SBCC 2023
I Simpósio Brasileiro da Ciência do Cimento

ANÁLISE DO EFEITO DO GRAU DE DESTRUIÇÃO POR SONICAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO INCORPORADOS EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

Analysis of the effect of the degree of sonication-induced damage of carbon nanotubes incorporated into cementitious matrices

Higor Vinícius Strapasson
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) | Florianópolis, SC | higor.strapasson@gmail.com

Philippe Jean Paul Gleize
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) | Florianópolis, SC | p.gleize@ufsc.br

Paulo Ricardo de Matos
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Joinville, SC | paulo.matos@udesc.br

Resumo

Os avanços da nanotecnologia nas últimas décadas abriram uma ampla gama de oportunidades para propriedades de engenharia de materiais cimentícios usando reforços em nanoescala, como os nanotubos de carbono (NTCs), que alcançaram um destaque promissor devido a capacidade de conferir benefícios em diversas propriedades. Em contrapartida, a introdução dos NTCs na matriz cimentícia apresenta alguns desafios devido a dificuldade de dispersão por conta do seu caráter hidrofóbico. Diante disso, o processo de sonicação é uma das técnicas mais utilizadas para dispersar os NTCs, mas essa técnica pode induzir danos na estrutura do nanomaterial. Neste contexto, investigou-se a ocorrência e grau de destruição por sonicação de NTCs funcionalizados incorporados em matrizes cimentícias por meio dos ensaios de microscopia eletrônica de transmissão (MET), reometria rotacional e resistência à compressão. Os resultados demonstraram que a sonicação dos NTCs promoveu danos na estrutura dos mesmos, mesmo em tempos baixos de sonicação, provocando quebras, encurtamentos, fraturas, diminuição de diâmetros e comprimentos. Além disso, a sonicação dos nanotubos na presença de um aditivo superplastificante à base de policarboxilato promoveu uma quantidade ainda maior de danos na estrutura dos NTCs funcionalizados, sendo que este aditivo deve ser utilizado diretamente nas pastas cimentícias.

Palavras-chave: Nanotecnologia; Nanotubos de Carbono; Matriz Cimentícia; Dispersão; Sonicação.

ABSTRACT

Advances in nanotechnology in recent decades have opened a wide range of opportunities for engineering properties of cementitious materials using nanoscale reinforcements, such as carbon nanotubes (NTCs), which have gained a promising prominence due to their ability to confer benefits in numerous properties. In contrast, the introduction of NTCs into the cementitious matrix presents some challenges because of the difficulty in dispersing it due to its hydrophobic character. Therefore, the sonication process is one of the most used techniques to disperse NTCs, but this technique can induce fractures in the nanomaterial structure. In this context, the occurrence and degree of sonication-induced damage of functionalized NTCs incorporated into cementitious matrices was investigated using transmission electron microscopy (TEM), rotational rheometry, and compressive strength tests. The results showed that sonication of NTCs caused damage to their structure, even at low sonication times, resulting in breaks, shortening, fractures, decreased diameters, and lengths. Additionally, the sonication of nanotubes in the presence of a polycarboxylate-based superplasticizer promoted an even greater amount of damage to the structure of functionalized NTCs, so this additive should be used directly in cement pastes.

Keywords: Nanotechnology; Carbon nanotubes; Cement matrix; Dispersion; Sonication.

1 INTRODUÇÃO

Através do avanço da tecnologia no setor da construção civil, introduziu-se no mercado novos materiais, como os nanomateriais, onde os nanotubos de carbono (NTCs) ganharam um destaque especial devido aos inúmeros benefícios em propriedades variadas (BOGAS et al., 2019). A incorporação de NTCs ao cimento apresenta algumas dificuldades devido à sua tendência a aglomerar por conta do seu caráter hidrofóbico,

produzindo uma dispersão não homogênea através da fase de cimento que resulta em uma interface pobre cimento-NTCs, necessitando de um método de dispersão, como a técnica de sonicação (MORAL *et al*., 2020).

Em contrapartida, os métodos de dispersão que fornecem entrada de alta energia também podem induzir a fratura na estrutura dos NTCs. Dessa forma, o presente trabalho tem como finalidade principal investigar qual é o grau de destruição por sonicação dos NTCs incorporados em matrizes cimentícias. A realização da investigação será efetuada por meio de análises da microestrutura, aliado a diferentes averiguações de tempos de sonicação e amplitudes.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Efeito da Sonicação na Integridade dos NTCs

A dispersão ideal de nanopartículas é aquela em que elas estão completamente separadas umas das outras, sem formar aglomerados. No entanto, a dispersão de NTCs em materiais cimentícios é um desafio, pois essas partículas tendem a aglomerar-se. Os NTCs têm forte tendência a se aglomerar devido à presença de forças atrativas chamadas de *van der waals*, onde as aglomerações e as ligações insuficientes dos NTCs à matriz limitam os benefícios do uso deste sistema. Além disso, a natureza hidrofóbica do material impede uma incorporação eficiente e, portanto, uma distribuição homogênea na matriz cimentícia (RASHAD, 2017).

