



Nanotubos de carbono em concreto de cimento portland: Influência da dispersão nas propriedades mecânicas e na absorção de água

C. G. N. Marcondes¹, M. H. F. Medeiros², J. Marques Filho³, P. Helene⁴

¹ Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUCPR), Brasil. E-mail: ilhamarcondes@ig.com.br

² Departamento de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil. E-mail: medeiros.ufpr@gmail.com

³ Departamento de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Brasil. E-mail: jmarquesfilho@gmail.com

⁴ Universidade de São Paulo (USP), Brasil. E-mail: paulo.helene@concretophd.com.br

Información del artículo

Artículo recibido el 27 de Diciembre de 2014, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 27 de Mayo de 2015. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el primer número del año 2016 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del tercer número del año 2015.

© 2015 ALCONPAT Int.

Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 5, No. 2, Mayo – Agosto 2015, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel. 5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.mda.cinvestav.mx/alconpat/revista
Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de última modificación: 30 de Junio de 2015.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

RESUMO

Os nanotubos de carbono (NTCs) são estruturas de carbono que obtêm forma de cilindros em escala nanométrica. Este trabalho apresenta uma avaliação da adição dos NTCs em concreto de cimento Portland, com foco na importância da realização de dispersão dos NTCs à água com uso do ultrassom antes de sua incorporação a massa de concreto. Para isto, três traços de concreto foram preparados sendo um sem NTC (série de referência) e dois com os NTCs (uma série com dispersão prévia em água e aditivo com o uso de ultrassom e outra sem dispersão). Analisou-se então as propriedades de fluidez, resistência à compressão, tração e absorção de água. O teor de NTC adicionado foi de 0,30% em relação à massa de cimento. Em todos os casos a dispersão prévia dos NTCs usando o ultrassom potencializou o efeito da adição de NTCs, mostrando-se importante para a eficiência deste material, quando adicionado ao cimento.

Palavras chaves: Nanotubo de carbono, concreto, resistência, absorção de água.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) are carbon structures that take the shape of cylinders in manometric scale. This paper presents an evaluation about addition of CNTs in Portland cement concrete, focused in the importance of performing the CNTs dispersion in water using ultrasound before its incorporation to the concrete mass. For that, three concrete mixtures were prepared, one without CNT (reference series) and two with CNTs (one mixture with previous dispersion in water and additive using ultrasound and the other without dispersion). Then properties of fluidity, compressive and tensile strength and water absorption were analyzed. The amount of CNT added was 0.30% with respect to cement mass. In all cases, the previous dispersion of CNTs using ultrasound potentiated the effect of CNTs addition, demonstrating to be important for the efficiency of this material when added to cement.

Keywords: carbon nanotubes, concrete, strength, water absorption.

RESUMEN

Los nanotubos de carbono (NTC) son estructuras de carbono que se obtienen en forma cilíndrica de escala nanométrica. Este artículo presenta una evaluación de la adición de NTC en hormigón de cemento Portland, centrándose en la importancia de llevar a cabo la dispersión de los NTC en el agua con el uso del ultrasonido antes de su incorporación en la masa de hormigón. Para ello, tres mezclas de hormigón se prepararon con un NTC libre (referencia) y dos NTC (con una serie previa de dispersión en agua y el aditivo con el uso de ondas ultrasónicas y otras sin dispersión). A continuación, se analizó las propiedades de fluidez, resistencia a la compresión, tracción y la absorción del agua. El NTC añadió contenido de 0,30% a respecto de la masa de cemento. En todos los casos, la dispersión previa de NTC usando ultrasonido potenció el efecto de la adición de nanotubos de carbono, siendo importante para la eficiencia de este material cuando se añade al cemento.

Palabras clave: Nanotubo de carbono, concreto, resistencia, absorción del agua.

Autor de contacto: Marcelo Henrique Farias de Medeiros

1. INTRODUÇÃO

Pesquisas realizadas nas áreas de cimento e nanotecnologia têm demonstrado que algumas adições de nano compósitos ao cimento permitem modificações importantes na sua microestrutura, o que por sua vez proporciona a produção de concretos mais resistentes, menos porosos e mais duráveis (Marcondes, 2012). Dentro da categoria de possíveis nano materiais encontram-se os nanotubos de carbono (NTC), foco deste trabalho.

Os nanotubos de carbono (NTCs) são estruturas de carbono que, depois de sintetizadas, obtêm forma de cilindros em escala nanométrica e medem aproximadamente 3nm de diâmetro por 1000nm de comprimento (Couto, 2006).

Pelo ponto de vista estrutural, existem dois tipos de nanotubos de carbono: os de parede simples, constituídos por uma única folha de grafeno enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os de paredes múltiplas, que compreendem um conjunto de nanotubos de carbono coaxiais, com várias folhas de grafeno enroladas em forma de tubo (Zarbin, 2007). Os nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) são mais difíceis de serem sintetizados, o que eleva seu custo e praticamente impede sua aplicação em grande escala (Herbst et al., 2004).

O presente trabalho utilizou os NTCs de paredes múltiplas, em função de seu menor custo e disponibilidade em relação aos de parede simples. Os mesmos foram adquiridos de uma empresa na Bélgica e adicionados ao concreto, com o objetivo de estudar o efeito dos NTCs na absorção de água, na fluidez do concreto no estado fresco e nas propriedades mecânicas de resistência à compressão e à tração por compressão diametral.

2. ADOÇÃO DE NTC EM MATRIZES DE CIMENTO PORTLAND

A adição de NTCs a compostos cimentícios é um tema que vem sendo estudado em diversas universidades nacionais e internacionais, como ilustra a Tabela 1.

Tabela 1: Algumas das principais universidades atuantes na pesquisa de nano materiais aplicados aos compostos cimentícios

Instituição	Departamento	Pesquisadores
BRASIL		
Universidade Federal de Minas Gerais – MG	Departamento de Física / Departamento de Engenharia de Estruturas	M. Pimenta; Luis Orlando Ladeira; André F. Ferlauto e José M. Fonseca Calixto
Universidade Federal do Paraná - PR	Departamento de Construção Civil	Carlos G. Nastari Marcondes e Marcelo H. F. de Medeiros
Universidade Federal de Santa Catarina - SC	Departamento de Engenharia Civil	Philippe J. P. Gleize e Wellington L. Repette
INTERNACIONAL		
University of Minnesota Duluth, USA	Department of Mechanical and Industrial Engineering / Department of Civil Engineering	Xun Yu; Eil Kwon
Chiang Mai University, Tailândia	Department of Physics and Materials Science	Arnon Chaipanich

The State University of New Jersey, USA	Department of Civil and Environmental Engineering	P.N. Balaguru
Universidade de Berkeley, USA	Department of Civil Engineering, Structural Engineering and Structural Mechanics (SESM)	Paulo Monteiro
University Shanto, China	Department of Civil Engineering, Shantou	Geng Ying Li; Pei Ming Wang; Xiaohua Zhao
Politecnico di Torino, Itália	Physics Department / Structural Engineering Department	Simone Musso; Giuseppe Ferro
Northwestern University, USA	Center for Advanced-based Materials	Surendra P. Shah
Democritus University, Grécia	Department of Civil Engineering	Maria S. Konsta-Gdoutos

