

## SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Sara Alvarenga da Silva<sup>1</sup> (IC), Evandro Augusto de Morais<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Universidade Federal de Itajubá – Campus de Itabira

**Palavras-chave:** Argamassa. Construção. Nanotubos de Carbono. Síntese por CVD.

### Introdução

Desde a observação experimental dos nanotubos de carbono (CNT) em 1991 (IJIMA, 1991), iniciaram-se diversos estudos acerca da sua aplicação devido às suas propriedades. De acordo com a estrutura e quiralidade, podem ser condutores metálicos ou semicondutores e assim aplicados como (BUASIRI et al., 2019; LI; WANG; ZHAO, 2005). Dentre as propriedades mecânicas, destacam-se seu módulo de Young de aproximadamente 1 TPa, resistência à tração de cerca de 65 a 93 GPa e são reconhecidos como as nanofibras mais duras do mundo (KULIK et al., 2007; LI et al., 2021)

Para o presente estudo foram sintetizados nanotubos de paredes múltiplas diretamente sobre areia em duas granulações diferentes (16 mesh e 100 mesh) por meio da técnica de deposição química em fase vapor (CVD, do inglês “*Chemical Vapor Deposition*”). Este método consiste basicamente na decomposição térmica de hidrocarbonetos, álcoois, monóxido de carbono e outras moléculas contendo carbono na presença de nanopartículas metálica (ABDULRAZZA, 2020; MICHAEL J. O’CONNELL, 2006). Assim, foi feito um estudo dos parâmetros de tempo de síntese de CNT, via CVD, buscando se obter nanotubos de carbono de alto rendimento em massa de carbono quando crescidos diretamente sobre grãos de areia.

Foram feitos ainda corpos de prova prismáticos de argamassa a base de água, areia nanoestruturada (com CNT crescidos nas areias) e cimento para avaliar sua influência nas propriedades mecânicas da argamassa, por meio de medidas de tração na flexão.

A areia nanoestruturada se mostrou eficaz na dispersão dos CNT em matrizes cimentícias. Assim, este trabalho busca de forma inovadora, viabilizar a aplicação de CNT em cimento, sem o uso de agentes externos e custos adicionais à síntese, podendo vir a servir de base para estudos na área de compósitos, nanotecnologia e de forma sustentável.

### Metodologia

O método de síntese utilizado no estudo foi o de deposição química de fase vapor (CVD), com a síntese de CNT diretamente na areia, “in situ” na superfície dos

grãos. Este método é usado para incorporar de forma homogênea os nanotubos na matriz cimentícia. É conhecido que o maior problema de aplicação de nanotubos em compósitos é sua dispersão e, conseqüentemente sua tendência de aglomerar devido sua natureza hidrofóbica (DI CRESCENZO; ETTORRE; FONTANA, 2014).

O catalisador utilizado no processo é descrito como uma mistura catalítica que consiste em um composto de FeCoMgO e areia normatizada de 16 mesh e 100 mesh (GERALDO et al., 2020). Para otimizar parâmetros da síntese, tal com o tempo de exposição ao hidrocarboneto e rendimento em massa de Carbono, forma feitas sínteses em tempos variados de: 2,5; 5; 10; 15; 20 e 25 minutos, tanto para o catalisador com areia de 100 mesh quanto para o catalisador com areia de 16 mesh, totalizando 12 sínteses. Com o intuito de realizar testes para garantir a qualidade e pureza dos CNT foram feitas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA).

Após a síntese, os CNT ficam ligados quimicamente aos grãos de areia, isso permite uma dispersão adequada na argamassa e ganho de propriedades mecânicas, livre de custos adicionais ao da própria produção. Para a moldagem dos corpos de prova de argamassa foram utilizados os CNT sintetizados no tempo de 25 minutos, os quais alcançaram maior rendimento. Desta maneira, foram preparados 2 traços com razão água/cimento (A/C) de 0,48 e 0,55 para referência (sem adição da areia nano estruturada), para areia 16 mesh nanoestruturada e para areia 100 mesh nanoestruturada, com traço padrão descrito na Tabela 1. No caso das areias nanoestruturadas, a massa correspondente a sua granulação era descontada da areia padrão usada, deixando todos os traços com a mesma massa final.