A sonicação ou ultassonicação é uma técnica amplamente utilizada para dispersar nanopartículas em meio líquido, onde consiste na aplicação de energia ultrassônica para agitar as partículas em uma solução, em laboratório, através de um banho ultrassônico ou um sonicador (LUCAS *et al*., 2009). Em contrapartida, Os NTCs apresentam problemas de dispersão, logo necessitam de processos que promovam uma dispersão para que ocorra uma distribuição uniforme dos nanomateriais sobre os compósitos cimentícios. Como mencionado anteriormente, o processo de sonicação, sendo o NTC funcionalizado ou não, promove a dispersão, mas também pode ocasionar danos superficiais e até a sua ruptura (SILVA, 2019). Inúmeros autores como Lu *et al.* (1996), Al-Rub *et al.* (2012) e Silva (2019), evidenciaram defeitos nas estruturas dos NTCs, tornando-os mais curtos, reduzindo ou danificando as suas estruturas, onde serão exemplificados abaixo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, separou-se os materiais necessários para a análise preliminar da dispersão, como os NTCs no teor de 0,1% sobre a massa do cimento e a água deionizada. Em seguida, misturou-se os materiais, e os mesmos foram colocados para a realização do processo de sonicação na amplitude de 50%, e em tempos distintos de 5, 10, 15 e 30 minutos. A dispersão foi realizada através de se um sonicador do tipo ponta cilíndrica, modelo Vibra-Cell 750 W, com processador ultrassônico e frequência de 20 Hz, operando em ciclos de 20 em 20 segundos.

Após o processo de dispersão, todas as misturas sonicadas foram adicionadas ao cimento (relação a/c = 0,4) e aditivo superplastificante (0,1% sobre a massa de cimento) com o auxílio de uma espátula durante o tempo de 1 minuto. Logo em seguida, as combinações foram misturadas com o auxílio de misturador de alta potência (10.000 rpm) durante o período de 1 minuto. Após este processo, as combinações ficaram mantidas em repouso por 1 minuto, e misturadas por mais 2 minutos. A Figura 1 e Tabela 1 mostram uma representação esquemática da preparação das amostras analisadas nesta pesquisa, e uma descrição das composições utilizadas, respectivamente.

Figura 1 - Representação esquemática da preparação das amostras sonicadas para a amplitude de 50% e tempos de sonicação distintos (5, 10, 15 e 30 minutos).



Tabela 1 - Descrição e composição das pastas de cimento investigadas.

Pastas de Cimento	Cimento (g)	Água (g)	SP (g)	NTC (g)	Amplitude (%)	Tempo (min)
REF	100	40	0,1	0	-	-
SEM	100	40	0,1	0,1	-	-
A50_T5	100	40	0,1	0,1	50	5
A50_T10	100	40	0,1	0,1	50	10
A50_T15	100	40	0,1	0,1	50	15
A50_T30	100	40	0,1	0,1	50	30

Para a realização do ensaio, utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão modelo JEM-1011 de 100 kV com magnificação entre 800 e 600000 x, disponibilizado pelo Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC. As amostras foram diluídas em 50x, onde gotas da solução foram depositadas em um grid metálico. Logo em seguida, o grid foi introduzido em um microtubo eppendorf de 2 ml contendo sílica em gel e papel toalha durante o período de 4 dias como forma de remover a umidade da amostra.