A justificativa para a ocorrência de pesquisas nesta área é que em alguns estudos [tais como os realizados por: Marcondes (2012), Batiston et al. (2010), Makar et al. (2005), Chaipanich et al. (2010), Melo et al. (2011) e Li et al. (2004)] atestam o bom desempenho das nanopartículas quando adicionadas a pastas e argamassas de cimento Portland. Devido ao seu tamanho minúsculo, tais partículas contribuem para o preenchimento de vazios e, conseqüentemente, para a melhoria de diversas propriedades desses materiais. Porém, ainda existem algumas barreiras a serem superadas. De acordo com Batiston et al. (2010), os dois principais desafios para introdução de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias são: homogeneizar a distribuição dos nanotubos de carbono na matriz e estudar a interação dos NTCs com os compostos resultantes da hidratação do cimento. Este último aspecto pode ser interpretado como a necessidade de entender as mudanças proporcionadas pela adição de NTCs em compósitos de cimento Portland, tais como: alterações na microestrutura, na cinética de reações de hidratação, na aderência pasta/agregado, entre outras.

No que diz respeito à distribuição dos NTCs a uma matriz cimentícia, diversos métodos vêm sendo utilizados, destacando-se a sonificação e a funcionalização dos NTCs utilizando mistura de ácido nítrico e sulfúrico (Li et al., 2004; Konsta-Gdoutos et al., 2010).

Para os pesquisadores Koshio et al. (2001), o ultrassom pode ser considerado uma técnica eficaz para a dispersão de nanotubos de carbono em água, óleo ou polímeros. Para esses pesquisadores, as forças de cisalhamento geradas pelo ultrassom superam as forças de ligação entre os nanotubos, sendo capaz de separá-los. Isto foi comprovado pelos pesquisadores Konsta et al. (2010) que conseguiram uma dispersão eficiente por meio da aplicação de energia ultrassônica e com a utilização de um surfactante. Os resultados mostraram que houve dispersão adequada com a aplicação de energia ultrassônica e que os nanotubos de carbono de paredes múltiplas podem reforçar a matriz de cimento, ao aumentar a quantidade de C-S-H e reduzir a porosidade.

Chaipanich et al. (2010) estudaram a adição de nanotubos de carbono em argamassas de cimento Portland (0,5 e 1%, em relação à massa de cimento). Os NTCs foram inicialmente dispersos em água utilizando-se o ultrassom por um tempo de 10 min. No referido trabalho os autores utilizaram cimento com cinzas volantes e a resistência à compressão dos compósitos (pasta e argamassa) foi investigada. A pesquisa demonstrou que o uso de nanotubos de carbono elevou a resistência dos compósitos de cimento Portland com 20% de cinza volante. A mais alta resistência foi obtida com a adição de 1% de NTC, onde a resistência à compressão aos 28 dias foi de 51,8 MPa representando um acréscimo de 10% na resistência à compressão, quando comparado à mistura de referência, sem nanotubo de carbono, que apresentou resistência de 47,2 MPa. Além disso, de acordo com Chaipanich et al.

(2010), a análise com microscópio eletrônico de varredura mostrou também uma boa interação entre os nanotubos de carbono e o cimento com cinzas volantes quando comparado a mistura sem NTCs.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As pesquisas publicadas até o momento estão concentradas em estudos da influência dos NTCs em pastas e argamassas de cimento Portland e este trabalho foi conduzido no sentido de estudar o efeito da adição de NTCs no concreto de cimento Portland. O intuito foi explorar a exequibilidade do uso do NTC na dosagem de concretos convencionais com resistência à compressão entre 25 e 40 MPa, assim como mensurar alguns efeitos relativos a resistência mecânica e transporte de água pela rede de poros do concreto com e sem a adição de NTC.

3.1 Materiais utilizados.

3.1.1 Cimento.

O cimento utilizado foi o Cimento Portland CPV – ARI. O uso deste cimento minimiza retardamentos de pega, quando do emprego de aditivo e como não possui cinza pozolânica e contém maior quantidade de clínquer em sua composição, elimina-se com isso mais uma variável do estudo, já que materiais pozolânicos podem interagir com os NTCs e interferir nos resultados (Chaipanich et al., 2010).

As características químicas e físicas do cimento utilizado podem ser observadas na Tabela 2. A massa específica média do cimento foi de 3,12 g/cm³, em ensaio de acordo com a NBR NM 23/2001 (NBR NM 23, 2001).

Tabela 2. Caracterização do cimento CP V – ARI

Ensaio Químicos											
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Perda Fogo	CaO Livre	Resíd. Insol.	Equiv. Alcal	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
CP V - ARI	4,12	18,34	2,52	59,72	5,35	3,05	3,2	1,49	0,63	0,62	
Ensaio Físicos											
	Exp. Que nte	Início de pega	Fim de pega	Cons. Norm al	Blaine	# 20	# 32	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
	mm	h:min	h:mi n	%	cm ² /g	%	%	MPa	MPa	MPa	MPa
CP V - ARI	0,5	02:15	03:00	27,6	4370	0,10	2,80	23,40	37,60	42,70	51,10

3.1.2 Agregados.

A areia empregada como agregado miúdo é uma areia natural proveniente da cidade de Balsa Nova-PR. Sua caracterização, conduzida de acordo com as normas nacionais, está apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados de ensaios de areia.

Ensaio	Resultado	Método de Ensaio
Dimensão Máxima (mm)	4,8	NM 248/2001
Módulo de Finura	2,92	NM 248/2001
Material Pulverulento (%)	2,00	NM 46/2003
Massa Específica SSS (g/cm ³)	2,61	NM 52/2009
Massa Unitária Solta (g/cm ³)	1,487	NM 45/2006
Absorção (%)	0,37	NBR 9777/1987
Impureza Orgânica (ppm)	< 300	NM 49/2001
Torrões de Argila (1%)	0,1	NBR 7218/1987

A areia enquadra-se na classificação de zona utilizável conforme a NBR 7211 (2005) – Agregados para Concreto – Especificação.

Empregou-se para a produção do concreto uma brita oriunda da britagem de granito. O agregado gráudo escolhido para a pesquisa está em conformidade com a norma da ABNT NBR 7211 (2005).

O agregado gráudo inicialmente foi lavado para retirada de impurezas e materiais pulverulentos que por ventura estivessem aderidos à sua superfície e, após isto, foi seco em estufa até atingir a constância de massa. Sua caracterização foi conduzida de acordo com a normalização nacional e está representada na Tabela 4.

A granulometria do agregado gráudo enquadra-se entre os limites normativos das peneiras 4,8 / 12,5 e 9,5 / 25, na denominação comercial antiga, trata-se de uma brita 1.

