EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOCELULOSE NA REOLOGIA DE PASTAS DE CIMENTO COM E SEM SUPERPLASTIFICANTE

Effect of nanocellulose addition in the rheology of cement pastes with and without superplasticizer

Nicollas Safanelli
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Joinville, Santa Catarina | nicollas.saganelli@gmail.com

Adilson Schackow
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Joinville, Santa Catarina | adilson.schackow@udesc.br

Katiusca Miranda
Nanobiocell | Joinville, Santa Catarina | nanobiocellstartup@gmail.com

Carmeane Effting
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Joinville, Santa Catarina | carmeane.effting@udesc.br

Paulo Ricardo de Matos
Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) | Joinville, Santa Catarina | paulo.matos@udesc.br

Resumo

O estudo das propriedades reológicas de materiais cimentícios é de suma importância para conferir características específicas ao estado fresco de concretos e argamassas. Várias técnicas para modificar a reologia de materiais cimentícios têm sido desenvolvidas, dentre elas o uso de nanomaterias. O presente artigo investigou o uso da nanocelulose cristalina e seu respectivo efeito no estado fresco de pastas de cimento quanto às tensões de escoamento (estática e dinâmica) e a viscosidade plástica. Três diferentes teores de nanocelulose adicionada foram empregados (0%; 0,02% e 0,05% em relação à massa de cimento), além da presença ou não de aditivo superplastificante. Observou-se, em todos os casos, que a nanocelulose aumentou a tensão de escoamento estática e diminuiu a viscosidade plástica das pastas de cimento. Estas características são interessantes para aplicações que necessitam de facilidade de fluxo e bombeamento, ao mesmo tempo em que é necessária boa estruturação logo após o lançamento do material, como impressão 3D de concreto.

Palavras-chave: Nanocelulose; Pastas de cimento; Reologia; Tensão de escoamento; Viscosidade plástica.

ABSTRACT

The study of rheological properties of cementitious materials is important to address specific characteristics to cement or mortar on its fresh state. Several ways of modifying the rheology of cementitious materials have been developed, including the use of nanomaterials. This article investigated the use of crystalline nanocellulose and its effect on the fresh state of cement pastes, especially on its yield stress (static and dynamic) and plastic viscosity. Three contents of added nanocellulose were assessed (0%; 0,02% and 0,05% wt.), besides the presence and absence of superplasticizers. It was observed, in every case, that crystalline nanocellulose increased static yield stress and decrease plastic viscosity of cement pastes. These features are interesting for applications that need an easy flow and pumping, as well as a good structuration after the material is cast, such as 3D concrete printing.

Keywords: *Cement pastes; Nanocellulose; Plastic viscosity; Rheology; Yield Stress.*

1 INTRODUÇÃO

As propriedades dos materiais cimentícios têm sido estudadas de modo cada vez mais minucioso, na busca de características que atendam às exigências do mercado para aplicações específicas. Um exemplo de tais aplicações são os processos complexos de lançamento de concreto, como bombeamento, autonivelamento e impressão 3D. Processos como esses, que requerem a modificação de propriedades do estado fresco, são possíveis por meio de avanços no campo da reologia (BESSAIES-BEY *et al*., 2022). A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação de materiais, descrevendo a relação entre tensão aplicada, taxa de cisalhamento e tempo. As principais propriedades reológicas dos materiais cimentícios são a tensão de escoamento (estática e dinâmica), a viscosidade e a tixotropia (LONG *et al.,* 2019).

Diversas técnicas são utilizadas para modificar a reologia de concretos e argamassas, dentre elas a adição de nanomateriais, que destacam-se pela altíssima superfície específica que potencializa suas interações com a matriz cimentícia. Nos últimos anos, a nanocelulose tem emergido como um material promissor nessa área, em função de unir as propriedades mecânicas sofisticadas com a sustentabilidade e renovabilidade da celulose (HISSEINE *et al.,* 2019). Até o momento, os principais estudos acerca do efeito reológico da adição de nanocelulose sugerem que a tensão de escoamento e a viscosidade dos materiais cimentícios podem tanto diminuir quanto aumentar, a depender do tamanho e da tendência de aglomeração das partículas. Em termos gerais, percebe-se que em baixos teores, os cristais de nanocelulose tendem a aderir às partículas de cimento ao invés de aglomerar entre si, carregando moléculas de água que auxiliam na fluidez da pasta de cimento. Esse efeito não é observado em maiores concentrações, pois os cristais de celulose tendem a aglomerar-se, aprisionando a água livre (CAO *et al., 2015; BALEA et al.,* 2019).

