

INFLUÊNCIA DA NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM GRUPOS AMINA NA CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO E RESISTÊNCIA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

Influence of functionalized nanosilica with amine groups on hydration kinetics and strength of Portland cement pastes

Kleymer Henrique Pereira Silva

Universidade de Brasília | Brasília, DF | kleymerhenriquepereirasilva@gmail.com

Yuri Sotero Bomfim Fraga

Universidade Federal do Acre | Rio Branco, AC | yuri.fraga@ufac.br

Juliana Simas Vasconcellos

Universidade Estadual de Goiás | Anápolis, GO | jullianasimas@gmail.com

Gabriel Lima Oliveira Martins

Universidade de Brasília | Brasília, DF | gabriel.martins30@outlook.com

João Henrique da Silva Rêgo

Universidade de Brasília | Brasília, DF | jhenriquerego@unb.br

Resumo

O estudo da nanossílica (NS) se enquadra no campo de aplicação dos nano materiais cimentícios suplementares (NMCS) na construção civil e objetiva o fortalecimento da nanociência e nanotecnologia como áreas atuantes para o desenvolvimento de materiais cimentícios de alto desempenho, proporcionando melhoras em suas propriedades físicas e mecânicas. Dentro dessa temática, este artigo se propõe em debater os efeitos da utilização de nanossílica funcionalizada com aminosilano (NSFA) produzida a partir de uma nanossílica coloidal comercial e o reagente 3-aminopropiltriethoxysilano (APTES). Foram avaliados o teor de NSF e a variação nas proporções APTES/NS no processo de funcionalização, em pastas de cimento Portland. Os resultados da calorimetria isotérmica e de resistência à compressão demonstraram que variações nos teores de substituição do cimento pela NSF, mesmo que pequenos, afetaram a cinética de hidratação do cimento Portland, aumentando o período de indução. Além disso a variação da proporção APTES/NS na NSF altera o ganho de resistência à compressão das pastas nas idades iniciais (2 e 7 dias) mas aumenta a resistência à compressão do material aos 28 dias em relação a pasta de referência e com NS.

Palavras-chave: Nanossílica funcionalizada; APTES; Cimento Portland; Hidratação.

ABSTRACT

The study of nanosilica (NS) fits into the application field of supplementary nano cementitious materials (SNCM) in civil construction and aims to strengthen nanoscience and nanotechnology as active areas for the development of high-performance cementitious materials, providing improvements in their physical and mechanical properties. Within this theme, this article proposes to discuss the effects of using functionalized nanosilica with aminosilane (NSFA) from a commercial colloidal nanosilica and the reagent 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES). The results of isothermal calorimetry and compressive strength demonstrated that variations in the levels of cement replacement by NSF, even if small, affected the hydration kinetics of Portland cement, increasing the induction period. Furthermore, the variation in the APTES/NS ratio in the NSF changes the gain in compressive strength of the pastes at the initial ages (2 and 7 days) but increases the compressive strength of the material at 28 days in relation to the reference paste and with NS.

Keywords: Functionalized nanosilica; APTES; Portland cement; Hydration.

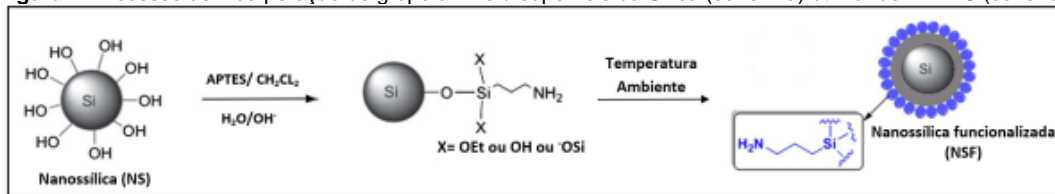
1 INTRODUÇÃO

Considerada um novo capítulo da história mundial, a nanotecnologia baseia-se num campo no qual ocorre a manipulação de partículas em nível molecular e atômico, com ordem estrutural igual ou inferior a 100 nm. Devido a sua significativa área superficial, os nanomateriais ou nanopartículas vêm sendo empregados para modificar as propriedades de uma vasta gama de produtos em diversos campos científicos, incluindo na construção civil em que são incorporadas como nano material cimentício suplementar (NMCS).

