

EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO E ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

L. J. Silva¹, P. H. D. Oliveira², T. H. Panzera³, J.C.C. Rubio⁴

^{1,2,3}Centro de Inovação e Tecnologia em Materiais Compósitos - CIT^oC, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João del Rei – UFSJ

⁴Laboratório de Usinagem e Automação, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

¹Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de São João Del Rei. Praça Frei Orlando, 170, Centro, São João del Rei – MG. e-mail: leandro.silva@ufs.edu.br

RESUMO

A incorporação de nanotubos de carbono (NTCs) em materiais cimentícios tem sido o foco de atuais pesquisas na busca por materiais com melhor desempenho mecânico. O presente trabalho analisa o efeito da adição de NTCs e superplastificante (SP) nas propriedades físico-mecânicas da pasta de cimento Portland. O aditivo superplastificante, o qual possibilita mudança na reologia da pasta e maior compactação do material, foi utilizado como agente de dispersão dos NTCs na matriz cimentícia. A metodologia experimental baseou-se no planejamento fatorial completo de experimentos e análise de variância, permitindo investigar o efeito dos fatores SP e NTCs sobre as variáveis respostas: porosidade aparente, densidade volumétrica, módulo de elasticidade em flexão, módulo de elasticidade em compressão e o módulo de elasticidade dinâmico. Os resultados mostraram que a adição de 0,05% (em relação à massa de cimento) de NTCs na pasta cimentícia afeta significativamente todas as variáveis respostas. Além disso, houve uma interação significativa entre as adições de SP e NTCs para o módulo de elasticidade dinâmico, revelando o efeito benéfico do SP sobre a dispersão dos NTCs.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, Compósitos cimentícios, Cimento Portland, Superplastificante.

INTRODUÇÃO

Os nanotubos de carbono (NTCs) podem ser considerados uma das maiores descobertas científicas das últimas décadas. Desde sua descoberta por Iijima⁽¹⁾, suas elevadas propriedades mecânicas, térmicas e elétricas tornaram-nos um dos principais objetos de pesquisa para a aplicação de materiais compósitos⁽²⁾.

A recente literatura tem demonstrado resultados promissores, em termos de propriedades mecânicas e elétricas, para materiais a base de cimento Portland reforçados com nanotubos de carbono. A incorporação de NTCs de paredes

múltiplas na pasta cimentícia promove aumento significativo da resistência mecânica e redução da porosidade⁽³⁾. Propriedades mecânicas tais como resistência à flexão e à compressão podem ser aumentadas em até 25% e 19%, respectivamente^(4, 5).

A tendência de aglomeração dos NTCs em matrizes cimentícias torna-se o principal desafio no uso deste material⁽⁶⁾. A dispersão de NTCs na matriz é complexa, devido à elevada área superficial específica das nanopartículas e devido às forças de van der Waals que propiciam a formação dos aglomerados⁽⁷⁾. Uma dispersão adequada propicia uma maior área de contato interfacial entre os NTCs e a matriz, assim como uma melhor distribuição de esforços no compósito. Um grande esforço dos pesquisadores tem sido concentrado em metodologias de dispersão dos nanotubos em materiais cimentícios. Os métodos de dispersão compreendem desde a simples agitação mecânica da suspensão aquosa contendo os NTCs por meio de ultrassom, tratamentos físicos e/ou químicos da superfície dos NTCs e a união da agitação mecânica com esses tratamentos.

A utilização de aditivo superplastificante (SP) em conjunto com a incorporação de NTCs de paredes múltiplas em matriz de cimento Portland tem demonstrado resultados bastante promissores, gerando aumentos percentuais médios de 17% a 37% sobre a resistência à flexão e de 14% a 31% sobre a resistência à compressão⁽⁸⁾.

