

Análise da dispersão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas com diferentes aditivos dispersantes

Analysis of the dispersion of multi-walled carbon Nanotubes with different dispersing admixtures

André Valmir Saugo Ribeiro¹ , Jéssyca Mendes da Silva¹ , Philippe Jean Paul Gleize¹ 

¹Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Rua João Pio Duarte da Silva, 205, Bairro Córrego Grande, 88040-900, Florianópolis, SC, Brasil.

e-mail: andrecivilutfr@gmail.com, eng.jessycam@gmail.com, p.gleize@ufsc.br

RESUMO

A incorporação de nanomateriais em compósitos cimentícios vem se tornando cada vez mais frequente e tem, como um dos principais objetivos, promover melhorias às propriedades mecânicas e microestruturais. Dentre os diversos nanomateriais existente, os nanotubos de carbono (NTC) se destacam devido à sua elevada resistência, principalmente à tração, e à alta capacidade de deformação elástica. Entretanto, um dos impasses em sua utilização é a dificuldade de realizar uma dispersão eficaz e estável, mas pesquisas apontam que a utilização de aditivos contribui para a desaglomeração do nanomaterial. Sendo assim, este trabalho avaliou a influência de dois tipos de superplastificantes (SPA e SPB), adicionados na proporção de 1:0 a 1:3 (NTCPM:SP), em uma solução sonicada por 5 minutos. Os resultados mostraram que o aditivo SPB foi o que melhor proporcionou uma melhor dispersão com um menor consumo. Pastas de cimento Portland também foram produzidas e comprovou-se que o NTCPM reduziu a consistência das pastas e que a inserção de aditivo ajudou a diminuir esse efeito. Por fim, infere-se que o aditivo, além de melhorar a dispersão do NTCPM, também interage com o cimento Portland, promovendo pastas com maior espalhamento.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono; dispersão; superplastificantes.

ABSTRACT

The incorporation of nanomaterials in cementitious composites has become more and more frequent and has, as one of the main objectives, to promote improvements to the mechanical and microstructural properties. Among the various existing nanomaterials, carbon nanotubes (CNT) stand out due to their high resistance, mainly to traction, and the high capacity of elastic deformation. However, one of the impasses in its use is the difficulty of achieving an effective and stable dispersion, but research shows that the use of additives contributes to the de-agglomeration of the nanomaterial. Thus, this work evaluated the influence of two types of superplasticizers (SPA and SPB), added in the proportion of 1: 0 to 1: 3 (MWCNT: SP), in a sonicated solution for 5 minutes. The results showed that the SPB additive was the one that best provided a better dispersion with less consumption. Portland cement pastes were also produced and it was found that the MWCNT reduced the consistency of the pastes and that the insertion of additives helped to reduce this effect. Finally, it appears that the additive, in addition to improving the dispersion of the MWCNT, also interacts with Portland cement, promoting pastes with greater spread.

Keywords: Carbon nanotube; dispersion; superplasticizers.

1. INTRODUÇÃO

A nanotecnologia, estudo de manipulação da matéria prima em escala atômica e molecular, está presente nas pesquisas direcionados à compósitos cimentícios cujo objetivo é a incorporação de nanoestruturas de alto desempenho, como os nanotubos de carbono que possuem elevado módulo de elasticidade e resistência à tração. Entretanto, alguns desafios envolvem sua efetiva utilização, principalmente no que se refere à garantia da incorporação dessas nanoestruturas eficazmente dispersas.

Os nanotubos de carbono (NTC), desenvolvidos por [1] são compostos por folhas de átomos de carbono enroladas, formando um cilindro em um arranjo paralelamente hexagonal e podem ser classificados quanto à sua composição em dois grupos: paredes simples (NTCPS), formados por uma única camada atômica, e paredes múltiplas (NTCPM), contendo várias camadas concêntricas. Segundo [2–3] os NTCPM são mais utilizados devido ao seu menor custo de fabricação e maior disponibilidade no mercado.

Os NTC possuem algumas características que, ao ser incorporado em compósitos, são capazes de conferir melhorias em suas propriedades mecânicas e de microestrutura. Segundo [4], os nanotubos possuem estabilidade química elevada e alta relação de aspecto, além de contarem com extremidades reativas (não são maciços como, por exemplo, nanofibras). [5] acrescentam que esses nanomateriais possuem capacidade de deformação elástica 60 vezes superior à do aço, sendo extremamente atrativo no que se refere à promoção de resistência à tração em, por exemplo, compósitos de cimento Portland.

Porém, a principal dificuldade de utilização deste nanomaterial refere-se à sua efetiva dispersão. Segundo [6] por possuírem altas relações de aspecto e atração de Van der Waals, os nanotubos tendem a se aglomerarem facilmente. Ao serem incorporados em matrizes cimentícias, por exemplo, esses aglomerados atuam como defeitos, não promovendo melhorias mecânicas, sendo uma das justificativas, a falta de aderência NTC-matriz.

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas cujo objetivo baseia-se na investigação de métodos (físicos e químicos) e metodologias capazes de promover efetiva dispersão, bem como sua estabilidade e manutenção. O método físico mais utilizado é a sonicação que, através da conversão de voltagem elétrica em vibrações mecânicas, produz microbolhas na solução, que ao explodirem, induzem a desaglomeração do nanomaterial (processo de cavitação) [7]. Já os métodos químicos se dividem em não covalentes e covalentes, referentes à utilização de aditivos dispersantes dispersante e à inserção de grupos hidroxila (-OH) ou carboxila (-COOH) na superfície do nanomaterial, respectivamente [6, 8]. Entretanto, deve ser ressaltado que mesmo que o nanomaterial seja submetido a um ou mais métodos de dispersão, isso não é garantia de que aquele método(s) possa acarretar em uma boa qualidade de dispersão dos CNTPM. Além disso, o método de sonicação pode gerar a destruição das camadas do nanomaterial se, por exemplo, submetido a altas potências e/ou tempos prolongados do processo [9–10]. A destruição das camadas do CNTPM pode fazer com que o mesmo não desempenhe seu papel corretamente, e assim não promover melhorias nas propriedades mecânicas de matrizes cimentícias.

