

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO NA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE NANOCOMPÓSITO CIMENTÍCIO¹

THE INFLUENCE OF THE INCORPORATION OF CARBON NANOTUBES ON THE RESISTANCE TO COMPRESSION OF CEMENTITIOUS NANOCOMPOSITE

**Marcelo Adriano Duarte², Oscar Endrigo Dorneles Rodrigues³,
Paulo Inácio Obregon do Carmo⁴ e Sergio Roberto Mortari⁵**

RESUMO

Materiais cimentícios têm baixa resistência à tração e sua ruptura acontece pela propagação de fissuras, resultante das forças internas de tração. O uso de nanomateriais, como nanotubos de carbono (NTC), podem ser uma alternativa para melhorar a resistência à tração dos materiais cimentícios, porque, os NTC possuem resistência à tração até 100 vezes maior que o aço. Neste trabalho investigou-se a incorporação de nanotubos de carbono multicamadas (NTCMC) na composição de microconcretos e seu efeito na resistência à compressão axial simples. Os NTCMC foram adicionados em teores de 1, 2 e 5% em relação à massa cimento. Foram acondicionados em tubos selados juntamente com a água e aditivo superplastificante até o momento da mistura com os demais componentes. Os resultados demonstraram que para teores de 1% de adição de NTCMC não houve incremento de resistência se comparado ao material de controle (sem adição de NTCMC). Para adições de 2% de NTCMC a resistência aumentou 11% e para adições de 5% de NTCMC a resistência foi 18% maior que a resistência do material de controle. Os resultados demonstram que a adição de NTCMC melhora a característica de resistência mecânica à compressão deste compósito cimentício.

Palavras-chave: concreto, nanomateriais de carbono, nanotecnologia.

ABSTRACT

Cementitious material have low tensile strength and rupture occurs by propagation of cracks resulting from internal tensile forces. The use of nanomaterials such as carbon nanotubes (NTC) may be an alternative to improve the tensile strength of cementitious materials, because the NTC have a tensile resistance of up to 100 times greater than steel. In this study we investigated the incorporation of multilayer carbon nanotubes (NTCMC) in the composition of microconcrete and its effect on simple axial compression resistance. The NTCMC were added in amounts of 1, 2 and 5% of the total cement mass. They were placed in sealed tubes along with the water and superplasticizer until the moment of mixing with the other components. The results show that when 1% of NTCMC is added there is no strength gain in comparison to the control material (without addition of NTCMC). For additions of 2% of NTCMC, resistance increased 11%, and the 5% addition resulted in an 18% resistance increase. The results demonstrate that the addition of NTCMC can improve the mechanic resistance feature of this cementitious composite.

Keywords: concrete, carbon nanomaterials, nanotechnology.

¹ Trabalho realizado no Programa de Pós-graduação em Nanociências.

² Aluno de doutorado do Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano. E-mail: marceloduarte@yahoo.com.br

³ Coorientador. Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: rodriguesoed@hotmail.com

⁴ Colaborador. Laboratório Materiais de Construção Civil - Universidade Federal de Santa Maria. E-mail: paulo.carmo@ufsm.br

⁵ Orientador. Programa de Pós-graduação em Nanociências - Centro Universitário Franciscano. E-mail: mortari@unifra.br

INTRODUÇÃO

Materiais cimentícios possuem alta resistência à compressão como característica. Porém, sua deficiência é a baixa resistência à tração, impedindo seu uso em elementos estruturais submetido à flexão, sem reforço do aço.

Roco, Williams e Alivisatos (1999) consideram que o uso da nanotecnologia deve ser buscado para solucionar os problemas de deficiência dos materiais convencionais. Esta também é a visão de Gopalakrishnan (2011), que estimula o estudo de nanotecnologia aplicada ao setor da engenharia civil como forma de desenvolvimento sustentável.

Analisando melhor esta afirmação, percebe-se que a nanotecnologia tem sido realmente buscada para melhoramento de materiais em aplicações específicas. Stynoski, Mondal e Marsh (2014) pesquisaram o uso de NTC como adição em compósitos cimentícios e consideram os resultados satisfatórios quanto a melhoria de propriedades mecânicas destes.

Caso o concreto tivesse um comportamento homogêneo, quanto as suas propriedades mecânicas de compressão e tração, elementos estruturais de construções seriam mais duráveis e teriam os processos de cálculo e produção mais fácil e mais seguro, do mesmo modo que acontece com elementos em aço.