No presente trabalho, pastas de cimento Portland foram fabricadas com e sem a incorporação de NTCs e aditivo SP. O objetivo do trabalho foi analisar a atuação do aditivo como agente dispersante dos NTCs, verificando a existência do (s) nível (is) ótimo (s) de incorporação de nanotubos, assim como a dosagem mais adequada de superplastificante, que permita a melhoria das propriedades mecânicas das pastas cimentícias. A metodologia de planejamento fatorial tem por objetivo identificar os efeitos principais e de interação (quando houveram) dos fatores sobre as variáveis respostas, porosidade aparente, densidade volumétrica, módulo de elasticidade em flexão e em compressão e módulo de elasticidade dinâmico via velocidade de ultrassom.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os fatores e níveis experimentais investigados neste trabalho foram:

- NTCs de paredes múltiplas - fabricados pela CNT Co. (Incheon – Coréia do Sul) - nas frações mássicas (sobre a massa de cimento) de 0,00; 0,05% e 0,10%;

- Aditivo SP - *SikaViscoCrete® 6500* fabricado pela Sika® do Brasil (Osasco – SP) - nas frações mássicas (sobre a massa de cimento) de 0,0; 0,4%; 0,6% e 1,0%.

O cimento Portland CP V ARI (ASTM tipo III) de alta resistência inicial (NBR 5733⁽⁹⁾), fabricado pela Holcim do Brasil (Barroso - Minas Gerais) foi utilizado para a fabricação das pastas, com e sem reforço nanométrico. A relação água/cimento de 0,40 foi mantida constante para todas as condições experimentais analisadas.

A metodologia de planejamento fatorial completo prevê o estudo de todas as combinações possíveis entre os fatores experimentais, em seus respectivos níveis. Dessa forma, o planejamento do tipo 3¹.4¹ foi realizado neste trabalho, resultando em 12 condições experimentais distintas, conforme mostrado na Tab. 1.

Tabela 1 – Condições experimentais analisadas.

Condição experimental	Fatores experimentais	
	SP (%)	NTCs (%)
C1	0,00	0,00
C2	0,00	0,05
C3	0,00	0,10
C4	0,40	0,00
C5	0,40	0,05
C6	0,40	0,10
C7	0,60	0,00
C8	0,60	0,05
C9	0,60	0,10
C10	1,00	0,00
C11	1,00	0,05
C12	1,00	0,10

O procedimento de fabricação das amostras consistiu na mistura inicial da água de hidratação do cimento com o aditivo SP, por um período de 1 minuto, com posterior adição dos NTCs. A suspensão aquosa contendo os NTCs foi submetida à agitação mecânica por ultrassom (40 Hz) por um período de 2 horas. Após a agitação mecânica, o cimento Portland foi incorporado à suspensão contendo os NTCs dispersos, homogeneizando-se os componentes pelo período de 5 minutos. Amostras prismáticas com seção circular e seção retangular foram fabricadas em moldes de silicone, conforme recomendações das normas BS 12390-3⁽¹⁰⁾ (ensaio de compressão) e ASTM C1161-13⁽¹¹⁾ (ensaio de flexão), respectivamente. Após o preenchimento com a pasta fresca, os moldes foram submetidos à vibração mecânica (2 Hz) em uma mesa vibratória por um período de 2 minutos. Após a vibração dos moldes, estes foram revestidos com filme plástico com o objetivo de

evitar a perda de água para o meio externo. Após o período de cura de 28 dias, em condições ambientais de pressão, temperatura e umidade, as amostras foram submetidas às técnicas descritas a seguir para medição das variáveis respostas.

A porosidade aparente (P_{ap}) das amostras foi determinada pelo procedimento indicado pela norma BS 10545-3⁽¹²⁾, por meio do princípio de Arquimedes. Já a densidade volumétrica (ρ_v) foi determinada pela razão simples entre o valor da massa do corpo de prova seco e o volume total ocupado pelo corpo de prova.