Dentre os NMCS mais utilizados na construção civil destaca-se a nanossílica (NS), material organizado em unidades tetraédricas constituídas de 1 átomo de silício rodeado por 4 átomos de oxigênio (SiO_4). De forma geral, a adição de NS na pasta cimentícia produz uma microestrutura mais densa, aumentando a resistência e a durabilidade dos materiais (LIU *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2021). Porém, por apresentar elevada energia superficial potencial, a NS pode gerar efeitos negativos devido a aglomeração das partículas, como prejuízo na trabalhabilidade e reologia dos produtos cimentícios. A resistência à compressão também pode ser comprometida devido a aceleração das reações de hidratação iniciais promovida pela NS, que pode formar uma camada de C-S-H na superfície do clínquer, prejudicando a hidratação em idades mais avançadas (REN *et al.*, 2020; CHUNRONG *et al.*, 2020, VASCONCELLOS *et al.*, 2021).

Uma proposta para mitigar o efeito aglomerante da NS é a utilização da nanossílica funcionalizada (NSF). A funcionalização da nanossílica, ou silanização, consiste na alteração química de sua superfície a partir da substituição dos grupos silanóis (OH) pelo enxerto de novas funções químicas de maior interesse (Figura 1). Esse processo facilita a adaptação do material conforme sua aplicação, melhorando a homogeneidade de dispersão e fortalecendo as ligações covalentes entre a NS e a matriz. Os grupos amina, ou aminosilanos, estão entre os grupos funcionais mais utilizados em processos de funcionalização da NS por possuir polaridade que possibilita uma maior dispersão em meios iônicos (como pastas de cimento Portland), sendo geralmente utilizado o reagente 3-aminopropiltriétossilano (APTES) (COLLODETTI, 2013).

Figura 1: Processo de incorporação do grupo amino à superfície da Sílica (cor cinza) utilizando APTES (cor azul)



Fonte: Vasconcellos (2021)

Atualmente, os benefícios e malefícios da inserção de nanossílica em matrizes cimentícias é um tema amplamente conhecido. Contrária a esta abordagem, ainda são escassos os estudos relacionados aos efeitos das partículas de sílica funcionalizadas com aminosilanos (NSFA) nas propriedades dos materiais cimentícios, tanto em relação a definição do melhor percentual de funcionalização quanto a melhor combinação de materiais para se obter uma melhora no comportamento mecânico desses produtos. Diante do exposto, o objetivo desta pesquisa é avaliar o efeito do teor de NSF e da razão de massa APTES/NS aplicada para o processo de funcionalização na cinética de hidratação e resistência à compressão quando utilizadas em pastas de cimento Portland.

2 METODOLOGIA

O respectivo artigo trata-se de dois programas experimentais produzidos para avaliar a influência da NSF em pastas de cimento Portland. Para isso, foi produzida uma matriz cimentícia com adição de aditivo superplastificante. A nanossílica coloidal Levasil CB 30 foi o NMCS selecionada e o processo de funcionalização ocorreu com a aplicação de uma solução composta por reagentes, como diclorometano e 3-Aminopropiltriétossilano (APTES). O primeiro estudo focou na influência do teor de substituição da NSFA no comportamento das pastas no estado fresco e endurecido. Foram produzidos corpos de prova (CP) com três tipos diferentes de teores de NS e NSF sobre a massa de cimento (0,3%; 0,9% e 2,7%), com funcionalização padrão de proporção mássica APTES/NS de 1:7,77 (VASCONCELLOS, 2021). O segundo experimento avaliou o efeito do grau de funcionalização da nanossílica na resistência à compressão. Foram desenvolvidos CPs com diferentes valores de proporção volumétrica (ml) de APTES/NS aplicados no processo de funcionalização [4:60 (NSFA 4); 6:60 (NSFA 6) e 8:60 (NSFA 8)], porém todos com 1% de substituição de NSFA sobre a massa de cimento (MARTINS, 2022).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 01 apresenta os valores de calor acumulado obtidos pelo ensaio de calorimetria realizado nas amostras imediatamente após o término da mistura dos compósitos até a idade de 7 dias (168 horas). É perceptível que a adição de NS propiciou um aumento do acúmulo de calor nas pastas avaliadas, visto que as composições com 0,9 e 2,7% de NS obtiveram maior taxa de calor liberado em todas as idades quando comparadas a REF, fator que está relacionado à aceleração do processo de hidratação. Contudo, quando analisadas as pastas com adição de NSF é possível observar que a funcionalização da nanossílica produz um efeito retardador na cinética de hidratação do material, criando uma defasagem no valor de calor acumulado nas primeiras idades. Esta situação se justifica pelo aumento do período de indução (baixa liberação de calor) e retardamento do início das reações proporcionado pela adição de NSF, criando uma defasagem na hidratação que é proporcional ao teor de nanossílica funcionalizada utilizada.

