



Nanotubos de carbono en concreto de cemento Portland. Influencia de la dispersión en las propiedades mecánicas y en la absorción de agua

C. G. N. Marcondes¹, M. H. F. Medeiros², J. Marques Filho², P. Helene³

¹ Universidad Pontificia Católica de Paraná (PUCPR), Brasil.

² Departamento de Construcción Civil, Universidad Federal de Paraná (UFPR), Brasil.

³ Universidad de São Paulo (USP), Brasil.

Información del artículo

DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v5i2.80>

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

© 2015 ALCONPAT Internacional

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.alconpat.org
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 publicación: 30 de mayo 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.

RESUMEN

Los nanotubos de carbono (NTC) son estructuras de carbono que se obtienen en forma cilíndrica a escala nanométrica. Este artículo presenta una evaluación de la adición de NTC a 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, se prepararon tres mezclas de hormigón sin NTC (referencia) y dos con 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 analizaron las propiedades de fluidez, resistencia a la compresión, tracción y absorción del agua. El contenido de NTC añadido fue de 0,30% con respecto a 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.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNTs) are carbon structures that take the shape of cylinders in nanometric 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.

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.

Autor de contacto: Marcelo H. F. Medeiros (medeiros.ufpr@gmail.com)

1. INTRODUCCIÓN

Investigaciones realizadas en el área de nanotecnología y cemento han demostrado que algunas adiciones de nano compuestos al cemento permiten modificaciones importantes en su microestructura lo que a su vez proporciona la producción de concretos más resistentes, menos porosos y más durables (Marcondes, 2012). Dentro de la categoría de posibles nano materiales se encuentran los nanotubos de carbono (NTC), enfoque de este trabajo.

Los nanotubos de carbono (NTCs) son estructuras de carbono que, después de sintetizadas, se obtienen de cilindros en escala nanométrica y miden aproximadamente 3nm de diámetro por 1000 mm de largo (Couto, 2006).

Desde el punto de vista estructural, existen dos tipos de nanotubos de carbono: los de pared simple, constituidos por una única hoja de grafeno enrollada sobre sí misma para formar un tubo cilíndrico, y los de paredes múltiples, que comprenden un conjunto de nanotubos de carbono coaxiales, con varias hojas de grafeno enrolladas en forma de tubo (Zarbin, 2007). Los nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) son más difíciles de ser sintetizados, lo que eleva su costo y prácticamente impide su aplicación a gran escala (Herbst et al., 2004).

El presente trabajo utilizó los NTCs de paredes múltiples, en función de su menor costo y disponibilidad con relación a los de paredes simples. Los mismos fueron adquiridos de una empresa en Bélgica y adicionados al concreto, con el objetivo de estudiar el efecto de los NTCs en la absorción de agua, en la fluidez del concreto en estado fresco y las propiedades mecánicas de resistencia a compresión y tracción y por compresión diametral.

2. ADICIÓN DE NTC EN MEZCLAS DE CEMENTO PORTLAND

La adición de NTCs a compuestos cementicios es un tema que viene siendo estudiado en diversas universidades nacionales e internacionales como se ilustra en la Tabla 1.

Tabla 1. Algunas de las principales universidades actuantes en la investigación de nano materiales aplicados a compuestos cementíceos.

| Institución | Departamento | Investigadores |
|---|---|---|
| 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 Ingeniería 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 |

Lo que justifica la investigación en esta área es que algunos estudios (tales como los realizados por: Marcondes (2012), Batiston et al (2010), Makar et al (2005), Chaipanich et al (2010), Melo et al (2011) y Li et al (2004) comprueban el buen desempeño de las nano partículas cuando son adicionadas en mezclas y morteros de cemento portland. Debido a su tamaño minúsculo, tales partículas contribuyen para rellenar los espacios vacíos y en consecuencia, para la mejora de diversas propiedades de esos materiales. Por tanto todavía existen algunas barreras que deben superarse. De acuerdo con Batiston et al (2010), los dos principales desafíos para la introducción de nanotubos de carbono en mezclas de concreto son: la homogenización y distribución de los nanotubos en la mezcla y estudiar la interacción de los NTCs con los compuestos resultantes de la hidratación del cemento. Este último aspecto puede ser interpretado como la necesidad de entender las mudanzas proporcionadas por la adición de las NTCs en compuestos de cemento portland tales como: alteraciones en la microestructura, en la cinética de las reacciones de hidratación, en la adherencia pasta agregados entre otras.

En lo que respecta a la distribución de los NTCs en una mezcla de cemento, diversos métodos vienen siendo utilizados destacándose la zonificación y funcionalización de los NTCs utilizando las mezclas de ácido nítrico y ácido sulfúrico (Li et al., 2004; Konsta-Gdoutos et al., 2010).

Para los investigadores Koshio et al (2001), el ultrasonido puede ser considerado una técnica eficaz para la dispersión de nanotubos de carbono en agua, aceite o polímeros. Para esos investigadores las fuerzas de cizallamiento generadas por ultrasonido superan las fuerzas de conexión entre los nanotubos, siendo capaz de separarlos. Esto fue comprobado por los investigadores Konsta et al (2010) que obtuvieron una dispersión eficiente por medio de la aplicación de energía ultrasónica y con el uso de un surfactante. Los resultados muestran que hubo dispersión adecuada con la aplicación de energía ultrasónica y que los nanotubos de carbono de paredes múltiples pueden reforzar la mezcla de cemento al aumentar la cantidad de C-S-H y reducir la porosidad.

