



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0802018-3 B1



(22) Data do Depósito: 30/04/2008

(45) Data de Concessão: 29/01/2019

(54) Título: PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE O CLÍNQUER DE CIMENTO E COMPÓSITO NANOESTRUTURADO

(51) Int.Cl.: C04B 14/02; B01J 23/745; B01J 23/78; B01J 37/02; B82Y 30/00; (...).

(52) CPC: C04B 14/026; B01J 23/745; B01J 23/78; B01J 37/0203; B82Y 30/00; (...).

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS.

(72) Inventor(es): LUIZ ORLANDO LADEIRA; EDELMA ELETO DA SILVA; SÉRGIO DE OLIVEIRA; RODRIGO GRIBEL LACERDA; ANDRÉ SANTAROSA FERLAUTO; EUDES LORENÇON; ERICK DE SOUZA ÁVILA.

(57) Resumo: PROCESSO DE SÍNTESE CONTÍNUA E EM LARGA ESCALA DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE O CLÍNQUER DE CIMENTO E PRODUTOS NANOESTRUTURADOS. A presente invenção descreve um processo de deposição química da fase vapor para a síntese de nanotubos de carbono, no qual o clínquer de cimento é usado como matriz cerâmica catalisadora do processo ou como ancoramento de nanopartículas de metais de transição. A utilização do clínquer de cimento como suporte de ancoramento de nanopartículas, de metais de transição permite que os nanotubos de carbono sejam gerados sobre as partículas, e grãos do clínquer de cimento permitindo assim, a produção de um tipo de cimento nanoestruturado com nanotubos de carbono em que a síntese e integração de nanotubos de carbono ao clínquer são feitos em uma única etapa de modo contínuo e em larga escala. O invento propõe, também, como parte do processo de síntese de nanotubos de carbono sobre o clínquer de cimento várias alternativas de enriquecimento do mesmo com metais de transição para a produção deste compósito nanoestruturado de forma integrada ou não à indústria convencional de cimento.

“PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO SOBRE O CLÍNQUER DE CIMENTO E COMPÓSITO NANOESTRUTURADO”

A presente invenção descreve um processo de deposição química da fase vapor para a síntese de nanotubos de carbono, no qual o clínquer de cimento é usado como matriz cerâmica para ancoramento de nanopartículas de metais de transição. A utilização do clínquer de cimento como suporte de ancoramento de nanopartículas, de metais de transição permite que os nanotubos de carbono sejam gerados sobre as partículas, e grãos do clínquer de cimento permitindo assim, a produção de um tipo de cimento nanoestruturado com nanotubos de carbono em que a síntese e integração de nanotubos de carbono ao clínquer são feitos em uma única etapa de modo contínuo e em larga escala. O processo aqui descrito pode ser incorporado à indústria de cimento convencional permitindo a produção deste material na taxa de toneladas por dia. O invento propõe, também, como parte do processo de síntese de nanotubos de carbono sobre o clínquer de cimento, várias alternativas de enriquecimento do clínquer de cimento com metais de transição para a produção deste compósito nanoestruturado de forma integrada ou não à indústria convencional de cimento.

Estado da Técnica:

Os nanotubos de carbono, atualmente, são reconhecidos como um dos materiais mais importantes em nanociência e nanotecnologia e seu emprego é amplo em vários segmentos da engenharia de materiais, biomateriais, na química e petroquímica, na indústria farmacêutica e em medicina. Em particular, a incorporação de nanotubos de carbono a matrizes poliméricas é hoje uma fonte de geração de novos compósitos poliméricos com propriedades mecânicas muito superiores aos polímeros convencionais.

Nanotubos de carbono são nanoestruturas fibrilares de carbono em forma de tubos com diâmetro variando de 0,7 a 50 nm e comprimento variando de 0,5 a 100 μm . Os átomos de carbono nos nanotubos são ligados entre si por uma ligação covalente forte formando uma rede hexagonal plana típica da fase grafite do carbono. Os nanotubos de carbono são formados pelo enrolamento destas folhas de carbono podendo ser de uma simples folha enrolada ou de múltiplas folhas concêntricas enroladas denominadas nanotubos de carbono de parede única - NTCPU ou de múltiplas paredes - NTCMP respectivamente.

Esta forte ligação entre os átomos de carbono confere a estes materiais propriedades físicas e químicas excepcionais tais como: grande resistência mecânica, inércia química e grande superfície específica.

O módulo de elasticidade dos nanotubos de carbono está na faixa de 1 a 1,8 TPa o que é muito mais elevado que 800 GPa, típico das fibras de carbono comerciais (Treacy M, Ebbesen TW, Gibson JM.1996. *Nature* 381:678–80) e sua tensão de ruptura chega a ser 50 vezes maior que a do aço. Tais propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono conferem aos materiais que os contém em sua composição uma melhoria de suas características mecânicas e estruturais.

Outras literaturas relacionadas aos nanotubos de carbono e seu potencial em aplicações diversas são M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego (1996); Peter J. F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-first Century*, Cambridge University Press, 2008 - ISBN-13: 9780521005333; Mauricio Terrones, *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties and Applications of Carbon Nanotubes*, *Annu. Rev. Mater.Res.* 2003. 33:419–501

Dentre as várias rotas de síntese de nanotubos de carbono em larga escala, o processo de síntese de nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor é o mais promissor. O processo de deposição química da fase vapor para a síntese de nanotubos de carbono funciona basicamente através de decomposição ou pirólise de hidrocarbonetos leves (metano, etileno, acetileno etc.) como agentes precursores de carbono. Esta decomposição 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 basicamente de um forno tubular com controladores de temperatura e de vazão dos gases envolvidos no processo, o qual está ilustrado esquematicamente na Figura 1. A Figura 1 é constituída de um desenho esquemático de um sistema de deposição química da fase vapor utilizado na síntese catalítica de nanotubos de carbono sobre partículas de óxidos e uma visão microscópica do processo de crescimento de nanotubos de carbono por esta técnica.

Em geral, os processos de crescimento de nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor ocorrem à pressão atmosférica e a reação de

síntese é catalisada com a utilização de metais de transição em forma de nanopartículas ancoradas em um suporte metal-óxido termicamente estável. A função do catalisador é promover uma seletividade na reação de pirólise de modo que ela ocorra preferencialmente na superfície destas nanopartículas.

5 Os suportes clássicos de ancoramento de nanopartículas de metais de transição usados para a síntese de grande eficiência de nanotubos de carbono via deposição química da fase vapor são estruturas mesoporosas envolvendo óxidos de grande estabilidade térmica em altas temperaturas, a saber: Al_2O_3 , SiO_2 , MgO e MoO_3 ou mistura deles. Informações adicionais sobre síntese de
10 nanotubos de carbono catalisada por nanopartículas de metais de transição podem ser obtidas em: Cassell A., et al. *J Phys Chem B*; **103**: 6484-92; (1999) ; Zhang Z.J., et al. *Appl Phys Lett*; **77**: 23 3764-3766 (2000) ; Cui H, Eres G, et al. *Chem Phys Lett*; **374**: 222-8(2003) ; Kathyayini H., et al. *J Mol Catal A*; **223**: 29-36(2004) ; Harutyunyan A.R., et al.. *Nano Lett*; **2**: 525-30 (2002) ; Coquay, P., et al., *Hyperfine Interactions*; **130**: 275-299 (2000) ; Ding F., et al. *J. Phys. Chem.*; **121**: 2775, 2004 ; H. Hafner, et al. *Chem Phys. Lett.*; **296**: 195 (1998) ; Geng JF, et al. *Chem Comm*; **22**: 2666-7 (2002) ; Tang S., et al. *Chem Phys Lett*; **350**: 19-26 (2001) ; Liu B.C., et al. *Chem Phys Lett*; **383**: 104-8 (2004) ; Shajahan M.D., et al.. *Carbon*; **42**: 2245-53 (2004).

20 O cimento do tipo Portland, é um aglomerante higroscópico resultante da mistura de silicatos, aluminatos e ferro-aluminatos de cálcio em particulados finos denominado clínquer de cimento ao qual é adicionado gipsita (CaSO_4). O clínquer de cimento é obtido pela calcinação em altas temperaturas de uma mistura de calcário e argila. Desta forma, o clínquer de cimento após a
25 calcinação possui basicamente em sua composição compostos de sílica, alumina, óxido de cálcio e outros minerais e óxidos como impurezas. Os principais constituintes do clínquer de cimento Portland são: silicatos de cálcio denominados C_3S (3CaO-SiO_2) e C_2S (2CaO-SiO_2), aluminatos de cálcio denominado C_3A ($3 \text{CaO-Al}_2\text{O}_3$), ferroaluminato de cálcio C_4AF ($4 \text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$), além da gipsita (CaSO_4) adicionada numa etapa posterior à formação do clínquer para inibir o processo de pega instantânea ocasionada pela grande reatividade do C_3A . A composição genérica do clínquer de cimento tipo
30 Portland é: 54% C_3S , 16% C_2S , 10% C_3A e 10% C_4AF . A hidratação do cimento Portland é um processo cinético envolvendo dissolução parcial e
35 incorporação de água e precipitação nas fases do clínquer cujo enrijecimento inicial é devido à hidratação dos aluminatos e a evolução da resistência

(endurecimento) pela hidratação dos silicatos. As propriedades mecânicas do cimento hidratado são de conseqüência direta da presença de água na rede cristalina das fases do clínquer e sua interligação por ligações de hidrogênio.