Apesar dos estudos existentes, ainda há divergências e, consequentemente, espaço para explorar e compreender o potencial da nanocelulose no estado fresco de materiais cimentícios. O presente artigo tem como objetivo analisar os efeitos de diferentes teores de nanocelulose em pastas de cimento na presença e na ausência de aditivo superplastificante, com enfoque nas tensões de escoamento estática e dinâmica, e na viscosidade.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

A nanocelulose utilizada é do tipo cristalina (CNC), fornecida pela empresa Nanobiocell (Joinville, SC). A CNC é caracterizada por partículas em formato de agulhas, com diâmetro inferior à 100 nm e comprimento entre 50 e 500 nm. Para confirmação do tamanho das partículas, foi obtida imagem por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e medidas do raio hidrodinâmico por espalhamento dinâmico de luz (DLS). Para a inserção da nanocelulose nas pastas de cimento, foram elaboradas soluções em meio aquoso com concentração de 20 g de CNC/L de água, ultrassonicadas em potência de 200 W e amplitude de 30º por 30 minutos, para melhor dispersão das partículas de CNC. Na preparação das pastas de cimento, foi utilizado o cimento CPV-ARI, por se tratar da categoria com menos adições minerais dentre as comumente disponíveis no mercado brasileiro. Foram elaboradas seis diferentes misturas de pastas de cimento, nas quais variaram-se os teores de nanocelulose, bem como a presença ou não de aditivo superplastificante do tipo PCE (éter policarboxilato). No Quadro 1, estão apresentadas as composições das pastas analisadas, em proporção de massa.

Quadro 1: Composição das pastas de cimento em proporção de massa.

PASTA	CPV-ARI	ÁGUA	SUPERPLASTIFICANTE	NANOCELULOSE CRISTALINA
NC000	1,00	0,40	0,00 %	0,00 %
NC002	1,00	0,40	0,00 %	0,02 %
NC005	1,00	0,40	0,00 %	0,05 %
NC000-SP	1,00	0,35	0,15 %	0,00 %
NC002-SP	1,00	0,35	0,15 %	0,02 %
NC005-SP	1,00	0,35	0,15 %	0,05 %

As pastas foram homogeneizadas em um misturador de hastes de aço acoplado à um motor de 650 W, por 2 minutos e 30 segundos, e submetidas aos testes com 7 minutos de idade. Para cada mistura, foram preparados 100 ml de pasta.

2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISE DOS DADOS

Para a verificação das tensões de escoamento e da viscosidade, uma amostra de cada pasta foi analisada em reômetro rotacional (Thermoscientific Viscotester IQ Air), com rotor do tipo vane de 22,0 mm de diâmetro e béquer serrilhado de 26,0 mm de diâmetro. A rotina executada pelo reômetro seguiu os seguintes passos: (i) Aplicação de uma taxa de cisalhamento de 0,01 s^{-1} durante 90 segundos para verificação da tensão de escoamento estática; (ii) Descanso da amostra por 60 segundos; (iii) Aplicação de uma taxa de cisalhamento crescente com variação linear de 0 a 100 s^{-1} ao longo de 90 segundos, mantida a 100 s^{-1} por 30 segundos, e em seguida submetida a uma taxa de cisalhamento decrescente com variação linear de 100 a 0 s^{-1} ao longo de 90 segundos, para a geração de uma curva de fluxo que permite a obtenção da tensão de escoamento dinâmica e viscosidade.