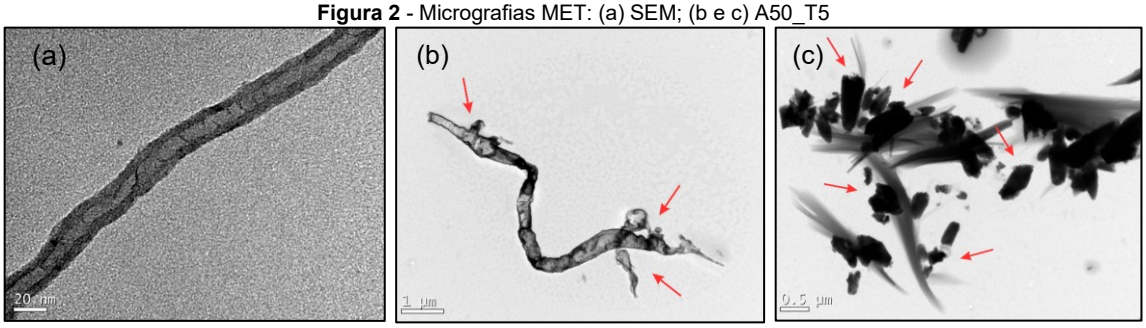
Avaliou-se o desempenho dos NTCs sonicados nas pastas de cimento por meio da reometria rotacional, através do reômetro no modelo Haake MARS III (Thermo Fisher Scientific), com geometria de placas paralelas, com diâmetro de 35 mm e gap de 1 mm. As medidas iniciaram aos 8 minutos após o primeiro contato da água com o cimento e o aditivo superplastificante. Inicialmente, aplicou-se um pré-cisalhamento a uma taxa de 100 s^{-1} durante o tempo de 60 segundos como forma de padronização das amostras. Logo em seguida, determinou-se as curvas reológicas ascendentes (aceleração) com uma taxa de cisalhamento de 0,1 à 100 s^{-1}.

O ensaio de resistência a compressão foi realizado em corpos de prova cilíndricos, sendo moldado seis corpos de prova de 20 mm de diâmetro e 40 mm de altura, onde os CPs foram fresados com o auxílio de uma cortadeira metalográfica. As determinações das resistências dos corpos de prova foram avaliadas aos 28 dias através de uma prensa da marca Instron, modelo 5569, com carga aplicada de 0,50 MPa/s com o auxílio de uma rótula de 30 mm, posicionado na parte superior dos CPs.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2a apresenta a micrografia MET dos NTCs sem o processo de sonicação (SEM) apenas com água sem nenhum tipo de aditivo superplastificante, onde foi possível identificar um comportamento uniforme em toda a estrutura do NTC, onde verificou-se que os diâmetros externos e internos dos NTCs se encontraram dentro dos intervalos de 5 a 10 nm e 20 a 30 nm (SILVESTRO et al., 2022). Já a Figura 2bc apresenta as micrografias para a amplitude de 50% e tempo de 5 minutos de sonicação, aonde foi possível identificar a presença de alguns defeitos na estrutura do nanomaterial (apontadas nas flechas) como a diminuição do seu diâmetro em algumas partes do NTCs pela exfoliação das camadas de carbono externas. Se a sonicação for muito agressiva e/ou muito longa, os NTCs podem ser facilmente e seriamente danificados, promovendo distúrbios nas estruturas de carbono, especialmente quando um sonicador de sonda é empregado, como evidenciado nas imagens (LU et al., 1996; MA et al., 2010).

Figura 2 - Micrografias MET: (a) SEM; (b e c) A50_T5



As Figuras 3a, 3b e 3c apresentam, respectivamente, a tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento (isso é, as curvas de fluxo), a viscosidade vs. a taxa de Cisalhamento, e a área de histerese das pastas de cimento. Verificou-se que o processo de sonicação apresentou uma diminuição constante na tensão de cisalhamento, viscosidade, e área de histerese conforme foi aumentando o tempo de sonicação.

A Figura 4 apresenta a resistência à compressão das pastas aos 28 duas. Observou-se que a sonicação pelo período de 15 minutos (A50_15), para uma amplitude de 50%, apresentou o valor de resistência mais elevado – cerca de 15% em relação à pasta de referência (REF). Já para o tempo de 30 minutos de sonicação (A50_T30), a propriedade apresentou queda, podendo estar relacionado ao excesso de energia de sonicação e consequente dano à estrutura dos nanotubos.

Figura 3 – Resultados dos ensaios reológicos. (a) Tensão de Cisalhamento vs. Taxa de Cisalhamento; (b) Viscosidade vs. Taxa de Cisalhamento; (c) Área de Histerese para a amplitude de 50% e tempo de 5, 10, 15 e 30 minutos.