Na literatura relacionada à pesquisa e desenvolvimento tecnológico do cimento existem várias inovações com o intuito de melhorar as qualidades do cimento. Em geral, as pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos nesta área estão centradas principalmente em incorporação de aditivos nanoestruturados ou surfactantes de modo a aumentar a resistência mecânica, alterar a fluidez ou modificar a velocidade de cura do cimento. Foram encontrados no estado da técnica alguns documentos que descrevem tecnologias e trabalhos científicos correlacionados a cimentos nanoestruturados.

Balaguru, P. N. e colaboradores acreditam que o cimento com adição de objetos em escala nanométrica sendo manipulado, isso, abre um enorme campo de oportunidades na área de compósitos de ultra-alta resistência e na área de eletrônica. Assim, o cimento Portland poderia se tornar um material de alta tecnologia quando comparado com seu atual status de um material convencional de construção. **"Nano-concrete: possibilities and challenges"**. Balaguru, P. N.; Chong, Ken; Larsen-Basse, Jorn. Rutgers, The State University of New Jersey, USA. RILEM Proceedings (2005), 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction (NICOM2), 2005, 233-243

Jiang, Xin e colaboradores em seu artigo descrevem o uso de nanotubos de carbono para reforço de cimento mostrando que melhores resultados em aumento de propriedades mecânicas são alcançados com a otimização da dispersão e conexão dos nanotubos à matriz de concreto. **"Carbon nanotubes as a new reinforcement material for modern cement-based binders"**. Jiang, Xin; Kowald, Torsten L.; Staedler, Thorsten; Trettin, Reinhard H. F. Institute of Materials Engineering, University of Siegen, Germany. RILEM Proceedings (2005), 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction (NICOM2), 2005, 209-213

Li, Geng Ying e colaboradores relataram as mudanças nas propriedades físicas do cimento em função da pressão com a adição de nanotubos de carbono funcionalizados. **"Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites"**. Li, Geng Ying; Wang, Pei Ming; Zhao, Xiaohua. State Key Laboratory of Concrete Material Research, Tongji University, Shanghai, Peop. Rep. China. Cement & Concrete Composites (2007), 29(5), 377-382.

Middendorf, B; escreveu uma revisão mostrando os progressos no conhecimento das reações de hidratação do cimento em nanoescala e a influência da adição de nanossílica e nanotubos de carbono nestas reações. **“Nanoscience and nanotechnology in cementitious materials”**. Middendorf, B. Dept. of Building Materials, University Dortmund, Dortmund, Germany. *Cement International* (2006), 4(4), 80-86.

G.Yakovlev e colaboradores mostraram que a adição de 0,05% em massa ao cimento Portland reduz de 12 a 20% a sua condutividade térmica e aumenta sua resistência a compressão em até 79%. **“Cement Based Foam Concrete Reinforced by Carbon Nanotubes”**. G.Yakovlev, J.Keriene, A.Gailius, I.Girniene, *Materials Science*. (2006), 12, (2).

Abaixo algumas patentes e artigos descrevem aditivos e processos desenvolvidos na melhoria e alterações no cimento e materiais cerâmicos relacionados a ele.

A patente **“Blast-resistant concrete also suitable for limiting penetration of ballistic fragments”**, US7744690 (B2) descreve um concreto melhorado por ser mais rígido e duro que o tradicional. Contém um mistura uniforme contendo cimento Blaine, areia, sílica, sílica em pó e microinclusões, e são adicionadas quantidades específicas de HRWRA e água.

Já o documento de patente WO2001030864A2, intitulado **“Nanocomposite polymers”**, descreve a adição de nanotubos de carbono ou nanopartículas em suspensão a polímeros.

O documento de patente **“Binder composition for high strength concrete, and concrete composition for manufacturing the concrete using the same”**, KR100717935 (B1), descreve uma adição ao clínquer de cimento de anidrido e nanopartículas de sílica de modo a produzir um cimento de alta resistência.

É conhecido que a adição de nanomateriais ao cimento induz melhorias em seu desempenho. Em particular, a adição de 0,05 a 1 % de nanotubos de carbono ao cimento induz um aumento de 79% em seu módulo de compressão. Entretanto, a adição de nanotubos de carbono em concentrações na faixa de 0,05 a 1% ao cimento são hoje impossíveis e impensáveis devido ao custo e limitações em quantidade de fornecimento deste material. Como exemplo, considerando o preço internacional de mercado de nanotubos de carbono sua adição na concentração de 0,05% ao cimento elevaria o preço deste material da ordem de 1000 vezes.

Não foram encontrados no estado da técnica nenhuma tecnologia que descreva o uso do clínquer de cimento como suporte de ancoramento de nanopartículas de metais de transição para crescimento “in-situ” de nanotubos de carbono e também não descrevem processos de síntese de nanotubos de carbono integrados à indústria convencional de cimento.

A presente invenção descreve um processo de síntese direta de nanotubos de carbono no clínquer de cimento gerando um compósito de nanotubos de carbono/clínquer de cimento na razão de adição na faixa de 0,05 a 1% cujo custo produtivo estimado apenas dobra o preço final.

A fim de melhorar a produção dos nanotubos de carbono (NTC) possibilitando a sua obtenção rápida e em escala industrial e ainda visando a diminuição dos custos dessa produção a presente invenção apresenta um processo de produção de nanotubos de carbono em larga escala e a custos reduzidos ainda descreve um processo que promove o crescimento dos NTC sobre o clínquer de cimento, material que já é largamente utilizado nas indústrias de cimento, cujo processo pode ser adequado às indústrias de cimento tradicionais.

A invenção também descreve o compósito nanoestruturado rico em NTC que é gerado e que pode ser utilizado para diversas aplicações industriais, inclusive para o melhoramento qualitativo do próprio cimento.

O presente processo descrito nesta invenção resulta em um compósito nanoestruturado de clínquer com NTC e envolve basicamente uma ou duas etapas, a saber:

1- O método de enriquecimento e ativação catalítica do clínquer básico de cimento com óxidos ou compostos de metais de transição de modo a propiciar o crescimento de nanotubos de carbono ancorado com os componentes básicos do clínquer de cimento;

2- Um processo de deposição química da fase vapor através da pirólise de hidrocarbonetos leves que propicia a produção contínua e em larga escala deste novo nanocompósito integrando e interligando grãos do clínquer de cimento e nanotubos de carbono.

Assim, a presente invenção relata um processo de produção contínua de nanotubos de carbono utilizando os componentes básicos do clínquer de cimento como matriz suporte de nanopartículas de metais de transição que são as responsáveis pelo crescimento de nanotubos de carbono.

O processo proposto também permite integrar os nanotubos de carbono,

os quais já são hoje reconhecidos materiais fibrilares com excepcional resistência mecânica, alta estabilidade e resistência química, ao próprio cimento tradicional, incrementando, de modo significativo, suas propriedades físicas e químicas. Além disso, a adição de nanotubos de carbono ao cimento tradicional modifica os processos cinéticos de hidratação, modifica o tempo de cura e endurecimento, além de permitir mudanças controladas em algumas propriedades físicas, tais como sua condutividade térmica e elétrica, resistência a ambientes químicos agressivos bem como na sua hidrofobicidade.

Descrição detalhada da invenção:

10 Inicialmente, para o desenvolvimento da tecnologia, identificou-se que os componentes básicos do clínquer de cimento são bons suportes de ancoramento de nanopartículas de metais de transição, produzindo nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor com eficiência comparável aos melhores suportes descritos na literatura. Além disso, mostramos que o
15 conteúdo de ferro na composição básica do clínquer de cimento contida na fase C_4AF é suficiente para catalisar a decomposição de hidrocarbonetos leves e promover o crescimento de nanotubos de carbono. A partir disso foi possível desenvolver um processo industrial para a produção em larga escala deste compósito de cimento nanoestruturado com nanotubos de carbono, que pode
20 ser integrado à indústria convencional de cimento após a etapa de calcinação da mistura de argila e calcário, ou seja, após a etapa de produção do clínquer de cimento.

Os silicatos e aluminatos de cálcio presentes no clínquer do cimento são compostos de grande estabilidade em altas temperaturas, ou seja, na faixa de
25 600 a 1400^oC, sendo que estas temperaturas também são temperaturas ótimas para a síntese de nanotubos de carbono. Já os metais de transição Fe, Co, Ni, ou a mistura deles, são catalisadores para o crescimento dos nanotubos de carbono em processos de deposição química da fase vapor (DQFV) onde a fonte precursora de carbono é gasosa.