Chaipanich et al (2010) estudiaron la adición de nanotubos de carbono en morteros de cemento portland (0,5% y 1% en relación a la masa de cemento). Los NTCs fueron inicialmente dispersados en agua utilizando ultrasonido por un tiempo de 10 minutos. En dicho trabajo los autores utilizaron cemento con cenizas volantes y la resistencia de los compuestos (pasta y mortero) fue investigada. La investigación demostró que el uso de nanotubos de carbono elevó la resistencia de los compuestos de cemento Portland con 20% de ceniza volante. La más alta resistencia se obtuvo con la adición de 1% de NTC, donde la resistencia a compresión a los 28 días fue de 51,8 MPa representando un incremento de 10% en la resistencia a compresión cuando se compara la mezcla patrón sin nanotubo de carbono que dió una resistencia de 47,2 MPa. Además de eso, de acuerdo con Chaipanich et al

(2010) el análisis con microscopio electrónico de barrido mostró también una buena interacción entre los nanotubos de carbono y el cemento con cenizas volantes cuando se compara con la mezcla sin el NTCs.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las investigaciones publicadas hasta el momento están concentradas en estudios de la influencia de los NTCs en pastas y morteros de cemento portland y este trabajo se enfocó a estudiar el efecto de la adición de NTCs en el concreto de cemento portland. La intención fue explorar la viabilidad del uso de la NTC en la dosificación de concretos convencionales con resistencia a la compresión entre 25 y 40 MPa, así como medir algunos efectos relativos a la resistencia mecánica y transporte de agua por la red de poros del concreto con y sin adición de NTC.

3.1 Materiales Utilizados.

3.1.1 Cemento.

El cemento usado fue el cemento Portland CPV-ARI. El uso de este cemento minimiza retrasos de pega, cuando el empleo del aditivo es como cuando no posee ceniza volcánica y contiene mayor cantidad de clinker en composición, se elimina con eso otra variable del estudio, ya que los materiales puzolánicos pueden interactuar con los NTCs e interferir en los resultados. (Chaipanich et al., 2010).

Las características químicas y físicas del cemento usado pueden ser observadas en la Tabla 2. El peso específico promedio del cemento fue de 3,12 gr/cm³, en el ensayo de acuerdo con la norma NBR NM 23/2001 (NBR NM, 2001).

Tabla 2. Caracterización del cemento CPV- ARI.

| Ensayos Químicos | | | | | | | | | | | |
|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|---------------|--------------------|-----------------|------------|-----------|---------------|--------------|---------|
| | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | Perda Fogo | CaO Livre | Resíd. Insol. | Equiv. Alcal | |
| | % | % | % | % | % | % | % | % | % | % | |
| CPV - ARI | 4,12 | 18,34 | 2,52 | 59,72 | 5,35 | 3,05 | 3,2 | 1,49 | 0,63 | 0,62 | |
| Ensayos Físicos | | | | | | | | | | | |
| | Exp. Quente | Início de pega | Fim de pega | Cons. Norma l | Blaine | # 200 | # 325 | 1 día | 3 días | 7 días | 28 días |
| | mm | h:min | h:mi n | % | cm ² /g | % | % | MPa | MPa | MPa | MPa |
| CPV - 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.

La arena empleada como agregado fino es una arena natural proveniente de la ciudad de Balsa Nova, Paraná. Su Caracterización de acuerdo con las normas nacionales, está representada en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de ensayos en la arena.

| Ensayo | Resultado | Método de Ensayo |
|---|-----------|------------------|
| Dimensión Máxima (mm) | 4,8 | NM 248/2001 |
| Módulo de Finura | 2,92 | NM 248/2001 |
| Material Molido en polvo (%) | 2,00 | NM 46/2003 |
| Peso Específico SSS (g/cm ³) | 2,61 | NM 52/2009 |
| Peso Unitario Suelto (g/cm ³) | 1,487 | NM 45/2006 |
| Absorción (%) | 0,37 | NBR 9777/1987 |
| Impureza Orgánica (ppm) | < 300 | NM 49/2001 |
| Terrones de Arcilla (1%) | 0,1 | NBR 7218/1987 |

La arena coincide en la clasificación de zona utilizable conforme la NBR 7211(2005)- Agregados para el concreto-especificaciones. Para producir el concreto se utilizó una piedra oriunda de la piedra del granito. El agregado grueso escogido para la investigación está conforme a la norma de la ABNT NBR 7211 (2005). El agregado grueso inicialmente fue lavado para retirar las impurezas y materiales con polvo que estuvieran adheridos a su superficie y, posterior a eso, fue secado en estufa hasta alcanzar peso constante. Su caracterización fue llevada de acuerdo con la normativa nacional y se representa en la Tabla 4.

La granulometría del agregado grueso se enmarca entre los límites normativos de los tamices 4,8 / 12,5 y 9,5 / 25, en la denominación comercial antigua, se trata de una piedra 1.

Tabla 4. Resultados de los ensayos del agregado grueso.

| Ensayo | Resultado | Método de Ensayo |
|---|-----------|------------------|
| Peso Específico SSS (g/cm ³) | 2,62 | NM 52 |
| Peso Unitario Suelto (g/cm ³) | 1,348 | NM 45 |

3.1.3 Nanotubos de carbono y aditivo súper plastificante..

Los NTCs usados en esta investigación fueron adquiridos de la empresa Nanocyl S.A., localizada en Bélgica. El valor cancelado por el producto en polvo fue de 120 € por kilo. Se trata de NTCs de paredes múltiples sintetizados por el método de deposición química a vapor también llamado CVD-Chemical Vapor Deposition. Comercialmente el producto es llamado NC 7000. La figura 1 muestra una imagen de este material con el uso del microscopio electrónico de barrido (MEV).