O módulo de elasticidade em compressão (E_C) foi determinado por meio de um ensaio de compressão uniaxial, baseando-se nas recomendações da norma BS 1881-121⁽¹³⁾. A máquina de ensaios universal *Shimadzu* com célula de carga *Shimadzu* modelo AM-X com capacidade para 100 kN, equipada com um sistema de vídeo-extensometria, foi utilizada para a realização do ensaio e obtenção da curva *tensão x deformação*.

O módulo de elasticidade em flexão (E_f) foi medido por meio do ensaio de flexão em três pontos, que é baseado na teoria de vigas bi-apoiadas, na mesma máquina de ensaios usada no ensaio de compressão uniaxial. O ensaio foi conduzido observando-se as recomendações da norma ASTM C1161-13⁽¹¹⁾. A velocidade do ensaio de 0,1 mm/min foi adotada neste experimento.

Baseado nas indicações da norma Britânica BS 1881-203⁽¹⁴⁾, o módulo de elasticidade dinâmico (E_d) foi determinado em um ensaio não destrutivo, em função da velocidade de propagação de um pulso ultrassônico que atravessa o corpo de prova com dimensões conhecidas. O aparelho transdutor, desenvolvido pelo fabricante “*C.N.S. Instruments LTD*”, denominado como “Pundit”, foi utilizado. Um pulso de vibrações é criado em uma extremidade da amostra por um transdutor eletroacústico. Um segundo transdutor, na outra extremidade, converte o pulso de vibrações em um sinal elétrico. A medição do tempo necessário para o pulso percorrer o comprimento da amostra permite determinar a velocidade de pulso (v_p).

O método de aleatorização foi adotado na etapa de preparação dos corpos de prova, e também na etapa de realização dos ensaios. Isto permite uma ordenação arbitrária das condições experimentais, evitando que efeitos de fatores não controlados afetem as respostas. Duas réplicas (média de no mínimo 3 amostras para cada réplica) foram utilizadas neste experimento. A réplica consiste na repetição da condição experimental, proporcionando a estimativa do erro experimental de uma resposta individual. A extensão desse erro é importante na

decisão se existem ou não efeitos significativos que possam atribuir à ação dos fatores⁽¹⁵⁾.

RESULTADOS

Os resultados foram analisados por meio do software MinitabTM versão 16, empregando as ferramentas estatísticas DOE (*design of experiments*) e ANOVA (*analysis of variance*). O nível de significância adotado para o teste de hipóteses foi de 5%, o que indica a probabilidade do efeito (alteração nos resultados) ser devido ao acaso e não devido à variação nos níveis dos fatores experimentais.

A Tab. 2 exhibe os resultados da ANOVA (P-valor, F-valor e R²) para todas as variáveis resposta analisadas. O P-valor representa a probabilidade de cada fator não afetar a variável resposta. Se o P-valor for igual ou inferior a 0,05 (nível de significância) o efeito do fator experimental pode ser considerado significativo. Os valores sublinhados de P-valor na Tab. 2 indicam os fatores experimentais que apresentaram efeito significativo sobre cada variável resposta. Quando fatores de ordem superior (interação entre os fatores) exibem significância, o efeito dos fatores que interagem podem ser analisados conjuntamente, e não individualmente.

Tabela 2 – Resultados da ANOVA para as variáveis resposta analisadas.

Fatores	P _{ap}		ρ _v		E _f		E _c		E _d	
	P-valor	F	P-valor	F	P-valor	F	P-valor	F	P-valor	F
SP	<u>0,044</u>	3,66	<u>0,000</u>	17,83	<u>0,001</u>	10,02	0,093	2,69	<u>0,000</u>	30,36
NTCs	<u>0,000</u>	24,54	<u>0,000</u>	50,52	<u>0,000</u>	27,19	<u>0,000</u>	16,08	<u>0,000</u>	226,08
SP* NTCs	0,548	0,86	0,205	1,7	0,104	2,30	0,155	1,84	<u>0,014</u>	4,43
R ²	84,46%		93,21%		89,11%		81,21%		97,94%	