30 O clínquer básico do cimento contém a fase C_4AF – ferroaluminato de cálcio cujo ferro presente já é a fonte de nanopartículas de ferro numa concentração suficiente para catalisar a síntese de nanotubos de carbono. Alterações na composição química do clínquer, com enriquecimento prévio de óxidos de metais de transição tais como: MoO_4 , CoO , NiO ou Fe_2O_3 ou de
35 compostos químicos que contenham um ou mais destes metais numa

concentração maior que 0,1%, relativa aos componentes básicos do clínquer em alguns casos aumenta a eficiência de síntese de nanotubos de carbono sobre os componentes do clínquer de cimento.

5 O processo de síntese de cimento nanoestruturado, com nanotubos de carbono descrito nesta invenção pode ou não ser incorporado a indústria convencional de cimento. Deste modo, serão descritas formas de preparo do clínquer de cimento, ou seja, de seu enriquecimento adicional ou não com metais de transição antes ou após a produção do clínquer que podem ou não ser incorporados à indústria convencional de cimento.

10 Desta forma, a adição de óxidos de metais de transição em concentração relativa maior que 0,1% aos componentes básicos do clínquer, denominado de Enriquecimento e Ativação Catalítica do Clínquer básico de Cimento do tipo Portland pode ser feita antes ou após a produção do clínquer, a saber:

15 1- Incorporação de metais de transição aos materiais básicos do clínquer antes da etapa de calcinação. Adicionam-se óxidos ou compostos de metais de transição aos materiais precursores do clínquer, a saber, argila e calcário, antes do estágio de calcinação. Desta forma, o aparecimento de nanoprecipitados de óxidos de metais de transição envolve duas etapas: um
20 processo de solubilização destes nas fases do clínquer quando este está em altas temperaturas (por volta de 1400⁰C) e a segregação para a superfície desses cristaltos quando do resfriamento do clínquer. Assim, o clínquer de cimento com ou sem enriquecimento prévio de óxidos de metais de transição apresenta atividade catalítica ótima para uma síntese “in-situ” contínua e em
25 larga escala de nanotubos de carbono.

30 2- O enriquecimento do clínquer de cimento com metais de transição após a etapa de calcinação - realizado através da adição de compostos químicos contendo metais de transição como os descritos acima, após a produção do clínquer de cimento. Neste caso, o clínquer enriquecido com metais de transição necessita de uma etapa prévia de mistura física destes compostos ao clínquer em moinho de bolas ou por mistura líquida de soluções orgânicas de compostos de metais de transição ao clínquer e posterior calcinação em atmosfera oxidante antes do processo de síntese de nanotubos de carbono.

35 Uma vez que a síntese de nanotubos de carbono é catalisada pela presença de nanopartículas de metais de transição ancoradas num suporte

óxido estável, apresenta-se, a seguir, a descrição de várias alternativas possíveis de enriquecimento do clínquer de cimento com nanopartículas de metais de transição, não restrito, que podem ser usadas no processo produtivo do cimento antes ou após a formação do clínquer dependendo da escolha da rota de síntese deste nanocompósito nanotubos de carbono/clínquer de cimento.

Método de enriquecimento do clínquer utilizando metais de transição

1- Processo de impregnação por sais de metais de transição.

Este processo de adição de metais de transição ao clínquer de cimento consiste em uma primeira etapa da dissolução de sais e compostos de metais de transição tais como: sulfatos, nitratos, oxalatos, citratos, fosfatos, acetatos de metais de transição como Fe, Ni, Co não restrito em solventes orgânicos polares, anidros e voláteis tais como: isopropanol, etanol, metanol, éter metílico, tetra-hidrofurano, acetona como solventes não restritos. Desta forma, obtém-se uma solução iônica líquida destes sais e compostos em ambiente isento de água. Esta solução é então misturada ao clínquer de cimento até que se tenha uma mistura homogênea e então colocada em estufa a temperaturas de 60 a 200°C para a volatilização do solvente. Numa segunda etapa esta mistura é calcinada em forno mufla em temperaturas de 200 a 800°C sendo que preferencialmente a 400°C por 1 hora. Desta maneira, o clínquer de cimento é impregnado com óxidos destes metais de transição e se tornando ativo para a síntese de nanotubos de carbono por processos de deposição química da fase vapor. A composição da mistura de clínquer de cimento e de óxidos de metais de transição é controlada pela concentração de íons de metais de transição na fase líquida e o volume desta solução que é misturada a certa massa de clínquer de cimento.

2- Método de mistura física sólida de óxidos ou compostos de metais de transição ao clínquer de cimento.

Este método consiste na incorporação de óxidos ou compostos de metais de transição ou misturas destes tais como exemplo: óxidos de ferro, cobalto ou níquel não restrito quando da preparação da mistura de argila e calcário antes do processo de calcinação em atmosfera oxidante para a formação do clínquer de cimento. A proporção de mistura é definida previamente de modo a produzir um clínquer de cimento com uma concentração desejada de fases microprecipitadas no clínquer de cimento ricas

em metais de transição necessárias para catalisar a reação de síntese "in situ" de nanotubos de carbono. Esta mistura pode ou não ser realizada em moinho de bola. Como mencionado anteriormente, microprecipitados ricos em metais de transição é o resultado de dois processos consecutivos que ocorrem na
5 formação do clínquer, a saber: dissolução dos óxidos de metais de transição nas fases do clínquer em altas temperaturas e segregação quando ocorre seu resfriamento.

Outra alternativa de enriquecimento do clínquer com metais de transição pode ser feita por mistura física na fase sólida do clínquer de cimento com
10 óxidos de metais de transição após o processo de calcinação do clínquer. Para isso, óxidos de metais de transição são incorporados ao clínquer já calcinado por mistura física na fase sólida com o uso ou não de moinho de bolas em proporções variando de 0,1 a 10% na concentração de metais de transição. Esse método é igual ao método de enriquecimento do clínquer de cimento
15 caracterizado por adicionar metais de transição na fase líquida ao clínquer de cimento, diferindo somente na incorporação de óxidos ou compostos de metais de transição ou misturas quando da preparação da mistura de argila e calcário antes do processo de calcinação em atmosfera oxidante para a formação do clínquer de cimento ou após sua calcinação. A escolha do processo de
20 enriquecimento do clínquer com metais de transição antes ou após o processo de calcinação de formação do clínquer de cimento depende da escolha da rota produtiva deste nanocompósito. Além disso, pode-se usar precursores de metais de transição de baixo custo como rejeitos de outros processos industriais tais como: rejeitos de carepa de laminação de aço em indústrias
25 sidergurgicas, lama vermelha que é um resíduo resultante de processos de extração da bauxita em indústrias de alumínio e ainda minério de ferro como extraído de minas de minério de ferro.

3- Método de preparo de clínquer de cimento mesoporoso.

Este preparo é feito misturando o clínquer a uma solução orgânica polar
30 anidra cujo solvente pode ser um composto orgânico polar anidro tal como: etanol, metanol, isopropanol, tetra-hidrofurano, éter metílico ou etílico onde é dissolvido sais ou compostos de metais de transição tais como: citratos, oxalatos, nitratos, sulfatos ou fosfatos de Ni, Co ou Fe. A mistura do clínquer com esta solução líquida é feita de modo a definir uma proporção desejável de
35 clínquer e metais de transição. Numa segunda etapa é adicionada a mistura, uréia, ácido cítrico ou ácido oxálico, preferencialmente uréia, com um solvente

orgânico polar anidro, preferencialmente, etanol não restrito e a mistura é homogeneizada por mistura física ou em moinho de bola. Numa terceira etapa esta mistura é colocada em forno mufla para calcinar em temperaturas de 400 a 800°C, preferencialmente a 600°C durante alguns minutos. Nestas 5 temperaturas, a solução começa a entrar em ebulição e os resíduos de etanol evaporam e uma reação de oxi-redução ocorre juntamente com a termodecomposição da uréia e o material cresce em volume pela geração de gases. Este processo utilizando uréia aumenta muito a superfície específica dos materiais presentes no clínquer expondo em sua superfície micro 10 precipitados de óxidos de metais de transição para catalisar a reação de síntese de nanotubos de carbono. O aumento da superfície específica do clínquer produz uma maior integração entre as fases do clínquer e os nanotubos de carbono e provavelmente também criando sítios de defeitos nitrogenados nos grãos de cimento e parede do nanotubo desejável para uma 15 maior integração destes elementos ao cimento.

4- Método de Preparo de Suportes Óxidos de Adição Posterior ao Clínquer de Cimento.

Este método permite o uso de um dos componentes do clínquer tais como CaO, MgO ou SiO₂ ou misturas destes óxidos que enriquecidos com 20 metais de transição por um dos métodos acima descritos se tornam ativos para a produção de nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor. Neste método, um ou alguns componentes óxidos que compõem o clínquer é ativado para o crescimento de nanotubos de carbono que agora se torna um componente de adição posterior a calcinação do clínquer de cimento ou um 25 aditivo para a confecção de outros compósitos cerâmicos ou poliméricos.