Portanto, este trabalho tem por objetivo avaliar a qualidade da dispersão de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) funcionalizados (grupos carboxila) através da comparação do efeito de diferentes teores e tipos de aditivos dispersantes de terceira geração (superplastificantes). Com isso, será possível determinar, com base no tempo de sonicação escolhido, qual teor e o tipo de aditivo que promoveu a melhor dispersão e efeito nas propriedades da pasta de cimento Portland no estado fresco.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Os nanotubos de carbono utilizados neste trabalho (Figura 1), foram adquiridos da empresa Nanostructured & Amorphous Materials, Inc., sendo de paredes múltiplas e funcionalizados, contendo de 1,9 a 2,1%, em peso, de grupos carboxila (-COOH) em sua estrutura. Possuem comprimento de 10–30 μm , diâmetro interno variando entre 5 e 10 nm, e externo, 20 a 30 nm. Além disso, possuem uma área superficial específica menor que 200 m^2/g e 95% de pureza.

2.2. Aditivos dispersantes

Os aditivos dispersantes utilizados na presente pesquisa são aditivos comerciais muito utilizados em obras do cotidiano, e são do tipo dispersante de terceira geração à base de éter carboxílico conhecidos como superplastificantes (SPA e SPB), suas informações estão descritas e especificadas na Tabela 1.

2.3. Cimento Portland

O cimento Portland utilizado foi o CP – V – ARI, a opção por este cimento é justificada por ser o cimento com maior teor de pureza que temos no mercado da construção civil no Brasil. As características químicas e físicas deste insumo são mostradas na Tabela 2.

2.4. Procedimento experimental

O procedimento experimental foi feito da seguinte maneira, primeiramente foi feito o preparo das soluções, com as soluções prontas foi utilizado o ensaio de espectroscopia no ultravioleta visível (Uv-vis) para medir a

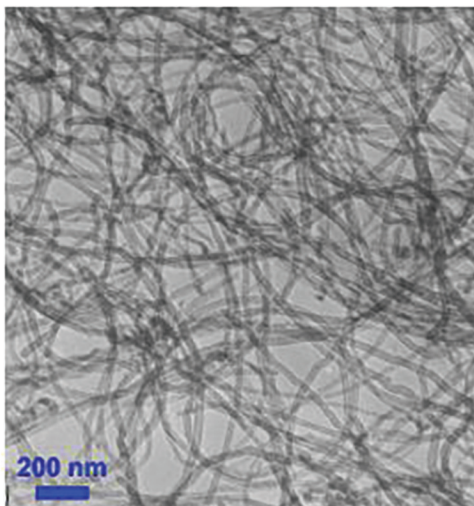


Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura do NTCPM funcionalizado.

Tabela 1: Especificações dos aditivos superplastificantes utilizados.

| ESPECIFICAÇÕES | SPA | SPB |
|---------------------------------------|----------------------------|--------------------|
| Nome químico | Policarboxilato modificado | Policarboxilato |
| Estado físico | Líquido | Líquido |
| Coloração | Alaranjada | Amarelada |
| Massa específica (g/cm ³) | 1,08–1,12 | 1,067–1,107 |
| pH | 4,5–6,5 | 5,8–7,8 |
| Solubilidade em água | Totalmente solúvel | Totalmente solúvel |
| Teor de sólidos (%) | 46,37 | 30,38 |

Tabela 2: Caracterização Física e Química do cimento CP V-ARI.

| ANÁLISE FÍSICA | | ANÁLISE QUÍMICA | |
|--|------|-----------------------|-------|
| Massa específica (g/cm ³) | 3,09 | Perda ao fogo (%) | 4,80 |
| | | Resíduo insolúvel (%) | 1,60 |
| Superfície específica de Blaine (cm ² /g) | 4698 | C ₃ S (%) | 55,80 |
| | | C ₂ S (%) | 9,96 |
| Início de Pega (min) | 217 | C ₃ A (%) | 3,10 |
| | | C ₄ AF (%) | 9,59 |
| Fim de Pega (min) | 277 | CaO (%) | 59,90 |
| | | | |

qualidade da dispersão dos NTCPM dentro da solução. Após a medição da qualidade da dispersão dos NTCPM na solução, foram produzidas pastas de cimento Portland com as soluções produzidas para verificar a influência da qualidade da dispersão no estado fresco das pastas. A seguir será explicado passo a passo como foi realizado cada etapa do procedimento experimental, bem como, os ensaios utilizados nesta pesquisa.

As soluções foram compostas de água com o aditivo dispersante (SPA ou SPB) e o nanomaterial (NTCPM). Para a solução de referência foi utilizado somente o NTCPM com a água, sem aditivo dispersante (f-NTC_1:0). O teor de NTCPM utilizado foi o de 0,1% em relação a massa de cimento Portland (m.c.), esse teor foi adotado pois é um teor comumente utilizado na literatura [11–12]. Já, os teores do aditivo dispersantes foram escolhidos com o objetivo melhorar a dispersão do nanomaterial na solução, mas sem esquecer que uma demanda muito

grande aditivo poderia fazer com que a pasta de cimento exsudasse. Assim os teores adotados foram de 0,1%, 0,2% e 0,3% em relação à massa de cimento Portland.

As soluções foram sonicadas durante o tempo de 5 minutos, esse tempo foi utilizado para que não houvesse exposição do NTCPM em tempo prolongado à sonicação, o que poderia acarretar na quebra ou desmembramento das camadas do nanomaterial. Utilizou-se um sonicador de ponteira modelo *Sonics Vibra-Cell VCX 500* 750 w e frequência de 20Hz. Os parâmetros utilizados foram, amplitude de 50% durante 5 minutos, com ciclos de 20 em 20 segundos (sonicar/parar) para cada solução. Para a melhor compreensão do que foi explicado, segue a seguir um resumo das soluções preparadas para sonicação:

f-NTC_1 (NTCPM):0 (SPA ou SPB) – 0,1% massa de cimento (m.c.) de nanotubos de carbono funcionalizados, sem aditivo;

f-NTC_1:1_SPA – 0,1% m.c. de nanotubos de carbono funcionalizados e 0,1% m.c. do aditivo A;

f-NTC_1:2_SPA – 0,1% m.c. de nanotubos de carbono funcionalizado e 0,2% m.c. do aditivo A;

f-NTC_1:3_SPA – 0,1% m.c. de nanotubos de carbono funcionalizados e 0,3% m.c. do aditivo A;

f-NTC_1:1_SPB – 0,1% m.c. de nanotubos de carbono funcionalizados e 0,1% m.c. de aditivo B;

f-NTC_1:2_SPB – 0,1% m.c. de nanotubos de carbono funcionalizados e 0,2% m.c. do aditivo B;

f-NTC_1:3_SPB – 0,1% m.c. de nanotubos de carbono funcionalizados e 0,3% m.c. do aditivo B.