O parâmetro *F* é um indicativo de qual fator experimental exhibe maior efeito sobre a variável resposta. Assim, de forma geral, o fator experimental adição de NTCs exibiu maior influência para todas as variáveis respostas analisadas. O valor numérico do parâmetro R², que varia entre 0 e 100%, indica a capacidade do modelo estatístico adotado explicar a variação dos dados coletados. Segundo Montgomery⁽¹⁶⁾, quanto mais próximo de 100%, melhor será a adequação do modelo aos dados. Os valores indicados na Tab. 2 exibem uma adequação satisfatória do modelo de análise aos dados experimentais coletados neste trabalho.

Os P-valores sublinhados na Tab.2 revelaram que os fatores individuais SP e NTCs exibiram efeito significativo sobre a porosidade aparente e densidade volumétrica da pasta cimentícia. A Fig. 1(a) ilustra o efeito principal da adição de SP, que consistiu na redução da porosidade da pasta cimentícia e, conseqüentemente, no aumento da densidade volumétrica do material cimentício, principalmente para o nível mais elevado deste fator (1,0%). Este comportamento pode ser atribuído à mudança na reologia da pasta cimentícia promovida pelo aditivo, resultando em maior compactação do material. O efeito dos NTCs (Fig. 1(b)) sobre a porosidade da pasta cimentícia consistiu na significativa redução da porosidade (~20%), principalmente para o nível intermediário de NTCs (0,05%). Contudo, o aumento na concentração de nanotubos de carbono de 0,05% para 0,1% não implicou em maior redução da porosidade da pasta. A explicação para este comportamento pode ser atribuída à dificuldade de dispersão dos NTCs na matriz cimentícia, quando incorporados em maior quantidade.

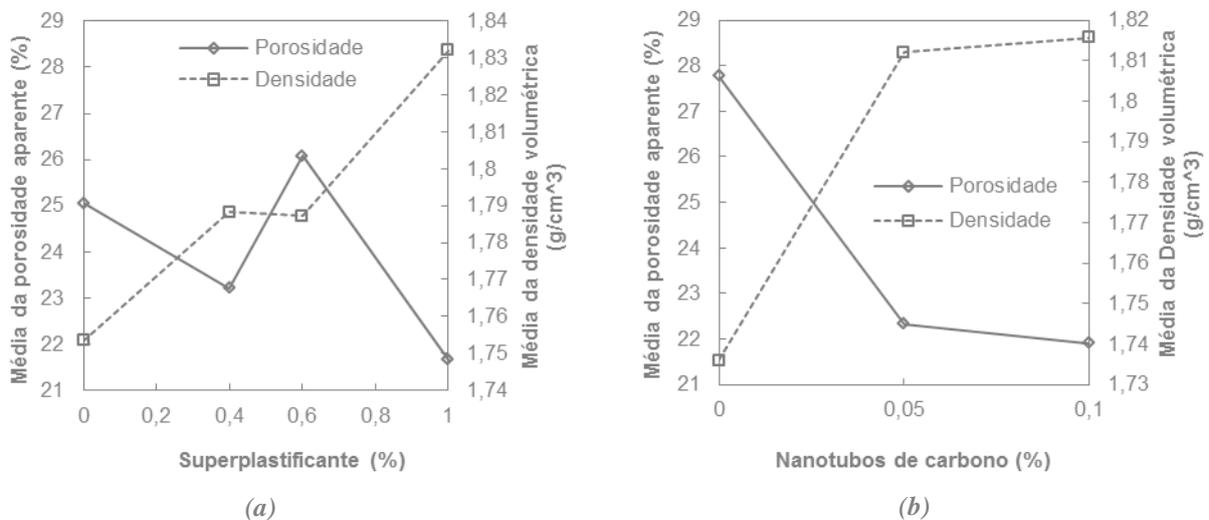


Figura 1 - Gráfico de efeitos principais dos fatores adição de SP (a) e adição de NTCs (b) sobre as médias da porosidade aparente e da densidade volumétrica.

