Análise das propriedades reológicas de suspensões de cimento Portland branco com adição de nanopartículas de TiO_2

Rheological Properties Analysis of White Portland Cement Suspensions with the Addition of TiO_2 Nanoparticles

Marcel Hark Maciel
Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | marcel_hark_maciel@hotmail.com

Sérgio Roberto Andrade Dantas
École de Technologie Supérieure (ÉTS) | Université du Québec | Montréal, CA | sergiorobe@me.com

Roberto Cesar de Oliveira Romano
Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | rcorjau@gmail.com

Rafael Giuliano Pileggi
Universidade de São Paulo | São Paulo, SP | rafael.pileggi@usp.br

Resumo

Na literatura, existem diversos trabalhos sobre as propriedades reológicas de suspensões de cimento Portland cinza, mas são escassos estudos em suspensões com outros tipos de ligantes. Um exemplo disso é o cimento Portland branco que, em presença de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2), apresenta propriedades fotocatalíticas. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades reológicas - através de ensaios de reometria rotacional - de suspensões de cimento Portland branco com substituição de até 10% de nanopartículas de TiO_2 de distintas mineralogias (anatásio e rutilo), o que leva a partículas com diferentes características físicas. Os resultados deixaram claro que não apenas as características físicas isoladas das partículas, mas o efeito delas sobre a microestrutura afeta de forma mais decisiva as propriedades reológicas, uma vez que a adição mais fina causou um processo mais acelerado de aglomeração e a um menor valor de tensão de escoamento, ao contrário do esperado se todas as partículas estivessem perfeitamente individualizadas.

Palavras-chave: Reologia; tensão de escoamento; cimento Portland branco; dióxido de titânio.

ABSTRACT

In the literature, numerous studies have investigated the rheological properties of gray Portland cement suspensions, but research on suspensions with other types of binders remains scarce. One example is white Portland cement, which exhibits photocatalytic properties in the presence of titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles. Therefore, this study aims to evaluate the rheological properties - through rotational rheometry tests - of white Portland cement suspensions with up to 10% replacement of TiO_2 nanoparticles of different mineralogies (anatase and rutile), leading to particles with distinct physical characteristics. The results clearly demonstrate that not only the isolated physical properties of the particles but also their effect on the microstructure play a more decisive role in influencing rheological properties. The finer TiO_2 addition led to a more accelerated agglomeration process and a lower yield stress value, contrary to expectations if all particles were perfectly individualized.

Keywords: Rheology; Yield Stress; White Portland Cement; Titanium Dioxide.

1 INTRODUÇÃO

A garantia de condições adequadas de transporte e aplicação para diversos tipos de materiais e componentes é um dos principais desafios tecnológicos para a indústria cimentícia. Frequentemente, em condições práticas, a produtividade da construção está vinculada com a adição de água, o que certamente altera as propriedades

no estado fresco, bem como também prejudica o bom desempenho do material ao longo da vida útil (ROUSSEL, 2016). A análise das propriedades reológicas deve descrever satisfatoriamente os diversos processos que acontecem com um material cimentício durante a sua produção/aplicação (OLIVEIRA et al., 2000). Na literatura, há muitos trabalhos sobre as propriedades reológicas de cimento Portland comum (TAO et al., 2020), mas faltam estudos sobre suspensões com outros tipos de ligantes.

Um exemplo é o emprego de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2) – que cumpre uma função autolimpante através de processos de fotocatálise (DANTAS; VITTORINO; LOH, 2022) – em suspensões de cimento Portland branco. A cinética de reação acelerada, dificultando sua aplicação, bem como os altos custos envolvidos limitam a sua aplicabilidade e consequentemente o número de trabalhos que tratam dos aspectos reológicos deste tipo de suspensões (DANTAS et al., 2019; SILVESTRO et al., 2023; WONGKORNCHAOWALIT; LERTCHIRAKARN, 2011).

No entanto, há poucos trabalhos sobre como as características físicas e mineralógicas dos materiais adicionados tem influência sobre as propriedades reológicas das suspensões. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar como a mineralogia, a finura e o teor da adição de nanopartículas de dióxido de titânio afetam as propriedades reológicas de suspensões de cimento Portland branco através de ensaios de reometria rotacional e da resultante avaliação da evolução da tensão de escoamento.

