



ANÁLISE DO DESEMPENHO REOLÓGICO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS COM SUBSTITUIÇÃO DE CIMENTO PORTLAND POR NANOSSÍLICA

Tema: Tecnologia dos materiais.

Grupo¹: 2

GEANNINA TEREZINHA DOS SANTOS LIMA¹, LAURA SILVESTRO², ARTUR SPAT RUVIARO³,
JANAÍDE CAVALCANTE ROCHA⁴, PHILIPPE JEAN PAUL GLEIZE⁵

¹ Doutoranda, PPGEC – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), geanninasantos@hotmail.com

² Prof^a. Dr^a, COECI – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), laurasilvestro@utfpr.edu.br

³ Doutorando., PPGEC – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), arturspatruviaro@gmail.com

⁴ Prof^a. Dr^a, PPGEC – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), janaide.rocha@ufsc.br

⁵ Prof. Dr., PPGEC – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), p.gleize@ufsc.br

RESUMO

Nos últimos anos, a utilização de nanopartículas na indústria da construção civil vem crescendo gradativamente em todo o mundo. Isso porque os nanomateriais auxiliam no desenvolvimento das propriedades mecânicas e de durabilidade dos materiais cimentícios. Isso posto, este estudo avaliou o comportamento reológico de pastas de cimento Portland com nanossílica (NS). O cimento Portland foi substituído nos conteúdos de 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0% pela NS. Os resultados indicaram que o modelo de Herschel-Bulkley apresentou o melhor ajuste nos dados reológicos para todas as misturas. Ademais, a tensão de escoamento aumentou, enquanto a viscosidade diminuiu para todas as misturas com NS, em relação a amostra referência (0% de NS).

Palavras-chave: nanossílica, pastas cimentícias, reologia, propriedades reológicas.

¹ **Grupo 1:** Oriundos de teses, dissertações e relatórios finais de projetos de pesquisa; ou **Grupo 2:** oriundos de disciplinas de pós graduação, iniciação científica, trabalhos de conclusão de curso (TCC), pesquisas aplicadas e outros.



ANALYSIS OF RHEOLOGICAL PERFORMANCE IN CEMENTITIOUS MATERIALS REPLACING PORTLAND CEMENT BY NANOSILICA.

ABSTRACT

In recent years, the use of nanoparticles in the construction industry has been gradually increasing worldwide. This happens because nanomaterials help in the development of mechanical properties and durability of cementitious materials. That said, this study evaluated the rheological behavior of Portland cement pastes with nanosilica (NS). Portland cement was replaced in contents of 0.4%, 0.6%, 0.8% and 1.0% by NS. The results indicated that the Herschel-Bulkley model presented the best fit in the rheological data for all mixtures. Furthermore, the yield stress increased, while the viscosity decreased for all mixtures with NS, concerning the reference sample (0% NS).

Key-words: nanosilica, cement pastes, rheology, rheological properties.



1. INTRODUÇÃO

A adição de nanopartículas em materiais à base de cimento pode melhorar as propriedades mecânicas do material endurecido. Neste contexto, a nanossílica (NS) tem sido amplamente relatada como um material que potencialmente aumenta a densidade, o desenvolvimento de resistência e as propriedades mecânicas de materiais cimentícios. Sua reatividade é atribuída à sua alta pureza em termos de teor de SiO_2 e sua alta área superficial específica [1].

Os mecanismos principais pelos quais a nanossílica melhoram as propriedades mecânicas dos materiais à base de cimento são: atividade pozolânica, efeito filer, e fornecimento de locais adicionais de nucleação para a hidratação do cimento [2]. Em estudos realizados por Nazari e Riagi (2011), misturas de concreto obtiveram um aumento de 70% na resistência à compressão com a incorporação de 4% de NS [3]. No entanto, a incorporação da NS na matriz cimentícia também pode afetar negativamente a trabalhabilidade e as propriedades reológicas (tensão de escoamento e viscosidade) das misturas devido ao seu pequeno tamanho de partícula e alta área superficial específica [4]. Isso, aumenta a relação área superficial/volume, e conseqüentemente, a necessidade de maior demanda de água na mistura.