Após a etapa de enriquecimento do clínquer de cimento com metais de transição, este material é introduzido em um forno rotatório de atmosfera controlada e redutora com a injeção de hidrocarbonetos leves, tais como: gás natural, metano, etileno, propano, acetileno não restrito, sendo 30 preferencialmente utilizado gás natural. Um gás inerte é usado como agente carreador que pode ser nitrogênio, argônio, hélio sendo preferencialmente usado nitrogênio. Tais hidrocarbonetos leves em forma gasosa em altas temperaturas e em ambiente com atmosfera controlada e redutora, sofrem reação de pirólise. Esta reação de pirólise é catalisada pela presença de 35 nanopartículas de metais de transição descritos acima, gerando localmente carbono livre e espécies C_x – H_y responsáveis pelo crescimento dos nanotubos

de carbono. O ancoramento destas nanopartículas em compostos com grande estabilidade em altas temperaturas (suportes óxidos de grande estabilidade térmica como Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO ou fases decorrentes de misturas destes compostos) é importante para evitar o aparecimento de microprecipitados e aglomeração destas nanopartículas de metais de transição nas condições de síntese de nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor.

O fluxo dos gases depende do tamanho e dimensões do forno onde a reação de pirólise ocorre sendo que a razão precursor de carbono/gás inerte varia na faixa de 10^{-3} até 10^{-1} mol/mol. A temperatura e a pressão do forno onde ocorre a pirólise devem ser mantidas constantes e na faixa de 600 a 1400°C sendo preferencialmente a 800°C e a pressão total próxima e superior a pressão atmosférica. Este forno deve possuir atmosfera controlada evitando a entrada de oxigênio do ambiente externo. Este forno deve ser de forma tubular além de permitir que sua parte central gire permitindo assim uma rotação do pó de clínquer e uma exposição contínua da interface sólido-gás, o que produz um crescimento de nanotubos de carbono sobre o pó de clínquer de cimento de modo homogêneo. O tempo de residência do pó de clínquer de cimento na região de alta temperatura dentro do forno é controlado variando a inclinação do mesmo. O movimento de rotação e a inclinação do forno produzem uma contínua renovação e exposição do particulado à atmosfera redutora além de propiciar um contínuo movimento de translação pela zona quente. Desta forma, é possível integrar a indústria convencional de cimento este novo sistema de forno tubular rotatório e produzir de modo contínuo e em larga escala este compósito cimento/nanotubos de carbono.

A adição deste forno rotativo de atmosfera controlada em série ao forno rotativo de calcinação oxidativa de formação do clínquer seria suficiente para a síntese "in-situ" contínua e em larga escala de nanotubos de carbono sobre as fases do clínquer. Além disso, os gases quentes gerados no forno de calcinação do clínquer de cimento poderão ser utilizados no aquecimento deste forno rotativo bastando, para isso, seu direcionamento a uma câmara externa a ele.

O fluxograma apresentado na figura 12, mostra o processo tradicional de produção de cimento Portland e suas modificações com a adição de novos sistemas e equipamentos necessários para a implementação da produção deste compósito de cimento com nanotubos de carbono integrado ao processo tradicional de produção de cimento.

O presente processo aqui descrito pode ou não ser incorporado à indústria tradicional de cimento. No caso de produção deste compósito não integrado à indústria tradicional de cimento este processo deve ser feito em duas etapas.

5 Uma primeira etapa envolvendo ou não a mistura do pó de cimento ou clínquer de cimento a compostos precursores de metais de transição numa proporção em peso variando de 1 a 10% e sua calcinação em atmosfera oxidante em temperaturas na faixa de 300 a 600°C, preferencialmente a 400°C durante tempos de 30 a 200 minutos, preferencialmente 60 minutos.

10 Uma segunda etapa envolvendo a introdução controlada deste material particulado num forno rotativo de atmosfera controlada com temperaturas de 600 a 1100°C, preferencialmente, 800°C onde é injetado um gás inerte carreador como nitrogênio, argônio ou hélio, preferencialmente o nitrogênio e um gás precursor de carbono como gás natural, metano, etileno, etano,
15 acetileno ou propano, não restrito, preferencialmente gás natural. O fluxo total da mistura gás inerte-gás precursor de carbono depende das dimensões físicas do sistema de síntese sendo na faixa de 1000 sccm a 10^4 slm e a razão de mistura gás precursor de carbono em relação a gás inerte variando na faixa de 10^{-4} a 10 mol/mol. Este forno rotativo de atmosfera controlada é inclinado em
20 relação à horizontal possibilitando assim um fluxo contínuo deste particulado na região de alta temperatura. O tempo de residência do particulado na região de alta temperatura é controlado pela sua velocidade de deslizamento definida pela rotação e inclinação deste forno. Outra alternativa para controlar a passagem deste particulado na região de alta temperatura pode ser com o uso
25 de um parafuso tipo Arquimedes concêntrico com o forno tubular de atmosfera controlada. O tempo de residência do particulado na região de alta temperatura é neste caso, controlado pelo passo e velocidade angular de rotação deste parafuso em relação ao seu eixo. Neste caso, o forno tubular pode ser horizontal e sem movimento de rotação em relação ao seu eixo. A mistura e o
30 deslocamento do particulado são então definidos pela velocidade de rotação do parafuso de Arquimedes dentro de um forno tubular horizontal fixo.

Este processo de síntese contínua e em larga escala do compósito cimento/nanotubos de carbono permite controlar alterações na razão destes dois componentes básicos permitindo, assim, variações controladas nas
35 características físico-químicas deste compósito o que propicia um aumento significativo em sua gama de aplicabilidade, tanto para fins de reforço estrutural quanto artístico. A concentração de nanotubos de carbono em relação ao

clínquer pode ser controlada pelo controle do fluxo, composição relativa dos gases envolvidos e no tempo de residência do clínquer na região de alta temperatura neste processo de síntese. Nestas condições é possível enriquecer o clínquer de cimento com nanotubos de carbono em concentrações variando de 0,01 a 30%.

A Figura 11 representa um esquema simplificado do sistema de produção contínua e em larga escala do compósito cimento-nanotubos de carbono:

- 1 - forno tubular rotativo de atmosfera controlada e inclinação variável ou não
- 10 2 - silo de entrada do cimento enriquecido com metais de transição
- 3 - entrada dos gases de processo – gás inerte e gás precursor de carbono
- 4 - saída de gases
- 5 - silo de coleta do material após síntese
- 6 - válvula reguladora da saída do material após síntese
- 15 7 - linha transportadora do material pós-síntese
- 8 - sistema de aquecimento do forno rotativo utilizando ou não os gases quentes provenientes do forno de calcinação oxidativa do clínquer de cimento
- 9 - válvula reguladora de entrada do material

Abaixo, são descritos alguns exemplos, não limitantes, de síntese de nanotubos de carbono utilizando o clínquer de cimento como suporte catalítico.

Exemplos de síntese de nanotubos de carbono utilizando o clínquer de cimento como suporte catalítico.

Exemplo 1 – Síntese de nanotubos de carbono sobre clínquer de cimento Impregnação líquida de metais catalisadores.

Este exemplo de síntese direta de nanotubos de carbono sobre o clínquer de cimento envolve primeiramente o preparo do clínquer de cimento como suporte catalítico de metais de transição e numa segunda etapa o crescimento de nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor. Primeiramente, nitrato de ferro anidro é misturado a isopropanol anidro sobre agitação mecânica até sua total dissolução. Esta solução é então adicionada ao clínquer de cimento de modo a obter um enriquecimento de 10% em peso de Fe no clínquer de cimento. Neste exemplo, 30 g de clínquer de cimento foram misturados a 100 ml de uma solução de isopropanol contendo 10 g de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ obtendo desta forma uma impregnação do clínquer de cimento com Fe na proporção em peso de 4,5% de Fe em relação ao clínquer. Este material é posto em uma estufa a 100 °C durante 6 horas para a evaporação

do isopropanol e seguido de uma calcinação a 400°C durante 1 hora em forno mufla. Desta forma, obtém-se um clínquer de cimento com nanopartículas de Fe₂O₃ precipitadas sobre as fases do clínquer e este então é agora o suporte catalítico para a síntese de nanotubos de carbono. Este material é então
5 levado a um sistema de deposição química da fase vapor e tratado sob atmosfera de argônio sob fluxo de 1000 sccm durante 8 minutos e aquecido a temperatura de 800°C. Após atingir a temperatura de 800°C é adicionado ao fluxo de argônio, hidrogênio num fluxo de 500 sccm por 30 minutos, em seguida, o hidrogênio é substituído pelo gás precursor de carbono que neste
10 exemplo é o etileno com fluxo de 20 sccm durante 30 minutos. Após esta etapa de crescimento dos nanotubos de carbono o gás precursor é retirado e o gás inerte mantido e o sistema posto para resfriar durante 90 minutos. Após o resfriamento o pó de clínquer se torna escuro o que indica a presença de carbono. Este material foi então observado por microscopia eletrônica de
15 varredura cujas imagens são mostradas abaixo indicando a presença de grande quantidade de nanotubos de carbono. As Figuras 2 e 3 são imagens de microscopia eletrônica de varredura e mostram nanotubos de carbono dispersos em grande quantidade sobre clínquer de cimento.