O uso de nanomateriais pode ser uma alternativa para produção de compósitos com alto desempenho, tanto quanto a resistência mecânica quanto a durabilidade. Ge e Gao (2008) também ressaltam a importância do uso de materiais em nanoescala para o desenvolvimento do setor de construção civil.

Os nanotubos de carbono (NTC) foram apresentados na literatura na década de 1990 em artigo publicado por Iijima (IIJIMA, 1991). São partículas de forma cilíndrica, com diâmetro na escala nanométrica. Sendo constituído de carbono, apresenta uma estrutura que lhe propicia características mecânicas como de alta resistência à tração (até 100 vezes mais que o aço) e também alto módulo de elasticidade. O uso de partículas de carbono, em microescala (fibras de carbono), já é explorado com sucesso para a melhoria da resistência à tração, de materiais à base de cimento, como o concreto, conforme apontam Banthia et al. (2012).

Nanomateriais de carbono, como os NTC, têm as suas aplicações cada vez mais investigada na produção de materiais cimentícios, devido à qualidade de resistência à tração, combinado com a leveza e resistência à ataques químicos, conforme salientam Ganesh (2013) e Sadrmomtazi e Barzegar (2010).

Sua alta área superficial pode propiciar pontos de nucleação e crescimento, reduzindo a porosidade e tornando a estrutura dos compósitos mais densa e resistente.

Este trabalho busca o estudo da incorporação de baixos teores nanotubos de carbono em relação à massa de cimento na produção de compósitos cimentícios, bem como a verificação do desempenho dos materiais produzidos em relação à resistência mecânica à compressão axial simples.

MATERIAL E MÉTODOS

PRODUÇÃO DE NANOTUBOS CARBONO

Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho foram do tipo multiplas camadas produzidos no laboratório de nanomateriais de carbono, do Centro Universitário Franciscano. A síntese foi realizada pela técnica de deposição química à vapor (DQV), num procedimento adaptado de Fischer (2010). Os parâmetros de síntese foram: etileno como gás precursor de carbono (25 mL/min), argônio como gás inerte (335 mL/min), temperatura de 850°C, tempo de síntese de 20 minutos. O catalisador utilizado foi Fe/MgO. Após a síntese, o nanomaterial foi purificado por oxidação térmica (120 minutos a 450°C sob fluxo de ar atmosférico) e tratamento químico (HCl 2,0 mol L⁻¹, em agitação magnética por 120 minutos a 60°C). Lavados com água destilada até pH neutro e secos em estufa a 105°C por 24 horas. Após purificados, foram enviados para caracterização por espectroscopia Raman no equipamento Renishaw inVia Spectrometer System com laser em 532 nm e 785 nm.

TRATAMENTO QUÍMICO DOS NANOTUBOS CARBONO

Os nanotubos de carbono são materiais hidrofóbicos e tendem a se aglomerar na presença da água. Por esse motivo, foram submetidos ao processo químico de funcionalização (carboxilação) para propiciar dispersão adequada e levar a misturas homogêneas.

A carboxilação dos NTCMC foi realizada em meio ácido sulfúrico: nítrico (3:1) v/v e submetida a sonificação por 1 hora, em banho de ultrassom, conforme método descrito por Osorio et al. (2008).

A funcionalização resulta na adsorção de grupos funcionais carboxílicos (COOH) propiciam a ligação com moléculas de água tornando-os hidrofílicos. Esse processo é necessário para garantir a homogênea dispersão dos NTC na matriz cimentícia. Kawashima (2012) considera que a adequada dispersão das adições é fundamental para a melhoria da matriz cimentícia e para redução da porosidade e aumento da resistência mecânica.

A funcionalização dos nanotubos foi verificada pela análise de espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier e também espectroscopia Raman.

CORPOS DE PROVA PARA ENSAIO DE PROPRIEDADE MECÂNICA

Para verificar os efeitos dos NTCMC, foram produzidos corpos de prova em concreto com dimensões 32 x 64 mm preparados com materiais básicos: cimento, areia, água e aditivo químico à base de carboxilatos em moldes de madeira (Figura 1). Os corpos de prova foram ensaiados à compressão axial simples equipamento Máquina Universal de Ensaaios, modelo EMIC, eletromecânica,

microprocessada, aos 28 dias e submetidos a cura submersa em água, no Laboratório de Materiais de Construção Civil (LMCC) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). O ensaio seguiu as recomendações da norma NBR 5739/2003 da ABNT (2003).

