

DESEMPENHO DE ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND CONTENDO NANOTUBOS DE CARBONO E ADITIVO DE MELAMINA

Valquíria S. Melo – Mestre em Construção Civil – UFMG – valquiriasmelo@gmail.com

José M. Calixto – Professor Associado, Departamento de Estruturas – UFMG – calixto@dees.ufmg.br

Luiz Orlando Ladeira – Professor Associado, Departamento de Física – UFMG – ladeira@fisica.ufmg.br

Adriano de P. e Silva – Professor Associado, Departamento de Eng.de Materiais e Construção – UFMG – apsilva@demc.ufmg.br

Sérgio Oliveira – Pesquisador Associado, Departamento de Física – UFMG – sergio@fisica.ufmg.br

Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais
Avenida Antônio Carlos, 6627, Pampulha, CEP 31270-090,
Belo Horizonte - MG.

RESUMO

Desde o seu descobrimento em 1991, os nanotubos de carbono (NTC) têm promovido grandes mudanças na área da engenharia de materiais. No caso específico de matrizes de cimento Portland, esses elementos de escala nanoscópica podem melhorar o desempenho das mesmas. Neste cenário, o objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento de argamassas fabricadas com cimento Portland CP V-ARI, adição física de NTC e aditivo à base de melamina-formaldeído. Para isso, foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas e funcionalizados, em teores de 0,30% e 0,50% em relação ao peso do cimento. O comportamento de matrizes sem a presença de NTC também foi analisado para comparação. A resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral foram os ensaios realizados para a avaliação das propriedades mecânicas. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o ensaio de área superficial específica (BET) foram utilizados na análise da microestrutura das matrizes. A análise dos resultados retratou um melhor

comportamento das argamassas fabricadas com o teor de 0,30% de nanotubos de carbono.

Palavras Chave: nanotubos de carbono, argamassa de cimento Portland, propriedades, melamina.

ABSTRACT

Since their discovery in 1991, carbon nanotubes (CNT) have caused major changes in the area of material science. With respect to Portland cement matrices, these nanoscale elements can improve their performance in several aspects. In this scenario, the objective of this study was to evaluate the behavior of mortars produced with Brazilian CP V type cement, physical incorporation of CNT and a melamine admixture. Functionalized multi-wall carbon nanotubes were used at ratios of 0.30% and 0.50% with respect to Portland cement content. The behavior of mortars without CNT was also analyzed for comparison. The evaluation of mechanical properties consisted of the uniaxial compressive and tensile splitting strength. The scanning electron microscopy (SEM) and the specific surface area test (BET) were employed in the appraisal of microstructure. The analysis of the overall results indicated a better behavior of mortars with 0.30% of carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotubes, Portland cement mortars, properties, melamine.

INTRODUÇÃO

Com a crescente preocupação de se construírem edificações cada vez mais duráveis, vários procedimentos têm sido implementados nas estruturas de concreto armado, como por exemplo, a utilização de cobrimentos maiores nas peças e o controle mais rigoroso dos materiais empregados na mistura.

Visando a ganhos na durabilidade, alguns materiais mais finos (granulometria extremamente pequena) já foram empregados como constituintes do concreto, como foi o caso da sílica ativa e da cinza volante. Esses produtos em escala micrométrica contribuem para o preenchimento de vazios, o que pode gerar um comportamento melhor da estrutura no tocante às propriedades mecânicas e microestrutura do compósito.

Como os resultados obtidos pela inserção de partículas micrométricas nas estruturas foram muito bons, partículas ainda menores, em escala nanométrica (um nanômetro corresponde a um bilionésimo do metro), podem ocasionar avanços maiores do que os obtidos até hoje.

Descobertos no início da década de 90, os nanotubos de carbono (NTC) são folhas de grafeno enroladas de forma cilíndrica, formando um tubo em arranjo hexagonal e são especificados conforme o número de folhas que o constitui: nanotubos de paredes simples, os quais apresentam apenas uma folha, e nanotubos de paredes múltiplas, quando há várias folhas em seu interior, formando tubos dentro de outros.