Exemplo 2 – Oito gramas de clínquer de cimento Portland sem
20 nenhuma adição de compostos ou sais iônicos de metais de transição foi levado a um sistema de deposição química da fase vapor em atmosfera de oxigênio a 800°C durante 1 hora para um tratamento de calcinação e eliminação de espécies voláteis.. Após esta calcinação, este material foi submetido a uma atmosfera inerte de argônio em um fluxo de 1000 sccm a
25 800°C durante 30 minutos e em seguida um fluxo de etileno a 20 sccm é adicionado como precursor de carbono a 800°C durante 30 minutos. Após esta etapa, o etileno retirado e argônio mantido a 1000 sccm durante o estágio de resfriamento durante 90 minutos. Após o resfriamento, a amostra é retirada do sistema para a caracterização quanto da sua eficiência de produção de
30 nanotubos de carbono usando o ferro contido no clínquer como agente catalítico para esta produção.

Exemplo 3 – 300g de cimento em pó foram misturados a 30g de Fe₂O₃ e 30 g de uréia. A mistura foi colocada em moinho de bola por 24 horas e calcinada a 400°C durante 1 hora. Após a calcinação 100g desta mistura foi
35 espalhada sobre uma placa de SiC e levada sob atmosfera inerte a 800°C num fluxo de argônio de 1000 sccm durante 30 minutos. Após esta etapa, sob fluxo de argônio de 1000 sccm foi adicionado etileno a um fluxo de 20 sccm durante

1 hora. Em seguida, o etileno é retirado e a amostra é resfriada até a temperatura ambiente sob argônio a 1000 sccm. A amostra apresentou uma coloração superficial preta indicando a presença de carbono. Esta amostra foi então caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia Raman e os resultados são mostrados nas Figuras. A Figura 4 é uma imagem de microscopia eletrônica de varredura e mostra alguns nanotubos de carbono saindo de partículas do cimento e regiões com grande quantidade de nanotubos de carbono enovelados. A Figura 5 é um espectro Raman da amostra de compósito cimento-nanotubos de carbono sintetizada nas condições do exemplo acima mostrando um pico na região de 1580 cm^{-1} característico de nanotubos de carbono de múltiplas paredes e uma fraca banda na região 1340 cm^{-1} indicando a presença de uma pequena quantidade de carbono amorfo.

Exemplo 4 - 300 g de cimento em pó foram misturados a 30 g de Fe_2O_3 e 30 g de uréia. A mistura foi colocada em moinho de bola por 24 horas e calcinada a 400°C durante 2 horas. Após a calcinação 100 g desta mistura foi espalhada sobre uma placa de SiC e levada sob atmosfera inerte a 800°C num fluxo de argônio de 1000 sccm durante 30 minutos. Após esta etapa, sob fluxo de argônio de 1000 sccm foi adicionado etileno a um fluxo de 100 sccm durante 1 hora. Em seguida, o etileno é retirado e a amostra é resfriada até a temperatura ambiente sob argônio a 1000 sccm. A amostra apresentou uma coloração preta em todo seu volume indicando a presença de carbono. Esta amostra foi então caracterizada por microscopia eletrônica de varredura e por espectroscopia Raman e os resultados são mostrados nas Figuras. A Figura 6 é uma imagem de microscopia eletrônica de varredura e mostra alguns nanotubos de carbono saindo de partículas do cimento e regiões com grande quantidade de nanotubos de carbono enovelados. A Figura 7 é um espectro Raman da amostra de compósito cimento-nanotubos de carbono sintetizada nas condições do exemplo acima mostrando um pico na região de 1580 cm^{-1} característico de nanotubos de carbono de múltiplas paredes e uma fraca banda na região 1340 cm^{-1} indicando a presença de uma pequena quantidade de carbono amorfo.

Exemplo 5 – 300 g de cimento Portland foram misturados a 9 g de Fe_2O_3 o que gera uma mistura com composição 2% em peso de Fe em relação ao cimento. Esta mistura foi levada a um moinho de bola e misturada por 12 h. Este material foi então levado a um forno trizonal horizontal onde 100 g desta mistura foi aquecida a 800°C sob um fluxo de argônio de 1000 sccm e em

seguida, etileno a 100 sccm foi adicionado. O sistema foi mantido a 800°C durante 2h nestas condições. Nesta etapa se dá o crescimento de nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor sobre a mistura. Após o processo de deposição o etileno é retirado e o argônio mantido a 1000 sccm até o resfriamento do sistema a temperatura ambiente. A amostra então retirada do forno apresenta uma mudança drástica de cor tornando-se preta o que é indicativo de deposição de carbono. Este produto de síntese foi então caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e análise termogravimétrica e os resultados são mostrados nas Figuras. A Figura 8 é uma imagem de Microscopia eletrônica de varredura mostrando uma região da amostra após o processo de síntese e demonstrando uma grande quantidade de nanotubos de carbono dispersos com baixa concentração de impurezas.

A Figura 9 é uma imagem de Microscopia eletrônica de varredura mostrando outra região da amostra após o processo de síntese demonstrando nanotubos de carbono com comprimento médio da ordem de 80 μm interligado grãos de cimento formando uma malha de interconexão entre os grãos de cimento.

Exemplo 6 – 300 g de pó do mineral filossilicato de magnésio $\text{Mg}_6(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{OH})_4$ conhecido como pedra talco foram misturados com 15 g de Fe_2O_3 o que gera uma mistura com composição 3% em peso de Fe em relação ao MgO. Esta mistura foi levada a um moinho de bola e misturada por 24 h. Este material foi então levado a um forno horizontal onde 10 g desta mistura foi aquecida a 600°C sob atmosfera oxidante durante 1h. Após a calcinação 3g da mistura foi aquecida à 900°C no forno tubular de atmosfera controlada, sob fluxo de argônio de 1000 sccm onde foi adicionado etileno a um fluxo de 20 sccm durante 0,5 h. Em seguida, o etileno é retirado e a amostra é resfriada até a temperatura ambiente sob argônio a 1000 sccm.

Exemplo 7 – 100 g de cimento Portland foram misturados a 3 g de Minério de ferro com 78% de conteúdo de hematita o que gera uma mistura com composição 2% em peso de Fe em relação ao cimento. Esta mistura foi levada a um moinho de bola e misturada por 12 h. Este material foi então levado a um forno trizonal horizontal no qual, 100 g desta mistura foi aquecida a 800°C sob um fluxo de argônio de 1000 sccm e em seguida, etileno a 100 sccm foi adicionado. O sistema foi mantido a 800°C durante 2h nestas condições. Nesta etapa se dá o crescimento de nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor sobre a mistura. Após o processo de

deposição o etileno é retirado e o argônio mantido a 1000 sccm até o resfriamento do sistema a temperatura ambiente.

A amostra no final do processo ficou com toda a superfície com coloração negra e a parte inferior ficou cinza escuro indicando a presença de carbono. Esta amostra foi então caracterizada por microscopia eletrônica, os resultados são mostrados nas Figuras. A Figura 10 é uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura de duas regiões distintas e representativas da microestrutura da amostra de compósito cimento-nanotubos de carbono sintetizada nas condições descritas no exemplo acima e mostram alguns nanotubos de carbono saindo de partículas do cimento e regiões com grande quantidade de nanotubos de carbono.

Os exemplos acima mostram que o clínquer de cimento enriquecido ou não com metais de transição é um bom suporte para crescimento de nanotubos de carbono por deposição química da fase vapor. Em todos os exemplos descritos nesta invenção vê-se que o clínquer de cimento enriquecido com metais de transição viabiliza o processo de síntese contínua em larga escala de nanotubos de carbono sobre os particulados que compõem o clínquer de cimento, sendo alguns deles mais eficientes que outros. Pelos resultados aqui mostrados, o processo de enriquecimento do clínquer de cimento descrito no exemplo 3 é preferencial em relação aos outros uma vez que produz nanotubos de carbono bem dispersos no particulado do clínquer e em alta eficiência quando comparado aos outros processos além de ser de simples preparo. Além disso, o exemplo 7 mostra a possibilidade da síntese do nanocompósito de custo reduzido uma vez que a adição de minério de ferro enriquece o clínquer de cimento com metais de transição e apresenta atividade catalítica para a síntese de nanotubos de carbono.

Os exemplos descritos acima mostram a viabilidade do uso do clínquer de cimento para a síntese de nanotubos de carbono e produção de compósitos nanoestruturados de clínquer de cimento/nanotubos de carbono de forma não restrita a eles e modificações neste processo de síntese como a adição de novos componentes tais como surfactantes, dispersantes, retardadores de cura não restritos ainda são objetos da presente invenção.