Apesar do tema da incorporação de NS em materiais cimentícios já estar bem fundamentada na literatura. Ainda, há uma lacuna de conhecimento sobre o comportamento das propriedades reológicas para misturas de cimento Portland com NS.

Desta forma, este estudo tem como objetivo avaliar o comportamento reológico das pastas de cimento Portland com diferentes teores de incorporação de NS.

2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

Para a produção das pastas cimentícias foi utilizado o cimento Portland (CP) do tipo CPV-ARI e dois tipos de aditivos: superplastificante à base de naftaleno sulfonato (SP), e Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), um éter de celulose (Methocel™). O superplastificante (SP) foi utilizado para aprimorar a trabalhabilidade desejada da pasta, melhorando assim a resistência e a durabilidade do material. Nesta pesquisa, ele também teve como objetivo auxiliar na dispersão da NS. O Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), por sua vez, é um éter de celulose que ajudou a controlar a reologia da mistura, garantindo uma melhor aderência e trabalhabilidade da pasta. O cimento Portland foi substituído pela nanossílica em pó (NS), produto comercial, designado AEROSIL 200, com tamanho de partícula ~ 12 nm. A NS apresenta em sua composição aproximadamente 99,8% de SiO_2 , área superficial de 175-225 m^2/g , e densidade de 2,20 g/cm^3 , segundo as especificações do fabricante. As propriedades físicas e a composição química do cimento realizada pelo método de energia dispersiva (EDX-



7000, Shimadzu) são apresentadas na Tabela 1. A caracterização dos aditivos e da NS foram realizadas através de uma análise de FTIR usando o espectrômetro JASCO FT IR-4200. Micropellets foram preparados misturando amostra em pó com brometo de potássio (KBr) na proporção de 1:100 e analisados nas frequências de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} . A Figura 1 apresenta o espectro da NS, SP e HPMC. A Tabela 2 expõe resumidamente os resultados dos componentes dos espectros de infravermelho dos materiais.

Tabela 1 – Propriedades químicas e físicas do cimento Portland.

Propriedades	CP
<i>Composição Química (%)</i>	
SiO ₂	17,69
Al ₂ O ₃	4,09
Fe ₂ O ₃	3,08
CaO	67,81
MgO	4,11
SO ₃	4,65
Perda ao fogo	1,04
<i>Propriedades físicas</i>	
D10 (μm)	3,58
D50 (μm)	12,41
D90 (μm)	28,26
Área de superfície específica – Blaine (m ² /kg)	440,0
Massa específica (g/cm ³)	3,12



Figura 1 – Espectros de FTIR dos materiais utilizados, (a) SP, (b) HPMC, e (c) NS