Por ter uma grande capacidade de resistência à tração, o nanotubo de carbono pode se tornar um importante componente na fabricação de concretos que requeiram bom desempenho na referida propriedade. Além disso, essas nanopartículas se comportam como fibras que interligam um grão a outro, contribuindo para a redução da segregação e a minimização de fissuras. Deve-se ressaltar que, para o melhor comportamento dos nanotubos em matrizes de cimento, é necessária uma correta homogeneização da mistura, a fim de se obter uma dispersão dos NTC por todo o produto final.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento de argamassas de cimento Portland fabricadas com cimento CP V-ARI, aditivo à base de melamina-formaldeído e nanotubos de carbono de paredes múltiplas, funcionalizados, nos teores de 0,30% e 0,50% do peso do cimento. Os ensaios realizados como subsídios para avaliação das propriedades mecânicas foram: resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e módulo de elasticidade. Além das propriedades mecânicas, a microestrutura das argamassas também foi avaliada mediante microscopia eletrônica de varredura (MELO, 2009).

PROGRAMA EXPERIMENTAL

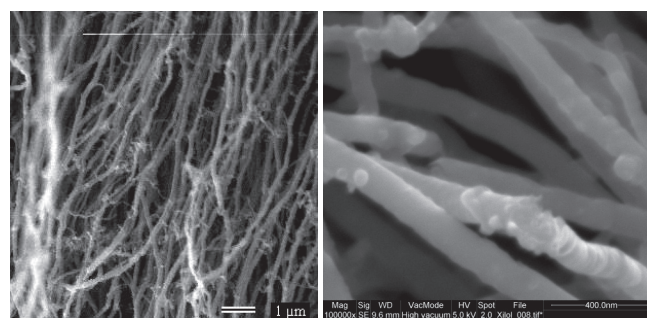
Fabricação e tratamento químico dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono (NTC) utilizados nesta pesquisa foram fabricados pelo processo de decomposição química a vapor (CVD – *Chemical Vapour Deposition*), o qual envolve a reação de decomposição de um precursor de carbono – normalmente um hidrocarboneto insaturado, na presença de um catalisador metálico, em condições adequadas de temperatura, taxa de aquecimento e atmosfera inerte (ENDO *et al.*, 1993).

A mistura utilizada de xilol, cânfora e ferroceno foi submetida a uma temperatura inicial de 200°C, ocasionando sua evaporação. Utilizando-se o gás argônio, esse vapor foi arrastado para o interior do forno, a uma temperatura de 800°C, onde o nanotubo foi gerado pela reação do carbono presente na mistura (vapor) de xilol e cânfora com o catalisador do processo: no caso, o ferro obtido na decomposição do ferroceno.

O fator de forma do nanotubo, dado pela relação entre seu comprimento (L) e diâmetro (d), ficou na faixa entre 8.000 e 90.000, faixa essa que se aproxima dos valores obtidos por Li *et al.* (2005). Espera-se que, quanto maior o comprimento do NTC, melhor será a ligação entre os grãos, pois os nanotubos podem agir como armaduras com suficiente comprimento de ancoragem.

Para a avaliação do alinhamento dos NTC produzidos, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura. Observa-se, pela figura 1a, que o alinhamento das nanopartículas é bem definido, predominantemente na direção vertical. Na figura 1b, nota-se a presença de partículas metálicas aderidas à superfície, que representam o catalisador usado no processo.



(a) Ampliação de 10.000x

(b) Ampliação de 100.000x

Figura 1: Microscopia dos nanotubos produzidos.

Após a produção, os NTC passaram pelo processo de purificação, para a retirada de resíduos metálicos. O processo consistiu em imergi-los numa solução de álcool etílico, levada ao equipamento de ultra-som durante 30 minutos, de modo a facilitar a penetração do álcool. Em seguida, a solução foi colocada em repouso para sedimentação das partículas e retirado o líquido superior. Repetiram-se as etapas de colocação em álcool etílico e nova sedimentação. Com isso, iniciou-se o processo de lavagem com água destilada, sempre trocando a água quando as partículas estivessem sedimentadas. O processo de lavagem foi encerrado quando não havia mais cheiro de álcool e a água estivesse translúcida. O material foi levado a uma estufa, para secagem a 80°C, e posteriormente, a uma mufla a 400°C, para a queima da capa de carbono. Com as partículas metálicas expostas, utilizou-se ácido clorídrico para retirada das mesmas, levando a solução novamente ao ultra-som. O procedimento de lavagem foi efetuado novamente e nova secagem em estufa foi realizada.