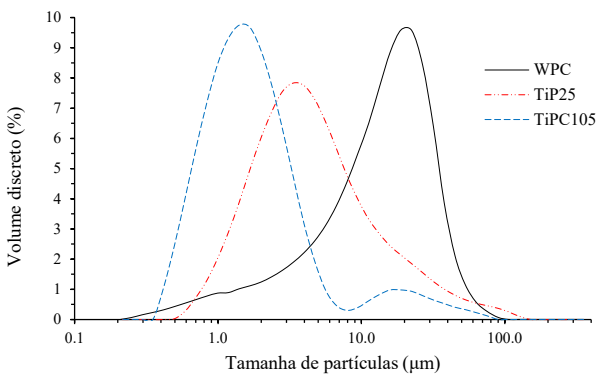
2 MATERIAIS E MÉTODOS

Suspensões cimentícias foram preparadas utilizando cimento Portland branco - WPC (WHITE CEM I 52.5R EN 197-1) - juntamente com duas amostras comerciais de pó de TiO_2 (P25 e PC105), sendo o último um TiO_2 do tipo anatásio, enquanto o primeiro é uma associação de anatásio e rutilo. A composição de referência consiste em suspensões sem TiO_2, enquanto outras formulações envolvem a substituição de 1, 5 e 10% do teor de cimento por TiO_2. Para melhor compreensão, a partir deste ponto, as composições com P25 serão referidas como TiP25, e as composições com PC105 serão referidas como TiPC105.

A Figura 1 ilustra a distribuição do tamanho de partículas para WPC e TiO_2 obtida por granulometria por difração de laser (Helos, Sympatec), enquanto a Tabela 1 mostra os diâmetros característicos, a densidade específica obtida por picnometria a gás He (Multipicnômetro MVP 5DC, Quantachrome Instruments) e a ASE obtida pelo método BET (Belsorp, Bel Japan). As distribuições de tamanho de partículas dos dióxidos de titânio utilizados aqui são bastante diferentes, com o TiPC105 sendo mais fino, embora ambos sejam mais finos que o cimento Portland branco. Em função dessa diferença granulométrica, o TiPC105 apresenta ASE 60% maior que o TiP25. Independentemente disso, ambos têm ASE muito maior do que o WPC.

O fator de forma, razão entre a área de superfície específica obtida experimentalmente pelo método BET e o valor calculado assumindo que todas as partículas são esféricas, do TiP25 é maior do que do TiPC105, indicando partículas mais irregulares. Maiores detalhamentos sobre a caracterização completa das matérias primas podem ser encontradas em (MACIEL et al., 2024).

Figura 1: Distribuição de tamanho de partículas do cimento Portland Branco (WPC) e dos dióxidos de titânio (TiO_2) P25 (TiP25) e PC105 (TiPC105).



As suspensões foram misturadas com uma proporção água/sólidos (a/s) de 0,5 (50 g de água para 100 g de pó) em um misturador de alta rotação. Após homogeneização manual usando sacos plásticos, os pós foram

colocados em copos plásticos, seguidos pela adição de água e repouso por 30 segundos até que todas as partículas fossem inteiramente molhadas. Posteriormente, a suspensão foi dispersa por agitação mecânica de alta energia, em um equipamento adaptado (Makita), a 10.000 rpm com geometria do tipo Cawles durante 1 minuto.

Após a mistura, as propriedades reológicas das suspensões foram obtidas em um reômetro Mars 60, Haake. Por causa da considerável consistência da suspensão, devido às características das partículas adicionadas – alta finura e área superficial específica – foi escolhida uma geometria placa-placa, com 35 mm de diâmetro, gap 1 mm. O ensaio consistiu em apenas um ciclo de cisalhamento com taxa máxima de cisalhamento de 30 s^{-1} variando-se esta taxa de maneira logarítmica. Na análise apresentada a seguir serão analisados a tensão de escoamento máxima, conhecido como tensão de escoamento estática (ROUSSEL, 2006), a mínima tensão para o começo do fluxo e de quebra dos aglomerados de partículas, enquanto a viscosidade analisada será a aparente, obtida na máxima taxa de cisalhamento (30 s^{-1}).

Tabela 1: Diâmetros característicos, área superficial específica (ASE), fator de forma e massa específica do cimento Portland Branco (WPC) e dos dióxidos de titânio (TiO_2) P25 (TiP25) e PC105 (TiPC105).

Materiais	Diâmetros característicos (µm)			Área superficial específica (ASE)	Fator de forma	Massa específica
	d_{10}	d_{50}	d_{90}	(m^2/g)	(-)	(g/cm^3)
WPC	2.60	17.7	19.5	0.86	2.4	3.05
TiP25	1.38	3.90	17.7	49.4	99	3.84
TiPC105	0.66	1.50	4.59	79.8	65	3.62

3 RESULTADOS E ANÁLISES

Na Tabela 2 é apresentada uma compilação das propriedades reológicas (tensão de escoamento estática e viscosidade aparente na taxa máxima de cisalhamento), bem como das propriedades microestruturais das suspensões (porosidade de empacotamento, área superficial específica, área superficial volumétrica e fator de forma). A porosidade de empacotamento foi estimada pelo modelo de Westmann e Hugill adaptado (WESTMAN; HUGILL, 1930).