**Tabela 1** – Massas para os corpos de prova

Corpos de prova prismáticos	
Granulometria (mesh)	Massa (g)
Areia	
16	296
30	296
50	296
100	296
Cimento	395

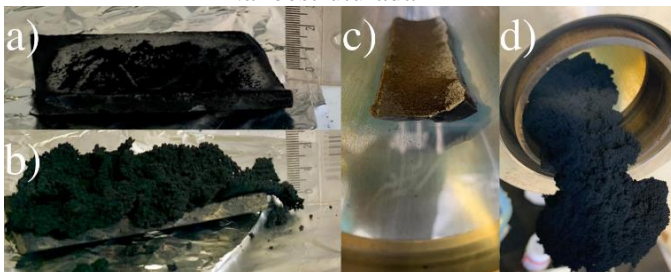
Fonte: Autor

O preparo das argamassas para os corpos de prova foi feito conforme o ABNT NBR 16541 no qual descreve o método de mistura. Antes de realizar a moldagem dos corpos de prova foi feito o teste de determinação de índice de consistência da argamassa (“Flow table”) seguindo a norma ABNT NBR 13276. A moldagem dos corpos prismáticos seguiu a norma ABNT NBR 5738, no qual descreve a forma correta de acomodação das argamassas nos moldes, sendo feito 3 corpos prismáticos. Os corpos de prova foram imersos em água saturada de cal em uma caixa d’água e retirados após 7 dias. O ensaio de tração ocorreu conforme a ABNT NBR 13279 que descreve o processo adequado para os ensaios de tração na flexão para argamassas.

### Resultados e discussão

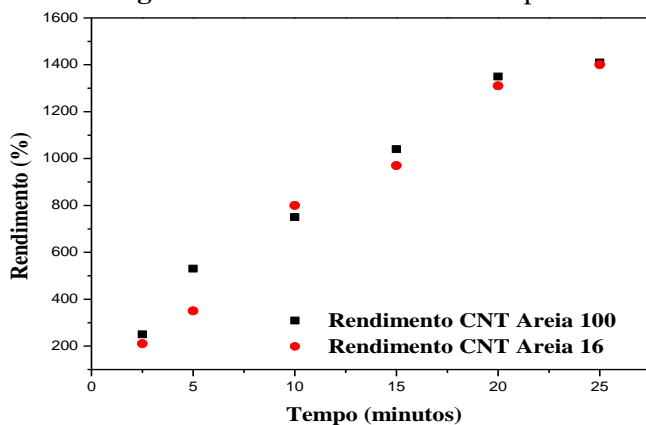
A Figura 1 mostra uma foto dos catalisadores preparados sobre as areias de 16 mesh e 100 mesh, **a** e **c**, respectivamente, e o produto (CNT) após 25 min de síntese em CVD, **b** e **d**. O resultado das diversas sínteses em função do tempo pode ser observado na Figura 2, a qual mostra o rendimento em massa de Carbono em função do tempo de síntese.

**Figura 1** – Síntese de CNT sobre areia – Areia Nanoestruturada



Fonte: Autor

**Figura 2** – Rendimento versus tempo

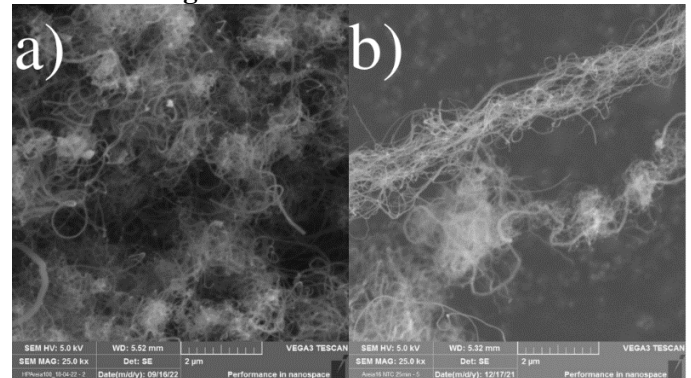


Fonte: Autor

Para o tempo de síntese de 25 minutos o

rendimento médio obtido de CNT, para ambas as areias analisadas, foi em torno 1400%. A Figura 3 mostra a morfologia dos CNT sintetizados a 25 minutos, em que nesta figura ‘a’ representa a imagem dos CNT crescido sobre areia 100 mesh e ‘b’ em areia 16 mesh. Em ambas as imagens, é possível observar que os CNT produzidos são finos e compridos, estão todos entrelaçados, aspecto típico de alto rendimento.

**Figura 3** – Análise via MEV



Fonte: Autor

A partir das imagens obtidas por MEV das amostras de CNT sintetizados em função do tempo foi feito um estudo através do software ImajeJ para verificar o diâmetro dos tubos. Será usado o termo feixes de nanotubos, pois com o MEV a aproximação máxima obtida com nitidez foi com a referência (barra de escala) de 2 μm, e com esta aproximação não podemos ver um nanotubo isolado.