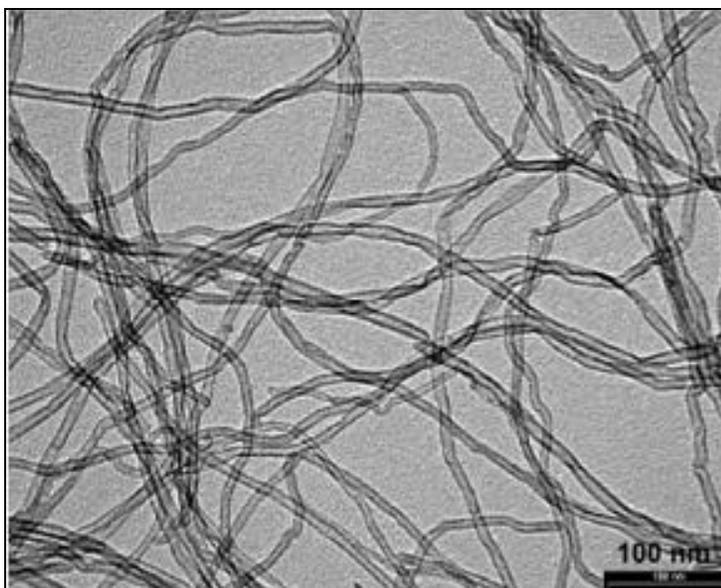


Figura 1. Imagen producida a partir del MEV de los nanotubos de carbono de paredes múltiples fabricados en la Nanocyl S.A.

Sus características y su composición constan en las Tablas 5 y 6. Para la realización del experimento, fue usado un aditivo superplastificante a base de policarboxilato, empleado para regular la consistencia deseada.

El aditivo usado en la elaboración del experimento está constituido por polímeros de éteres carboxílicos modificados en un rango de concentración de 49%. Este atiende a los requisitos de la norma ASTM C 494 (2011) (Tipo A y F), ASTM 1017 (1998) y NBR 11768 (2011).

Los policarboxilatos son macromoléculas utilizados como dispersantes de alta eficiencia en la composición cementícea reduciendo la viscosidad de la suspensión y minimizando la cantidad de agua para el procesamiento (Mehta; Monteiro, 2008).

Algunas de sus propiedades pueden ser visualizadas en la Tabla 7.

Tabla 5. Características físicas en los NTCs.

| PROPIEDAD | UNIDAD | VALOR |
|-------------------|-------------------|---------|
| Diámetro promedio | Nanómetros | 9,5 |
| Largo promedio | Mícron | 1,5 |
| Área superficial | m ² /g | 250-300 |
| Densidad Promedio | g/l | 60 |

Tabla 6. Composición del producto.

| COMPONENTES | % (peso) |
|---------------------------|----------|
| Grafito sintetizada (NTC) | 90% |
| Óxido de cobalto | < 1% |
| Óxido metálico | 10% |

Tabla 7. Informaciones del aditivo superplasticante suministrados por el fabricante.

| Dosis Recomendada (sobre peso de cemento) | pH (ABNT 10908) | Masa específica (ABNT 10908) |
|--|----------------------------|---|
| 0,3% a 2% | 5,5 + 1,0 | 1,10 + 0,02 g/cm ³ |

3.2 Procedimientos usados para confeccionar las mezclas patrones.

En la parte experimental con concreto, se fijó una muestra de referencia, REF (sin la adición de NTCs), para permitir la comparación de ésta con los concretos con adición de NTCs. De este modo, fue simplemente adoptada una mezcla de concreto convencional como referencia y entonces se reprodujeron las series adicionando los NTCs. Los patrones establecidos pueden ser observados en la Tabla 8. Se debe notar que el rango de NTC en relación al peso del cemento fue mantenido en 0,3% para todas las dosificaciones. Esta delimitación fue hecha basándose en estudios de Melo et al (2011), que indican que el contenido optimo es de 0,3% del peso del cemento.

La nomenclatura empleada en la Tabla 8 se refiere al REF, como mezcla de referencia sin nanotubos de carbono, al CD como la mezcla con la incorporación de los nanotubos de carbono y aditivo (con la dispersión previa en agua y aditivo en ultrasonido); y al SD, la mezcla conteniendo solo el NTC en polvo (sin la pre dispersión en el aditivos y sin aplicación de la energía ultrasónica, mezclando en polvo al cemento usando solo el aspa mezcladora acoplada al taladro.

La relación agua/ cemento usada en este trabajo fue fijada en 0,55. Durante la realización de esta investigación, se notó que la adición de NTC al concreto provocó la reducción de la fluidez para la mezcla SD, que perjudicó su trabajabilidad e imposibilitó el uso de valores menores de relación agua/cemento, Con todo esto se considera éste el valor límite especificado por la NBR 6118 (2007) para la aplicación en concretos en ambientes marinos.

Tabla 8. Mezclas y dosificaciones usadas para elaborar los concretos.

| MEZCLA | CEMENTO | NTC* | ARENA | PIEDRA | α | C | a/c | ADITIVO* |
|------------------------|----------------|--------------|--------------|---------------|----------------------------|----------------------|-------------|-----------------|
| | (kg) | (g) | (kg) | (kg) | % | (kg/m ³) | | (g) |
| MEZCLA 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 |

*con relación a la masa del cemento.

El consumo de cemento para las mezclas de la Tabla 8 es de 353 kg por m³ de concreto y atiende el consumo ponderado por la Norma NBR 12655 (2006), que en el caso de concretos insertos en la clase de agresividad III, establece el límite mínimo de 320Kg de cemento por metro cubico de concreto.

Para realizar los ensayos fueron hechas tres mezclas en el trompo mezclador, una para cada mezcla y para la preparación de la solución a ser usada para la confección de la mezcla CD se hizo una adición de los NTCs al agua con el aditivo superplasticante y se siguió con la aplicación de la zonificación. El tiempo de aplicación de las ondas fue de una hora. Este tiempo fue predeterminado con base a trabajo realizado por Marcondes (2012) en función de un análisis visual que indico que posterior a los 60 minutos, las muestras no presentaban alteraciones en cuanto a su tonalidad o turbidez.

Además de esto, a partir de los 40 minutos de zonificación las muestras no presentaban (visualmente) decantación de NTCs transcurrido el tiempo de 24h en reposo de la solución como puede ser observado en la Figura 2.