Tabela 4: Resultados de ensaios do agregado gráudo

Ensaio	Resultado	Método de Ensaio
Massa Específica SSS (g/cm ³)	2,62	NM 52
Massa Unitária Solta (g/cm ³)	1,348	NM 45

3.1.3 Nanotubos de carbono e Aditivo Super plastificante.

Os NTCs utilizados nesta pesquisa foram adquiridos da empresa Nanocyl S.A., localizada na Bélgica. O valor pago pelo produto em pó foi 120 euros por quilo. Trata-se de NTCs de paredes múltiplas sintetizados pelo método de deposição química a vapor ou também chamado CVD - Chemical Vapor Deposition. Comercialmente o produto é especificado com o nome de NC 7000. A Figura 1 mostra uma imagem deste material com o emprego da microscopia eletrônica de varredura (MEV).

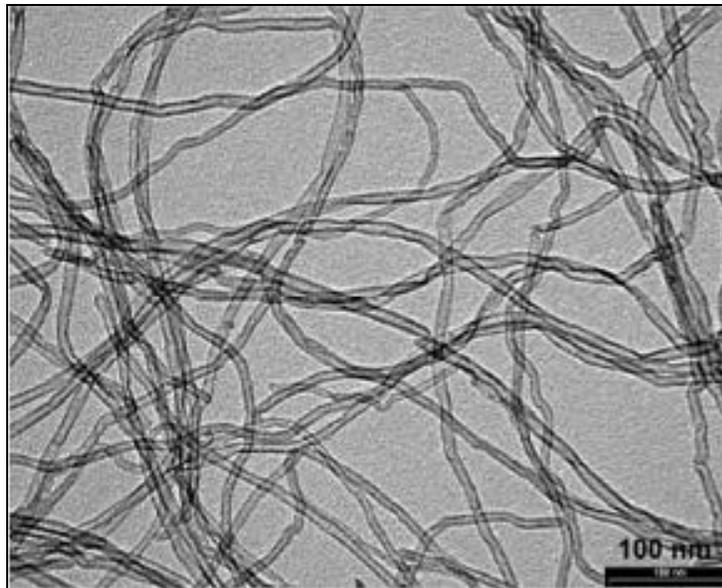


Figura 1. Imagem produzida a partir do MEV dos nano tubos de carbono de paredes múltiplas produzidos pela Nanocyl SA (Nanocyl SA).

Suas características e sua composição constam nas Tabelas 5 e 6.

Para a realização do experimento, foi utilizado um aditivo superplastificante à base de policarboxilato, empregado para regular a consistência desejada.

O aditivo usado na realização do experimento é constituído por polímeros de éteres carboxílicos modificados, numa faixa de concentração da ordem de 49 %. Ele atende aos requisitos da norma ASTM C 494 (2011) (TIPO A e F), ASTM 1017 (1998) e NBR 11768 (2011).

Os policarboxilatos são macromoléculas utilizadas como dispersantes de alta eficiência em composições cimentícias reduzindo a viscosidade das suspensões e minimizando a quantidade de água utilizada para o processamento (Mehta; Monteiro, 2008).

Algumas de suas propriedades podem ser visualizadas na Tabela 7.

Tabela 5. Características físicas dos NTCs.

PROPRIEDADE	UNIDADE	VALOR
Diâmetro médio	Nanômetros	9,5
Comprimento médio	Mícron	1,5
Área superficial	m ² /g	250-300
Densidade Média	g/l	60

Tabela 6. Composição do produto.

COMPONENTES	% (peso)
Grafite sintetizada (NTC)	90%
Óxido de cobalto	< 1%
Óxido metálico	10%

Tabela 7. Informações do aditivo superplastificante fornecidas pelo fabricante.

Dosagem Recomendada (sob massa do cimento)	pH (ABNT 10908)	Massa específica (ABNT 10908)
0,3% a 2%	5,5 + 1,0	1,10 + 0,02 g/cm ³

3.2 Procedimentos utilizados para confecção dos corpos de prova

Na parte de experimentação com concreto foi fixado um traço de referência, REF (sem a adição de NTCs), para permitir a comparação deste com os concretos com a adição de NTCs. Desse modo, foi simplesmente adotado um traço de concreto convencional como referência e então reproduzidas as séries adicionando-se os NTCs. Os traços estabelecidos podem ser observados na Tabela 8. Deve-se notar que o teor de NTC em relação à massa de cimento foi mantido em 0,3% para todas as dosagens. Esta delimitação foi feita baseando-se nos estudos de Melo et al. (2011), que indicam o teor ótimo de 0,30% da massa do cimento.

A nomenclatura empregada na Tabela 8 se refere ao REF, como traço de referência sem os nanotubos de carbono; ao CD, como o traço com a inserção dos nanotubos de carbono e aditivo (com dispersão prévia em água e aditivo em ultrassom); e ao SD, ao traço contendo apenas o NTC adicionado em pó (sem a pré dispersão no aditivo e sem aplicação da energia ultra-sonica – misturado em pó ao cimento usando apenas com hélice misturadora acoplada à uma furadeira).

A relação água/cimento usada neste trabalho foi fixada em 0,55. Durante a realização desta pesquisa, notou-se que a adição de NTCs ao concreto provocou redução da fluidez para o traço SD, o que prejudicou sua trabalhabilidade e impossibilitou o uso de valores menores de relação água/cimento. Contudo, considera-se este o valor limite especificado pela NBR 6118 (2007) para aplicação de concretos em ambientes marinhos.

Tabela 8. Traços e proporcionamentos utilizados para a confecção dos concretos.

TRAÇO	CIMENTO	NTC*	AREIA	BRITA	α	C	a/c	ADITIVO*
	(kg)	(g)	(kg)	(kg)	%	(kg/m ³)		(g)
TRAÇO UNITÁRIO	1,00	0,30%	2,25	2,75			0,55	1%
REF	10,9	0	24,4	29,8	58	352	0,55	108,5
CD	10,9	32,55	24,4	29,8	58	352	0,55	108,5
SD	10,9	32,55	24,4	29,8	58	352	0,55	108,5

*em relação à massa do cimento

O consumo de cimento para os traços da Tabela 8 é de 352 kg por m³ de concreto e atende o consumo preconizado pela NBR 12655 (2006), que no caso de concretos inseridos em classe de agressividade III estabelece o limite mínimo de 320 kg de cimento por metro cúbico de concreto.

Para a realização dos ensaios foram feitas 3 misturas na betoneira, uma para cada traço, e para o preparo da solução a ser utilizada para a confecção do traço CD, fez-se a adição dos NTCs à água com o aditivo superplastificante e seguiu-se com a sonificação. O tempo de aplicação das ondas foi de 1 hora. Este tempo foi pré-determinado com base em trabalho realizado por Marcondes (2012) em função de uma análise visual que indicou que após 60 minutos, as amostras não apresentavam alterações quanto à tonalidade e turbidez.

Além disso, a partir de 40 minutos de sonificação as amostras não apresentavam (visualmente) decantação de NTCs transcorrido o tempo de 24h em repouso da solução, como pode ser observado na Figura 2.

O equipamento de ultrassom utilizado foi de baixa frequência, modelo 0-14 C/I do fabricante Thornton Inpec Eletrônica S.A. com frequência nominal 40 kHz e potência 100W. A solução dispersa foi utilizada em aproximadamente 30 minutos após a sonificação.