**Tabela 2** – Média do diâmetro dos feixes dos nanotubos de carbono em função do tempo

Minutos	2.5	5	10	15	20	25
CNT's	Diâmetros dos feixes (em nm)					
Areia 100 mesh	43 ± 12	39 ± 15	41 ± 17	55 ± 18	55 ± 15	57 ± 19
Areia 16 mesh	39 ± 10	48 ± 13	49 ± 12	45 ± 14	51 ± 15	57 ± 13

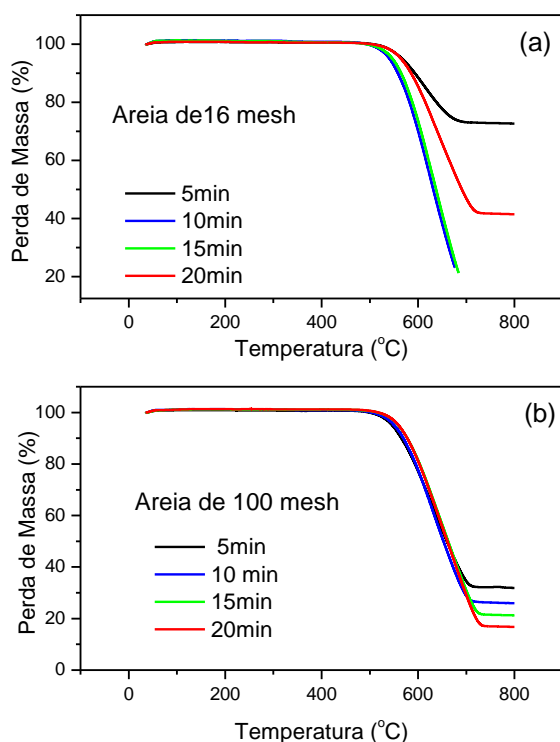
Fonte: Autor

Através dos valores apresentados na Tabela 2 é visto que as médias dos diâmetros encontrados aumentam levemente de acordo com o tempo, o que está relacionado com a maior quantidade de hidrocarboneto durante a síntese.

A técnica termo analítica permite acompanhar a variação da massa da amostra, em função da temperatura, sendo possível com ela analisar a qualidade do produto da síntese por meio da quantidade de resíduos provenientes do processo de síntese.

A Figura 4 traz a termogravimetria para os CNT crescidos na areia, os quais corroboram com os dados de maior de maior rendimento em massa de Carbono em função do tempo de síntese mostrado na Figura 2, e que quanto menor o tempo de síntese, maior é a quantidade de resíduo. As análises indicam a presença de uma única nanoestrutura de carbono (nanotubos de carbono conforme comprovação por MEV), uma vez que a queima de carbono se dá de forma linear entre 600°C e 700°C, indicando uma única temperatura de queima.

**Figura 4** – Análise termogravimétrica dos CNT na areia de 100 mesh e 16 mesh



Fonte: Autor

Os valores distintos entre as areias indicam a quantidade de resíduo catalítico restante das amostras, a diferença entre elas deve-se a granulometria das areias serem bem diferentes.

Após os ensaios morfológicos, foi feita a moldagem dos corpos de prova para a realização dos testes de determinação de índice de consistência (*Flow table*) e tração na flexão, conforme Tabela 3 e Figura 5. O ensaio de consistência é feito para mostrar a trabalhabilidade da argamassa e em relação a referência. Em ambas as areias, a diferença fica no máximo em 10%. Este valor não é considerado significativo para alterar a trabalhabilidade do material.

**Tabela 3** – Ensaio de consistência das argamassas

Traços		Média dos diâmetros (cm)	Comparação com a referência
0,48 A/C	Referência	16,3	
	Areia 100 CNT 0,2%	16,8	-3,07%
	Areia 16 CNT 0,2%	15	+7,8%
0,55 A/C	Referência	23	
	Areia 100 CNT 0,2%	22,1	+3,91%
	Areia 16 CNT 0,2%	20,7	+10%

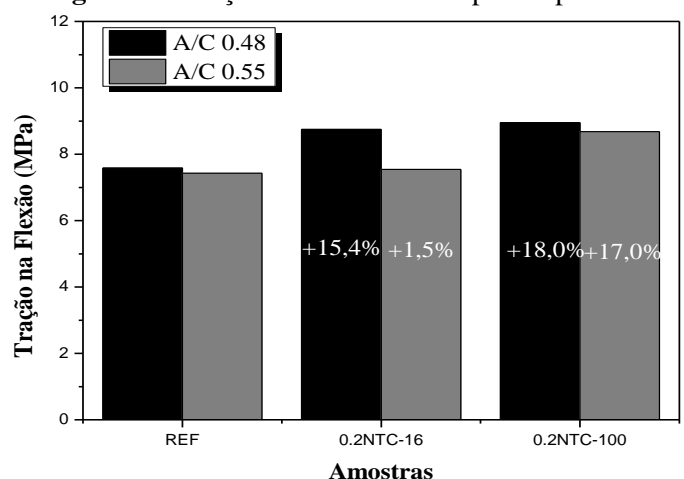
Fonte: Autor

Assim, o método de dispersão de CNT empregado aqui, foi eficaz a ponto de não alterar esta propriedade da argamassa.