A análise dos dados foi realizada através do software Data Manager (RheoWin), no qual foram gerados gráficos de tensão de cisalhamento por tempo de ensaio para a etapa (i) descrita anteriormente. A tensão de escoamento estática trata-se do maior valor de tensão de cisalhamento obtido no gráfico. Para a etapa (iii) descrita anteriormente, foram gerados gráficos de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento (isso é, curvas de fluxo). A tensão de escoamento dinâmica e a viscosidade foram obtidas a partir da porção decrescente da curva de fluxo, utilizando o modelo reológico de Herschel-Bulkley, apresentado na Equação (1); a viscosidade plástica equivalente (μ_{eq}) foi calculada utilizando a Equação (2):

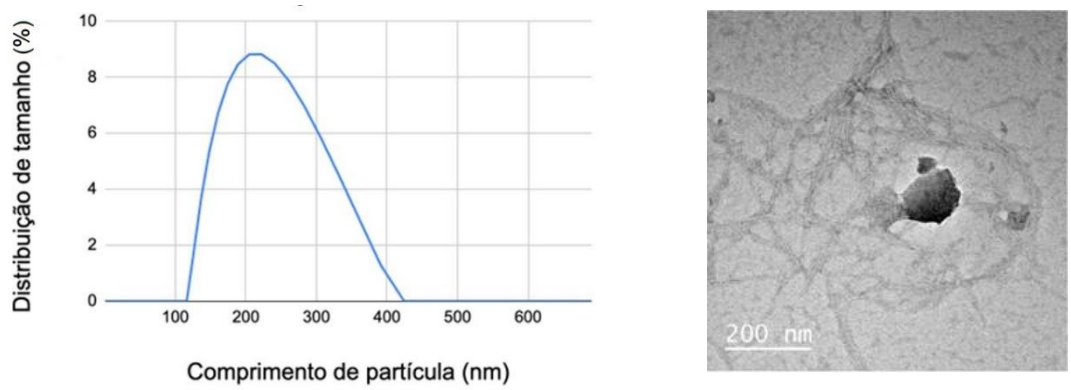
$$\tau = \tau_{0,\mathrm{d}} + K.\dot{\gamma}^{n} \quad (1)$$

$$\mu_{\mathrm{eq}} = \frac{3K}{n+2} \cdot (\dot{\gamma}_{max})^{n-1} \quad (2)$$

onde τ é a tensão cisalhante (Pa); τ_0 é a tensão de escoamento dinâmica (Pa); K é o coeficiente de consistência; n é o índice pseudoplástico; e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A curva obtida pelo ensaio de DLS e a imagem de MET da nanocelulose cristalina estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 1a e 1b. A análise de DLS detectou que o comprimento das partículas está dentro dos padrões para a CNC, com partículas variando de 100 a 450 nm. A imagem de MET permite a visualização do formato em agulhas, cuja largura apresenta-se nitidamente inferior ao limite de 100 nm.



(a) (b)

Figura 1: a) Distribuição do comprimento de partículas de CNC; b) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de CNC;

No Quadro 2, estão apresentados os valores das propriedades da tensão de escoamento estática e dinâmica e da viscosidade plástica equivalente obtidas para as pastas sem o uso de aditivo superplastificante (NC000, NC002, NC005). A análise dos valores do Quadro 2 aponta uma tendência de aumento da tensão de escoamento estática proporcional à adição de nanocelulose, atingindo um valor aproximadamente 60% maior para a pasta com 0,05% de CNC em comparação à pasta sem CNC, ambas sem aditivo. Tal dado é positivo

para aplicações nas quais é necessária maior estruturação do material, evitando o seu escoamento, como em peças impressas em 3D e concreto projetado, por exemplo. Em contrapartida, a viscosidade plástica tende a diminuir com a adição de CNC, com uma diferença máxima de 15% entre as pastas observadas. Tal dado aponta um comportamento positivo para aplicações que envolvam bombeamento do material, uma vez que uma menor viscosidade plástica faz com que a viscosidade aparente seja atenuada em altas taxas de cisalhamento, facilitando o fluxo do material. Em relação à tensão de escoamento dinâmica, as pastas com maior quantidade de CNC apresentaram valores menores, porém sem apresentar uma tendência proporcional. Um menor valor de tensão de escoamento dinâmica também sugere vantagens em processos que envolvam o fluxo do material, uma vez que a tensão necessária para manter o material em movimento é menor.

Quadro 2: Propriedades reológicas das pastas sem aditivo superplastificante.

