COMPORTAMENTO REOLÓGICO, FÍSICO E MECÂNICO DE MISTURAS CIMENTÍCIAS COM NANOTUBOS DE CARBONO (NTC)

Tema: Tecnologia dos materiais.
Grupo: 2

JOSÉ S. ANDRADE NETO[1], SILAS A. PINTO[2], TIAGO A. SANTOS[3], CLEBER MARCOS R. DIAS[4], DANIEL V. RIBEIRO[5]

[1]Mestrando em Engenharia Civil, PPGCI/UFRGS, josedasilvaandradeneto@gmail.com
[2] Doutorando em Engenharia Civil, PPEC/UFBA, silas.andrade14@gmail.com
[3]Doutorando em Energia e Ambiente, PGENAM/UFBA, tiagoassuncao@hotmail.com
[4]Prof. Dr., UFBA, clebermrd@gmail.com
[3]Prof. Dr., UFBA, verasribeiro@hotmail.com

RESUMO

Neste trabalho avaliaram-se a reologia (mesa de consistência e reometria rotacional), a porosidade aparente e as resistências à tração na flexão e à compressão axial de matrizes cimentícias com diferentes teores de adição de NTC (0,050%; 0,075% e 0,100%, em relação à massa de cimento). A incorporação de NTC foi responsável por aumentar a tensão de escoamento e viscosidade das misturas. O teor de 0,075% de NTC foi identificado como ótimo, apresentando a menor porosidade e as maiores resistências mecânicas, devido aos efeitos de preenchimento dos nanoporos, nucleação heterogênea e efeito ponte de transferência de tensão.

Palavras-chave: nanomateriais, nanotubos de carbono, reologia, argamassas.

RHEOLOGICAL, PHISYCAL AND MECHANICAL BEHAVIOR OF CEMENTITIOUS MIXTURES WITH CARBON NANOTUBES (CNT)

ABSTRACT

In this paper the rheology (flow table and rotational rheometry), the apparent porosity and the tensile and compressive strengths of cementitious mixtures with additions of CNT (0.050%; 0.075% and 0.100%, in relation to cement weight) were evaluated. The CNT incorporation was responsible for increase the yield stress and the plastic viscosity of the mixtures. The 0.075% content was identified as optimal, showing the lowest porosity and the highest mechanical strength, due to the filler, nucleation and bridging effects.

Key-words: nanomaterials, carbon nanotubes, rheology, mortars.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, diferentes nanomateriais vêm sendo adicionados às matrizes cimentícias de forma a aprimorar as propriedades da matriz, assim como lhe atribuir propriedades específicas. Neste contexto, encontram-se os nanotubos de carbono (NTC) que ao serem incorporados em pastas, argamassas e concretos são responsáveis pelo refinamento dos nanoporos da matriz[1], redução da retração[2], aumento das resistências mecânicas[2,3] e da durabilidade frente à carbonatação[4].

Contudo, devido à sua elevada área superficial e ao seu caráter hidrofóbico, o nanotubo de carbono é de difícil dispersão quando adicionado à matriz cimentícia, apresentando uma tendência em aglomerar[5]. Desta forma, em geral, a adição de nanotubos de carbono na matriz cimentícia resulta em uma redução na trabalhabilidade da mistura[6,7,8].

O conhecimento do comportamento reológico é fundamental para a correta aplicação dos materiais cimentícios, como argamassas e concretos, já que exerce influência na homogeneidade e na trabalhabilidade da mistura, bem como nas propriedades físicas e mecânicas do estado endurecido e na durabilidade do material. Contudo, poucos estudos foram desenvolvidos com objetivo de entender o impacto da adição do NTC nos diferentes parâmetros reológicos das matrizes cimentícias[5,8].

Neste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar a influência da adição de nanotubos de carbono no comportamento reológico de pastas e argamassas. De forma complementar, foram avaliadas propriedades físico-mecânicas de argamassas com diferentes teores de NTC.

2. MATERIAIS

Para a moldagem das pastas e argamassas foi utilizado um cimento CP II F 32 fornecido pela Intercement, que apresentou massa específica igual a 3,12 ± 0,01 g/cm^3, área superficial Blaine igual a 4099 ± 52 cm^2/g e diâmetro equivalente médio igual a 19 µm.

Utilizou-se areia proveniente de jazidas localizadas na cidade de Camaçari/BA e comercializada na cidade de Salvador/BA, que possuía massa específica igual a 2,65 ± 0,01 g/cm^3, dimensão máxima característica igual a 1,18 mm e módulo de finura de 1,75.