Figura 2. Análise visual das amostras com tempo de sonificação de 40 minutos transcorridas 24 h de repouso (MARCONDES 2012).

3.3 Ensaios realizados.

3.3.1 Ensaio de resistência à compressão.

A resistência à compressão é uma das principais propriedades mecânicas para avaliar concretos de cimento Portland. A moldagem de corpos de prova foi executada de acordo com a NBR 5738 (2003), utilizando moldes cilíndricos de Ø 10 x 20 cm e adensamento executado manualmente com haste metálica padronizada. Seis corpos de prova para cada traço foram preparados, totalizando 18 corpos de prova.

As faces de aplicação de carga dos corpos de prova (topos inferior e superior) foram retificadas de acordo com o prescrito pela NBR 5738 (2003).

3.3.2 Ensaio de resistência à tração por compressão diametral.

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral foi realizado de acordo com a NBR 7222 (2011). Este ensaio tem como objetivo avaliar a resistência à tração nos concretos estudados mediante a aplicação de uma carga de compressão diametral ao corpo de prova. Da mesma forma que o ensaio anterior, foram preparados 6 corpos de prova cilíndricos de Ø 10 x 20 cm para cada traço.

Para o cálculo da tração por compressão diametral utilizou-se a Equação 1:

$$f_{t,D} = \frac{2.P}{\pi.d.L} \quad (1)$$

Onde: P = carga máxima aplicada, kN; d = diâmetro do corpo de prova, mm; L = altura do corpo de prova, mm.

3.3.3 Ensaio de absorção de água por imersão.

O ensaio de absorção por imersão foi realizado com base na NBR 9778 (2005) e foi executado de acordo com as etapas a seguir:

1 - Secagem dos corpos de prova até atingirem a constância de massa (a temperatura de secagem foi de 60 °C para evitar temperaturas muito altas, que podem gerar microfissuras dos corpos de prova e influenciar os resultados);

2 - Completada a secagem em estufa e determinada a massa seca, procedeu-se à imersão da amostra em água à temperatura de 23 ± 2 °C, durante um total de 72 h. As amostras foram mantidas com 1/3 de seu volume imerso nas primeiras 4 h e 2/3 nas 4 h subsequentes, sendo completamente imerso nas 64 h restantes;

3 - Determinou-se a massa dos corpos de prova, decorridas 24 h, 48 h e 72 h de imersão. As determinações foram efetuadas após enxugar-se a superfície da amostra com um pano.

A absorção de água por imersão foi definida pela Equação 2.

$$\frac{M_{sat} - M_s}{M_s} \times 100 \quad (2)$$

Onde: Msat = massa do corpo de prova saturado; Ms = massa do corpo de prova seco em estufa.

3.3.4 Ensaio de absorção de água pelo método da pipeta.

Este ensaio é também conhecido como ensaio do cachimbo ou ensaio da Pipeta RILEM (Test Method II.4: Water absorption tube test, 2006). Foi proposto pelo pesquisador alemão Karsten e aprovado pela RILEM (Reunion Internationale des Laboratoires d'essais et de Recherches sur les Materiaux et les Constructions) (Rilem, 2006) para o controle de infiltração em paredes.

Cada corpo de prova foi cortado em fatias de 5 cm de espessura. Estas fatias foram colocadas em estufa a uma temperatura de 60 °C durante quatro dias. Então, as pipetas foram fixadas na superfície circular dos corpos de prova com cola de silicone conforme ilustrado na Figura 3. Foram usadas quatro fatias de cada traço formulado para as leituras.

Com as pipetas fixadas, estas foram preenchidas com água até o nível zero da graduação (mais alta) e a entrada de água nos substratos foi monitorada a partir da diminuição do nível da água na escala graduada (Figura 3). As leituras foram feitas em intervalo de 15 minutos até completar 2,5 horas de ensaio e, após isto, procedeu-se leituras com 24h, 48h e 72h.

Como forma de considerar a perda de água por evaporação, foi utilizada uma pipeta fixada em uma placa de vidro considerando a variação de nível da água, neste caso, como a água evaporada. Estes valores de evaporação foram posteriormente descontados de todas as séries dos concretos testados.

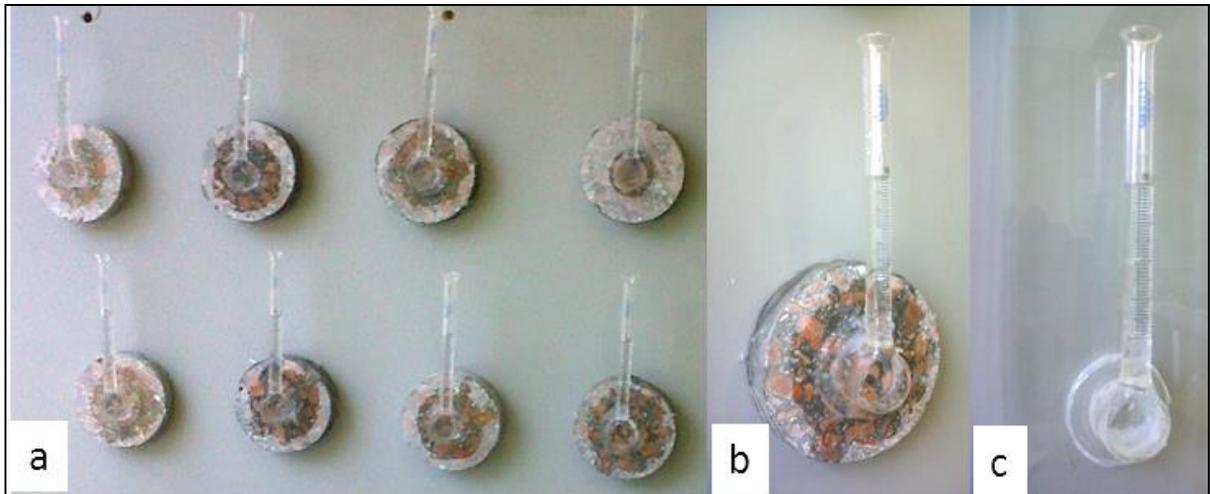


Figura 3. a) Posicionamento das pipetas; b) Detalhe da pipeta; c) Pipeta fixada em vidro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir estão apresentados os resultados e as análises feitas a partir destes. Para maior confiabilidade nos dados foi realizado um tratamento estatístico dos resultados de resistência à compressão, à tração por compressão diametral por meio da aplicação de análise de variância (ANOVA) para 95% de confiabilidade dos resultados adquiridos.

4.1 Influência na consistência.

Os resultados de consistência das misturas de concreto fresco obtidas pelo ensaio de abatimento de tronco de cone para os traços determinados para este trabalho estão apresentados na Figura 4.