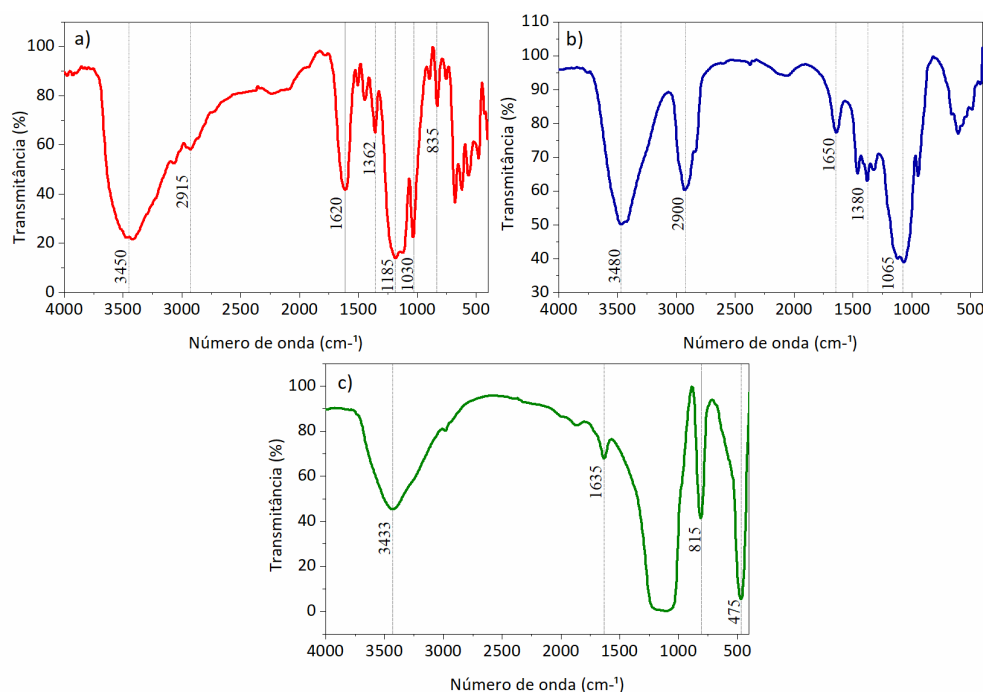


Tabela 2 – Resultados das bandas de absorção dos materiais.

Materiais	Bandas (cm ⁻¹)	Atribuição
SP	3450	Vibração de alongamento OH e NH
	2915	Vibração de alongamento de CH
	1620	Vibração do esqueleto do anel aromático
	1185	Vibração da adsorção de -SO ₃ H
	1030	Vibração do ácido sulfônico e à ligação O–C–O
HPMC	3480	Vibração de alongamento OH e NH
	2900	Vibração de alongamento de CH
	1650	C = O alongamento (amida I), água na região amorfa
	1390	Vibração de estiramento CH-OH
	1065	Vibrações esqueléticas envolvendo o alongamento do C-O-C)
NS	3433	Vibração de alongamento OH e NH
	1000	Vibrações de estiramento assimétrico associadas com as ligações Si–O nos grupos SiO ₄ .
	815	Vibrações simétricas de alongamento Si–O
	475	Vibrações de flexão no plano O–Si–O



2.2 Preparação das pastas cimentícias e suas composições

As pastas foram produzidas através da substituição do cimento Portland pela NS nos seguintes teores: 0%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0%. A relação água/aglomerante (cimento + NS) foi de 0,45. Foi introduzido SP para atingir uma consistência de 90 ± 20 mm através do teste de minislump. Já o HPMC foi fixado em 0,003%. A incorporação dos aditivos foi realizado sobre a massa do aglomerante. As pastas cimentícias foram preparadas por meio de um misturador de alta potência (10.000 rpm). Para a mistura das pastas inicialmente os materiais secos foram homogeneizados. Após, 50% da água da mistura foi adicionada a amostra e misturado por 1 min. Posteriormente, o SP+25% da água foram inseridos na mistura, e a amostra foi misturada por mais 40 s. Em seguida, o HPMC em conjunto com o restante da água foram adicionados. Por fim, a pasta foi misturada por mais 3 min. O ensaio de reologia iniciou-se 12 min após o contato da água com o aglomerante.

2.3 Metodologia: propriedade reológica das pastas

O comportamento reológico das pastas cimentícias com NS foi analisado através da geometria coaxial de cilindros concêntricos, utilizando um rotor com diâmetro de 24 mm e gap de 5 mm. O ensaio foi realizado por meio de um reômetro Haake Mars III (Thermo Scientific), com torque máximo de 200 N.mm, velocidade máxima de rotação de 1500 rpm, a uma temperatura de 23 °C.