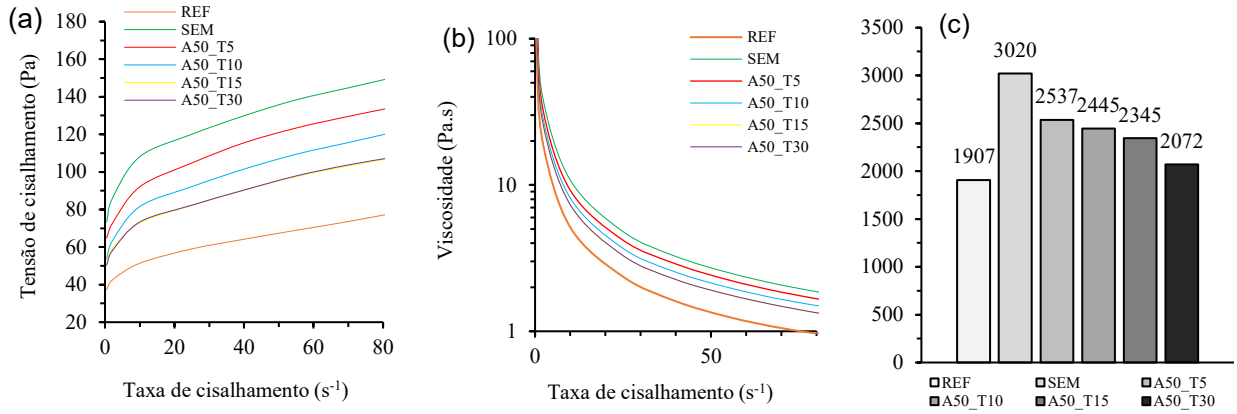
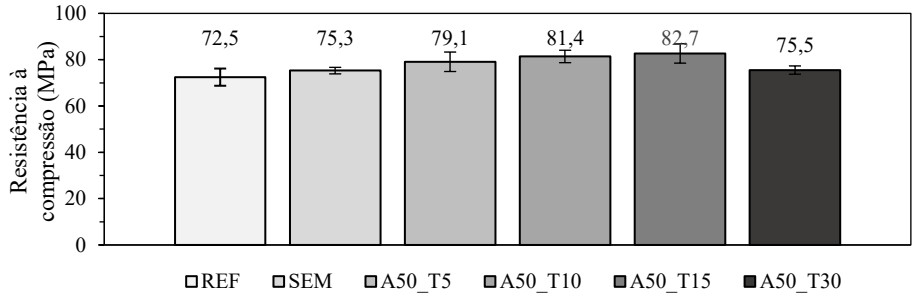


Figura 4 - Resistência à compressão aos 28 dias em pastas de cimento sob amplitude de 50%, sob diferentes tempos de sonicação.



5 CONCLUSÃO

Evidenciou-se, que a sonicação dos NTCs em água promoveu danos na estrutura dos mesmos, mesmo em tempos baixos de sonicação, provocando a esfoliação das camadas de carbono, diminuição do comprimento e diâmetro, quebras e fragmentação do nanomaterial. Além disso, outras variáveis podem ter influenciado, no processo se destruição dos NTCs. Diante disso, verificou-se que a sonicação dos NTCs em conjunto com a água deionizada, promove uma quantidade excepcionalmente menor de danos em comparativo com a sonicação dos NTCs em água e aditivo superplastificante. Assim, sugere-se que os nanotubos funcionalizados não sejam utilizados em conjunto com o aditivo no processo de sonicação, sendo que já apresentam boa dispersão devido ao seu processo de funcionalização; o aditivo deve ser utilizado diretamente nas pastas cimentícias.

REFERÊNCIAS

AL-RUB, R. K. A. *et al*. On the aspect ratio effect of multi-walled carbon nanotube reinforcements on the mechanical properties of cementitious nanocomposites. Construction And Building Materials, v. 35, p. 647-655, out. 2012. Elsevier.

BOGAS, J. A. *et al*. Selection of dispersants for stabilization of unfunctionalized carbon nanotubes in high pH aqueous suspensions: application to cementitious matrices. Applied Surface Science, v. 463, p. 169-181, jan. 2019. Elsevier BV.

LU, K. L. *et al*. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound. Carbon, v. 34, n. 6, p. 814-816, 1996. Elsevier BV

LUCAS, A. *et al*. Kinetics of Nanotube and Microfiber Scission under Sonication. The Journal Of Physical Chemistry C, v. 113, n. 48, p. 20599-20605, nov. 2009. American Chemical Society (ACS).

MA, P. *et al*. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, v. 41, n. 10, p. 1345-1367, out. 2010. Elsevier BV.

MORAL, B. del *et al*. The Effect of Different Oxygen Surface Functionalization of Carbon Nanotubes on the Electrical Resistivity and Strain Sensing Function of Cement Pastes. Nanomaterials, v. 10, n. 4, p. 807-807, abr. 2020. MDPI AG.

RASHAD, A. M. Effect of carbon nanotubes (CNTs) on the properties of traditional cementitious materials. Construction And Building Materials, v. 153, p. 81-101, out. 2017. Elsevier BV.

SILVA, J. M. Análise temporal da dispersão de nanotubos de carbono para aplicação em pastas de cimento Portland. 2019. 125 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2019.

SILVESTRO, L. *et al*. Evaluation of different organosilanes on multi-walled carbon nanotubes functionalization for application in cementitious composites. Journal Of Building Engineering, [S.L.], v. 51, p. 104292, jul. 2022. Elsevier BV.