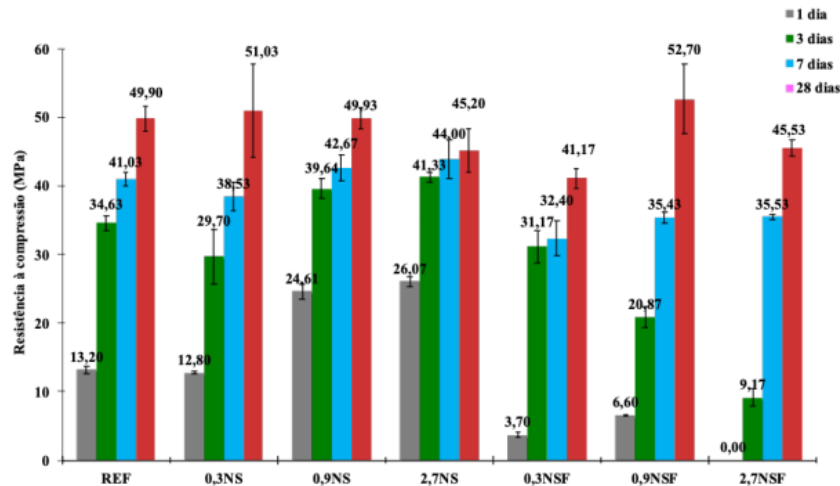
Tabela 1: Resultado do calor total acumulado em diferentes idades pelo ensaio de calorimetria isotérmica

| Pasta | Calor acumulado (J/g) | | |
|--------|-----------------------|--------|--------|
| | 1 dia | 3 dias | 7 dias |
| REF | 159,0 | 252,0 | 289,3 |
| 0,3NS | 164,0 | 244,9 | 270,6 |
| 0,9NS | 201,8 | 292,6 | 328,9 |
| 2,7NS | 201,3 | 284,8 | 319,2 |
| 0,3NSF | 102,7 | 22,5 | 259,3 |
| 0,9NSF | 19,7 | 237,6 | 291,3 |
| 2,7NSF | 6,4 | 172,0 | 279,3 |

Fonte: Vasconcellos (2021)

O maior grau de hidratação das pastas de cimento ocasiona uma formação mais intensa de hidratos, em particular o C-S-H. Devido a este fato, o teor de NS ou NSF adicionada à composição tem efeitos diretos nas resistências à compressão, mostrados na Figura 2, aos 1, 2, 7 e 28 dias. As pastas 0,9NS e 2,7NS apresentaram valores maiores que a referência para as idades de 1, 3 e 7 dias, sendo o ganho mais acentuado na idade de 1 dia (86,44% e 97,5%, respectivamente), já a pasta 0,3NS apresentou decréscimo na resistência para as mesmas idades analisadas em relação a referência e aumento de 2,26% aos 28 dias.

Figura 2: Resistência a compressão das pastas com diferentes teores de NS e NSF aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação.



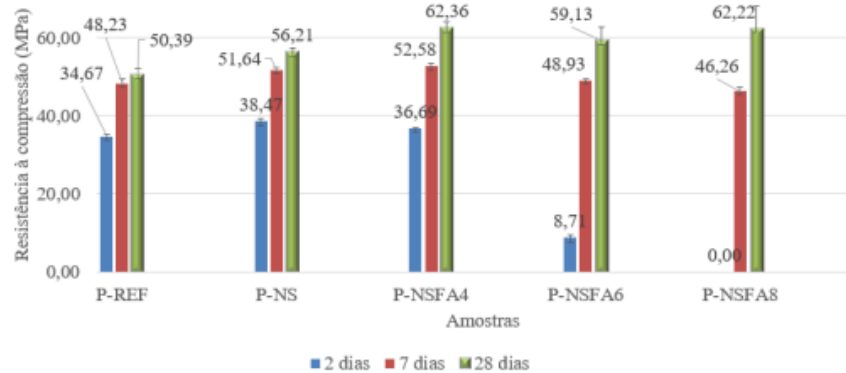
Fonte: Vasconcellos (2021)