El equipamiento de ultrasonido utilizado fue de baja frecuencia, modelo 0-14 C/I del fabricante Thornton Inpec Eletrónica S.A. con frecuencia nominal 40 kHz y potencia 100W. La solución dispersa fue utilizada por aproximadamente 30 minutos posterior a la zonificación.



Figura 2. Análisis visual de las muestras con tiempo de zonificación de 40 minutos transcurridas 24 h de reposo (MARCONDES 2012).

3.3 Ensayos realizados.

3.3.1 Ensayo de resistencia à la compresion.

La resistencia a la compresión es una de las principales propiedades mecánicas para evaluar concretos de cemento Portland. El vaciado de los probetas fue ejecutado de acuerdo con a NBR 5738 (2003), utilizando moldes cilíndricos de Ø 10 x 20 cm y compactación ejecutada manualmente con varilla metálica estándar. Seis probetas para cada mezcla fueron preparadas, totalizando 18 probetas. Las fases de aplicación de carga en los corpos de prueba (topes inferior y superior) fueron rectificadas de acuerdo con lo descrito en la norma NBR 5738 (2003).

3.3.2 Ensayo de resistencia à traccion por compresion diametral.

El ensayo de resistencia a la tracción por compresión fue realizado de acuerdo con la norma NBR 7222 (2011). Este ensayo tiene como objetivo evaluar la resistencia a la tracción en los concretos estudiados mediante la aplicación de una carga de compresión diametral a la probeta. De la misma manera que el ensayo anterior, fueron preparadas 6 probetas cilíndricas de Ø 10 x 20 cm para cada mezcla.

Para el cálculo da tracción por compresión diametral se utilizó la Ecuación 1:

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

Dónde: P = carga máxima aplicada, kN; d = diámetro del probeta, mm; L = altura del probeta, mm.

3.3.3 Ensayo de absorción de agua por inmersión.

El ensayo de absorción por inmersión fue realizado sobre la base de la norma NBR 9778 (2005) y fue ejecutado de acuerdo con las etapas a continuación descritas:

1 - Secado de las probetas hasta alcanzar el peso constante (la temperatura de secado fue de 60 °C para evitar temperaturas muy altas, que pueden generar microfisuras de las probetas e influenciar los resultados);

2 - Completado el secado en estufa es determinado el peso seco, se procede a sumergir la muestra en agua a temperatura de 23 ± 2 °C, durante un total de 72 h. Las muestras fueron mantenidas con 1/3 de su volumen inmerso en las primeras 4 h y 2/3 en las 4 h siguientes, siendo completamente inmerso en las 64 h restantes;

3 - Se determinó el peso de las probetas luego de las 24 h, 48 h en 72 h de inmersión. Las determinaciones fueron ejecutadas posterior al secado superficial de la superficie de la muestra con un paño

La absorción de agua por inmersión fue definida por la Ecuación 2.

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

Dónde: Msat = peso del probeta saturado; Ms = peso del probeta seco en estufa.

3.3.4 Ensayo de absorción de agua por el método de la pipeta.

Este ensayo es también conocido como ensayo de la pipa o ensayo de la pipeta RILEM (Test Method II.4: Water absorption tube test, 2006). Fue propuesto por el investigador alemán Karsten y aprobado por la RILEM (Reunion Internationale des Laboratoires d'essais et de Recherches sur les Matériaux et les Constructions) (Rilem, 2006) para el control de infiltración en paredes.

Cada probeta fue cortada en rebanadas de 5 cm de espesor. Estas rebanadas fueron colocadas en estufa a una temperatura de 60 °C durante cuatro días. Entonces, las pipetas fueron fijadas en la superficie circular de las probetas con pegamento de silicona conforme es ilustrado en la Figura 3. Fueron usadas cuatro rebanadas de cada mezcla formulada para las lecturas.

Con las pipetas fijadas, estas fueron llenadas con agua hasta el nivel cero de la graduación (más alta) y la entrada de agua en los substratos fue monitoreada a partir de la disminución del nivel de agua en la escala graduada (Figura 3). Las lecturas fueron hechas en intervalos de 15 minutos hasta completar 2,5 horas de ensayo y posterior a esto, se procede a leer a las 24h, 48h e 72h.

Como forma de considerar la pérdida de agua por evaporación, fue utilizada una pipeta fijada en una placa de vidrio considerando la variación de nivel de agua, en este caso, como agua evaporada. Estos valores de evaporación fueron posteriormente descontados de todas las series de los concretos evaluados.

