C., **Research progress on CNTs/CNFs-modified cement-based composites – A review**. Construction and Building Materials, 2019. p. 290-307.

- SHINTANI, K., NARITA, T., **Atomistic study of strain dependence of Poisson's ratio of single-walled carbon nanotubes**. *Surface Science*, 532–535, 2003. p. 862-868.
- SHUDIN, N. H., MUKRI, M. A. R., AZIZ, M., OTHMAN, M. H. D., TANEMURA, M., YUSOP, M. Z. M., **The role of solid, liquid and gaseous hydrocarbon precursors on chemical vapor deposition grown carbon nanomaterials' growth temperature**, *Synthetic Metals*, vol. 274, 2021.
- SILVA, C. R., LAGO, R. M., VELOSO, H. S., PATRICIO, P. S. O. **Use of Amphiphilic Composites based on Clay/Carbon Nanofibers as Fillers in UHMWPE**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 29, 2018a. p. 278-284.
- SILVA, M. C. F. **Métodos de dispersão e funcionalização de nanopartículas à base de carbono**. Dissertação de Mestrado. Faculdade de engenharia da universidade do porto, Porto, Portugal, 2017.
- SILVA, R. C. F. **Utilização de um rejeito de minério de ferro para a produção de nanomateriais de carbono em leito fluidizado e aplicação desses materiais na adsorção de um contaminante emergente**, Dissertação de Mestrado. Departamento de Química. UFMG, 2018b.
- SILVESTRO, L., GLEIZE, P. J. P. **Effect of carbon nanotubes on compressive, flexural and tensile strengths of Portland cement-based materials: A systematic literature review**. *Construction and Building Materials*, 2020.
- SIMÕES, S., VIANA, F., REIS, M. A. L., VIEIRA, M. F., **Influence of dispersion/mixture time on mechanical properties of Al–CNTs nanocomposites**. *Composite Structures*, vol. 126, 2015. p. 114-122.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., **Principles of Instrumental Analysis**. 7^a ed. Cengage Learning, 2018. p. 389-436.
- SINOTT, S. B., ANDREWS, R., QIAN, D., RAO, A. M., MAO, Z., DICKEY, E. C., DERBYSHIRE, F., **Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition**, *Chemical Physics Letters*, 1999. p. 25-30.
- SOBOLEV, K., FLORES, I., HERMOSILLO, R., TORRES-MARTINEZ, L. **Nanomaterials and Nanotechnology for High-Performance Cement Composites**. In: SP-254: *Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives*. American Concrete Institute. 2008.
- SONG, X., SHANG, S., CHEN, D., GU, X. **Multi-walled carbon nanotube reinforced mortar-aggregate interfacial properties**. *Construction and Building Materials*, 2017. p. 57-64.
- SONI, G., JAIN, K., SONI, P., JANGIR, R. K., VIJAY, Y. K. **Synthesis of multiwall carbon nanotubes in presence of magnetic field using underwater arc discharge system**. *Materials Today: Proceedings*, 2020.
- SONI, S. K., THOMASA, B., KAR, V. R., **A Comprehensive Review on CNTs and CNT-Reinforced Composites: Syntheses, Characteristics and Applications**, *Materials Today Communications*, vol. 25, 2020.

- TANG, C., LI, K., NI, W., FAN, D. **Recovering Iron from Iron Ore Tailings and Preparing Concrete Composite Admixtures.** Minerals, vol. 9, 2019. p. 232.
- TEIXEIRA, A. P. C., PURCENO, A. D., PAULA, C. C. A., SILVA, J. C. C., ARDISSON, J. D., LAGO, R. M. **Efficient and versatile fibrous adsorbent based on magnetic amphiphilic composites of chrysotile/carbon nanostructures for the removal of ethynilestradiol.** Journal of Hazardous Materials, vol. 248-249, n. Supplement C, 2013. p. 295-302.
- TERRONES M. **Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties, and applications of carbon nanotubes.** Annual Review of Materials Research. vol. 33, 2003. p. 419-501.
- THOSTENSON, E. T., REN, Z., CHOU, T. W., **Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review.** Composites Science and Technology vol. 61, 2001. p. 1899–1912.
- TÜYSÜZ, H., SALABAS, E. L., WEIDENTHALER, C., SCHÜTH, F. **Synthesis and Magnetic Investigation of Ordered Mesoporous Two-Line Ferrihydrite.** Journal of American Chemical Society, vol. 130, 2008. p. 280–287.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS) e U.S. DEPARTMENT OF INTERIOR (USDI), **Mineral Commodity Summaries 2022.** Disponível em: <<https://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2022>> Acessado em: 13 de ago. de 2022.
- VAISMAN, L., WAGNER, H. D., MAROM, G. **The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes.** Advances in Colloid and Interface Science, 2006.
- WU, X., MU, F., ZHAO, H., **Recent progress in the synthesis of graphene/CNT composites and the energy-related applications,** Journal of Materials Science & Technology, vol. 55, 2020.
- XIAO, M., XI, J., QIU, P., DENG, C., LI, F., WEI, J., GAO, P., YU, Q., **Evaluation of tensile properties and cracking potential evolution of fly ash-cement mortar at early age based on digital image correlation method,** Construction and Building Materials, vol. 412, 2024.
- XU, H., WANG, M., LIU, Q., CHEN, D., WANG, H., YANG, K., LU, H., ZHANG, R., GUAN, S., **Stability of the compounds obtained by intercalating potassium acetate molecules into kaolinite from coal measures.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 72, 2011. p.24–28.
- XU, S., LIU, J., LI, Q. **Mechanical properties and microstructure of multi-walled carbon nanotube-reinforced cement paste.** Construction and Building Materials, 2015. p. 16-23.
- ZAHIR M. H., RAHMAN M. M., IRSHAD K., RAHMAN M. M. **Shape-Stabilized Phase Change Materials for Solar Energy Storage: MgO and Mg(OH)₂ Mixed with Polyethylene Glycol.** Nanomaterials 9:1773, 2019.
- ZHANG, H., CHEN, Y., ZENG, G., HUANG, H., XIE, Z., JIE, X., **The thermal properties of controllable diameter carbon nanotubes synthesized by using AB5 alloy of**

micrometer magnitude as catalyst, *Materials Science and Engineering A*, vol. 464, 2007. p. 17–22.

ZHAO, J., NI, K., SU, Y., SHI, Y., **An evaluation of iron ore tailings characteristics and iron ore tailings concrete properties**. *Construction and Building Materials*, vol. 286, 2021.