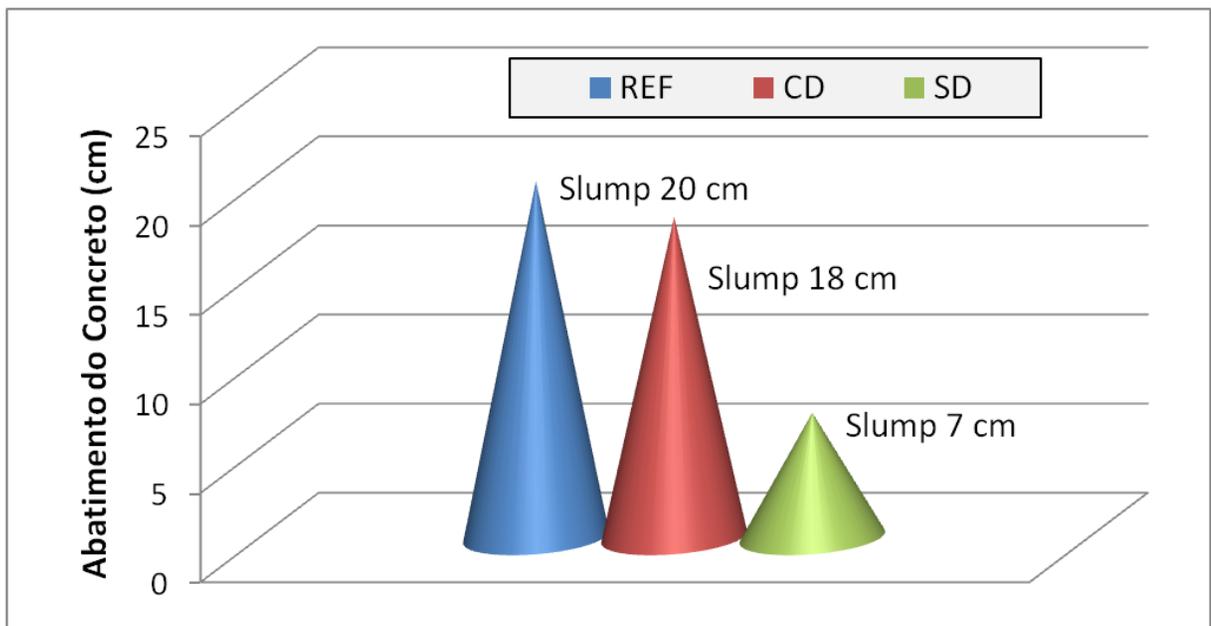


Figura 4. Consistência pelo abatimento de tronco de cone dos concretos (cm).

Os resultados do ensaio de abatimento demonstraram que a forma de dispersão e a presença dos NTCs no concreto possuem forte influência na consistência. Conforme pode ser visualizado na Figura 4, a presença dos NTCs sem dispersão elevou a consistência do concreto (reduziu seu abatimento), enquanto o traço com a presença dos NTCs na forma dispersa por ultrassom apresentou resultado semelhante ao traço de referência. Em comparação com o traço de referência, a mistura em pó sem dispersão fez com que o abatimento fosse alterado de 20 cm para 7 cm.

Estes resultados demonstram a dificuldade em tornar o concreto trabalhável com os NTCs, indicando desta forma que isto só é possível com uso de aditivos químicos que aumentem a plasticidade do concreto, em função da alta quantidade de água requerida para que o concreto fique trabalhável com os NTCs. Contudo, vale salientar que a dispersão prévia por sonificação reduziu de forma considerável o efeito de travamento da massa fluida apresentado pela adição dos NTCs em pó.

Acredita-se que a queda do abatimento com a adição de NTCs em pó se deve a grande superfície específica do material (250-300 m²/g), cerca de 650 vezes maior do que a do CP V-ARI usado nesta pesquisa. Essa elevada superfície consome muita água para a molhagem de toda a área das partículas dos NTCs adicionados. A melhora do abatimento com o emprego da técnica de dispersão por ultrassom (traço CD) está relacionada à melhor distribuição dos NTCs no aditivo em meio aquoso e a incorporação dos polímeros presentes nos aditivos à superfície dos NTCs. Ou seja, a dispersão com ultrassom se mostrou importante para garantir uma molhagem prévia e eficiente da área das partículas de nanotubos de carbono.

4.2 Resistência à compressão.

Os resultados do ensaio de resistência à compressão aos 28 dias de cura úmida podem ser observados na Figura 5.

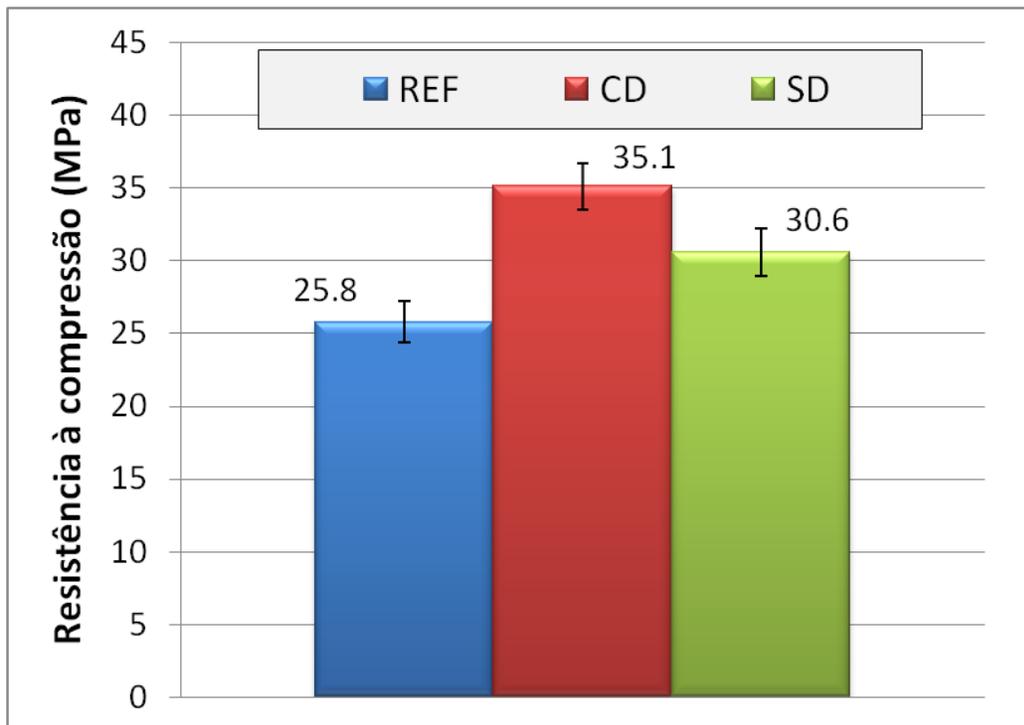


Figura 5. Resistência à compressão (MPa) para a série de referência e as duas formas de adição de NTC.

Os dados demonstraram que nos dois casos onde adicionou-se os NTCs houve melhorias significativas na propriedade de resistência à compressão. Para validação destes resultados aplicou-se a ferramenta de análise de variância (ANOVA) e verificou-se que as médias são significativamente diferentes, com 95% de confiança. Os dados da ANOVA podem ser visualizados na Tabela 9 e a diferença entre as médias é confirmada pelo fato de F ser maior do que $F_{crítico}$.