Os resultados obtidos com a análise de variância (ANOVA) mostraram que o módulo de elasticidade em flexão das pastas cimentícias é influenciado significativamente pelas adições de SP e NTCs (P-valores menores que 0,05 na Tab. 2). Os resultados da análise estatística indicam ainda que somente os NTCs exerceram influência significativa sobre o módulo de elasticidade em compressão. Os gráficos de efeitos principais dos fatores SP e NTCs sobre a rigidez à flexão e à compressão são exibidos na Fig. 2. Pode-se observar o comportamento do módulo

de elasticidade condizente com os resultados de porosidade e densidade volumétrica, isto é, quanto menor a porosidade (maior a densidade) maior é a rigidez do material. A adição de 1,0% de SP promoveu um aumento percentual médio de 20,7% do módulo de rigidez à flexão (Fig. 2a). Já em relação a adição de NTCs (Fig. 2b), houve um aumento de 29% do módulo de elasticidade em flexão com a incorporação de 0,05% de NTCs. O aumento na rigidez do material pode ser atribuído, além da elevada rigidez dos NTCs, à maior compactação do material cimentício com a incorporação da fase nanométrica. Conforme observado anteriormente, não houve aumento significativo do módulo de elasticidade devido ao aumento do nível intermediário para o nível máximo de NTCs, confirmando a dificuldade de dispersão dos nanotubos quando presentes em maior concentração na matriz cimentícia. Segundo Luo *et al.*⁽⁸⁾, este comportamento pode ser atribuído às elevadas forças de atração de Van Der Waals entre os NTCs.

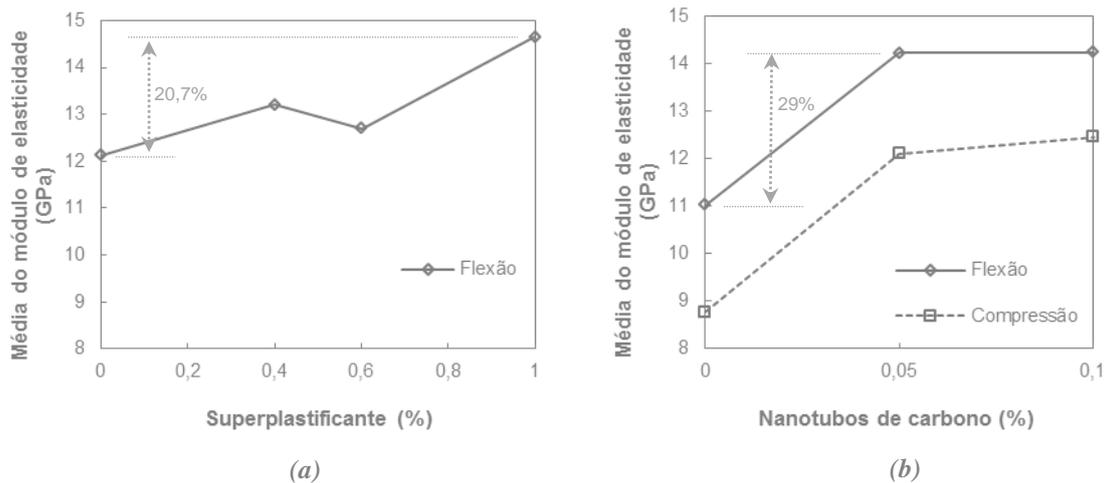


Figura 2 - Gráfico de efeitos principais dos fatores adição de SP (a) e adição de NTCs (b) sobre as médias do módulo de elasticidade em flexão e em compressão.