As etapas para ensaio de reometria rotacional seguiu as seguintes etapas: Pré-cisalhamento a 100 s^{-1} foi aplicado por 1 min. Em seguida, foram realizados dois ciclos de cisalhamento por duas rampas (ascendente e descendente). Na primeira curva (ascendente) foi aplicada uma taxa de cisalhamento de 5 s^{-1} a 100 s^{-1} em 90 s. A segunda curva (descendente) partiu do ponto 100 s^{-1} e voltou a 5 s^{-1} em outros 90 s.

A partir dos resultados obtidos, iniciou-se um estudo preliminar para a identificar o modelo reológico que representasse o ajuste mais adequado para os dados. Este ajuste foi realizado pelo software Rheowin Job Manager. Os seguintes modelos foram avaliados com o intuito de observar o comportamento reológico das pastas cimentícias com NS: Bingham (Equação 1), Herschel-Bulkley (Equação 2) e Casson (Equação 3).

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_\infty} \cdot \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (4)$$



τ é a tensão de cisalhamento (Pa), τ_0 tensão de escoamento dinâmica (Pa), η é a viscosidade plástica (Pa.s), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}), K e n são, respectivamente, os parâmetros de consistência e pseudoplástico do modelo de Herschel-Bulkley e η_∞ é a viscosidade a uma taxa de cisalhamento infinita (Pa.s).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Definição do modelo reológico

Para avaliar o modelo mais adequado em pastas de cimento Portland com incorporação de NS, inicialmente foi analisada a curva da tensão de cisalhamento (τ) versus a 2ª taxa de cisalhamento descendente. Isso porque, os resultados da curva descendente apresentaram-se mais homogêneos e linear, em relação a curva ascendente. A partir disso, obteve-se o ajuste dos dados frente aos modelos reológicos de Bingham, Herschel-Bulkley e Casson, conforme a Figura 2. Em todas as amostras realizadas, o modelo de *Herschel-Bulkley* obteve o maior R^2 e foi selecionado como modelo padrão para todas as análises (Tabela 3).

No modelo de Herschel-Bulkley, a viscosidade é uma variável que não depende da taxa de cisalhamento, e esta teoria é aplicável para altas taxas de cisalhamento. Atualmente, este modelo também foi utilizado para avaliar o comportamento reológico de materiais cimentícios com NS [5,6].

Figura 2 – Curva tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento utilizada para ajustar os dados das pastas com NS considerando os modelos de Bingham, Herschel-Bulkley e Casson

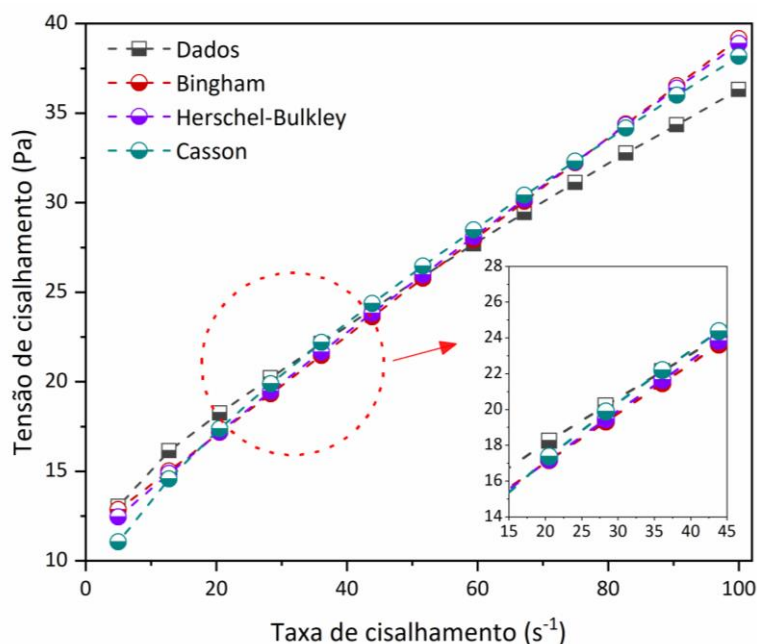


Tabela 3 – Resultados dos ajustes dos dados da reometria através da geometria coaxial de cilindros concêntricos para as pastas com NS avaliando diferentes modelos reológicos