Figura 1 - Corpos de prova cilíndricos para ensaios de compressão axial simples.



Foram produzidos 4 diferentes misturas de concreto, uma com material de controle chamada referência (R) cuja mistura foi composta apenas pelos materiais básicos e outras 3 misturas contendo NTCMC carboxilados, em teores variados de 1, 2 e 5% em relação à massa de cimento, chamados, respectivamente, T1, T2 e T5.

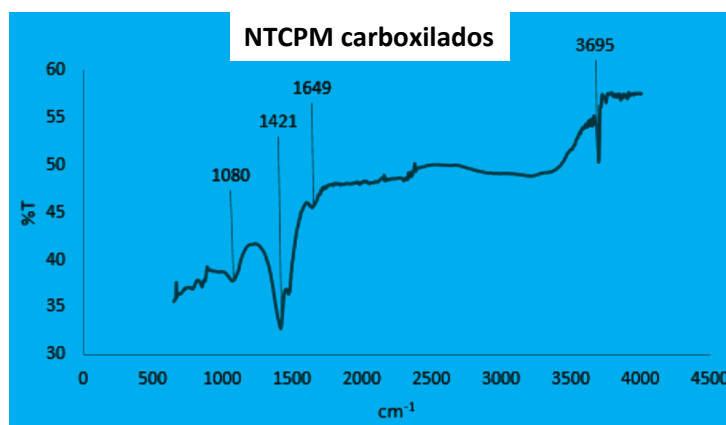
RESULTADOS

TRATAMENTO QUÍMICO DE FUNCIONALIZAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO

Verificando a espectroscopia no infravermelho, por transformada de Fourier, percebe-se a presença dos grupos carboxílicos adicionados pelo tratamento químico. Na figura 2 são apresentados os picos em 1421 cm^{-1} que são característicos de ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$) e em 3695 cm^{-1} , o grupo hidroxila.

Considera-se, então, que o tratamento químico realizado conseguiu incorporar grupos funcionais que são essenciais para a boa dispersão dos nanotubos na matriz cimentícia, visto que, os NTC, em estado natural, são hidrofóbicos e tendem a se aglomerar quando em contato com a água.

Figura 2 - Espectro na região do infravermelho de NTCMC carboxilados. FTIR, Spectro One - Perkin-Elmer.



O espectro na região do infravermelho (figura 3) é a confirmação do processo químico sofrido pelos nanotubos de carbono em meio ácido, conforme esquema apresentado na figura 4.

Figura 3 - Espectro Raman da amostra de nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Renishaw inVia Spectrometer System, com Laser disponíveis em 532 nm e 785 nm.

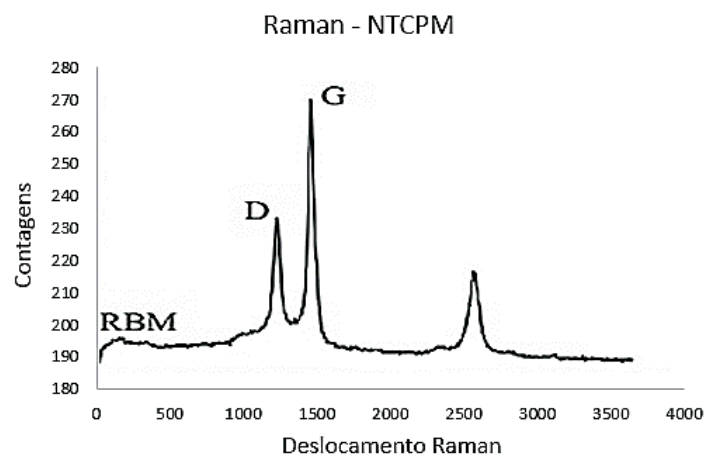
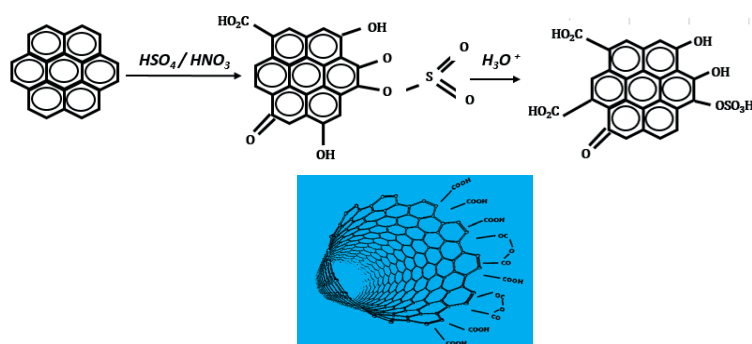