Na Tabela 3, constam o quantitativo das soluções preparadas, bem como, a energia gerada para dispersar cada solução durante o tempo de 5 minutos com os parâmetros anteriormente indicados.

Após a sonicação, foi pega uma amostra de 3 gramas da solução sonicada e dilui-se em água deionizada, na proporção de 1 grama da solução para 200 gramas de água, para realização do ensaio de Espectroscopia no Ultravioleta Visível (UV-Vis). O restante da solução em que foi retirada 3 gramas serviu para produção das pastas de cimento Portland.

As pastas de cimento Portland foram dosadas para uma relação água/cimento de 0,4. Essa relação foi escolhida para não haver exsudação da pasta com o menor teor de aditivo e também que a pasta de referência (sem aditivo) tivesse uma trabalhabilidade boa para se fazer o teste do mini espalhamento. Os quantitativos dos insumos para produção de todos os traços das pastas de cimento Portland estão indicados na Tabela 4.

O cimento foi adicionado à solução com auxílio de uma espátula durante 1 minuto. Em seguida, utilizou-se um misturador de alta potência (10.000 rpm) durante mais 1 minuto. Posteriormente, com o auxílio da espátula, se fez a raspagem das laterais e parte inferior do recipiente contendo a mistura. Por fim, utilizou-se o misturador realizar a mistura do material durante o período de mais 1 minuto afim de garantir uniformidade da mistura.

Primeiramente foi realizado o ensaio de espectroscopia no ultravioleta visível para as soluções que foram sonicadas, afim de determinar a qualidade da dispersão do nanomaterial. Esse ensaio foi realizado por meio do aparelho da marca *Global Trade Technology*, modelo GTA-96, com faixa de 190 nm a 1000 nm. Para a realização do ensaio a solução foi inserida em cubetas de quartzo de 10mm e colocadas no compartimento do equipamento. Após esse procedimento foi feito o ensaio de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para caracterização dos aditivos e a consequente comparação entre ambos para auxiliar na explicação de resultados obtidos. O ensaio foi realizado no equipamento IR Prestige 21 Shimadzu modelo de 2012.

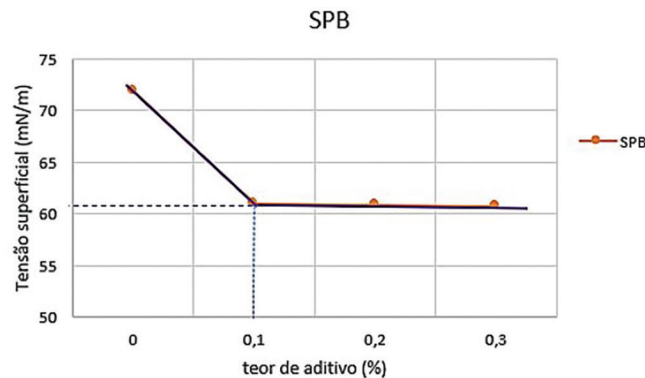
Ainda, foi feita a medida a tensão superficial das soluções com aditivos dispersantes e nanotubos de carbono. Para isso foi realizado o ensaio de tensão superficial através de um tensiômetro Krüss, modelo K8. O método

Tabela 3: Quantitativos para preparação das soluções e energia total de sonicação.

| SOLUÇÕES | ÁGUA (G) | NTC (G) | SP (G) | ENERGIA (J/ML) |
|---------------|----------|---------|--------|----------------|
| f-NTC_1:0 | 33,0 | 0,08250 | – | 181,8 |
| f-NTC_1:1_SPA | 33,0 | 0,08250 | 0,0825 | 278,8 |
| f-NTC_1:2_SPA | 33,0 | 0,08250 | 0,1650 | 279,1 |
| f-NTC_1:3_SPA | 33,0 | 0,08250 | 0,2475 | 276,0 |
| f-NTC_1:1_SPB | 33,0 | 0,08250 | 0,0825 | 257,8 |
| f-NTC_1:2_SPB | 33,0 | 0,08250 | 0,1650 | 273,2 |
| f-NTC_1:3_SPB | 33,0 | 0,08250 | 0,2475 | 267,6 |

Tabela 4: Quantitativos de materiais para produzir as pastas.

| TRAÇOS | CIMENTO(G) | ÁGUA(G) | f-NTC(G) | ADITIVO(G) | SONICAÇÃO |
|---------------|------------|---------|----------|------------|-----------|
| Ref | 75 | 30 | – | – | Não |
| Ref_SPA_1 | 75 | 30 | – | 0,75 | Não |
| Ref_SPA_2 | 75 | 30 | – | 1,5 | Não |
| Ref_SPA_3 | 75 | 30 | – | 2,25 | Não |
| Ref_SPB_1 | 75 | 30 | – | 0,75 | Não |
| Ref_SPB_2 | 75 | 30 | – | 1,5 | Não |
| Ref_SPB_3 | 75 | 30 | – | 2,25 | Sim |
| f-NTC_1:0 | 75 | 30 | 0,75 | – | Sim |
| f-NTC_1:1_SPA | 75 | 30 | 0,75 | 0,75 | Sim |
| f-NTC_1:2_SPA | 75 | 30 | 0,75 | 1,5 | Sim |
| f-NTC_1:3_SPA | 75 | 30 | 0,75 | 2,25 | Sim |
| f-NTC_1:1_SPB | 75 | 30 | 0,75 | 0,75 | Sim |
| f-NTC_1:2_SPB | 75 | 30 | 0,75 | 1,5 | Sim |
| f-NTC_1:3_SPB | 75 | 30 | 0,75 | 2,25 | Sim |

**Figura 2:** Determinação do ponto crítico de concentração micelar.

odo utilizado foi o anel de Du Nouy com análises realizadas em temperatura controlada de 25 °C. Ressalta-se, que se teve o cuidado com o procedimento de aplicação de força pela balança de torção executando lentamente para evitar erros de determinação. A partir da tensão superficial das soluções pode ser encontrada a concentração micelar crítica do superplastificante quando inserido na solução de água e nanotubos de carbono. Esse ponto é encontrado onde ocorre a intersecção entre as linhas conforme ilustrado na Figura 2.