Mistura	Parâmetros dos modelos reológicos									
	Bingham			Herschel-Bulkley				Casson		
	τ_0	η	R^2	τ_0	K	n	R^2	τ_0	η_∞	R^2
REF	11,48	0,28	0,9984	10,68	0,40	0,93	0,9987	6,26	0,14	0,9969
0,4 NS	21,15	0,83	0,9847	14,39	3,45	0,54	0,9963	16,50	0,12	0,9934
0,6 NS	13,16	0,24	0,9975	10,82	0,68	0,79	0,9999	8,23	0,10	0,9993
0,8 NS	14,75	0,25	0,9970	12,22	0,73	0,78	0,9995	9,48	0,10	0,9991
1,0 NS	20,00	0,34	0,9908	12,26	2,34	0,62	0,9989	12,35	0,14	0,9981

3.1 Tensão de escoamento e viscosidade

É possível observar que tensão de escoamento das pastas com NS foi superior ao valor observado na pasta de referência (10,68 Pa). Além disso, a mistura 0,4_NS alcançou o valor máximo de tensão de escoamento, resultando em um valor de 14,39 Pa (Figura 3 (a)). As misturas 0,4% NS, 0,6% NS, 0,8% NS e 1,0% NS apresentaram aumento na tensão mínima de 26,0%, 1,30%, 13,0% e 13,0%, respectivamente, em relação à REF. A mesma tendência foi observada nos resultados de viscosidade. Há uma redução da viscosidade de

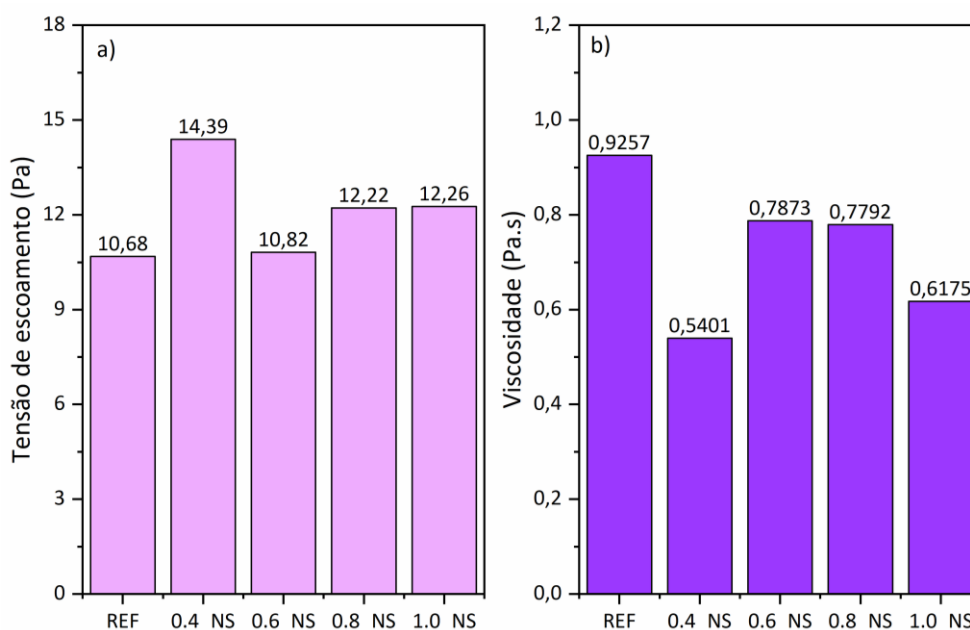


aproximadamente 42,0%, 15,0%, 16,0%, 33,0% para 0,4NS, 0,6NS, 0,8NS e 1,0NS, respectivamente, em relação a amostra de referência (Figura 3 (b)).