Foram utilizados, também, aditivo superplastificante a base de cadeias de éter policarboxílico modificado (Glenium 51) fornecido pela BASF e água proveniente da rede pública de abastecimento da cidade de Salvador/BA.

Por fim, utilizou-se o nanotubo de carbono de paredes múltiplas TNIM 6 que, de acordo com o seu fornecedor *Timesnano*, apresenta pureza acima de 95%, diâmetro externo entre 20 nm e 40 nm, comprimento entre 10 µm e 30 µm (relação comprimento/diâmetro entre 250 e 1500), área superficial específica superior a 80 m^2/g e massa específica igual a 2,10 g/cm^3.

ISSN 1984-8757

3. MÉTODOS

3.1. Dosagem das pastas e argamassas

O traço de referência utilizado foi de 1,00 : 0,40 (cimento : água) para as pastas e de 1,00 : 2,00 : 0,40 (cimento : areia : água) para as argamassas. A relação água/cimento foi adotada em 0,40 de forma a compatibilizar com as análises de hidratação realizadas em outra pesquisa em andamento. Os teores de adição de nanotubos de carbono (NTC) avaliados foram de 0,050%, 0,075% e 0,100% em relação à massa cimento, além das misturas de referência (sem nanotubos).

O aditivo superplastificante foi utilizado de forma a auxiliar a dispersão do NTC. De forma a não comprometer as análises de reologia, o teor de superplastificante foi fixado em 0,5% em relação à massa de cimento, inclusive para a mistura de referência. Já para a moldagem dos corpos de prova de argamassa para as análises no estado endurecido, adicionou-se a quantidade de aditivo superplastificante necessária para se obter um índice de consistência (*flow-table*) entre 260 ± 10 mm, mesma faixa adotada no trabalho de Andrade *et al*.[9]. Esse procedimento foi adotado para evitar que a perda de plasticidade devido à adição de nanotubo de carbono, observada nos ensaios de reologia, influenciasse nas propriedades do estado endurecido.

3.2. Dispersão dos nanotubos de carbono e mistura das argamassas

Para a dispersão dos nanotubos de carbono, estes foram misturados com 25% da água da mistura e com o aditivo superplastificante em um agitador magnético por 30 minutos. Em seguida, esta mistura foi colocada em um dispersor ultrassônico (marca Yaxun, modelo 3560) cuja frequência é de 25 kHz, durante 60 minutos.

A mistura das pastas e argamassas foi realizada em uma argamassadeira planetária de bancada, adotando-se, para isso, um procedimento adaptado da NBR 16541:2016[10]. Primeiramente, 70% da quantidade de água foi adicionada em 10 segundos ao cimento (para as pastas) e à mistura de cimento e areia (para as argamassas), com o misturador em velocidade baixa. O misturador foi mantido na velocidade baixa por 30 segundos e, então, em velocidade alta por 60 segundos. Na sequência o misturador foi desligado por 1 minuto e 30 segundos, período em que se realizou a raspagem da superfície interna da cuba e da paleta da argamassadeira. Em seguida, o misturador foi ligado em velocidade baixa por mais 120 segundos, sendo os 25% da água, o aditivo superplastificante e o NTC adicionados durante os 10 primeiros segundos e os 5% restantes de água nos 10 segundos posteriores. Essa quantidade de água adicionada no final (5%) foi utilizada para “lavar” o recipiente o qual se encontrava a mistura com nanotubo de carbono, reduzindo a quantidade de NTC aderida ao béquer.

3.3. Caracterização reológica de pastas e avaliação da trabalhabilidade de argamassas

Os comportamentos reológicos das pastas com diferentes teores NTC foram avaliados por meio de um reômetro rotacional Rheotest Medingen GmbH, modelo RN 4.1 com paleta H. A escolha, por avaliar pastas, se deu devido à limitação de torque deste equipamento (150 mN.m) que se mostrou insuficiente para avaliar as argamassas deste trabalho.