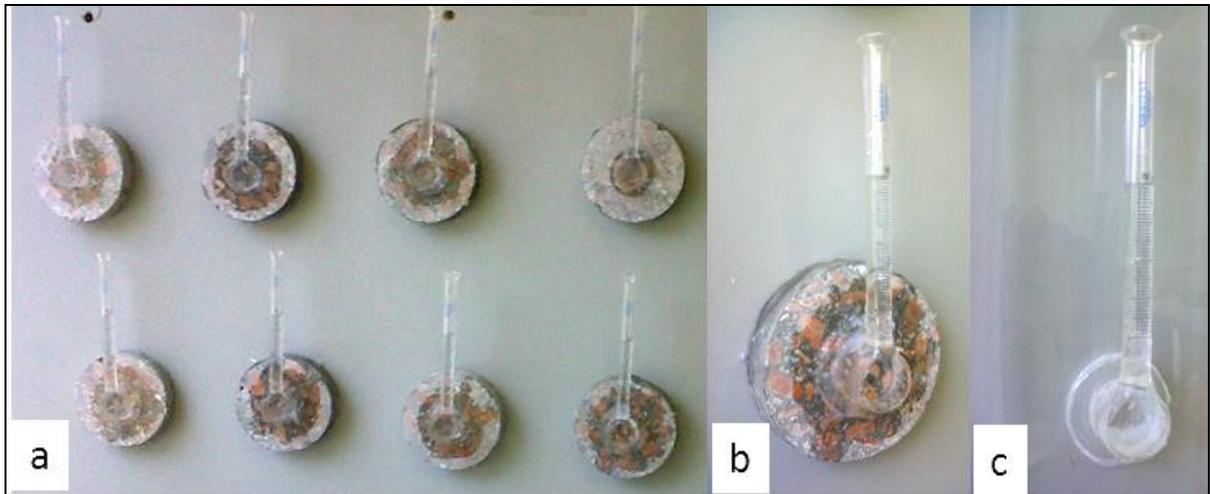


Figura 3. a) Posicionamiento de las pipetas; b) Detalle de la pipeta; c) Pipeta fijada en el vidrio.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados y los análisis hechos a partir de éstos. Para mayor confiabilidad en los datos fue realizado un tratamiento estadístico de los resultados de resistencia a la compresión, a tracción por compresión diametral por medio de aplicación del análisis de varianza (ANOVA) para 95% de confiabilidad de los resultados obtenidos.

4.1 Influencia en la consistencia.

Los resultados de consistencia de las mezclas de concreto fresco obtenidas por el ensayo de asentamiento del cono para las mezclas determinados para este trabajo están presentados en la Figura 4.

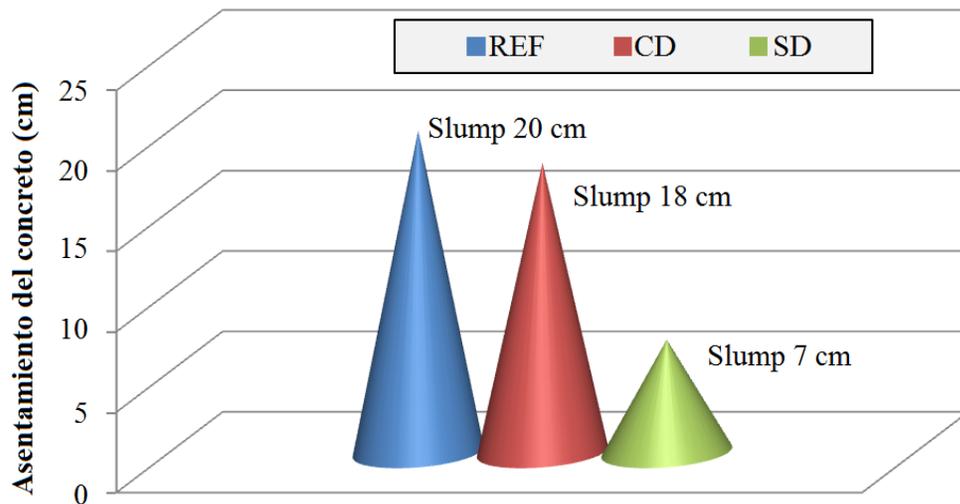


Figura 4. Consistencia por el asentamiento de tronco de cono de los concretos (cm).

Los resultados del ensayo de asentamiento demostraron que la forma de dispersión y la presencia de los NTCs en el concreto poseen fuerte influencia en la consistencia. Conforme puede ser visualizado en la Figura 4, la presencia de los NTCs sin dispersión elevó la consistencia del concreto (redujo su asentamiento), mientras la mezcla con presencia de los NTCs en la forma dispersa por ultrasonido

presentó un resultado semejante a la mezcla de referencia. En comparación con la mezcla patrón, la mezcla en polvo sin dispersión logró que el asentamiento fuese alterado de 20 cm para 7 cm.

Estos resultados demuestran la dificultad de convertir el concreto en un material trabajable con los NTCs, indicando de esta forma que esto solo es posible con el uso de aditivos químicos que aumenten la plasticidad del concreto, en función de la alta cantidad de agua requerida para que el concreto quede trabajable con los NTCs. Con todo, cabe destacar que la dispersión previa por zonificación redujo de forma considerable el efecto de cohesión de la masa fluida presentado por la adición de los NTCs en polvo.

Se cree que la disminución del asentamiento con la adición de NTCs en polvo se debe a la gran superficie específica del material (250-300 m²/g), cerca de 650 veces mayor que la del CP V-ARI usado en esta investigación. Esa elevada superficie consume mucha agua para la hidratación de toda el área de las partículas de los NTCs adicionados. La mejora del asentamiento con el uso de la técnica de dispersión por ultrasonido (mezcla CD) está relacionada con la mejor distribución de los NTCs en el aditivo en un medio acuoso y la incorporación de los polímeros presentes en los aditivos en la superficie de los NTCs. Es decir, la dispersión con ultrasonido se mostró importante para garantizar una hidratación previa y eficiente del área de las partículas de nanotubos de carbono.

4.2 Resistencia a la compresión.

Los resultados del ensayo de resistencia a la compresión a los 28 días de curado húmedo pueden ser observados en la Figura 5.