Apesar da NS proporcionar um aumento das propriedades mecânicas e de durabilidade dos materiais cimentícios. Devido a devido à sua alta área superficial específica e pequeno tamanho de partícula, podem afetar negativamente a trabalhabilidade das misturas frescas e a dispersão das partículas de nanossílica. Portanto, a NS pode aumentar a demanda de água na mistura fresca, o que pode afetar negativamente as propriedades reológicas da mistura. Além disso, as partículas de nanossílica podem aglomerar-se facilmente, o que pode dificultar a sua dispersão na mistura fresca [7–10].

No entanto, neste estudo os aditivos, principalmente o SP, tiveram um papel fundamental para o aumento da tensão de escoamento e a redução da viscosidade nas misturas. Desta forma, à medida que há um aumento no teor de SP (0,4%, 0,5% e 0,6%), a tensão de escoamento aumenta gradativamente (0,6NS, 0,8NS e 1,0NS).

Figura 3 – Parâmetros reológicos das pastas com NS obtidos através do modelo Herschel-Bulkley: (a) Tensão de escoamento, (b) Viscosidade



4. CONCLUSÕES

Este estudo avaliou o comportamento reológico de pastas de cimento Portland com incorporação de nanossílica. Realizou-se um estudo preliminar para ajustar os dados da reometria, considerando os modelos Bingham, Herschel-Bulkley e Casson. A partir disso,



observou-se que o modelo que apresentou o melhor ajuste frente a todas as misturas foi o de Herschel-Bulkley. Quando a influência da incorporação da NS nas propriedades reológicas, houve um aumento na tensão de escoamento e uma redução na viscosidade para todos os teores de NS.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. L. Senff, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, D. Hotza, W.L. Repette. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars, **Constr Build Mater.** 23 (2009) 2487–2491.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.02.005>.
2. A. Pourjavadi, S.M. Fakoorpoor, P. Hosseini, A. Khaloo. Interactions between superabsorbent polymers and cement-based composites incorporating colloidal silica nanoparticles, **Cem Concr Compos.** 37 (2013) 196–204.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.10.005>.
3. A. Nazari, S. Riahi. RETRACTED: The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete, **Compos B Eng.** 42 (2011) 570-578.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2010.09.025>.
4. E. García-Taengua, M. Sonebi, K.M.A. Hossain, M. Lachemi, J. Khatib. Effects of the addition of nanosilica on the rheology, hydration and development of the compressive strength of cement mortars, **Compos B Eng.** 81 (2015) 120–129.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.07.009>.
5. L.B. Agostinho, de C.P. Alexandre, E.F. da Silva, R.D. Toledo Filho. Rheological study of Portland cement pastes modified with superabsorbent polymer and nanosilica, **Journal of Building Engineering.** 34 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.102024>.



-
6. Y. Xu, M. Liu, P. Li, L. Zhu, X. Xia, C. Zhang, Y. Yu, J. Guo. Effect of dispersant types on the rheological and mechanical properties of oil well cement paste with nanosilica, **Constr Build Mater.** 271 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121576>.
 7. M. Newell, E. Garcia-Taengua. Fresh and hardened state properties of hybrid graphene oxide/nanosilica cement composites, **Constr Build Mater.** 221 (2019) 433–442. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.066>.
 8. A.H. Korayem, N. Tourani, M. Zakertabrizi, A.M. Sabziparvar, W.H. Duan. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective, **Constr Build Mater.** 153 (2017) 346–357.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.164>.
 9. Z. Bittnar, P.J. Bartos, J. Nemecek, V. —milauer, J. Zeman, **Nanotechnology in Construction** 3, n.d.
 10. L.U.D. Tambara Júnior, P.R. de Matos, G.S. Lima, L. Silvestro, J.C. Rocha, C.E.M. Campos, P.J.P. Gleize. Effect of the nanosilica source on the rheology and early-age hydration of calcium sulfoaluminate cement pastes, **Constr Build Mater.** 327 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126942>.