Assim, verifica-se que o teor de concentração crítica micelar do SPB na solução é 0,1% e sua tensão superficial neste ponto é de 61 mN/m. Em relação às pastas, realizou-se, no estado fresco, o ensaio de mini espalhamento desenvolvido por Kantro em 1980 que avalia o comportamento e fluidez das pastas de cimento, utilizando um tronco de cone com diâmetro de 19 mm no topo, e 48 mm, na base, e uma altura de 57 mm. Após a estabilização do espalhamento, mede-se 3 vezes o perpendicularmente o diâmetro de abertura em 3 sentidos e faz-se a média das leituras. Ressalta-se que mesmo não possuindo uma normatização, este ensaio é amplamente utilizado nas pesquisas referentes à produção de pastas. Ainda, foi realizado o ensaio de massa específica no estado fresco para encontrar o teor de ar incorporado de cada pasta produzida conforme a ABNT NBR 13278.

3. RESULTADOS E ANÁLISES

Nesse tópico serão mostrados os resultados do estudo, bem como, as análises cabíveis para ajudar a compreensão dos resultados.

3.1. Dispersão dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas

Após ser realizado o ensaio de espectroscopia no ultravioleta visível das soluções sonicadas com o aditivo SPA, foram coletados os resultados e estão ilustrados nas Figuras a seguir.

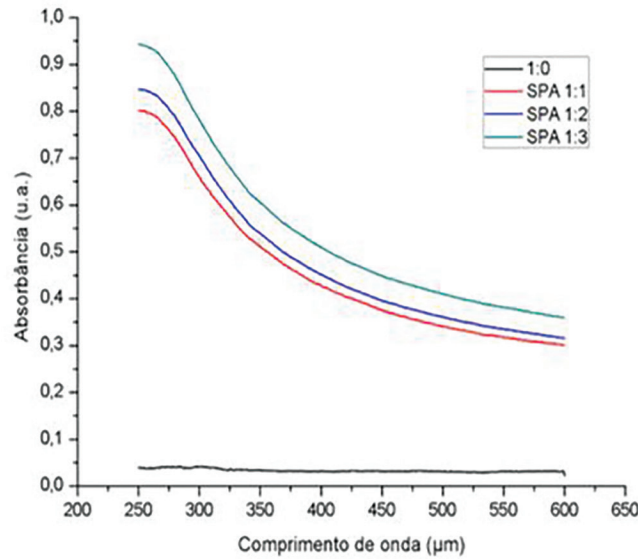


Figura 3: Resultados do ensaio de UV-vis para as soluções sonicadas com o aditivo SPA.

Conforme comentado anteriormente, a Figura 3 apresenta a capacidade de absorvância ao utilizar-se o aditivo A, nos teores de 0,1, 0,2 e 0,3% m.c., produzidas com 5 minutos de sonicacão. Além disso, também se realizou o ensaio na solução f-NTC_1:0, sem aditivo, para que seja possível comparar o efeito que a adição de superplastificante produz no que diz respeito à dispersão.

Ao utilizar o aditivo tipo A se percebe uma tendência de que, quanto maior o teor de dispersante incorporado na solução, maior a absorvância, conseqüentemente, maior o índice de dispersão do nanomaterial. Sendo assim, para este tipo de aditivo, 5 minutos de sonicacão e 0,1% m.c. de NTC, indica-se o teor de 0,3% m.c. do SPA para uma maior dispersão. Entretanto conforme pode ser verificado na Figura 4, as soluções sonicadas com o aditivo B não apresentarem mesmo comportamento do que as soluções sonicadas com o aditivo A.

Nota-se que, O teor de 0,1% m.c. de SPB foi suficiente para promover a melhor dispersão dos nanotubos, proporcionando uma maior capacidade de absorvância. A partir do momento em que se aumentou o teor do aditivo na solução, a absorvância reduziu, promovendo uma queda na quantidade de nanotubos dispersos. Este comportamento, de acordo com os estudos de [13] está diretamente ligado à concentração micelar crítica (CMC), que é a concentração correta de dispersante a ser incorporada, com base no teor de nanotubo adotado. Com base na Figura 5, se a quantidade de aditivo for superior a CMC, a adição de dispersante promoverá a for-

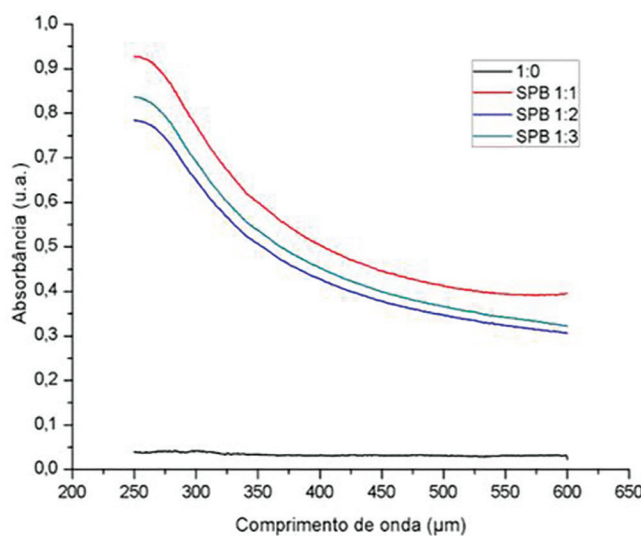


Figura 4: Resultados do ensaio de UV-vis para as soluções sonicadas com o aditivo SPB.