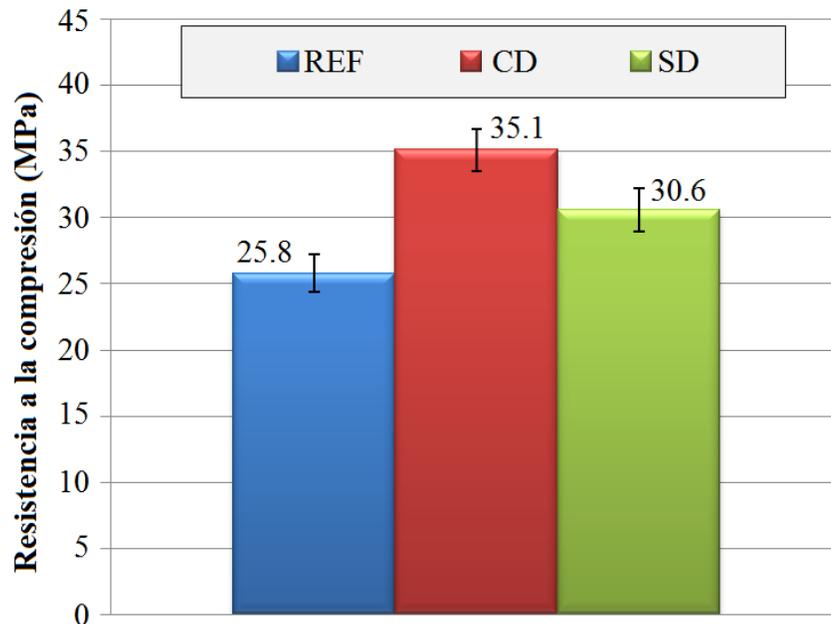


Figura 5. Resistencia a la compresión (MPa) para la serie de referencia y las dos formas de adición de NTC.

Los datos demuestran que en los dos casos donde se los NTCs hubo mejoras significativas en la propiedad de resistencia a la compresión. Para validar estos resultados de herramienta de análisis de varianza (ANOVA) y se verificó que los promedios son significativamente diferentes, con 95% de confianza. Los datos de la ANOVA pueden ser visualizados en la Tabla 9 y la diferencia entre los promedios es confirmada por el hecho de que F es mayor que $F_{crítico}$.

Tabla 9. Análisis de la varianza (ANOVA) entre los valores de resistencia a la compresión

| Anova: factor único | | | | |
|---------------------|--------|-------|----------|----------|
| RESUMEN | | | | |
| Grupo | Conteo | Suma | Promedio | Varianza |
| 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 | | | | | | |
|----------------------|-------|----|-------|------|---------|-----------|
| Fuente de Variación | SQ | gl | MQ | F | valor-P | F crítico |
| Entre grupos | 260,5 | 2 | 130,2 | 54,0 | 1,4E-07 | 3,7 |
| Dentro de los grupos | 36,2 | 15 | 2,4 | | | |
| Total | 296,6 | 17 | | | | |

La mezcla con mayor elevación de la resistencia a la compresión fue representada por la mezcla CD, donde se obtuvo un incremento de 37% en la resistencia a la compresión cuando se compara con la mezcla de referencia. La mezcla sin dispersión (mezcla SD) presentó un 19% de aumento de resistencia a compresión con relación a la serie de referencia.

Los resultados evidencian que la dispersión con el ultrasonido es extremadamente importante para potenciar los beneficios ocasionados por la adición de NTCs en el concreto de cemento Portland.

4.3 Resistencia a tracción por compresión diametral.

La Figura 6 muestra los resultados de la resistencia a la tracción por compresión diametral de las series de concretos investigadas en este trabajo.

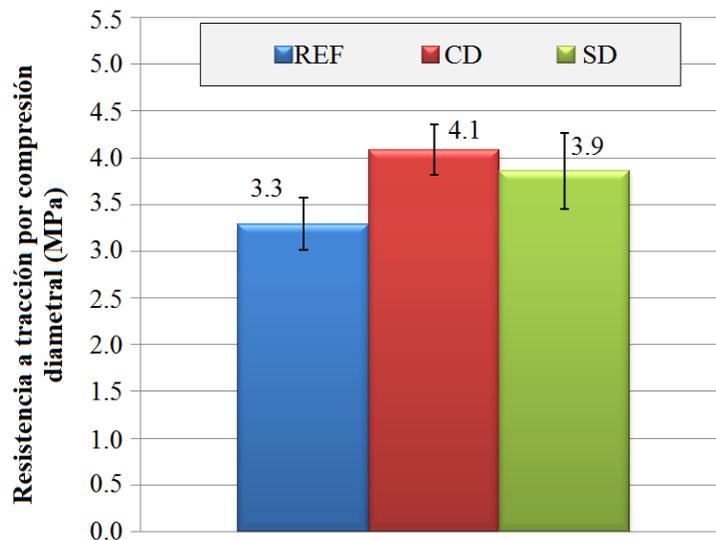


Figura 6. Resistencia a tracción por compresión diametral para la serie de referencia de las dos formas de adición de NTC.

Estos resultados indican que también hubo incremento de la resistencia mecánica con relación a la adición de los NTCs al concreto con aumento de la resistencia a tracción entre 18 y 24 % con relación a la serie de referencia. Aun cuando la mezcla SD tenga resultado en el crecimiento de la resistencia a la tracción próxima de la proporcionada por la serie con dispersión, la serie SD presenta la mayor desviación patrón entre las muestras estudiadas. Eso indica que la adición de los NTCs en polvo en el trompo mezclador resulta en menor uniformidad de distribución de los NTCs en la masa de concreto generando una variabilidad mayor en los ensayos de resistencia a la tracción del concreto.

Para mayor confiabilidad en la comparación entre las series de concretos del estudio, se utilizó la herramienta ANOVA, que indicó con 95% de confiabilidad que existen diferencias significativas entre los resultados. Este hecho puede ser mejor visualizado en la Tabla 10, con F mayor que $F_{crítico}$.

Tabla 10. Análisis de varianza (ANOVA) entre los resultados de tracción por compresión diametral para 95% de significancia.

| Anova: factor único | | | | |
|---------------------|--------|----------|----------|----------|
| RESUMO | | | | |
| Grupo | Cuenta | Suma | Promedio | Varianza |
| 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 de variación | 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 Absorción de agua por inmersión.

La Figura 7 se aprecia que en las muestras con los NTCs, hubo mejoras con relación a las propiedades de absorción por inmersión. Esto puede estar relacionado con una mejor distribución de los poros, traduciendo en reducción de la macroporosidad. No en tanto, para esta comprobación se hace necesario otros ensayos que no fueron abordados en esta investigación, como el ensayo de porosimetría de mercurio que es capaz de cuantificar mejor el tamaño de los poros.