Com os nanotubos já purificados, seria necessário realizar um tratamento químico para melhorar a ligação dos NTC com a água presente na mistura. Como os nanotubos são hidrofóbicos, eles tendem a se aglomerar e a repelir as moléculas de água. Para melhorar esse comportamento, foi

feito um processo químico denominado funcionalização, o qual são incorporadas moléculas específicas nas superfícies dos nanotubos. Essas moléculas adicionadas são grupos funcionais, como as carboxilas (-COOH), que favorecem as ligações moleculares. O tratamento químico realizado por MELO (2009) consistiu na utilização de 120 ml de ácido nítrico (HNO_3) para uma quantidade de 3 gramas, aproximadamente, de nanotubos de carbono.

Para a verificação da pureza dos nanotubos de paredes múltiplas usados nessa pesquisa, foram realizadas análises térmicas de TG (termogravimetria) e DTA (análise térmica diferencial), conforme mostrado na figura 2. A linha verde indica a curva termogravimétrica, a linha azul representa a sua derivada e a linha marrom, a análise térmica diferencial.

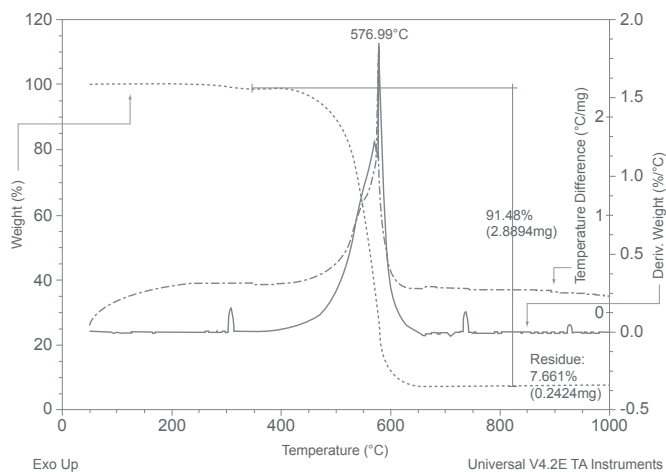


Figura 2: Curvas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA).

Analisando-se as curvas, observa-se que a temperatura de pico foi alta (maior que 500°C), o que indica nanotubos puros, com poucos defeitos e poucas partículas metálicas. A pureza também pode ser comprovada pela baixa porcentagem de resíduos indicada no gráfico, cujo valor foi de 7,66%. Quanto à análise térmica diferencial, a curva obtida está de acordo com o processo de transformação de carbono em gás carbônico (CO_2), por tratar-se de uma reação exotérmica.

A microscopia eletrônica de varredura realizada após o processo de funcionalização corroborou a eficiência do tratamento. A figura 3 mostra os nanotubos de carbono funcionalizados com ácido nítrico. Observa-se que há um posicionamento desordenado dos NTC pela mistura, configuração esta contrária à orientação vertical presente anteriormente, antes do tratamento químico.

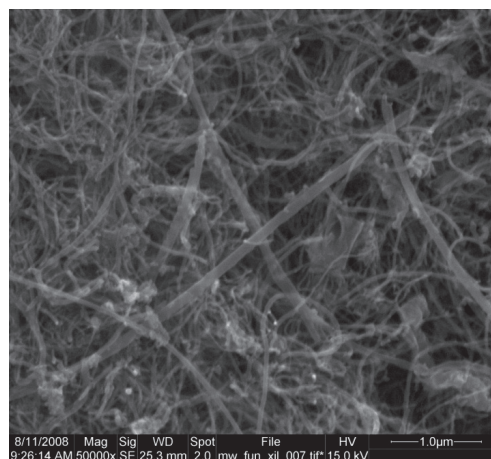


Figura 3: Microscopia dos nanotubos funcionalizados. Ampliação de 50.000x.

MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais usados na confecção dos corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 5×10 cm, foram os seguintes:

- cimento CP V-ARI;
- areias padronizadas pelo IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas, em quatro granulometrias diferentes: 0,15; 0,30; 0,60 e 1,20 mm;
- água;
- aditivo superplastificante à base de melamina-formaldeído, no teor de 1,5% do peso do cimento;
- nanotubos de carbono de paredes múltiplas, funcionalizados, em diferentes teores.

COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS

Foram elaboradas três misturas para a fabricação de corpos de prova, sendo uma argamassa de referência, sem incorporação de nanotubos de carbono, e as outras duas com a presença de NTC. O percentual utilizado das nanopartículas teve como referência o peso do cimento. As misturas realizadas receberam as seguintes nomenclaturas:

- CRM: cimento + areias + água + aditivo;
- CN30M: cimento + areias + água + aditivo + 0,30% NTC;
- CN50M: cimento + areias + água + aditivo + 0,50% NTC.

Com base nas prescrições na NBR 7215 (1996), foram fabricados 27 corpos de prova cilíndricos de 5×10 cm. As quantidades dos materiais empregados estão indicadas na tabela 1.

Tabela 1 – Quantidade de materiais usados por mistura

Material	Quantidade (g)		
	CRM	CN30M	CN50M
cimento	2808	2808	2808
areia grossa	2106	2106	2106
areia média grossa	2106	2106	2106
areia média fina	2106	2106	2106
areia fina	2106	2106	2106
água	1350	1350	1350
aditivo ADIMENT MC	42,12	42,12	42,12
nanotubo	-	8,42	14,04

Decorridas 24 horas após a fabricação dos corpos de prova referentes às três misturas, eles foram desmoldados e colocados em uma câmara úmida até a data do rompimento.

ENSAIOS REALIZADOS

Neste estudo, foram avaliadas as propriedades mecânicas de resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e o módulo de deformação estático.

Para a realização do ensaio de compressão, os corpos de prova cilíndricos, de dimensões 5 x 10 cm, seguiram as prescrições da NBR 7215 (1996) e foram ensaiados nas idades de 3, 7 e 28 dias. Para cada idade, foram utilizados 6 corpos de prova, de modo que três eram rompidos e, com isso, calculada a resistência média a ser utilizada na determinação da tensão superior para o ensaio do módulo. Realizado este ensaio, os 3 corpos de prova foram rompidos e a resistência média à compressão, para cada idade, foi obtida pela média aritmética dos valores encontrados para os 6 corpos de prova.

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral seguiu as prescrições da NBR 7222 (1994) e foi realizado com corpos de prova cilíndricos de 5 x 10 cm, ensaiados nas idades de 3, 7 e 28 dias.

Os procedimentos executados para a realização do ensaio de módulo de deformação foram baseados na NBR 8522 (2003), uma vez que não há norma específica para este tipo de ensaio em argamassas. Os corpos de prova usados foram de mesma forma e dimensões usadas nos ensaios anteriores. As idades adotadas foram de 3, 7 e 28 dias.

No tocante à microestrutura da matriz, foi realizada a microscopia eletrônica de varredura para corpos de prova rompidos aos 28 dias, pelo ensaio de compressão. A análise da microestrutura indicaria se houve modificações internas nas matrizes de cimento contendo nanotubos em relação à matriz de cimento de referência (sem nanotubos).

APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO

Os valores obtidos para o ensaio de resistência à compressão encontram-se na tabela 2. A porcentagem indicada como ganho ou redução foi calculada com base na argamassa de referência.

Tabela 2 – Resultados do ensaio de resistência à compressão

Idade	Parâmetros	CRM	CN30M	CN50M
3 dias	Resistência média (MPa)	38,34	33,70	37,58
	Desvio padrão	3,31	2,85	2,09
	Coefic. de variação (%)	8,62	8,46	5,56
	% ganho/redução	-	-12,11	-2,00
7 dias	Resistência média (MPa)	38,81	40,69	37,79
	Desvio padrão	2,88	2,17	0,84
	Coefic. de variação (%)	7,41	5,33	2,23
	% ganho/redução	-	4,85	-2,62
28 dias	Resistência média (MPa)	43,31	44,60	44,32
	Desvio padrão	4,28	3,53	3,23
	Coefic. de variação (%)	9,88	7,92	7,29
	% ganho/redução	-	2,97	2,31

Nota-se que a inserção de nanotubos de carbono em matrizes de cimento com aditivo de melamina não gerou ganhos significativos para a resistência à compressão. O melhor desempenho obtido foi o da amostra CN30M, aos 7 dias, mas o ganho pode ser considerado pequeno (menor que 5%). Apesar disso, ao se comparar ambas as amostras com NTC, observa-se que o melhor comportamento ficou com a amostra CN30M. Os baixos valores encontrados podem ter sido em função de uma ligação frágil entre os nanotubos e os componentes químicos da mistura, ou seja, não houve uma boa dispersão das nanopartículas no aditivo à base de melamina.