PASTA	TEOR DE CNC	TENSÃO DE ESCOAMENTO ESTÁTICA (Pa)	TENSÃO DE ESCOAMENTO DINÂMICA (Pa)	VISCOSIDADE PLÁSTICA EQUIVALENTE (Pa.s)
NC000	0,00%	68,9	72,6	1,67
NC002	0,02%	92,3	62,8	1,51
NC005	0,05%	110,6	65,9	1,42

No Quadro 3 estão apresentadas as mesmas propriedades para as pastas com o uso de aditivo superplastificante (NC000-SP, NC002-SP, NC005-SP). Na presença do aditivo, o efeito da CNC foi ainda mais evidente, proporcionando aumentos na tensão de escoamento estática e dinâmica de até 90 e 40%, respectivamente, e redução de até 27% na viscosidade. Ressalta-se que o aumento da tensão de escoamento estática em razão da adição de nanocelulose ocorreu tanto na presença quanto na ausência de aditivo superplastificante, assim como a diminuição da viscosidade plástica. Isso sugere que tais efeitos são provenientes da interação da CNC com as partículas de cimento. Ainda, a tensão de escoamento dinâmica tendeu a aumentar com o incremento de CNC, diferentemente das pastas sem aditivo superplastificante onde não foi observada uma tendência clara.

Quadro 3: Propriedades reológicas das pastas com aditivo superplastificante.

PASTA	TEOR DE CNC	TENSÃO DE ESCOAMENTO ESTÁTICA (Pa)	TENSÃO DE ESCOAMENTO DINÂMICA (Pa)	VISCOSIDADE PLÁSTICA EQUIVALENTE (Pa.s)
NC000-SP	0,00%	430,3	209,2	5,47
NC002-SP	0,02%	598,6	226,1	5,05
NC005-SP	0,05%	819,0	291,9	3,99

4 CONCLUSÃO

A adição de nanocelulose cristalina em pastas de cimento é capaz de alterar as propriedades reológicas das pastas de forma significante (diferenças na tensão de escoamento e viscosidade de até 90 e 27%, respectivamente), mesmo em baixos teores adicionados (até 0,05% sobre a massa de cimento). O principal efeito observado foi o aumento da tensão de escoamento estática. Tal efeito já foi observado em pesquisas anteriores, porém em apenas em teores mais altos de CNC (a partir de 0,2%), que geraram aglomeração das partículas, e consequente aprisionamento da água livre. Para explicar para tal observação, serão conduzidos mais estudos voltados à dispersão das soluções de CNC utilizadas. Em menor intensidade, foi observada diminuição da viscosidade plástica em ambos os casos. Tais modificações combinadas apontam que o uso de CNC pode ser vantajoso em casos que necessitem de fácil lançamento e bombeamento de concreto, seguidos de uma boa estruturação do material em repouso, como a impressão 3D. Posteriormente, ensaios reológicos adicionais serão realizados, com outros teores de CNC e superplastificante, para esclarecer o efeito da tensão de escoamento dinâmica, e confirmar as tendências já observadas nas outras propriedades. Caracterizações mais profundas das amostras de CNC e das pastas de cimento serão conduzidas para a explicação da interação entre os nanocristais de celulose e as partículas de cimento.

REFERÊNCIAS

H. Bessaies-Bey, K. H. Khayat, M. Palacios, W. Schmidt, N. Roussel. Viscosity modifying agents: Key components of advanced cement-based materials with adapted rheology. **Cement and Concrete Research**, 2022, 152, 106646.

W. J. Long, J. L. Tao, C. Lin, Y. cun Gu, L. Mei, H. B. Duan, F. Xing. Rheology and buildability of sustainable cement-based composites containing micro-crystalline cellulose for 3D-printing. **Journal of Cleaner Production**, 2019, 239, 118054.

Y. Cao, P. Zavaterri, J. Youngblood, R. Moon, J. Weiss. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste. **Cement and Concrete Composites**, 2015, 56, 73–83.

A. Balea, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro. Nanocelluloses: Natural-based materials for fiber- reinforced cement composites. A critical review. **Polymers (Basel)**, 2019, 11, 518.