Es fácil notar la tendencia de reducción de la absorción provocada por la adición de NTC en los concretos estudiados en esta investigación. Con todo, el nivel de reducción no tan elevado como lo esperado, representa una reducción de 4,4% para la serie SD es de 3,9% para la serie CD.

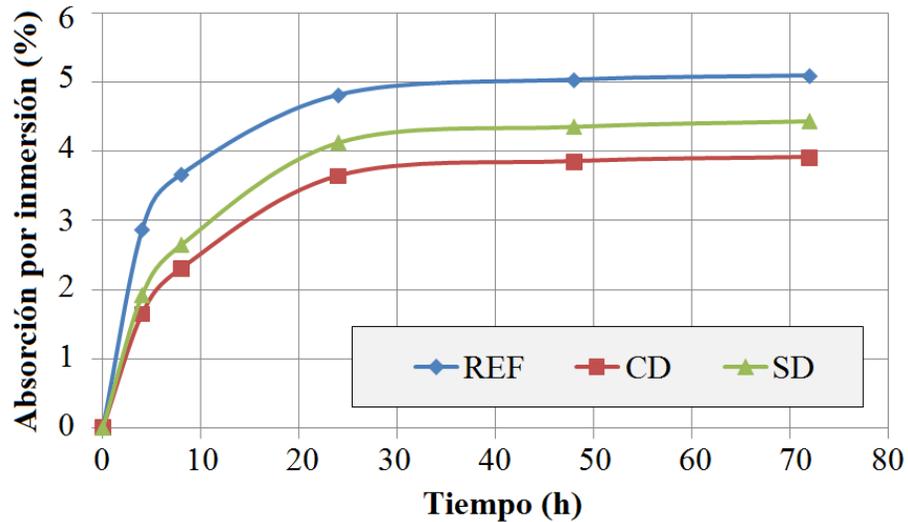


Figura 7. Absorción por inmersión (%) X Tiempo (h) para la serie de referencia y las dos formas de adición de NTC.

4.5 Absorción de agua por el método de la pipeta.

La absorción por el método de la pipeta fue realizada como tentativa de agregar más conocimiento acerca de la absorción de agua de los concretos producidos con adición de NTCs. Sus resultados pueden ser observados en la Figura 8. Se nota que la mezcla de referencia REF y la mezcla SD presentan los peores resultados demostrando una vez más la importancia del uso de la dispersión, con ultrasonido, de los NTCs en el aditivo y agua antes del amasado del concreto.

El ensayo fue ejecutado en la cara cortada, por lo tanto se atenta para el hecho de que la presencia del agregado grueso en el concreto puede influenciar en la absorción de agua por este método. Por tanto, el ensayo también evidenció la importancia de la dispersión en la variación de los resultados de penetración de agua y demostró tendencia de reducción de la absorción con el uso de NTCs dispersos previamente con la técnica de ultrasonido.

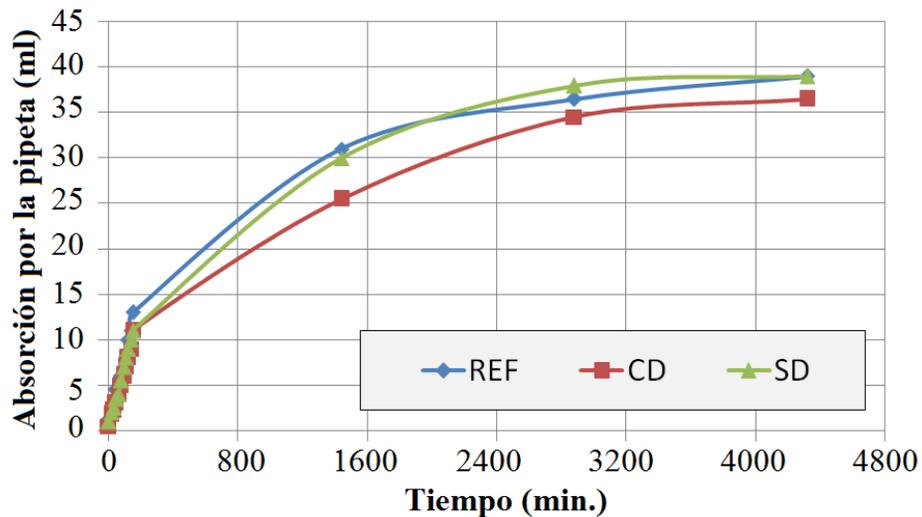


Figura 8. Absorción por el método de la pipeta para la serie de referencia y las dos formas de adición de NTC.

4.6 Discusión de los resultados.

El estudio de Chaipanich et al. (2010) comprobó que la adición de nanotubos de carbono aumentó la resistencia de cementos compuestos con cenizas volantes. En su investigación, fueron analizados los rangos de 0,5% y 1% de NTCs en relación al peso del cemento, siendo que el segundo con 20% de ceniza volante presentó 10% de aumento en la resistencia a la compresión. Comparando los datos del estudio aquí presentado con los datos de Chaipanich et al. (2010), se verifica que en el primer caso fue obtenido mayor nivel de elevación de la resistencia a la compresión (19 a 37% de elevación) y eso probablemente se debe al uso de mayores rangos de NTC en la investigación de Chaipanich et al. (2010). Debido a su elevada superficie específica, el NTC tiende a tornar la mezcla cementicia menos fluida, llegando al punto de dificultar el vaciado y compactación de la probeta y ésta puede ser un causante de diferencias entre los resultados de las dos investigaciones. Por ello no es posible comparar el efecto de los NTCs en la fluidez en ambas porque el estudio de Chaipanich et al. (2010) fue realizado en mezclas y no fueron relatados datos de medidas de fluidez.