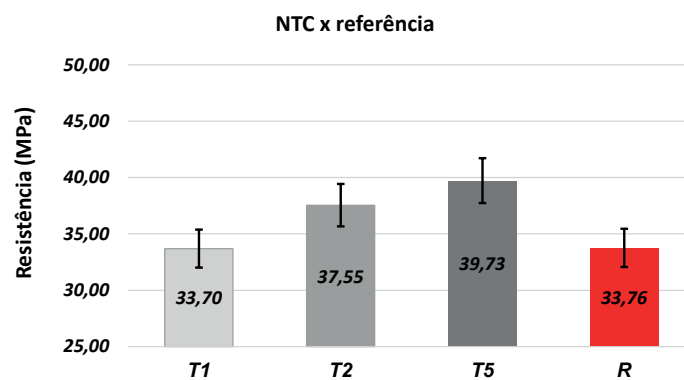
Figura 4 - Esquema químico da funcionalização de NTC em meio ácido.



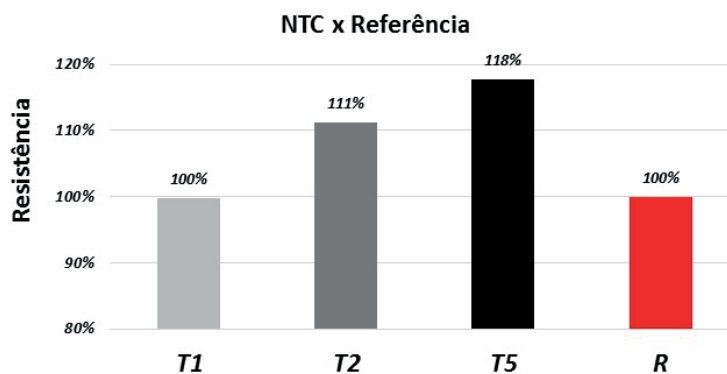
RESISTÊNCIA MECÂNICA – ENSAIO DE COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES

Conforme gráficos da figura 5, verifica-se que a adição de NTCMC carboxilados elevou a resistência do compósito, com 2% de nanomaterial (T2) (em relação ao traço de referência, o valor foi 37,55 MPa contra 33,76 MPa do traço referência (R), expressando um crescimento de 11%. Quando a adição foi 5% de nanomaterial (T5), a resistência aumentou 18% comparada ao traço referência. Para teores de 1% não houve diferença relevante, cujo erro foi estimado em 5%.

Figura 5 - Resistência à compressão axial simples dos corpos de prova cilíndricos em microconcreto.



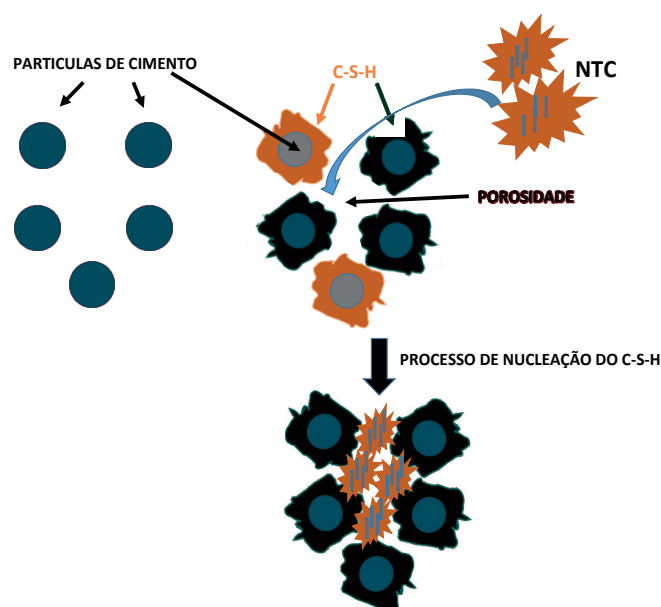
(a) Resistência à compressão em MPa



(b) Resistência à compressão - % em relação ao material de controle (R).