Breve Descrição das Figuras

Figura 1 - Desenho esquemático de um sistema de deposição química da fase vapor utilizado na síntese catalítica de nanotubos de carbono sobre partículas de óxidos como os descritos acima e uma visão microscópica do

processo de crescimento de nanotubos de carbono por esta técnica.

1 - C₂H₄

2 - Controlador de Fluxo

3 - Tubo de Quartzo

5 4 - Forno

5 - Exaustão

6 - Nanotubos

7 - Fe-Mo

8 - MgO

10 **Figura 2** – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando nanotubos de carbono dispersos em grande quantidade sobre clínquer de cimento. Microscopia da amostra de síntese de nanotubos de carbono pelo processo descrito no exemplo 1 desta patente.

15 **Figura 3** – Imagem de microscopia eletrônica de varredura mostrando nanotubos de carbono dispersos sobre o suporte de clínquer de cimento. Outra região da mesma amostra da figura 1.

20 **Figura 4** – Microscopia Eletrônica de Varredura de duas regiões distintas e representativas da microestrutura da amostra de compósito cimento-nanotubos de carbono sintetizada nas condições descritas do exemplo 3 mostrando alguns nanotubos de carbono saindo de partículas do cimento e regiões com grande quantidade de nanotubos de carbono enovelados.

25 **Figura 5** – Espectro Raman da amostra de compósito cimento-nanotubos de carbono sintetizada nas condições do exemplo 3 mostrando um pico na região de 1580 cm⁻¹ característico de nanotubos de carbono de múltiplas paredes e uma fraca banda na região 1340 cm⁻¹ indicando a presença de uma pequena quantidade de carbono amorfo.

30 **Figura 6** - Microscopia Eletrônica de Varredura de duas regiões distintas e representativas da microestrutura da amostra de compósito cimento-nanotubos de carbono sintetizada nas condições descritas do exemplo 4 mostrando alguns nanotubos de carbono saindo de partículas do cimento e regiões com grande quantidade de nanotubos de carbono enovelados.

35 **Figura 7**- Espectro Raman da amostra de compósito cimento-nanotubos de carbono sintetizada nas condições do exemplo 4 mostrando um pico na região de 1580 cm⁻¹ característico de nanotubos de carbono de múltiplas paredes e uma fraca banda na região 1340 cm⁻¹ indicando a presença de uma pequena quantidade de carbono amorfo

Figura 8 – Microscopia eletrônica de varredura mostrando uma região

da amostra do exemplo 5 após o processo de síntese mostrando uma grande quantidade de nanotubos de carbono dispersos com baixa concentração de impurezas.

5 **Figura 9** – Microscopia eletrônica de varredura mostrando outra região da amostra do exemplo 5 após o processo de síntese mostrando nanotubos de carbono com comprimento médio da ordem de 80 μm interligado grãos de cimento formando uma malha de interconexão entre os grãos de cimento.

10 **Figura 10-** Microscopia Eletrônica de Varredura de duas regiões distintas e representativas da microestrutura da amostra de compósito cimento-nanotubos de carbono sintetizada nas condições descritas do exemplo 7 mostrando alguns nanotubos de carbono saindo de partículas do cimento e regiões com grande quantidade de nanotubos de carbono.

Figura 11 – Desenho esquemático do sistema de produção contínua e em larga escala do compósito cimento-nanotubos de carbono

15 1 - forno tubular rotativo de atmosfera controlada e inclinação variável ou não
2 - silo de entrada do cimento enriquecido com metais de transição
3 - entrada dos gases de processo – gás inerte e gás precursor de carbono
4 - saída de gases
5 - silo de coleta do material após síntese
20 6 - válvula reguladora da saída do material após síntese
7 - linha transportadora do material pós síntese
8 - sistema de aquecimento do forno rotativo utilizando ou não os gases quentes provenientes do forno de calcinação oxidativa do clínquer de cimento
9 - válvula reguladora de entrada do material.

25 **Figura 12** – Fluxograma ilustrando o processo tradicional de produção de cimento Portland e suas modificações com a adição de novos sistemas e equipamentos necessários para a implementação da produção deste compósito de cimento com nanotubos de carbono integrado ao processo tradicional de produção de cimento.

REIVINDICAÇÕES

1. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, caracterizado por utilizar o clínquer de cimento como suporte catalítico para o crescimento de nanotubos de carbono enriquecido por ancoramento de compostos de metais de transição e compreender as seguintes etapas:

a) método de enriquecimento do clínquer de cimento em fase sólida e/ou fase líquida com óxidos de metais de transição e/ou sais, ambos compreendendo cátions de metais de transição tais como Fe, Co, Mo e Ni;

b) introdução do clínquer enriquecido em um forno, de atmosfera controlada e redutora com a injeção de hidrocarbonetos leves e um gás inerte como agente carreador e aplicação de altas temperaturas nesse ambiente para a ocorrência da reação de pirólise e o conseqüente crescimento dos nanotubos de carbono em processos de deposição química da fase vapor.

2. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a etapa "a" da reivindicação 1, caracterizado por ocorrer em fase sólida por mistura física de metais ou óxidos, às fases resultantes da calcinação dos precursores do clínquer de cimento C_3S ($3CaO-SiO_2$) e C_2S ($2CaO-SiO_2$), aluminatos de cálcio C_3A ($3 CaO-Al_2O_3$), ferroaluminato de cálcio C_4AF ($4 CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$) preferencialmente, os suportes óxidos de metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos, aluminosilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, silicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, óxidos de metais alcalinos terrosos, metais de transição e semi-metais tais como, Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO ou fases decorrentes de misturas destes compostos.

3. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo

com a reivindicação 1 etapa "a", caracterizado pela incorporação, em fase sólida, de óxidos ou compostos de metais de transição ou mistura deles, ocorrer durante a preparação da mistura de argila e calcário ou depois de sua calcinação, ou seja, preferencialmente após a produção do clínquer de cimento.

5
4. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a etapa "a" da reivindicação 1, caracterizado pelo método de enriquecimento do clínquer em fase líquida, compreender a adição de íons de metais de transição ao clínquer de cimento através das seguintes etapas:

I) Dissolução de compostos de metais de transição como soluto em líquidos orgânicos polares anidros e voláteis como solventes, não restritos;

15 II) Mistura da solução contendo os metais dopantes ao clínquer de cimento até se alcançar uma mistura homogênea com uma posterior etapa de secagem por evaporação deste solvente;

III) Calcinação desta mistura em temperaturas de 200°C a 800°C, preferencialmente a 800°C.

20 5. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a reivindicação 1 etapa "a", caracterizado por utilizar uma concentração entre 0,1 e 10% dos metais de transição em relação ao clínquer de cimento.

25 6. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a reivindicação 4 etapa "I", caracterizado por compreender os seguintes ânions: sulfatos, nitratos, oxalatos, citratos, fosfatos ou acetatos.

7. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a etapa "b" da reivindicação 1, caracterizado por compreender fontes precursoras de carbono, como os hidrocarbonetos leves tais

como, metano, etileno, propano, acetileno, monóxido de carbono, gás natural, sendo preferencialmente utilizado gás natural.

- 5
8. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a etapa “b” da reivindicação 1, caracterizado por compreender gases inertes como agentes carreadores tais como nitrogênio, argônio, hélio, sendo preferencialmente usado o nitrogênio.
- 10
9. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a etapa “b” da reivindicação 1, caracterizado pelo crescimento de modo homogêneo dos nanotubos de carbono sobre o pó de clínquer de cimento ocorrer em um forno, opcionalmente tubular inclinado rotativo (parte central giratória).
- 15
10. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo tempo de permanência do pó de clínquer de cimento dentro do forno ser controlado pela variação da inclinação do mesmo.
- 20
11. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a etapa “b” da reivindicação 1, caracterizado por compreender uma temperatura na faixa de 600 a 1400°C, sendo preferencialmente a 800°C.
- 25
12. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a etapa “b” da reivindicação 1, caracterizado por compreender uma pressão total próxima e superior à pressão atmosférica.
13. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a etapa “b” da reivindicação 1, caracterizado por compreender uma atmosfera controlada que evita a entrada de oxigênio do ambiente externo.
14. **PROCESSO DE SÍNTESE DE NANOTUBOS DE CARBONO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por compreender uma reação catalítica de síntese “*in situ*” de nanotubos de carbono sobre fases do

clínquer de cimento.

15. **COMPÓSITO NANOESTRUTURADO** caracterizado por ser constituído por nanotubos de carbono integrados ao clínquer de cimento, resultado do processo descrito na reivindicação 1.