RESISTÊNCIA À TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL

Os resultados do ensaio de resistência à tração por compressão diametral encontram-se na tabela 3.

Tabela 3 – Resultados do ensaio de resistência à tração

Idade	Parâmetros	CRM	CN30M	CN50M
3 dias	Resistência média (MPa)	2,42	3,26	2,51
	% ganho/redução	-	34,91	4,03
7 dias	Resistência média (MPa)	2,77	3,36	2,66
	% ganho/redução	-	21,16	-4,08
28 dias	Resistência média (MPa)	3,00	3,62	3,00
	% ganho/redução	-	20,78	0,00

As amostras com 0,30% de nanotubos apresentaram um comportamento diferenciado em relação às amostras com 0,50% de NTC. Em todas as idades, o ganho de resistência foi significativo, sendo maior na idade de 3 dias (em torno de 35%). Aos 28 dias, o ganho foi em torno de 21%, valor este próximo ao obtido por LI *et al.* (2005), que encontrou um aumento de 25% no ensaio de tração na flexão de corpos de prova prismáticos fabricados com 0,50% de NTC.

Em ambos os ensaios de resistência à compressão e à tração, observa-se que o melhor desempenho foi das amostras com teor de 0,30% de nanotubos. Este fato pode ser um indicativo da presença de uma faixa ótima para inserção de nanopartículas em compósitos de cimento.

Apenas como ilustração, a figura 4 mostra a diferença de coloração entre os corpos de prova. A coloração cinza tende a ficar mais escura à medida que se aumenta o teor das nanopartículas.

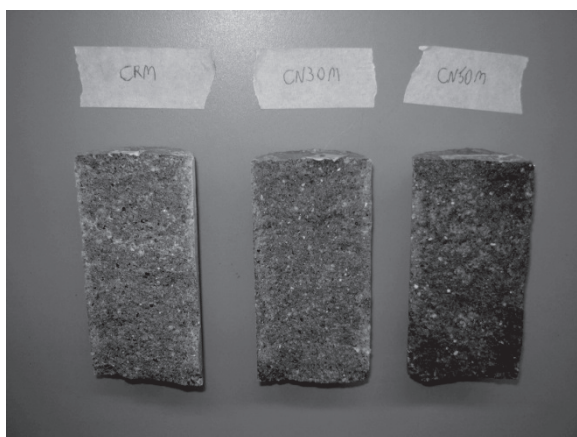


Figura 4: Coloração dos corpos de prova das amostras CRM, CN30M e CN50M, respectivamente.

MÓDULO DE DEFORMAÇÃO ESTÁTICO SECANTE

Os valores encontrados estão indicados na tabela 4. A porcentagem de ganho/redução, assim como nos demais ensaios, foi feita tendo como referência a argamassa sem nanotubos de carbono.

Tabela 4 – Resultados do ensaio de módulo de deformação secante

Idade	Parâmetros	CRM	CN30M	CN50M
3 dias	Módulo médio (GPa)	37,661	39,859	41,702
	% ganho/redução	-	5,84	10,73
7 dias	Módulo médio (GPa)	48,268	44,827	43,368
	% ganho/redução	-	-7,13	-10,15
28 dias	Módulo médio (GPa)	50,065	47,344	46,171
	% ganho/redução	-	-5,44	-7,78

Para o módulo de deformação, a inserção de nanotubos não trouxe bons resultados. Apenas na idade de 3 dias, ocorreram ganhos de, aproximadamente, 6% para a amostra CN30M e de 11% para a amostra CN50M. Isso mostra que, no tocante à rigidez das estruturas com matrizes de cimento, a incorporação de nanotubos de carbono não proporcionou ganhos significativos.

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para a avaliação da morfologia da matriz, foram realizadas microscopias para cada mistura pesquisada. A figura 5 mostra as imagens obtidas.