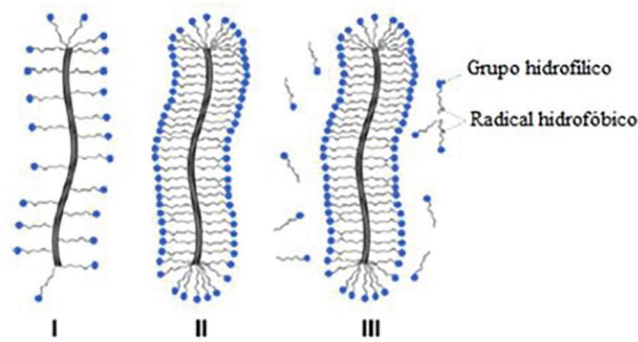


Figura 5: Esquema representativo do arranjo das moléculas de dispersante adsorvidas na superfície dos nanotubos adaptado de [14].

mação de multicamadas de suas moléculas, formando micelas que levam a redução de nanomaterial disperso e, conseqüentemente, à floculação e a uma re-aglomeração (Figura 5 – III).

Ressalta-se ainda que, se a quantidade de dispersante é insuficiente (Figura 5 – I), a superfície do NTC não será revestida uniforme e completamente, não promovendo uma total dispersão. Já, se uma dosagem adequada for obtida (Figura 5 – II), micelas do dispersante impedem a formação de novos aglomerados através da repulsão eletrostática mútua ou impedimento estérico, promovendo uma total dispersão do nanomaterial.

A Figura 6 apresenta a espectroscopia UV-Vis de acordo com o teor de aditivo que promoveu a melhor dispersão para SPA e SPB. As curvas de absorbância f-NTC_1:3_SPA e f-NTC_1:1_SPB indicam que se obteve, com distintos teores, praticamente a mesma capacidade de absorção. Ou seja, para se obter resultados semelhantes, é necessário incorporar 3 vezes a quantidade de SPA se comparado à quantidade de SPB.

Os resultados encontrados para o SPA corroboram com os estudos de [14] que obtiveram, com a mesma relação de 1:1, dispersões estáveis por um período de 4 semanas. De forma complementar, [15] ao sonicar durante 40 minutos, encontrou um teor ótimo de 1:0,05. Cabe ressaltar que, ao mudar qualquer parâmetro de análise, como amplitude ou tempo de sonicação, os resultados referentes à dispersão variam. Ressalta-se que, o tempo de 5 minutos foi adotado para que se evitasse impactos negativos aos NTCPM.

Cabe ressaltar que, a diferença entre a efetividade da dispersão do NTCPM pelos aditivos superplastificantes têm relação com a diferença entre o tamanho da sua molécula, cadeias laterais, peso molecular e a adsorção da molécula na superfície [16]. Segundo [17] a maior quantidade de adsorção das moléculas de aditivos dispersantes à superfície está relacionada a maiores densidades carboxílicas do aditivo. Ainda, [18], infere que a capacidade de adsorção da molécula está ligada ao comprimento das cadeias laterais, quanto menor o comprimento dessas cadeias maior será sua capacidade de adsorção. Assim, com base nos resultados apresentados, se pode inferir que o aditivo SPB possui menor comprimento de cadeias laterais e/ou maior densidade

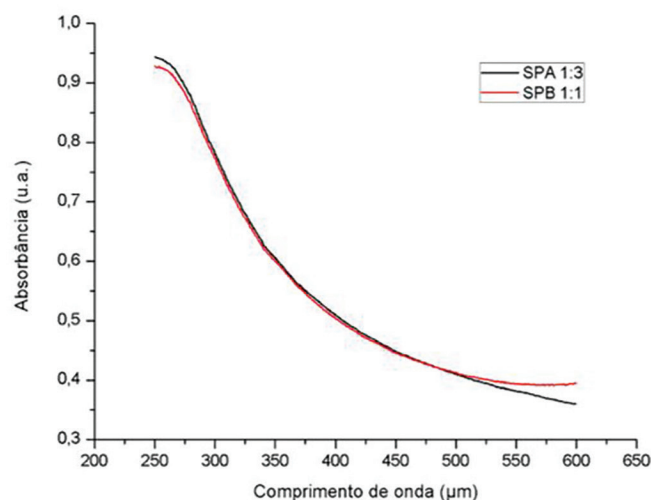


Figura 6: Melhores Resultados do ensaio de UV-Vis das soluções sonicadas dos aditivos SPA e SPB.

carboxílica do que o SPA, o que faz obter a mesma qualidade de dispersão do NTCPM com 3 vezes menor quantidade de aditivo do que o SPB.

3.2. Concentração crítica micelar e FTIR

Os resultados de caracterização dos aditivos SPA e SPB utilizando espectroscopia no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e do ensaio de tensão superficial dos aditivos das soluções com os aditivos SA e SB, são ilustrados nas Figura 7 e 8, respectivamente.

Conforme pode ser verificado na Figura 7, os resultados do ensaio de FTIR indicam que ambos os aditivos possuem base química de policarboxilato, isso porque, conforme [19–21], aditivos à base de éter policarboxilato possuem picos de intensidade nos comprimentos de onda entre 3400 cm^{-1} a 3200 cm^{-1} , quando expostos ao ensaio de FTIR, além da presença do grupo éter no comprimento de onda entre 1250 cm^{-1} a 950 cm^{-1} . Além disso, as curvas mostram que o aditivo SPA possui maior pico de hidroxila do que o SPB (comprimento de onda entre 3000 cm^{-1} e 3500 cm^{-1}) e que o pico pertencente ao grupo carbonila é maior no SPB do que no SPA (comprimento de onda entre 1000 cm^{-1} e 1500 cm^{-1}), isso pode indicar que o aditivo SPA possui menor concentração molecular do que o aditivo SPB.

A partir dos resultados observados na Figura 8, observa-se que a solução com o aditivo SPB alcança um patamar que estabiliza sua tensão superficial para teores maiores que 0,1%, não diminuindo a tensão superficial para teores maiores do que 0,1%. Traçando as os segmentos de reta para se obter o ponto de CMC de cada aditivo para as soluções se obteve que o aditivo SPB resultou no teor de 0,1% de aditivo e tensão superficial de 61 mN/m e o aditivo SPA no teor de 0,15% e uma tensão superficial de 53,5 mN/m. A concentração crítica micelar pode ser definida como a menor concentração onde ocorre a formação de micelas de um aditivo e o aumento da concentração do aditivo, após este ponto o aumento no teor de aditivo tem pouco ou nenhuma influência na tensão superficial da solução. Conforme verificado na Figura 7, a utilização de aditivo dispersante em baixas teores têm como característica de diminuir a tensão superficial das soluções [22–23].