Os valores obtidos através dos testes de tração na flexão são expostos na Figura 5, onde é possível ser observado que quando foi utilizado a proporção de água e cimento (razão A/C 0,48) ambas as amostras com nanotubos de carbono melhoram consideravelmente o resultado em comparação com a referência (15,4% e 18,0% para areia 16 mesh e 100 mesh respectivamente). No entanto, para a razão A/C 0,55 somente na areia de 100 mesh é possível observar aumento na tração. Isso deve-se a hidrofobicidade dos CNT e, por suposição, por conta da maior exposição da água na areia de 16 mesh devido ao tamanho da granulometria, o que levaria a uma menor dispersão dos CNT nos corpos de prova, provavelmente promovendo aglomerações. Essa suposição ainda carece de maior investigação e deverá ser explorada em trabalhos futuros.

O aumento na tração na flexão observada mostra a eficácia do método de crescimento de CNT *in situ* em grãos de areias e preparação de argamassa de forma tradicional, livre de processos químicos para dispersar os CNT, agregando esta propriedade ao cimento, o que sendo, portanto, de grande interesse para aplicação industrial.

**Figura 5** – Tração na flexão dos corpos de prova



Fonte: Autor

### Conclusões

A preparação do catalisador a base de Fe e Co em grãos de areia possibilitou o crescimento de nanotubos de carbono sobre este macromaterial. A partir da otimização dos parâmetros de crescimento no processo CVD, alto rendimento em massa foi alcançado, em torno de 1400%, para as duas granulações de areia (16 mesh e 100 mesh), o que resulta em um material com baixa concentração de resíduos.

As análises obtidas através do Microscópio Eletrônico de Varredura permitiram visualizar florestas de CNT em diferentes tempos de síntese, no qual quanto maior o tempo em que a partícula catalisadora fica exposta ao gás, menor quantidade de resíduos é observada, o que foi comprovado por análise termogravimétrica.

Ensaio de tração na flexão mostram aumento de até 18% na resistência a ruptura com a incorporação de nanotubos de carbono (0,2%) crescidos em areia em argamassa de construção civil. O método se mostrou eficiente para promover a dispersão do nanomaterial no macromaterial, sendo alternativa para solucionar o problema típico da pobre dispersão de nanotubos em compostos devido a sua tendência de aglomerar.

Em vista dos resultados obtidos, são promissoras a aplicação de areia nanoestruturada em argamassa para construção civil, visto que após a realização da síntese a mistura para a argamassa é feita seguindo os métodos convencionais em construções, sendo um processo possível para realização em alta escala, podendo futuramente ser comercializado.

### Agradecimento

Agradeço aos meus orientadores Evandro Augusto de Moraes e Viviany Geraldo de Moraes pela oportunidade, suporte e orientação.

Ao Glauber Zerbini Costal responsável pelos testes de tração e *flow table* realizados.

Ao Jordano Samuel Siqueira pelas análises no MEV.

Ao CNPQ pela concessão de bolsa de pesquisa.

### Referências

ABDULRAZZA, F. H. Comparison between Chemical Vapor Deposition and Flame Fragments Deposition Techniques for Synthesizing Carbon Nanotubes. **NeuroQuantology**, v. 18, n. 4, p. 05–10, 20 abr. 2020.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16541/2016 – **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos** - Preparo da mistura para a realização de ensaios. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13276/2016 – **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos** - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5738/2015 – **Concreto** – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13279/2015 – **Concreto – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos** – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

BUASIRI et al. Piezoresistive Load Sensing and Percolation Phenomena in Portland Cement Composite Modified with In-Situ Synthesized Carbon Nanofibers. **Nanomaterials**, v. 9, n. 4, p. 594, 10 abr. 2019.

DI CRESCENZO, A.; ETTORRE, V.; FONTANA, A. Non-covalent and reversible functionalization of carbon nanotubes. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, p. 1675–1690, 30 set. 2014.

GERALDO, V. et al. Synthesis of carbon nanotubes on sand grains for mortar reinforcement. **Construction and Building Materials**, v. 252, p. 119044, ago. 2020.

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

KULIK, A. J. et al. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. Em: [s.l.: s.n.]. p. 583–600. 2007.

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 43, n. 6, p. 1239–1245, maio 2005.

LI, J. et al. Mechanical properties and structural health monitoring performance of carbon nanotube-modified FRP composites: A review. **Nanotechnology Reviews**, v. 10, n. 1, p. 1438–1468, 11 out. 2021.

MICHAEL J. O'CONNELL. **Carbon Nanotubes: Properties and Applications**. [s.l.: s.n.]. 2006.