Em relação ao módulo de elasticidade dinâmico, os resultados da ANOVA (ver Tab. 2) indicam efeitos significativos dos fatores principais e da interação entre eles (P-valores inferiores a 0,05). O valor do R² de 97,94% indica a excelente adequação do modelo aos dados de módulo de elasticidade dinâmico. A Fig. 3 exibe o gráfico de efeito da interação dos fatores SP e NTCs sobre a média do módulo de elasticidade dinâmico. A adição de superplastificante no material, quando não há incorporação de nanotubos, promoveu a redução do módulo de elasticidade, exceto para o nível de 0,6% de SP. Conforme os resultados observados nos ensaios destrutivos (compressão e flexão), a incorporação de NTCs à pasta de cimento

Portland aumentou a rigidez do material, devido à elevada rigidez da fase reforçadora, bem como ao aumento de compactação do material. A adição de 0,05% de NTCs (sem SP) aumentou em 10,3% o módulo de elasticidade dinâmico, em relação à pasta cimentícia pura. Os resultados mostram ainda a redução da rigidez do material entre os níveis intermediário e máximo de NTCs, devido à dispersão inadequada dos NTCs na matriz cimentícia quando foram incorporados na fração mássica de 0,1%. Contudo, para os níveis mais elevados de SP (0,6% e 1,0%), pode-se observar valores do módulo dinâmico bem próximos para os níveis intermediário e máximo de NTCs. Este comportamento indica o efeito benéfico do aditivo SP na dispersão dos nanotubos de carbono. Os resultados da Fig. 3 revelam também que o nível de 0,6% de SP, em relação a massa de cimento, mostrou-se a dosagem mais adequada do aditivo para o aumento da rigidez (~14%) da pasta de cimento Portland reforçada com nanotubos de carbono.

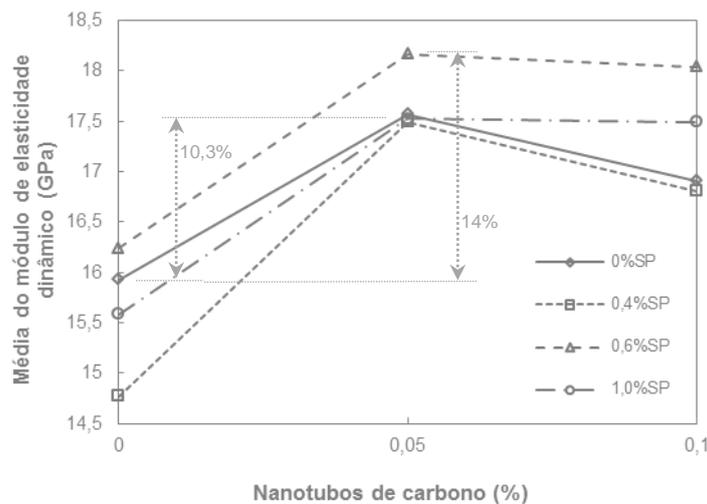


Figura 3 - Gráfico de efeito da interação dos fatores adição de SP e adição de NTCs sobre a média do módulo de elasticidade dinâmico.

CONCLUSÃO

Este trabalho analisou o efeito da adição de nanotubos de carbono e de superplastificante sobre propriedades físicas e mecânicas (módulo de elasticidade) de pastas de cimento Portland. O aditivo superplastificante apresentou efeito significativo sobre as variáveis respostas analisadas, exceto sobre o módulo de elasticidade em compressão. O nível de adição de 0,6% de superplastificante mostrou-se ser o mais adequado. A adição de nanotubos de carbono na matriz cimentícia exibiu efeito significativo em todas as variáveis respostas analisadas,