A metodologia de ensaio utilizada consistiu na aplicação de uma taxa crescente de cisalhamento de 0 a 80 rpm em 1 minuto, seguida de uma desaceleração até 0 rpm em 1 minuto. Foram realizadas três repetições para cada traço analisado, sendo apresentada a média dos valores obtidos. Os parâmetros reológicos foram obtidos por meio da aplicação do modelo de Herschel-Bulkley (Equação 1) na curva obtida na desaceleração das paletas do reômetro. Já a viscosidade plástica foi determinada de acordo com a Equação 2.

$$T = a + b.N^{c} \quad (1)$$

$$\eta_{pl} = b.(\dot{y}_{máx})^{c-1} \quad (2)$$

, em que “T” é o torque medido pelo reômetro, “N” é a frequência de rotação das paletas, “a” é um parâmetro relacionado à tensão de escoamento, “b” é o índice de consistência, “c” é o índice de comportamento, "η_{pl}" é a viscosidade plástica e "$\dot{y}_{máx}$" é a taxa máxima de cisalhamento aplicada (80 rpm).

De forma complementar, os índices de consistência (*flow table*) das argamassas com diferentes teores de nanotubo de carbono foram determinados de acordo com o procedimento descrito na NBR 13276:2016[10]. Para isso, foi utilizada uma mesa de consistência automática Contenco, modelo I-3019, sendo realizadas três repetições para cada traço.

Por fim, determinou-se o teor de aditivo necessário para de obter um índice de consistência de 260 ± 10 mm, adotado para a análise do estado endurecido. Para isso, foram feitas misturas experimentais variando-se o teor de aditivo superplastificante a cada 0,025% até que se obtivesse consistências dentro da faixa desejada (260 ± 10 mm).

3.4. Caracterização da argamassa no estado endurecido

Para a caracterização da argamassa no estado endurecido, foram moldados corpos de prova prismáticos com dimensões de 40 mm x 40 mm x 160 mm. Os corpos de prova permaneceram nas formas durante as primeiras 24 horas, sendo, então, desmoldados e imersos em água saturada com cal para a cura, até o momento da realização dos ensaios.

A porosidade aparente das argamassas, após 28 dias de cura, foi determinada por meio da aplicação do método baseado no princípio de Arquimedes, que consiste em aferir a massa

seca, a massa imersa e a massa saturada do corpo de prova. Essa determinação foi realizada em três corpos de prova de cada traço.

A resistência à tração na flexão e à compressão axial, aos 7 e 28 dias, foram determinadas de acordo com a NBR 13279:2005[11]. Para tal, foi utilizada uma prensa servo-controlada da CONTENCO, modelo HD-120T, com capacidade de 120 tf, sendo utilizados três e seis corpos de prova para a determinação das resistências à tração e à compressão, respectivamente.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização reológica de pastas e avaliação da trabalhabilidade de argamassas

A Tabela 1 apresenta os parâmetros reológicos obtidos com a aplicação do modelo de Herschel-Bulkley na curva de desaceleração das paletas no ensaio de reometria rotacional. É possível notar aumentos no parâmetro "a" (relacionado com a tensão de escoamento) e na viscosidade plástica (η_{pl}) com a incorporação de nanotubo de carbono.

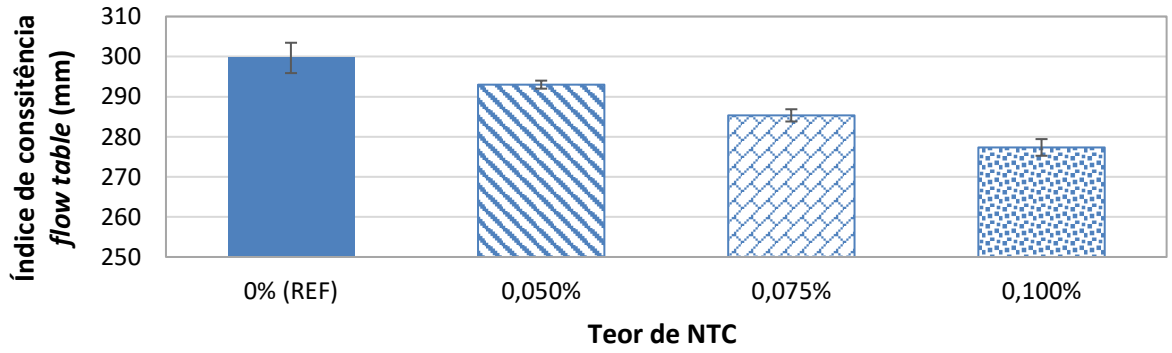
Tabela 1 – Parâmetros reológicos obtidos no ensaio de reometria rotacional

Mistura	Parâmetros reológicos			η_{pl} (mN.m.min)	Comportamento
	a	b	c		
0% REF	0,293	0,008	1,315	0,033	Pseudoplástico
0,050%	0,294	0,009	1,291	0,035	Pseudoplástico
0,075%	0,312	0,010	1,285	0,035	Pseudoplástico
0,100%	0,374	0,011	1,271	0,036	Pseudoplástico

Fonte: Os autores.