Tabela 9. Análise de variância (ANOVA) entre os valores de resistência à compressão

Anova: fator único				
RESUMO				
<i>Grupo</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Coluna 1	6	154,6	25,8	2,0
Coluna 2	6	210,5	35,1	2,6
Coluna 3	6	183,3	30,5	2,7

ANOVA						
<i>Fonte da variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor-P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	260,5	2	130,2	54,0	1,4E-07	3,7
Dentro dos grupos	36,2	15	2,4			
Total	296,6	17				

O traço com maior elevação da resistência à compressão foi representado pelo traço CD, onde se obteve um acréscimo de 37% na resistência à compressão quando comparado ao traço de referência. O traço sem dispersão (traço SD) apresentou 19% de elevação de resistência à compressão em relação a série de referência.

Os resultados evidenciam que a dispersão com o ultrassom é extremamente importante para potencializar os benefícios ocasionados pela adição de NTCs no concreto de cimento Portland.

4.3 Resistência à tração por compressão diametral.

A Figura 6 mostra os resultados de resistência à tração por compressão diametral das séries de concretos pesquisadas neste trabalho.

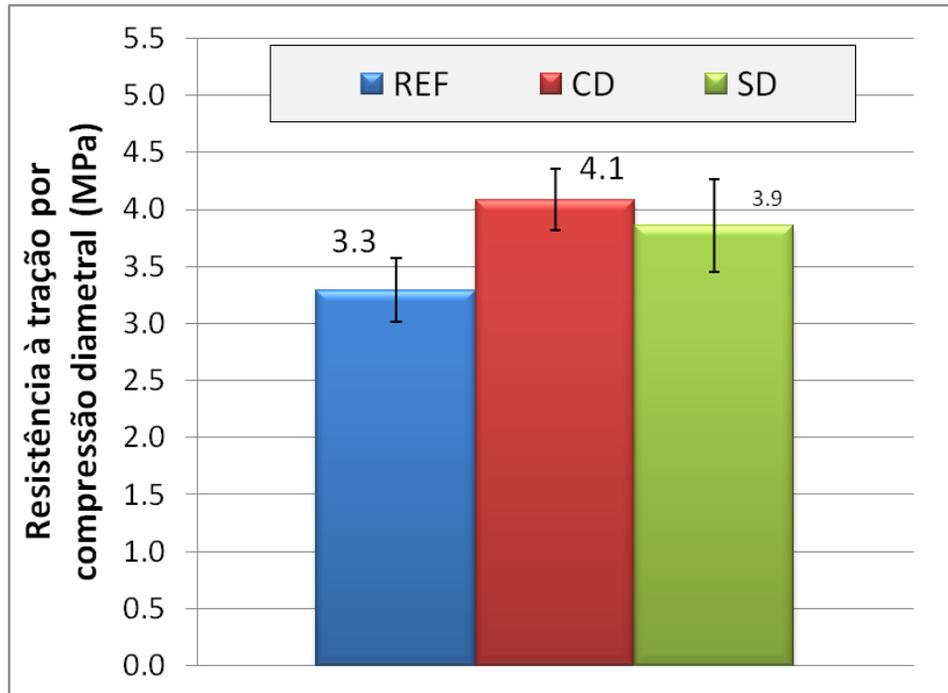


Figura 6. Resistência à tração por compressão diametral para a série de referência e as duas formas de adição de NTC.

Estes resultados indicam que também houve elevação de resistência mecânica com relação a adição dos NTCs ao concreto com elevação da resistência à tração entre 18 e 24 % em relação a série de referência. Embora o traço SD tenha resultado em elevação da resistência à tração próxima da proporcionada pela série com dispersão, a série SD apresenta o maior desvio padrão entre as amostras estudadas. Isso é um indicativo de que a adição dos NTCs em pó na betoneira resulta em menor uniformidade de distribuição dos NTCs na massa do concreto gerando uma variabilidade maior nos ensaios de resistência à tração do concreto.

Para maior confiabilidade na comparação entre as séries de concretos do estudo, utilizou-se a ferramenta ANOVA, que indicou com 95% de confiabilidade que existem diferenças significativas entre os resultados. Este fato pode ser melhor visualizado na Tabela 10, com F maior que $F_{crítico}$.

Tabela 10: Análise de variância (ANOVA) entre os resultados de tração por compressão diametral para 95% de significância

Anova: fator único				
RESUMO				
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	19,75127	3,291879	0,079457
Coluna 2	6	23,49777	3,916295	0,068453
Coluna 3	6	23,14968	3,85828	0,163137

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	1,428143	2	0,714072	6,887118	0,007554	3,68232
Dentro dos grupos	1,555233	15	0,103682			
Total	2,983377	17				

4.4 Absorção de água por imersão.

A Figura 7 mostra que nas amostras com os NTCs, houve melhorias com relação às propriedades de absorção por imersão. Isto pode estar relacionado a uma melhor distribuição dos poros, traduzindo em redução da macroporosidade. No entanto, para esta comprovação faz-se necessário outros ensaios que não foram abordados nesta pesquisa, como o ensaio de porosimetria de mercúrio que é capaz de quantificar melhor o tamanho dos poros.

É fácil notar a tendência de redução da absorção provocada pela adição de NTC nos concretos estudados nesta pesquisa. Contudo, o nível de redução não é tão elevado como esperado, representando uma redução de 4,4% para a série SD e de 3,9% para a série CD.

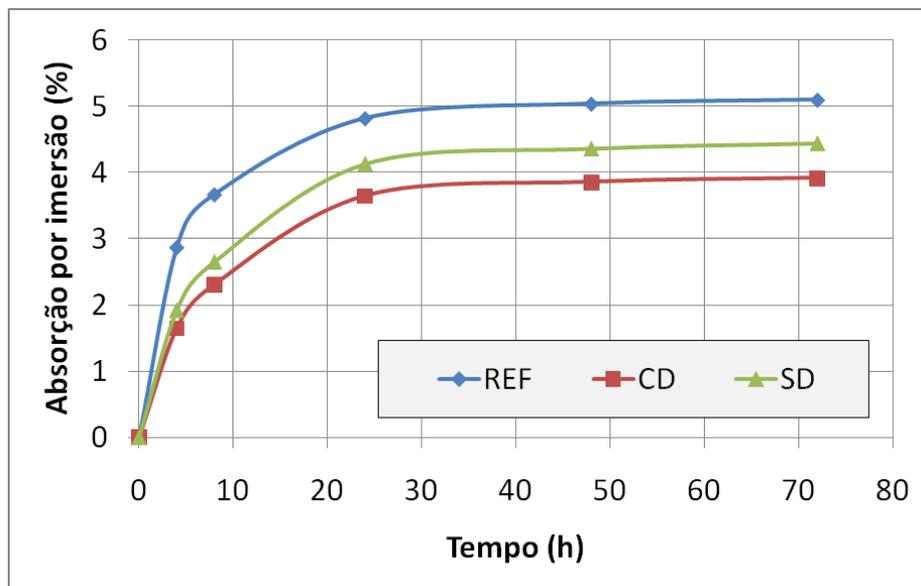


Figura 7. Absorção por imersão (%) X tempo (h) para a série de referência e as duas formas de adição de NTC.