Em relação a aplicação de nanossílica funcionalizada, as pastas com NSF apresentaram os menores valores de resistências até os 7 dias, corroborando com os resultados obtidos no ensaio de calorimetria que mostra a redução na quantidade de calor liberado nas primeiras idades, diminuindo a produção de hidratos. A pasta 0,9NSF foi a única que apresentou valor de resistência superior ao REF, com um aumento de 5,61% aos 28 dias, sendo esse o maior valor de resistência a compressão para esta idade entre as pastas analisadas.

Outro estudo realizado buscou compreender a influência do grau de funcionalização da nanossílica, ou razão de APTES/NS aplicada, no comportamento das matrizes cimentícias (MARTINS, 2022). O ensaio de calorimetria mostrou que quanto maior a proporção APTES/NS, maior o retardo das reações de hidratação das pastas e, conseqüentemente, menor os valores da resistência à compressão nas idades iniciais, como pode ser observado na Figura 3. Os efeitos nas idades iniciais foram mais significativos nas amostras P-

NSFA 6 (8,71 MPa) e P-NSFA 8 (ainda apresentava estado fluído). Aos 7 dias, as amostras apresentaram valores próximos a referência (P-REF), com destaque para a pasta P-NSFA 4. Aos 28 dias, ocorreu o aumento de até 30% na resistência das pastas com NSFA em relação as pastas REF e com NS.

Figura 3: Resistência a compressão das pastas com diferentes graus de funcionalização da NSF aos 1, 3 e 7 dias de hidratação.



Fonte: Martins (2022)

4 CONCLUSÃO

Neste artigo, avaliou-se a aplicação de nanossílica funcionalizada em pasta de cimento Portland para variados teores de substituição e em diferentes proporções de aminosilanos no processo de funcionalização. Os diferentes teores de NSF proporcionaram alteração na cinética de hidratação das pastas, bem como diferentes resistências à compressão, sendo o teor 0,9% o que apresentou melhores resultados aos 28 dias de hidratação, enquanto o teor de 2,7% não apresentou desempenho mecânico com 1 dia devido ao retardo das reações de hidratação. Quanto à razão de massa APTES/NS, a pasta com 1% de NSF na razão 4/60 (APTES/NS) apresentou comportamento mecânico similar às pastas referência e com nanossílica aos 2 e 7 dias, além do aumento da resistência à compressão aos 28 dias em 30% e 11%, respectivamente. São recomendadas pesquisas para investigar outros grupos funcionais, bem como menores teores de APTES no processo de funcionalização.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelos apoios financeiros para a realização de pesquisas no Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC/UnB).

REFERÊNCIAS

COLLODETTI, Giovana. **Desenvolvimento De Híbrido Sílica / Siloxano para uso como aditivo em pastas de cimento**. Santa Catarina: Universidade Federal de Santa Catarina, 2013. 181 p.

LIU, X. et al. **Effects of highly dispersed nano-SiO₂ on the microstructure development of cement pastes**. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, v. 53, n. 1, p. 1– 12, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1617/s11527-019-1431-0>>.

MARTINS, G. L.O. **Microestrutura de Pastas de Cimento Portland contendo Nanossílica Funcionalizada com Diferentes Proporções de Aminosilano**. Tese de doutorado. Brasília: Universidade Federal de Brasília, 2022. 189 p.

REN, C. et al. **Preparation and properties of nanosilica-doped polycarboxylate superplasticizer**. *Construction and Building Materials*, v. 252, p. 119037, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119037>>.

VASCONCELLOS, J. S. **Microestrutura de Pastas De Cimento Portland com a Incorporação de Nanossílica Funcionalizada com Grupos Amina**. Tese de doutorado. Brasília: Universidade Federal de Brasília, 2021. 248 p.

XU, Y. et al. **Effect of dispersant types on the rheological and mechanical properties of oil well cement paste with nanosilica**. *Construction and Building Materials*, v. 271. 2021. p. 121576. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121576>>.