Os resultados do índice de consistência (*flow table*) das argamassas com diferentes teores de NTC são apresentados na Figura 1.

Figura 1 – Índices de consistência das argamassas com diferentes teores de NTC



Fonte: Os autores.

A perda de plasticidade nas argamassas observada no ensaio de mesa de consistência, assim como os aumentos no parâmetro a (relacionado com a tensão de escoamento) e na viscosidade plásticas das pastas, com a incorporação do nanotubo de carbono podem ser justificadas pela elevada área superficial do NTC, que resulta em elevadas forças de atração (forças de *van der Waals*) entre as suas partículas. Com isso, os NTCs apresentam uma forte tendência de aglomerar, o que reduz a plasticidade da mistura[5,12]. Ademais, o formato alongado dos NTCs também contribui para a redução de plasticidade observada, já que quanto maior a relação comprimento/diâmetro (L/D) da partícula, maior a perturbação gerada nas linhas de fluxo e, por conseguinte, maior o impacto na viscosidade do sistema[13].

Por fim, em relação aos teores de aditivo necessários para as diferentes argamassas avaliadas atenderem o índice de consistência fixado, em relação à massa de cimento, a argamassa de referência necessitou de 0,375%, enquanto que as misturas com 0,050%, 0,075% e 0,100% de NTC necessitaram de 0,425%, 0,450% e 0,450% em relação a massa de cimento, respectivamente. Como esperado, quanto maior o teor de NTC, maior o teor de aditivo necessário, já que a sua adição reduz a fluidez da mistura.

4.2. Caracterização do estado endurecido

A Tabela 2 apresenta a porosidade aparente, aos 28 dias, e as resistências à tração na flexão e à compressão axial, aos 7 e 28 dias, das argamassas com diferentes teores de NTC.

Tabela 2 – Propriedades do estado endurecido das diferentes argamassas avaliadas, aos 7 e 28 dias

Propriedade	**Teor de NTC**			
	0% (REF)	**0,050% NTC**	**0,075% NTC**	**0,100% NTC**
Porosidade aparente – 28 dias [%]	15,36 ± 0,28	14,73 ± 0,08	14,69 ± 0,08	15,81 ± 0,10
Resistência à tração na flexão – 7 dias [MPa]	10,71 ± 0,43	10,72 ± 0,93	12,10 ± 0,53	9,99 ± 0,33
Resistência à tração na flexão – 28 dias [MPa]	11,99 ± 0,16	12,42 ± 0,33	13,62 ± 0,31	11,46 ± 0,75
Resistência à compressão axial – 7 dias [MPa]	50,79 ± 2,16	51,72 ± 2,43	58,08 ± 2,61	52,09 ± 4,23
Resistência à compressão axial – 28 dias [MPa]	53,17 ± 1,81	56,23 ± 1,96	58,77 ± 2,20	54,82 ± 1,76

Fonte: Os autores.

Nota-se que as adições de 0,050% e de 0,075% de NTC foram responsáveis por reduzir a porosidade da argamassa. Isso possivelmente aconteceu devido ao preenchimento dos

nanoporos da matriz e também devido ao efeito de nucleação heterogênea, observado por Makar, Margeson e Luh[14] e Singh *et al*.[15], em que os nanotubos são responsáveis por acelerar a hidratação resultando, assim, em maior quantidade de produtos de hidratação em uma determinada idade, o que reduz a porosidade da matriz.

Além disso, o procedimento de secagem, necessário para a aferição da massa seca, pode ter influenciado esse resultado. Conforme relatado por Hawreen, Bogas e Guedes[16], ao retirar os corpos de prova da estufa, são geradas microfissuras superficiais. É possível que nas amostras com nanotubo de carbono essa microfissuração tenha sido restringida pelo efeito ponte de transferência de tensões do NTC, o que resulta em amostras menos porosas.

Já para a argamassa com 0,100% de NTC, foi observado um aumento na porosidade aparente da argamassa. Isso pode ser resultado da má dispersão do nanotubo, que resultou em aglomerados. Esses aglomerados são estruturas porosas que pouco contribuem para a resistência mecânica, e são responsáveis por aumentar a porosidade da argamassa.