Ao contrário do que o esperado, a adição do TiP25, TiO_2 de menor ASE, leva a maiores valores de tensão de escoamento e viscosidade aparente. Analisando as propriedades microestruturais das suspensões, a porosidade de empacotamento é semelhante comparando-se as composições com mesmo teor de adição de TiP25 e TiPC105, embora a distribuição granulométrica dos dois tipos de TiO_2 seja bem diferente. Já a área superficial volumétrica, que é o produto da área superficial e da densidade real, é bem superior nas composições com adição de TiPC105, alinhado com a maior finura desta adição. Contudo, o fator de forma – razão entre a área superficial obtida por BET e a área superficial se todas as partículas fossem perfeitamente esféricas – é menor nas composições com TiPC105, mesmo que tenham diâmetro menor que as partículas de TiP25.

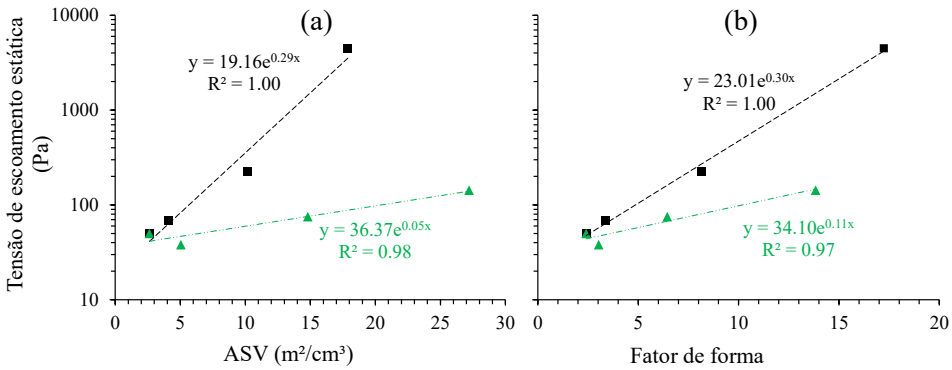
Tabela 2: Propriedades reológicas - tensão de escoamento e viscosidade aparente - e microestruturais - porosidade de empacotamento (P0), área superficial específica (ASE), área superficial volumétrica (ASV) e fator de forma - das suspensões

Composições	Tensão de escoamento estática (Pa)	Viscosidade aparente – 30 s^{-1} (Pa.s)	P0 (%)	ASE (m^2/g)	ASV (m^2/cm^3)	Fator de forma (ASE_{BET}/ASE_{esf})
100WPC	49.9	1.37	18.4	0.86	2.62	2.4
99WPC-1TiP25	68.2	1.56	18.2	1.35	4.11	3.4
95WPC-5TiP25	224.0	2.53	17.5	3.29	10.16	8.1
90WPC-10TiP25	4483	13.82	16.6	5.71	17.88	17.2
99WPC-1TiPC105	38.1	1.62	18.2	1.65	4.55	3.0
95WPC-5TiPC105	75.0	2.40	17.4	4.81	14.80	6.4
90WPC-10TiPC105	143.0	2.35	16.3	8.75	27.20	13.8

De forma a entender mais profundamente a relação entre as características da suspensão e suas propriedades reológicas, na Figura 2 (a) é a apresentada a correlação exponencial entre a área superficial volumétrica (log, eixo y) e a tensão de escoamento estática obtida por reometria. Pode-se observar que, embora haja uma relação direta entre os parâmetros, a intensidade é distinta de acordo com o tipo de TiO_2 utilizado, indicando

que não é apenas o valor da área superficial das partículas individualizadas - e a consequente força atrativa entre elas -, que influenciam de forma isolada na evolução da tensão de escoamento. Quando se correlaciona a tensão de escoamento e o fator de forma de cada composição, como mostrado na Figura 2 (b), a mesma tendência é verificada, embora com menor intensidade, indicando que considerar ambas as técnicas de caracterização física – BET e granulometria – levam a análises mais acuradas.