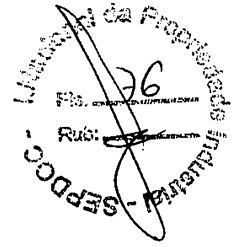


Figura 1

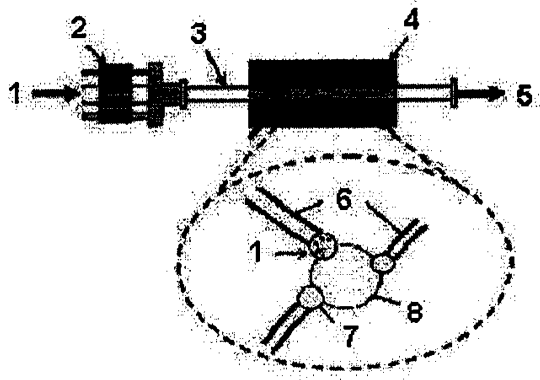
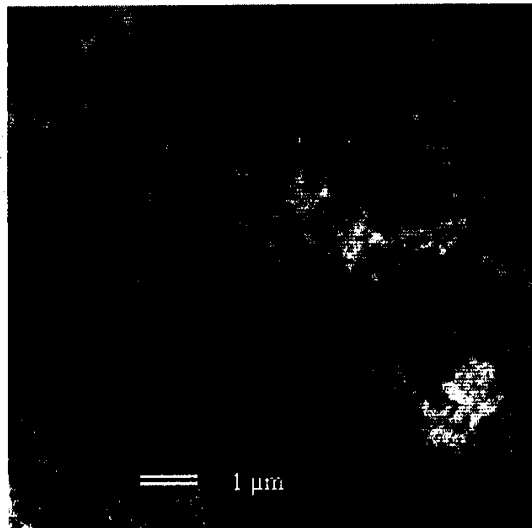


Figura 2



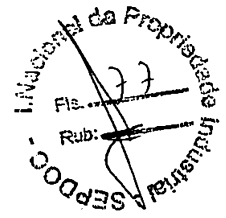
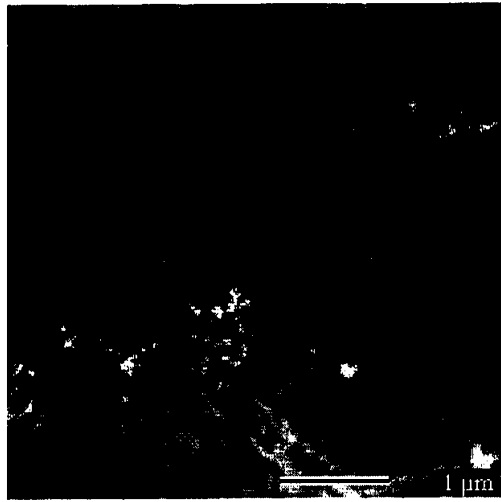


Figura 3



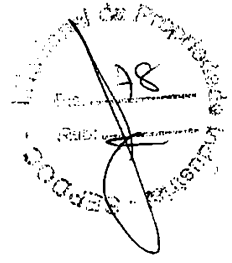
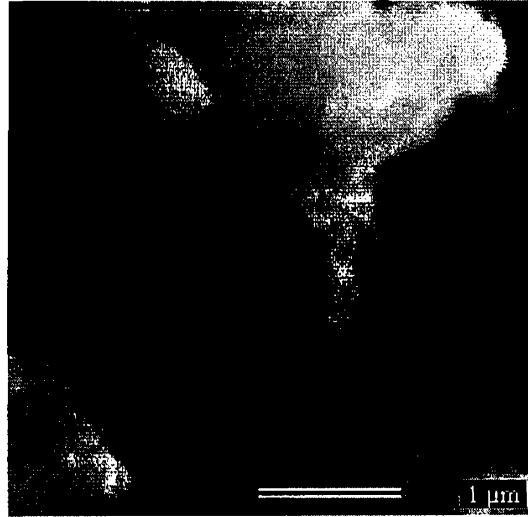
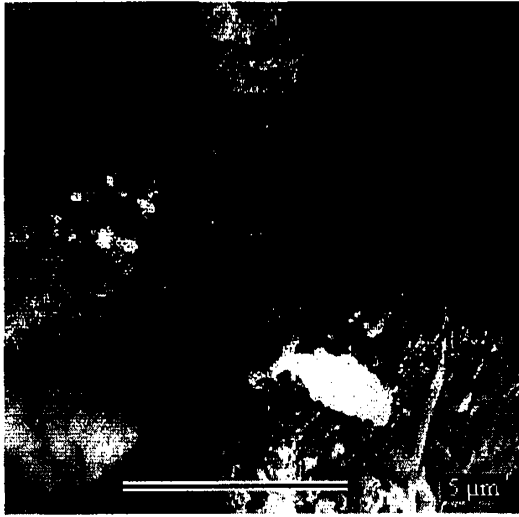


Figura 4



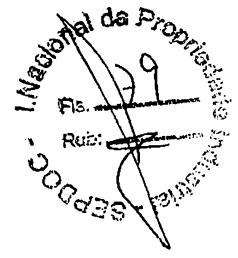
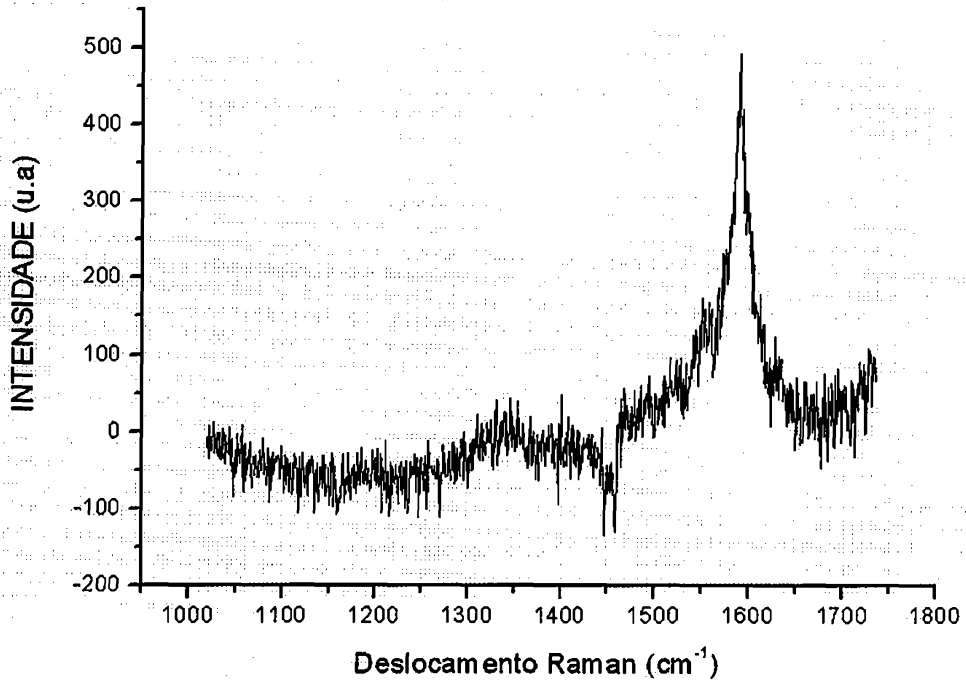


Figura 5



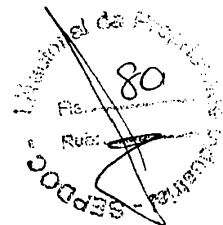
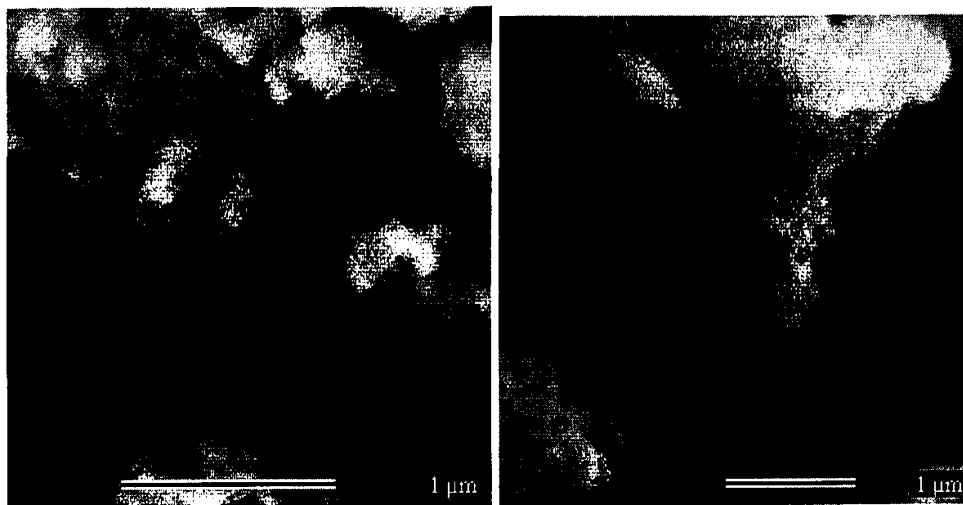