4.5 Absorção de água pelo método da pipeta.

A absorção pelo método da pipeta foi realizada como tentativa de agregar mais conhecimento acerca da absorção de água dos concretos produzidos com adição de NTCs. Seus resultados podem ser observados na Figura 8. Nota-se que o traço de referência REF e o traço SD apresentaram os piores resultados demonstrando mais uma vez a importância do emprego de dispersão, com ultrassom, dos NTCs no aditivo e água antes do amassamento do concreto.

O ensaio foi conduzido na face cortada, portanto atenta-se para o fato de que a presença do agregado graúdo no concreto pode influenciar na absorção de água por este método. Porém, o ensaio também evidenciou a importância da dispersão na variação dos resultados de penetração de água e demonstrou tendência de redução da absorção com o uso de NTCs dispersos previamente com a técnica de ultrassom.

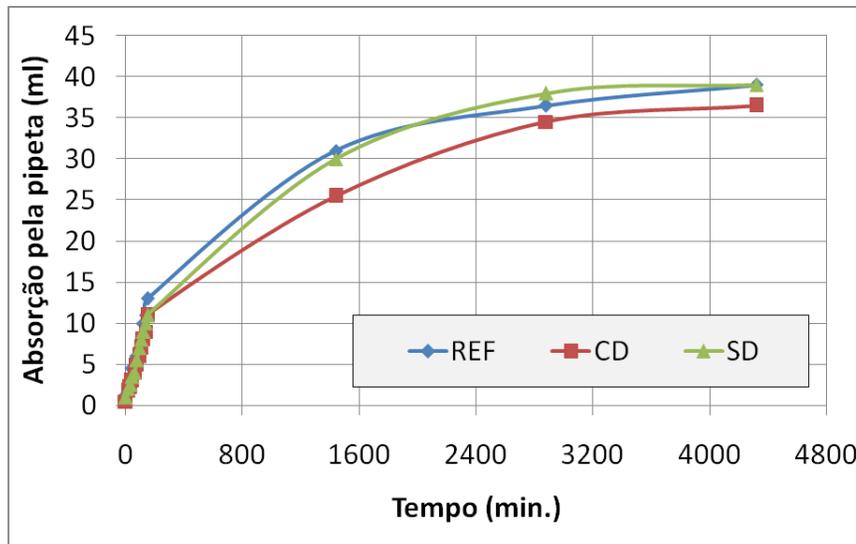


Figura 8. Absorção pelo método da pipeta para a série de referência e as duas formas de adição de NTC.

4.6 Discussão dos resultados.

O estudo de Chaipanich et al. (2010) comprovou que a adição de nanotubos de carbono aumentou a resistência de cimentos compostos com cinzas volantes. Em sua pesquisa, foram analisados os teores de 0,5% e 1% de NTCs em relação à massa de cimento, sendo que o segundo com 20% de cinza volante apresentou 10% de aumento na resistência à compressão. Comparando os dados do estudo aqui apresentado com os dados de Chaipanich et al. (2010), verifica-se que no primeiro caso foi obtido maior nível de elevação da resistência à compressão (19 a 37% de elevação) e isso provavelmente se deve ao uso de maiores teores de NTC na pesquisa de Chaipanich et al. (2010). Devido a sua elevada superfície específica, o NTC tende a tornar o compósito cimentício menos fluido, chegando ao ponto de dificultar a moldagem e adensamento do corpo de prova e este pode ter sido um ponto causador de diferenças entre os resultados das duas pesquisas. Porém, não é possível comparar o efeito dos NTCs na fluidez em ambas as pesquisas porque o estudo de Chaipanich et al. (2010) foi realizado em pasta e não foram relatados dados de medidas de fluidez.

Do mesmo modo que ocorreu na presente pesquisa, Melo (2009) mostrou em seu trabalho um aumento da resistência à compressão e à tração em matrizes de cimento Portland com adição de NTCs. Melo (2009) e Nochaiya; Chaipanich (2011) provaram em seus respectivos estudos uma redução do tamanho médio dos poros provocada pela incorporação de NTC em pastas de cimento Portland, o que pode aumentar a durabilidade de estruturas de concreto, já que diâmetros menores

tendem a dificultar a circulação de agentes agressivos dentro do concreto. No trabalho de Melo (2009), o teor de 0,3% de nanotubos apresentou a maior capacidade de elevação da resistência. De acordo com Makar et al. (2005), o aumento na durabilidade de concretos e argamassas com adição de NTCs se deve as pontes de aderência que se formam na microestrutura da massa (Figura 9). Elas controlam as fissuras geradas na matriz cimentícia e, conseqüentemente, promovem maiores resistências e diminuição na porosidade. Li et al. (2004) também citam uma ponte de ligação entre o cimento hidratado e os nanomateriais em uma das justificativas do aumento da resistência em argamassas que tiveram a incorporação de nanotubos de carbono. As outras explicações citadas nos trabalhos de Li et al. (2004) e Nochaiya; Chaipanich (2011) implicam no fato de que as nanopartículas preenchem os vazios da pasta de cimento aumentando a resistência mecânica do compósito cimentício.

Apesar de serem usados em diversas áreas, os nanotubos de carbono ainda apresentam alto custo, o que pode ser um empecilho para a utilização desse material em compósitos cimentícios. Mas acredita-se que com o aumento da demanda e com a possibilidade de sintetizar os NTCs na fabricação do clínquer, o que está sendo estudado na UFMG como relatado por Ludving et al. (2011) e Melo et al. (2011), o material irá se tornar mais acessível. Desse modo, embora o custo do material seja um aspecto negativo na atualidade, a tendência é que este inconveniente seja superado ao longo do tempo.

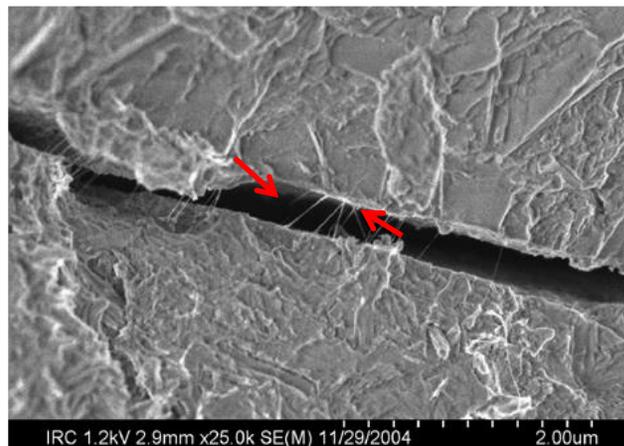


Figura 9. Micro fissura na pasta de cimento com adição de NTCs agindo como pontes de aderência (Makar et al., 2005).