A figura 5a representa a matriz de cimento hidratada, sem incorporação de nanotubos. Pode-se notar que o aditivo à base de melamina ocasionou uma morfologia um pouco diferente daquela que normalmente se encontra: os cristais aciculares (etringita) formados foram menores, de modo que na ampliação de 10.000x, não ficaram visíveis. Houve, também, a formação de superfícies texturizadas dos grãos, como indicado pelo ponto A na figura 5a. Na amostra CN30M (figura 5b), é bem nítida a formação de feixes mais grossos interligando os grãos (ponto B), que podem ser a etringita ou mesmo os nanotubos revestidos com produtos de hidratação do cimento. A amostra CN50M apresentou uma formação diferente, cuja estrutura pode ser caracterizada pela formação de “pétalas” nos vazios da pasta (ver ponto C na figura 5c). Em ambas amostras com nanotubos percebe-se uma estrutura mais densa comparada à amostra de referência.

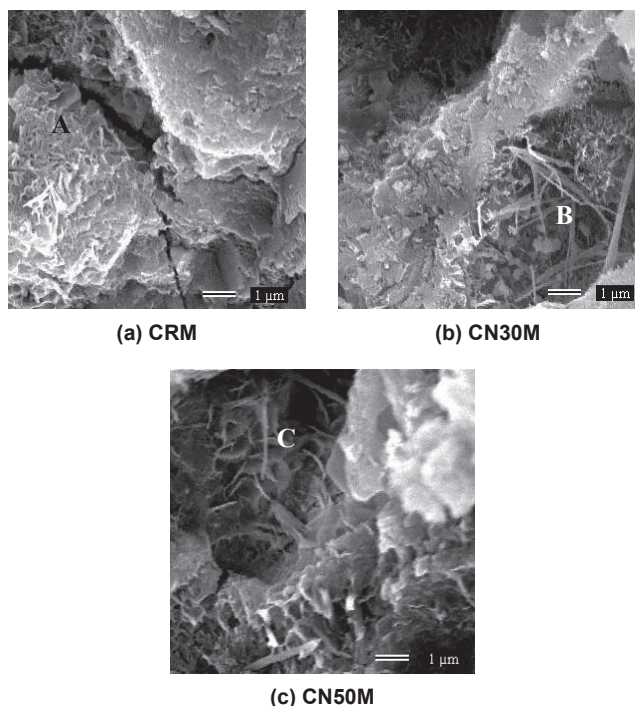


Figura 5 – Microscopia eletrônica de varredura das amostras, todas com ampliação de 10.000x.

CONCLUSÕES

O desempenho das amostras com aditivo à base de melamina-formaldeído para as propriedades de resistência à compressão e módulo de deformação secante não foi muito bom, uma vez que não foram conseguidos ganhos consideráveis. Para a compressão, apesar do baixo desempenho, a amostra CN30M apresentou melhores resultados quando comparada à amostra CN50M. Com relação à resistência à tração, a amostra CN30M obteve o melhor comportamento, com ganhos de, aproximadamente, 35% na idade de 3 dias e 21 % na idade de 28 dias. Esse melhor desempenho à tração já era esperado, uma vez que os nanotubos de carbono apresentam grande resistência nesta propriedade.

As microestruturas identificadas foram diferentes para cada tipo de amostra, sendo que, para as pastas com nanotubos de carbono, a estrutura foi mais densa.

No geral, pode-se concluir que a amostra com 0,30% de NTC obteve o melhor comportamento, uma vez que os ganhos na resistência à tração foram maiores e a microestrutura identificou feixes ligando um grão a outro, que preencheram os poros existentes na pasta, formando assim, uma estrutura mais densa. Esse resultado pode indicar a existência de uma faixa ótima para inserção de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland.

BIBLIOGRAFIA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão*. Rio de Janeiro, 1996.

_____. *NBR 7222: Argamassa e concreto – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos*. Rio de Janeiro, 1994.

_____. *NBR 8522: Concreto – Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação*. Rio de Janeiro, 2003.

ENDO, M.; TAKEUCHE, K.; IGARASHI, S.; KOBORI, K.; SHIRAISHI, M.; KROTO, H.W. The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 54, n. 12, p. 1841-1848, 1993.

LI, Geng Ying; WANG, Pei Ming; ZHAO, Xiaohua. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*, n. 43, p. 1239-1245, 2005.

MELO, Valquíria Silva. *Nanotecnologia aplicada ao concreto: efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland*. 2009. 147 f. Dissertação de Mestrado em Construção Civil, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.