Figura 6



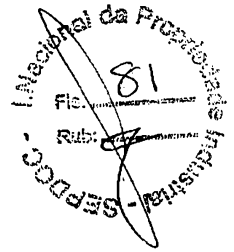


Figura 7

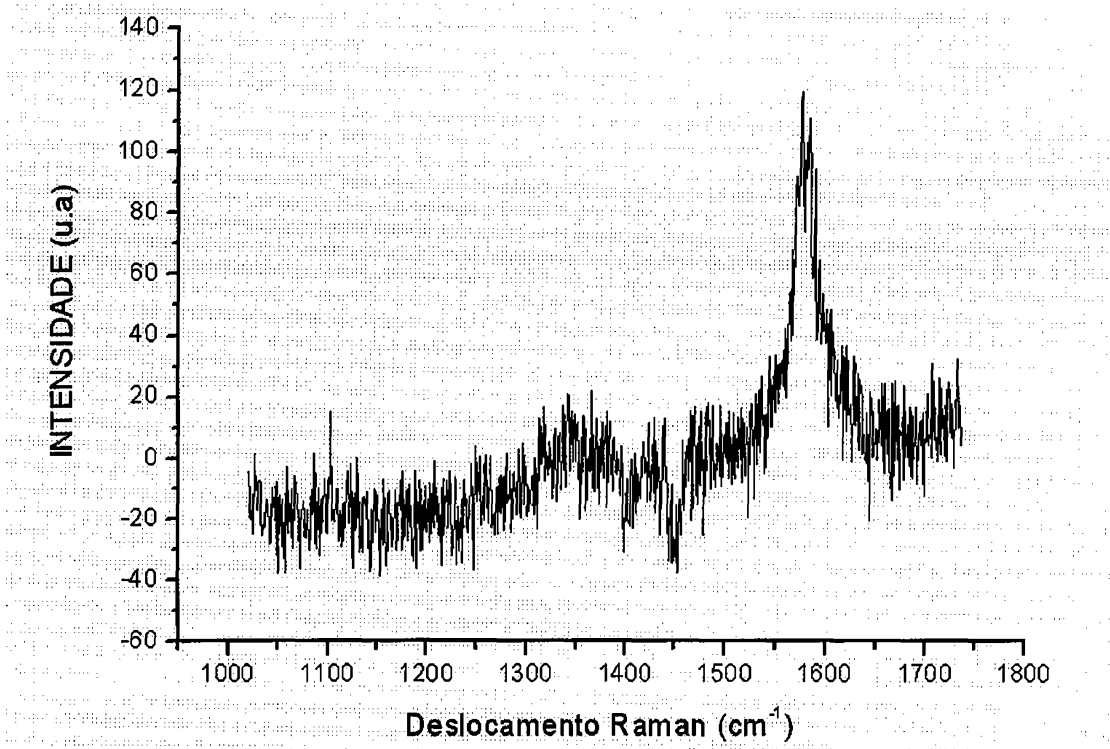
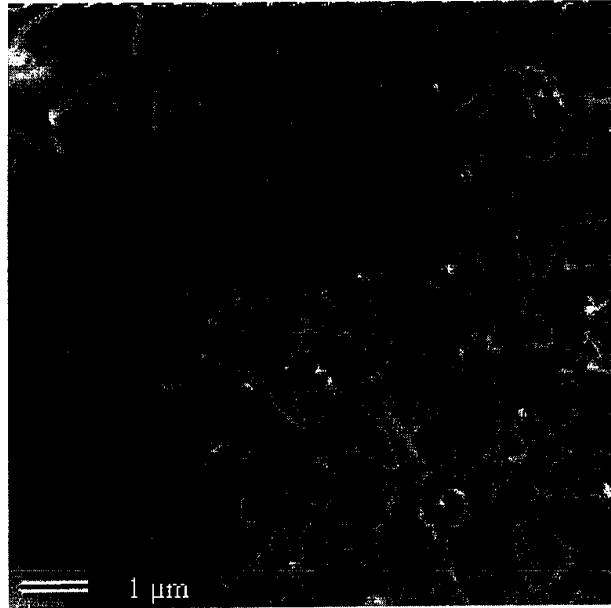




Figura 8



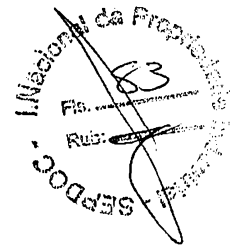


Figura 9

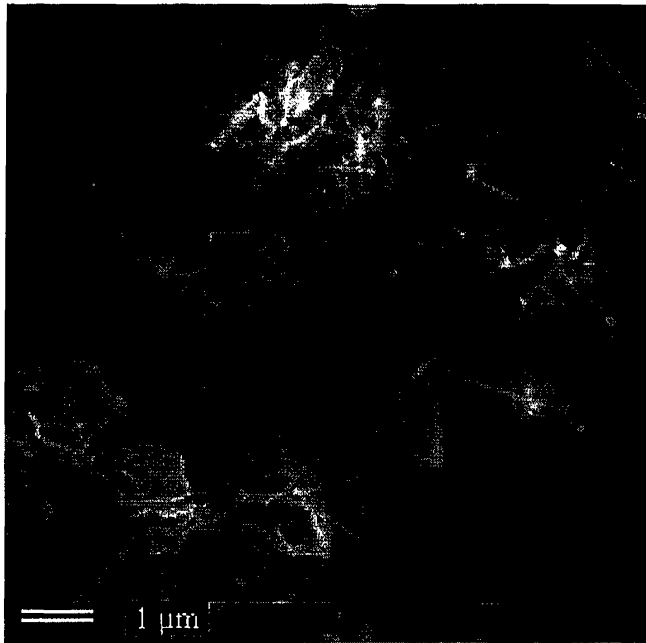
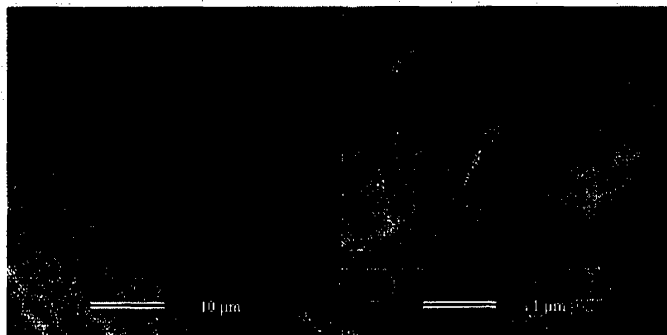


Figura 10



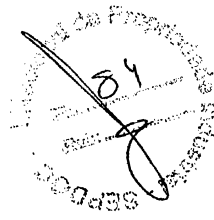


Figura 11

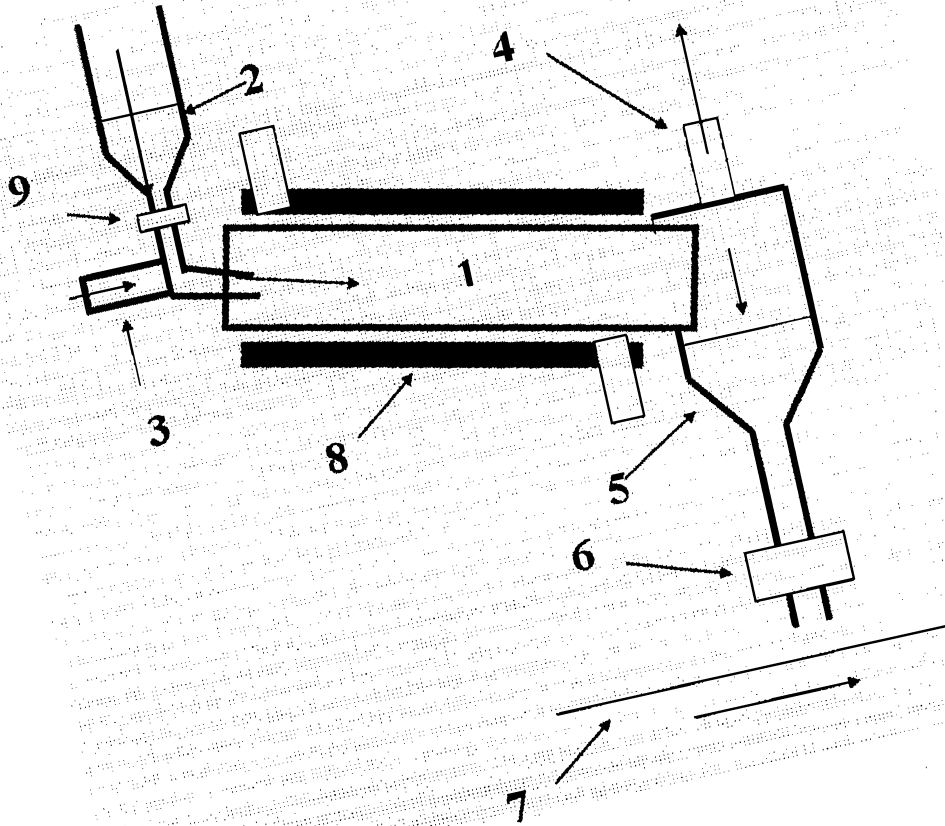




Figura 12