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho teve a finalidade de contribuir com estudos referentes ao efeito da adição de nanotubos de carbono nos concretos de cimento Portland. Já que este é um campo de estudo em desenvolvimento e promissor, e com alguns poucos resultados iniciais disponibilizados na literatura. Estes dados são aplicados em estudos sobre pastas e argamassas de cimento Portland e este trabalho apresenta como diferencial a aplicação dos NTCs em concreto de cimento Portland.

O trabalho foi elaborado com base na dissertação de mestrado de Marcondes (2012), desenvolvida no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná e atenta para a importância da realização de dispersão dos NTCs em água e aditivo com uso do ultrassom antes de sua incorporação a massa de concreto. Neste sentido, as principais conclusões deste trabalho podem ser observadas a seguir:

- Com 95% de significância, evidenciou-se que as propriedades mecânicas de resistência à compressão e à tração por compressão diametral, são afetadas pela eficiência da dispersão dos nanotubos de carbono no concreto de cimento Portland.

- Foi constatada a elevação da resistência à compressão e à tração por compressão diametral que os NTCs proporcionam. Nesta pesquisa este aumento representou 19% para o traço SD e 37% para o traço CD de elevação da resistência à compressão, e 17% para o traço SD e 19% para o traço CD de aumento da resistência à tração por compressão diametral;
- A adição de NTCs ao concreto reduziu a fluidez deste material. No caso da adição dos NTCs com dispersão prévia em ultrassom, esta redução foi muito pequena, permitindo enquadrar o concreto como de mesma faixa de consistência do concreto de referência, que obteve um abatimento de 20 ± 3 cm. Já a adição de NTCs em pó diretamente na betoneira e sem dispersão prévia, provocou uma queda brusca na trabalhabilidade do concreto, reduzindo seu abatimento para 7 cm, o que afeta a aplicabilidade deste material. Neste caso, seria necessária a adição de água ou de mais aditivo para adequação da consistência;
- A adição de NTCs reduziu a absorção de água por imersão e pelo ensaio do cachimbo. Neste caso também foi verificado que a série com a dispersão por ultrassom potencializou as vantagens ocasionadas pela incorporação de NTCs.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio da do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Construção Civil da Universidade Federal do Paraná (PPGECC-UFPR) e da Pontifícia Universidade Católica do Paraná (PUC PR) e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6. REFERÊNCIAS

- Marcondes, C. G. N. (2012), *Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento portland – absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
- Couto, G. G. (2006), *Nano partículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nano tubos de carbono*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
- Zarbin, A. J. G. (2007), Química de nano materiais. Química Nova, v.30, n.6, p. 1469-1479.
- Herbst, M. H; Macêdo, M. I. F; Rocco, A. M. (2004), *Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar*. Química Nova, v.27, n.6, p. 986-992.
- Batiston, E. R., Hampinelli, D., Oliveira, R. C., Gleize, P. J. P. (2010), “*Funcionalização e efeito da incorporação de nano tubos de carbono na cinética de hidratação em matrizes cimentícias*” in: Congresso Brasileiro do Concreto, 52., Ibracon, Fortaleza (Brasil), pp. 1-12.
- Makar, J., Margeson, J., Luh, J. (2005), “Carbon nanotube / cement composites – early results and potential applications” in: International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications, v.3., pp. 1-10.
- Chaipanich, A., Nochaiva, T., Wongkeo, W., Torkittikul, P. (2010), *Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites*. Materials Science and Engineering: A, v.527, n.4-5, p. 1063–1067.
- Melo, V. S., Calixto, J. M., Ladeira, L. O., Silva, A. P., Oliveira, S. (2011), *Desempenho de argamassas de cimento Portland contendo nanotubos de carbono e aditivo de melamina*. Revista Construindo, v.3, n.2, p. 21-26.

- Li, H., Xiao, H. G., Ou, J. P. (2004), *A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials*. Cement and Concrete Research, v.34, n.6, p. 435-438.
- Konsta-Gdoutos, M. S., Zoi, S. M., Surendra, P. S. (2010), *Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials*. Cement and Concrete Research, v.40, n.7, p. 1052-1059.
- Koshio, A., Yudasaka, M., Zhang, M., Iijima, S. (2001), *Uma maneira simples de reagir quimicamente Nanotubos de carbono de parede simples com materiais orgânicos usando a ultrasonificação*. Nano Letters, v.1, n.7, p. 361-363.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica – Método de ensaio. NBR NM 23, Rio de Janeiro, 2001.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregados para concreto – Especificação. NBR 7211, Rio de Janeiro, 2005.
- American Society for Testing and Materials. Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete. ASTM C 494 / C 494M, USA, 2011.
- American Society for Testing and Materials. Standard Specification for Chemical Admixtures for Use in Producing Flowing Concrete. American ASTM C 1017/C 1017M, USA, 1998.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos. NBR 11768, Rio de Janeiro, 2011.
- Mehta, P. K., Monteiro, P. (2008), *“Concreto – Estrutura, Propriedades e Materiais”* (São Paulo, Brasil: IBRACON), 3ed., p. 674.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregados - Determinação da composição granulométrica – Método de ensaio. NBR NM 248, Rio de Janeiro, 2001.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 um, por lavagem – Método de ensaio. NBR NM 46, Rio de Janeiro, 2003.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente – Método de ensaio. NBR NM 52, Rio de Janeiro, 2009.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios – Método de ensaio. NBR NM 45, Rio de Janeiro, 2006.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregado miúdo - Determinação da absorção de água. NBR NM 30, Rio de Janeiro, 2001.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregado miúdo - Determinação de impurezas orgânicas – Método de ensaio. NBR NM 49, Rio de Janeiro, 2001.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Agregados — Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis – Método de ensaio. NBR 7218, Rio de Janeiro, 1987.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Projeto de estruturas de concreto - Procedimento. NBR 6118, Rio de Janeiro, 2007.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Concreto – Preparo, controle e recebimento – Requisitos. NBR 12655, Rio de Janeiro, 2006.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova - Procedimento. NBR 5738, Rio de Janeiro, 2003.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos – Método de ensaio. NBR 7222, Rio de Janeiro, 2011.
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. Argamassa e concreto endurecido - Determinação da absorção de água por imersão – Índice e vazios e massa específica – Método de ensaio. NBR 9778, Rio de Janeiro, 2005.
- Reunion Internationale des Laboratoires D'Essais et de recherches sur les Materiaux et les Constructions. RILEM Test Method II.4: Water absorption tube test, 2006.

- Melo, V. S. (2009), *Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil.
- Nochaiya, T., Chaipanich, A. (2011), *Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials*. Applied Surface Science, v. 257, n. 6, p. 1941–1945.
- Ludvig, P., Calixto, J. M., Ladeira, L. O., Gaspar, I. C. P. (2011), *Using Converter Dust to Produce Low Cost Cementitious Composites by in situ Carbon Nanotube and Nanofiber Synthesis*. Materials, v. 4, n.3, p. 575-584.
- Melo, V. S., Calixto, J. M. F., Ladeira, L. O., Silva, A. P. (2011), *Macro- and Micro-Characterization of Mortars Produced with Carbon Nanotubes*. ACI Materials Journal, v. 108, n. 3, p. 327-332.