Este crescimento de resistência mecânica pode ser explicado pelo fato dos NTCMC facilitarem a nucleação e crescimento de material, resistente como o Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H). A hidratação das partículas de cimento se dá de fora para dentro. O resultado final são espaços vazios (porosidade). Esta porosidade é o ponto fraco dos materiais cimentícios. A adição de NTC favorece o preenchimento (por nucleação e crescimento) dos espaços porosos na matriz do material cimentício (Figura 6).

Figura 6 - Redução da porosidade em função da agregação de NTCMC.



Quando bem dispostos na matriz cimentícia, os NTC atuam resistindo ao crescimento das primeiras fissuras, devido ao seu alto módulo de elasticidade destes materiais que podem atingir até 1020 GPa conforme Ruoff, Qian e Lliu, (2003) cerca de 5 vezes ao concreto convencional, conforme figura 7.

Figura 7 - Esquema: NTC disperso na matriz cimentícia em processo de início de fissuração.



O aumento da resistência também se dá devido à alta resistência à tração dos NTC que podem atingir até 52 GPa conforme Ruoff, Qian e Lliu, (2003) surpreendentes se comparados com concretos convencionais que dificilmente superam 10 MPa, esse aspecto contribui para resistir à propagação das primeiras trincas (em nanoescala), que são responsáveis pela ruptura do material quando submetido às tensões de compressão.

CONCLUSÃO

Neste sentido conclui-se que a adição de partículas de NTC contribui positivamente para o aumento da resistência à compressão de materiais cimentícios até 18%, se comparado com o material de referência. Portanto, sua aplicação deve ser considerada e estudada de forma mais detalhada.

A utilização de NTC pode possibilitar a produção de nanocompósitos com resistência à tração que, atualmente, é uma deficiência dos compósitos à base de cimento Portland e, também, possibilitar, no futuro, a eliminação de materiais como barras de aço em estruturas de concreto armado, na sustentação de edifícios ou outras aplicações em construções.

REFERÊNCIAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ensaio de compressão de corpos cilíndricos de concreto**: NBR 5739/2003. Rio de Janeiro, 2003.

BANTHIA, N. et al. Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive sensing. **Cement & Concrete Composites**. n. 34, p. 866-873, 2012.

FISCHER, M. V. T. **Síntese de nanotubos de carbono pela técnica de Deposição Catalítica Química em fase vapor**. 2010. 63f. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Nanociências) - Centro Universitário Franciscano, Santa Maria, RS, 2010.

GANESH, E. N. Single Walled and Multi Walled Carbon Nanotube Structure, Synthesis and Applications. **International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (IJITEE)**, Bhopal, India, v. 2, p. 311-317, mar. 2013.

GE, Z.; GAO, Z. Applications of Nanotechnology and Nanomaterials in Construction. **First International Conference on Construction In Developing Countries - ICCIDC-I**, Karachi, Pakistan, 2008.

GOPALAKRISHNAN, K. et al. **Nanotechnology in Civil Infrastructure - A Paradigm Shift**. [S.l.]: Springer, 2011.

IJIMA, S. Helical Microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

KAWASHIMA, S. et al. Modification of cement-based materials with nanoparticles. **Cement & Concrete Composites**, n. 36, p. 8-15, 2012.

OSORIO, A. G. et al. H₂SO₄/HNO₃/HCl - Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2485-2489, 2008.

ROCO, M. C.; WILLIAMS, R. S.; ALIVISATOS, P. **Nanotechnology Research Directions: IWGN Research Report**. Committee on Technology, Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and Technology (IWGN), National Science and Technology Council. Washington, USA, 1999.

RUOFF, R. S.; QIAN, D.; LIU, W. K. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements. **Physique**, n. 4, p. 993-1008, 2003.

SADRMOMTAZI, A.; BARZEGAR, A. Assessment of the effect of Nano-SiO₂ on physical and mechanical properties of self-compacting concrete containing rice husk ash. In: SECOND INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE CONSTRUCTION MATERIALS AND TECHNOLOGIES. Ancona, Italy, **Anais...** Ancora. Università Politecnica delle Marche, 2010.

STYNOSKI, P.; MONDAL, P.; MARSH, C. Effects of silica additives on fracture properties of carbon nanotube. **Cement & Concrete Composites**, n. 55, p. 232-240, 2014.