Del mismo modo que ocurrió en la presente investigación, Melo (2009) mostró en su trabajo un aumento de la resistencia a compresión de la tracción en mezclas de cemento Portland como adición de NTCs. Melo (2009) e Nochaiya; Chaipanich (2011) probaron en sus respectivos estudios una reducción de tamaño medio de poro causado por la incorporación de pastas de NTC de cemento Portland lo que puede aumentar la durabilidad de estructuras de concreto, ya que diámetros menores tienden a dificultar la circulación de agentes agresivos dentro del concreto. En el trabajo de Melo (2009), el rango de 0,3% de nanotubos presentó la mayor capacidad de incremento de la resistencia. De acuerdo con Makar et al. (2005), el aumento en la durabilidad de concretos u morteros con adición de NTCs se debe a puentes de adherencia que se forman en la microestructura de la pasta (Figura 9). Ellas controlan las fisuras generadas en la matriz cementicia, en consecuencia, promueven mayores resistencias y disminución en la porosidad. Li et al. (2004) también citan una conexión entre el cemento hidratado y los nanomateriales en una de las justificaciones del aumento de la resistencia en morteros que tuvieron la incorporación de nanotubos de carbono. Las otras explicaciones citadas en los trabajos de Li et al. (2004) y Nochaiya; Chaipanich (2011) implican el hecho de que las nanopartículas rellenan los vacíos de la pasta de cemento aumentando la resistencia mecánica del compuesto cementiceo.

A pesar de ser usados en diversas áreas, los nanotubos de carbono todavía presentan alto costo, lo que puede ser un obstáculo para el uso de este material en compuesto cementiceos. Se cree que con el aumento de la demanda y con la posibilidad de sintetizar los NTCs en la fabricación del clínquer, lo que está siendo estudiado en la UFMG como fue relatado por Ludving et al. (2011) y Melo et al. (2011), el material se tornara más accesible. De ese modo, aun cuando el costo del material sea un aspecto negativo en la actualidad, la tendencia es que este inconveniente sea superado a lo largo del tiempo.

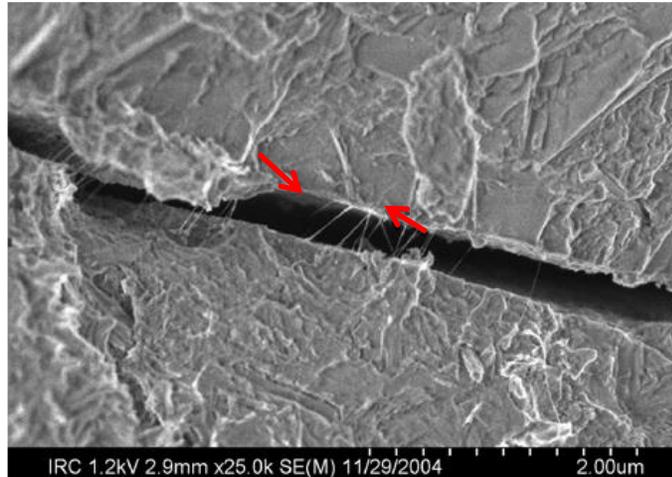


Figura 9. Microfisura en la pasta de cemento con adición de NTCs actuando como puentes de adherencia (Makar et al., 2005).

4. CONCLUSIONES

El presente trabajo tuvo la finalidad de contribuir con estudios referentes al efecto de la adición de nanotubos de carbono en los concretos de cemento Portland. Ya que este es un campo de estudio en desarrollo y es prometedor, y con algunos pocos resultados iniciales disponibles en la literatura. Estos datos son aplicados en estudios sobre pastas y morteros de cemento Portland y este trabajo presenta como diferencial la aplicación de los NTCs en concreto de cemento Portland.

El trabajo fue elaborado con base en la defensa de maestría de Marcondes (2012), desarrollada en el Programa de Post Grado en Ingeniería de Construcción Civil de la Universidad Federal del Paraná y alienta la importancia de la realización de la dispersión de los NTCs en agua y aditivo con el uso del ultrasonido antes de su incorporación en la masa de concreto. En ese sentido, las principales conclusiones de este trabajo se pueden observar a continuación:

- Con 95% de significancia, se evidenció que las propiedades mecánicas de resistencia a la compresión y a tracción por compresión diametral, son afectadas por la eficiencia de la dispersión de los nanotubos de carbono en el concreto de cemento Portland.
- Fue constatado el incremento de la resistencia a compresión y a tracción por compresión diametral que los NTCs proporcionan. En esta investigación el aumento representó 19% para la mezcla SD y 37% para la mezcla CD de incremento de resistencia a compresión, y 17% para la mezcla SD y 19% para la mezcla CD de aumento de la resistencia a tracción por compresión diametral;
- La adición de NTCs al concreto redujo la fluidez de este material. En el caso de la adición de los NTCs con la dispersión previa en ultrasonido, esta reducción fue muy pequeña, permitiendo enmarcar al concreto como del mismo rango de consistencia del concreto patrón, que obtuvo una disminución de 20 ± 3 cm. Ya la adición de NTCs en polvo directamente en el trompo mezclador y sin la dispersión previa, provocó una caída brusca en la trabajabilidad del concreto, disminuyendo su asentamiento a 7 cm, lo que afecta a la aplicabilidad de este material. En ese caso, sería necesaria la adición de agua o de más aditivo para la adecuación de la consistencia.
- La adición de NTCs redujo la absorción de agua por inmersión y por el ensayo de la pipa. En este caso también fue verificado que la serie con la dispersión por ultrasonido potenció las ventajas ocasionadas por la incorporación de NTCs.

5. AGRADECIMENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Programa de Post grado en Ingeniería de Construcción Civil de la Universidad Federal del Paraná (PPGECC-UFPR) y de la Pontificia Universidad Católica del Paraná (PUC PR) y el Consejo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico (CNPq).

6. REFERENCIAS

- 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 Matériaux 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.