Já em relação à resistência à tração na flexão e à compressão axial, foram observados efeitos positivos provenientes da adição de nanotubo de carbono. O aumento na resistência mecânica devido à incorporação de NTC pode ser atribuída a vários fatores. Primeiramente, têm-se o efeito fíler, no qual o nanotubo ocupa os nanoporos, diminuindo a porosidade da matriz e aumentando, assim, a resistência da matriz[12,16]. Ademais, os nanotubos de carbono podem acelerar o processo de hidratação devido ao fenômeno da nucleação heterogênea, resultando em uma menor porosidade e maior resistência a uma determinada idade[12], como observado nos resultados de porosidade aparente. Finalmente, esse aumento pode ser explicado pelo efeito “ponte” no qual os nanotubos de carbono se entrelaçam entre os produtos de hidratação, dificultando, assim, a propagação de microfissuras[16,17].

Por fim, observa-se que o teor de 0,075% de NTC apresentou as maiores resistências mecânicas, o que está de acordo com os resultados de porosidade aparente.

5. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que a incorporação de nanotubo de carbono resultou em aumentos na viscosidade plástica e na tensão de escoamento das pastas e, por conseguinte, na redução da plasticidade. Já em relação ao estado endurecido, a incorporação de NTC, em geral, foi benéfica, reduzindo a porosidade e aumentando a resistência mecânica, possivelmente devido ao preenchimento de nanoporos, ao efeito de nucleação heterogênea e ao efeito “ponte” de transferência de tensões.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES, à FAPESB e ao CNPQ pelas bolsas de pesquisa e também pelos recursos que permitiram a aquisição de alguns dos equipamentos utilizados neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. **Carbon**, v. 23, p. 1239-1245, 2005.

2. HAWREEN, A.; BOGAS, J. A.; DIAS, A. P. S. On the mechanical and shrinkage behaviour of cement mortars reinforced with carbon nanotubes. **Construction and Building Materials**, v. 168, p. 459-470, 2018.

3. MOHSEN, M. O.; TAHA, R.; TAGA, A. A.; SHAAT, A. Optimum carbon nanotubes' content for improving flexural and compressive strength of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 395-403, 2017.

4. CARRIÇO, A.; BOGAS, J. A.; HAWREEN, A.; GUEDES, M. Durability of multi-walled carbon nanotube reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 164, p. 121-133, 2018.

5. RASHAD, A. M. Effect of carbon nanotubes (CNT) on the properties of traditional cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 153, p. 81-101, 2017.

6. ZOU, B.; CHEN, S. J.; ASGHAR, H. K.; COLLINS, F.; WANG, C. M.; DUAN, W. H. Effect of ultrasonication energy on engineering properties of carbon nanotube reinforced cement pastes. **Carbon**, v. 85, p. 212-220, 85.

7. PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUERIO, R.; PAIVA, M. C. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotubes reinforce cementitious composites developed using novel dispersion technique. **Cement and Concrete Research**, v. 71, p. 215-227, 2015.

8. JIANG, S.; SHAN, B.; OUYANG, J.; ZHANG, W.; YU, X.; LI, P.; HAN, B. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 786-800, 2018.

9. ANDRADE, D. S.; RÊGO, J. H. S.; MORAIS, P. C.; ROJAS, M. F. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 18-26, 2018.

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

11. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13279** - Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão. Rio de Janeiro, 2005.

12. PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R. A review on nanomaterial dispersion, microstructure and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. **Journal of Nanomaterials**, v. 19, 2013.

13. OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; PILEGGI, R. G.; PANDOLFELLI, V. C. **Dispersão e empacotamento de partículas – princípios e aplicações em processamento cerâmico**. Fazendo Arte Editorial, 195p., 2000.

14. MAKAR, J.; MARGESON, J.; LUH, J. Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications. **In: Proceedings of 3rd International Conference on Construction Materials:** Performance Innovations and Structural Implications, p. 1-10. Vancouver, 2005.

15. SINGH, A. P.; GUPTA, B. K.; MISHRA, M.; CHANDRA, A.; MATHUR, R.; DHAWAN, S. Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties. **Carbon**, v. 56, p. 86-96, 2013.

16. HAWREEN, A.; BOGAS, J. A.; GUEDES, M. Mechanical Behavior and Transport Properties of Cementitious Composites Reinforced with Carbon Nanotubes. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, 2018.

17. ABU AL-RUB, R. K.; ASHOUR, A. I.; TYSON, B. M. 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, 2012.