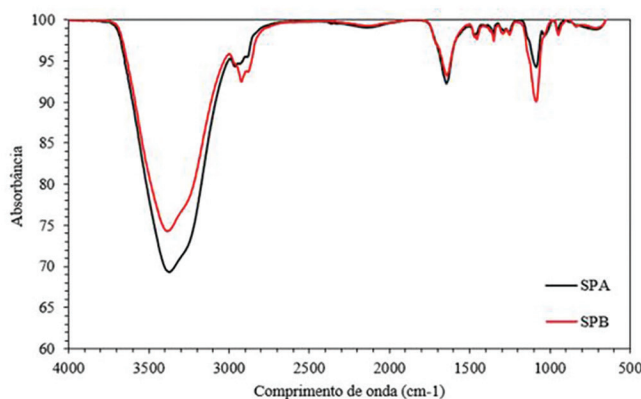


Figura 7: Caracterização química dos aditivos por meio do FTIR.

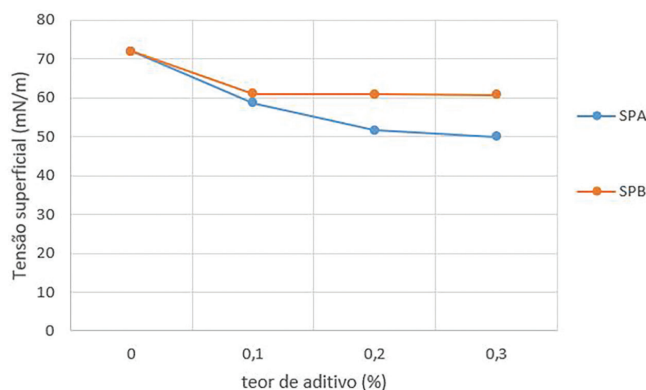


Figura 8: Tensão superficial das soluções com os aditivos SPA e SPB.

A tensão superficial diminui conforme o aumento do teor de aditivo utilizado até que em um determinado teor de aditivo adicionado sua tensão superficial não diminui e ocorre a estabilização dessa tensão mesmo com o aumento do teor utilizado de aditivo, esse ponto em que ocorre a estabilização da curva é chamado de CMC (concentração crítica micelar). Em geral, o ponto crítico de concentração micelar depende das características do aditivo e do teor utilizado. Conforme discutido por [24] a diferença entre o ponto de CMC dos aditivos deve ser creditada às diferenças moleculares dos mesmos. Ainda o autor comenta que, a escolha do tipo ou teor do aditivo que será utilizado depende de outros fatores e não somente do ponto de CMC dos dois, mas que a otimização dessa variável é importante pois afeta o custo, as propriedades do estado fresco e endurecido da mistura que será produzida.

Por fim, indica-se que para esta variável, o aditivo que apresentou maior eficiência foi o aditivo SPB, já que atingiu o CMC com menor teor de aditivo em relação ao SPA. Assim, necessita-se de menor quantidade desse aditivo para que um Sistema com sua inserção atinja a estabilidade. Esses resultados vão ao encontro dos resultados encontrados no ensaio de UV-vis, já que no ensaio de UV-vis o aditivo que desempenhou melhor qualidade de dispersão no Sistema foi o aditivo SPB.

3.3. Espalhamento das pastas de cimento Portland

Após a produção das pastas de cimento Portland, conforme anteriormente descrito, foram coletados os resultados do ensaio de mini espalhamento, e são mostrados na Tabela 5 e Figura 9.

A incorporação de superplastificante em compósitos cimentícios auxilia na trabalhabilidade promovendo um maior espalhamento do material. Sendo assim, quanto maior o teor de aditivo utilizado maior foi o espalhamento,

Tabela 5: Resultados dos espalhamentos das pastas.

| AMOSTRAS | MINI ESPALHAMENTO (MM) | | | |
|---------------|------------------------|----------|----------|-------|
| | MEDIDA 1 | MEDIDA 2 | MEDIDA 3 | MÉDIA |
| Ref | 56,8 | 55,8 | 56,6 | 56,4 |
| Ref_SPA_1 | 83,3 | 86,6 | 86,8 | 85,6 |
| Ref_SPA_2 | <i>Exsudação</i> | | | |
| Ref_SPA_3 | <i>Exsudação</i> | | | |
| Ref_SPB_1 | 93,3 | 92,9 | 92,8 | 93,0 |
| Ref_SPB_2 | <i>Exsudação</i> | | | |
| Ref_SPB_3 | <i>Exsudação</i> | | | |
| f-NTC_1:0 | 48,9 | 50,2 | 50,9 | 50,0 |
| f-NTC_1:1_SPA | 49,9 | 50,2 | 49,4 | 49,9 |
| f-NTC_1:2_SPA | <i>Exsudação</i> | | | |
| f-NTC_1:3_SPA | <i>Exsudação</i> | | | |
| f-NTC_1:1_SPB | 53,6 | 54,1 | 54,4 | 54,0 |
| f-NTC_1:2_SPB | <i>Exsudação</i> | | | |
| f-NTC_1:3_SPB | <i>Exsudação</i> | | | |

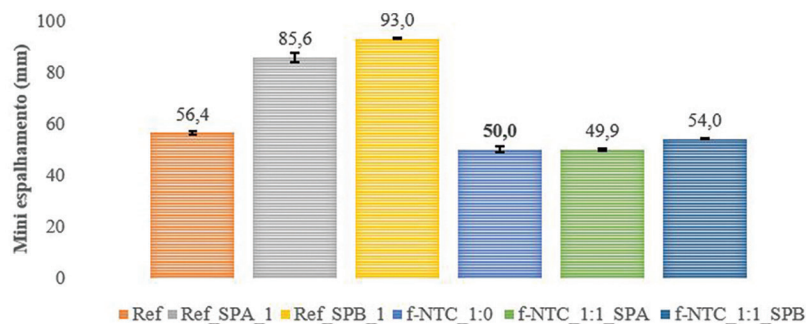


Figura 9: Espalhamentos das pastas.