resultando em redução da porosidade e aumento da rigidez das pastas cimentícias. O nível de adição de 0,05% em relação à massa do cimento Portland mostrou-se ser o mais adequado. A interação dos fatores para o módulo de elasticidade dinâmico mostrou que o aditivo superplastificante é benéfico na dispersão dos NTCs na matriz cimentícia. Contudo, o aumento de 0,05% para 0,1% de nanotubos de carbono não resultou no aumento da rigidez das pastas cimentícias, evidenciando a dificuldade de dispersão quando uma maior quantidade de nano partículas estão presentes no sistema.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências brasileiras de fomento à pesquisa FAPEMIG, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- 1- IIJIMA, S. Helical microtubes of graphitic carbon. ***Nature***, v. 354, n.7, p. 56 – 8, 1991.
- 2- WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBERT, C. M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness, of nanorods and nanotubes. ***Science***; v. 277:, p. 971–3, 1997.
- 3- NOCHAIYA, T.; CHAIPANICH, A. Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials ***Applied Surface Science*** v.257, p. 1941–1945, 2011.
- 4- LI, G. Y.; WANG, P. M; ZHAO, X. Pressure-sensitive properties and microstructure of carbon nanotube reinforced cement composites. ***Cement & Concrete Composites***, v. 29, p. 377–382, 2007.
- 5- 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, p. 1239–1245, 2005.
- 6- BHARJ, J.; SINGH, S.; CHANDER, S.; SINGH, R. Role of Dispersion of Multiwalled Carbon Nanotubes on Compressive Strength of Cement Paste. ***International Journal of Mathematical, Computational, Physical and Quantum Engineering***. v. 8, n 2, p. 340-343, 2014.
- 7- FERRO, G.; TULLIANI, J-M.; MUSSO, S. Carbon nanotubes cement composites. ***Convegno Nazionale IGF XXI***, Cassino (FR), Italia, p. 49 – 59, 13-15 Giugno, 2011.

- 8- LUO, J.; DUAN, Z.; LI H. The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites. *Physica Status Solidi A*, v. 206, n. 12, p. 2783–2790, 2009.
- 9- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. 1991.
- 10- BRITISH STANDARD. **BS EN 12390-3**: Testing hardened concrete. Compressive strength of test specimens, 2002.
- 11- **ASTM C1161-13**: Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature. 2013.
- 12- BRITISH STANDARD. **BS EN ISO 10545-3**: Ceramic Tiles - Part 3: Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density. 1997.
- 13- BRITISH STANDARD. **BS 1881-121**: Testing concrete. Method for determination of static modulus of elasticity in compression, 1983.
- 14- BRITISH STANDARD. **BS 1881-203**: Testing concrete. Recommendations for measurement of velocity of ultrasonic pulses in concrete, 1986.
- 15- MONTGOMERY, D. C. *Introduction to statistical quality control*. USA: John Wiley & Sons, 1997.
- 16- MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*. New York: John Wiley & Sons, 2001.

THE EFFECT OF CARBON NANOTUBES AND SUPERPLASTICIZER INCORPORATION ON THE MODULUS OF ELASTICITY OF PORTLAND CEMENT PASTES

ABSTRACT

The incorporation of carbon nanotubes (CNTs) within cement based materials has been the focus of recent researches in order to achieve high mechanical performance materials. This work investigates the effect of carbon nanotubes and superplasticizer admixture (SP) on the physical and mechanical properties of Portland cement pastes. The superplasticizer was used as a dispersive agent for the carbon nanotubes within the cementitious matrix phase. A full factorial design was used to identify the effect of the experimental factors SP and CNTs on the following responses: apparent porosity, bulk density, flexural modulus, compressive modulus and dynamic modulus of elasticity. The results revealed a significant effect of the

incorporation of 0.05wt% of CNTs on the cementitious paste for all responses analyzed. In addition, there was a significant interaction between the SP and CNTs factors for the dynamic modulus, revealing a positive effect of SP dispersing the CNTs.

Key-words: *Carbon nanotubes, Cementitious composites, Portland cement, Superplasticizer.*