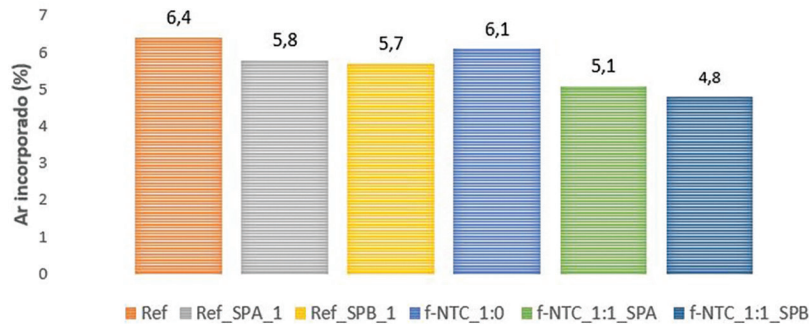


Figura 10: Teor de ar incorporado pelas pastas.

conforme indicado na Figura 9. Entretanto, conforme foi verificado no ensaio de mini espalhamento, Tabela 5, a utilização de altos teores de aditivos dispersantes pode fazer com que a mistura resulte em patologias relacionadas ao seu estado fresco, como por exemplo exsudação e segregação. Essas patologias fazem com que as propriedades no estado fresco, endurecido e a durabilidade da mistura cimentícia fiquem comprometidas.

Além disso, conforme visualizado na Figura 9, a utilização de NTCPM as pastas de cimento Portland resultaram em menores espalhamentos em comparação as mesmas pastas sem o nanomaterial. De acordo com [25], a redução da trabalhabilidade ao se incorporar nanotubos funcionalizados conduz à formação de grupos carboxila hidrofílicos e grupos hidroxila na superfície dos NTC, fazendo com absorvam a água de mistura, reduzindo a trabalhabilidade dos compostos cimentícios. Além disso, os NTCPM têm elevada área superficial específica, o que colabora para diminuição da consistência de misturas cimentícias. Além de que, a inserção de NTCPM nas pastas faz com que o volume de sólidos aumente, bem como, o intertravamento entre as partículas do sistema, já que o nanomaterial têm seu formato mais próximo de lamelar do que esférico. Com isso, aumentasse também a dificuldade de escoamento do material, acarretando menores espalhamentos.

Além disso, verifica-se que há uma tendência das pastas produzidas com o aditivo SPB resultarem em maiores espalhamentos do que as pastas produzidas com o aditivo SPA. O que vem ao encontro dos resultados encontrados na dispersão das soluções pelo ensaio de espectroscopia no ultravioleta visível, aonde o aditivo SPB resultou em menores teores para obter mesma qualidade da dispersão em relação ao aditivo SPA. Podendo assim, corroborar com a validação das hipóteses sobre os aditivos anteriormente comentadas. Aonde foi comentado que o aditivo SPA poderia possuir maior densidade molecular e/ou menores cadeias laterais.

Para as pastas produzidas com NTCPM pode-se verificar que, quando houve a inserção do aditivo elas resultaram em maiores consistências do que a pasta de NTCPM sem aditivo (1:0). Esse fator pode ser relacionado ao aditivo que além de dispersar o NTCPM, interage com o cimento Portland, e assim, ajuda a fluidificar a mistura. Segundo [26], o aditivo policarboxilato têm ativos grupos não polares que ajudam a dispersar os NTCPM enquanto os grupos polares interagem com o cimento Portland, o que cria dispersões estáveis promovendo maiores consistências para as misturas cimentícias.

Pode ser verificado na Figura 10, as pastas com menores espalhamentos resultaram em maiores teores de ar incorporado, isso pode ter ocorrido pela maior dificuldade de adensamento dessas pastas. Também, observou-se que as pastas de cimento Portland produzidas com o NTCPM indicaram uma tendência de diminuição do teor de ar incorporado. Segundo [27–28], além do cimento Portland, o NTCPM também interage com o aditivo dispersante e assim se tem menor quantidade de aditivo químico para interagir com as partículas de cimento Portland gerando menores quantidades de ar incorporado. Ainda, a inclusão de NTCPM faz com que ocorra uma densificação da matriz cimentícia fazendo com que espaços antes não ocupados agora são preenchidos pelo nanomaterial [7, 29–30].

4. CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos neste estudo pôde-se avaliar a influência de diferentes aditivos na dispersão de NTCPM funcionalizados (-COOH), e com isso infere-se:

- Ao se utilizar o aditivo SPA, quanto maior o teor utilizado na solução, melhor foi a dispersão dos NTCPM, já para o aditivo SPB foi visualizado que o aumento da quantidade de aditivo não proporcionou melhor qualidade da dispersão dos NTCPM;
- O teor de concentração crítica micelar do aditivo dispersante SPB foi menor do que o SPA, considerando a adição de 0,1% m.c. de NTCPM e tempo de 5 minutos de sonicação com 50% de amplitude. Sendo assim,

para um mesmo efeito de qualidade de dispersão dos NTCPM é necessário utilizar maior teor de SPA em relação ao SPB para obtenção de melhor qualidade de dispersão.

- Corroborando com os resultados encontrados para qualidade de dispersão dos NTCPM, foi mostrado com o ensaio de FTIR que o aditivo SPB pode ter melhor eficiência do que ao aditivo SPA pois possui maior concentração da molécula do aditivo químico em relação ao aditivo SPB.
- A presença de aditivo juntamente com o NTCPM faz com que as pastas tenham maiores consistências do que a pasta com NTCPM sem aditivo. O aditivo além de dispersar os NTCPM, ajudam a fluidificar a mistura pois há sua interação também com o cimento Portland ajudando em sua dispersão.
- A inserção do nanomaterial nas pastas de cimento Portland fez com que seus espalhamentos diminuíssem, bem como, seus teores de ar incorporado. Isso se deve ao fato de que o NTCPM promove a densificação da matriz cimentícia por efeito *filler*, além de que, ele adsorve parte do aditivo dispersante em sua superfície.

5. AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina – PPGEC – UFSC. À CAPES e ao CNPQ que nos auxiliam em nossas pesquisas. Agradecemos o apoio para elaboração deste estudo às empresas SUPREMO SECIL Cimentos e MAX MOHR pela contribuição com o cimento e agregados, e a empresa MC Bauchemie pela disponibilização dos aditivos.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] IJIMA, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, v. 354, n. 6348, pp. 56–58, 1991.
- [2] KREUPL, F., GRAHAM, A.P., DUESBERG, G.S., *et al.*, “Carbon nanotubes in interconnect applications”, *Microelectronic Engineering*, v. 64, n. 1–4, pp. 399–408, 2002.
- [3] 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, pp. 647–655, 2012.
- [4] SUN, J., GAO, L., “Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation”, *Carbon*, v. 41, n. 5, pp. 1063–1068, 2003.
- [5] LI, G.Y., WANG, P.M., ZHAO, X., “Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes”, *Carbon*, v. 43, n. 6, pp. 1239–1245, 2005.
- [6] LIEW, K.M., KAI, M.F., ZHANG, L.W., “Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 91, pp. 301–323, 2016.
- [7] 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. 2013, pp. 1–19, 2013.
- [8] SINDU, B.S., SASMAL, S., “Properties of carbon nanotube reinforced cement composite synthesized using different types of surfactants”, *Construction and Building Materials*, v. 155, pp. 389–399, 2017.
- [9] MENDOZA REALES, O.A., TOLEDO FILHO, R.D., “A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites”, *Construction and Building Materials*, v. 154, pp. 697–710, 2017.
- [10] MENDOZA-REALES, O.A., SIERRA GALLEGO, G., TOBÓN, J.I., “The mechanical properties of Portland cement mortars blended with carbon nanotubes and nanosilica: A study by experimental design”, *Dyna*, v. 83, n. 198, p. 136–141, 2016.
- [11] YAZDANI, N., MOHANAM, V., “Carbon Nano-Tube and Nano-Fiber in Cement Mortar: Effect of Dosage Rate and Water-Cement Ratio”, *International Journal of Material Sciences*, v. 4, n. 2, p. 45–52, 2014.
- [12] HAWREEN, A., BOGAS, J.A., DIAS, A.P.S., “On the mechanical and shrinkage behavior of cement mortars reinforced with carbon nanotubes”, *Construction and Building Materials*, v. 168, pp. 459–470, 2018.
- [13] SOBOLKINA, A., MECHTCHERINE, V., BELLMANN, C., *et al.*, “Surface properties of CNTs and their interaction with silica”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 413, pp. 43–53, 2014.
- [14] MADNI, I., HWANG, C.Y., PARK, S.D., *et al.*, “Mixed surfactant system for stable suspension of multi-walled carbon nanotubes”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 358, n. 1–3, pp. 101–107, 2010.
- [15] ALREKABI, S., CUNDY, A., LAMPROPOULOS, A., *et al.*, “Experimental Investigation on the Effect of Ultrasonication on Dispersion and Mechanical Performance of Multi-Wall Carbon Nanotube-Cement

- Mortar Composites”, *International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering*, v. 10, n. 3, p. 261–267, 2016.
- [16] RAMACHANDRAN, V.S., MALHOTRA, V.M., JOLICOEUR, C., *et al.*, *Superplasticizers: properties and applications in concrete*. Ottawa: CANMET Materials Technology Laboratory, 1998.
- [17] HE, Y., ZHANG, X., SHUI, L., *et al.*, “Effects of PCEs with various carboxylic densities and functional groups on the fluidity and hydration performances of cement paste”, *Construction and Building Materials*, v. 202, pp. 656–668, 2019.
- [18] WEN, X.-D., FENG, L., HU, D.-Y., *et al.*, “Effect of side-chain length in polycarboxylic superplasticizer on the early-age performance of cement-based materials”, *Construction and Building Materials*, v. 211, pp. 26–32, 2019.
- [19] MA, S., ZHAO, P., GUO, Y., *et al.*, “Synthesis, characterization and application of polycarboxylate additive for coal water slurry”, *Fuel*, v. 111, pp. 648–652, 2013.
- [20] JANOWSKA-RENKAS, E., “The influence of the chemical structure of polycarboxylic superplasticizers on their effectiveness in cement pastes”, *Procedia Engineering*, v. 108, pp. 575–583, 2015.
- [21] LI, Z., LI, B., ZHAO, Z., *et al.*, “Rapid Identification and Quantitative Analysis of Polycarboxylate Superplasticizers Using ATR-FTIR Spectroscopy Combined with Chemometric Methods”, *Mathematical Problems in Engineering*, v. 2021, 6613382, 2021.
- [22] MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M., *Concreto: microestrutura, propriedades e materiais*. 2 ed. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, 2014.
- [23] RIXOM, R., MAILVAGANAM, N., *Chemical Admixtures for Concrete*, 3 ed. London: E & FN Spon, 1999.
- [24] ROMANO, R.C.O., *Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil*. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- [25] KANG, S.T.K., SEO, J.Y., PARK, S.H., “The characteristics of CNT/Cement composites with acid-treated MWCNTs”, *Advances in Materials Science and Engineering*, v. 2015, 308725, 2015.
- [26] COLLINS, F., LAMBERT, J., DUAN, W.H., “The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC paste mixtures”, *Cement and Concrete Composites*, v. 34, n. 2, pp. 201–207, 2012.
- [27] MAKAR, J.M., MARGESON, J., LUH, J., *Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications*. Ottawa: NRC Publications Archive, 2005.
- [28] SINGH, A.P., GUPTA, B.K., MISHRA, M., *et al.*, “Multiwalled carbon nanotube/cement composites with exceptional electromagnetic interference shielding properties”, *Carbon*, v. 56, pp. 86–96, 2013.
- [29] MATARREDONA, O., RHOADS, H., LI, Z., *et al.*, “Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS”, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 48, pp. 13357–13367, 2003.
- [30] YUREKLI, K., MITCHELL, C.A., KRISHNAMOORTI, R., “Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes”, *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 32, pp. 9902–9903, 2004.