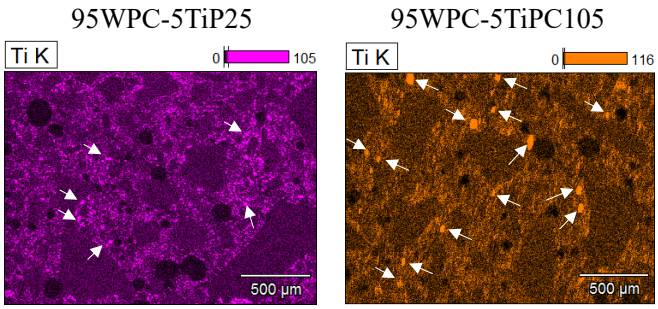
Figura 2: (a) Evolução da tensão de escoamento estática em função da área superficial volumétrica e (b) do fator de forma para as composições com adição de TiP25 e de TiPC105.



Como a caracterização das partículas individualizadas não é suficiente para a análise completa das propriedades reológicas, é necessária então uma caracterização mais completa da microestrutura do material. Na Figura 3 estão apresentadas duas micrografias de EDS (energy-dispersive spectroscopy), das composições com adição de 5% de TiP25 e TiPC105 realizadas no equipamento JEOL-JSM 6300. Importante ressaltar que as micrografias foram realizadas em amostras de argamassa após 28 dias de hidratação, sendo dispersas em betoneiras por causa do volume de material necessário para a moldagem dos corpos de prova (DANTAS et al., 2021). Mesmo assim, ainda é possível constatar, a partir da concentração do elemento titânio (Ti), que as características físicas das partículas afetam a sua dinâmica de aglomeração. Assim, a adição de TiPC105 leva a um processo de aglomeração de partículas muito mais intenso que nas composições com TiP25.

Esta aglomeração faz com que a área superficial efetiva das composições com TiPC105 seja relativamente menor que das composições com TiP25. Deste modo, alterações microestruturais como aglomerações de partículas são mais relevantes do que as características físicas isoladas das partículas. No entanto, é importante notar que estas características físicas bem como as mineralógicas e superficiais influenciam nestas mesmas dinâmicas microestruturais, como por exemplo a maior finura do TiPC105 levando a um processo mais intenso de aglomeração.

Figura 3: Aglomeração de partículas de dióxido de titânio (TiO_2) obtida por testes de EDS. Adaptado de Dantas et al. (DANTAS et al., 2021) (DANTAS et al., 2021).



4 CONCLUSÕES

As características mineralógicas e físicas dos dióxidos de titânio (TiO_2) utilizados em substituição ao cimento Portland branco são importantes na evolução das suas respectivas propriedades reológicas. No entanto, ao contrário do esperado, a adição mais fina (TiPC105) não levou a tensão de escoamentos maiores em comparação a adição menos fina (TiP25).

A análise elementar por EDS deixou claro que a adição mais fina (TiPC105) causou mais aglomeração na microestrutura das suspensões, o que diminui a área superficial efetiva e impacta menos na tensão de escoamento que a outra adição que, embora seja menos fina (TiP25), causa menos aglomeração. Assim, fica claro que não apenas as caraterísticas individuais das partículas são decisivas na evolução das propriedades reológicas, mas também o efeito que elas têm sobre a microestrutura das suspensões.

REFERÊNCIAS

DANTAS, R. S. et al. Effects of surface roughness and light scattering on the activation of TiO2 on mortar photocatalytic process. **Construction and Building Materials**, v. 270, p. 121421, 8 fev. 2021.

DANTAS, S. R. A. et al. Influence of the nano TiO2 dispersion procedure on fresh and hardened rendering mortar properties. **Construction and Building Materials**, v. 215, p. 544–556, 10 ago. 2019.

DANTAS, S. R. A.; VITTORINO, F.; LOH, K. Comparison of reflectance to solar radiation between mortars treated with TiO2 and painted mortars after three years of exposure. **Journal of Building Engineering**, v. 46, p. 103829, 1 abr. 2022.

MACIEL, M. H. et al. Monitoring chemical reactions following the addition of TiO2 nanoparticles in white Portland cement pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 31 jul. 2024.

OLIVEIRA, I. et al. **Dispersão e empacotamento das partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

ROUSSEL, N. A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 10, p. 1797–1806, 1 out. 2006.

ROUSSEL, N. (ED.). **Understanding the Rheology of Concrete**. Paperback reprint of hardcover 1st ed., 2011 edition ed. Place of publication not identified: Woodhead Publishing, 2016.

SILVESTRO, L. et al. Assessing the Rheological, Mechanical, and Photocatalytic Properties of Niobium Oxide-Incorporated White Cement Pastes. **Materials**, v. 16, n. 11, p. 4090, jan. 2023.

TAO, C. et al. A Review of Rheological Modeling of Cement Slurry in Oil Well Applications. **Energies**, v. 13, n. 3, p. 570, jan. 2020.

WESTMAN, A. E. R.; HUGILL, H. R. The Packing of Particles1. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 13, n. 10, p. 767–779, 1 out. 1930.

WONGKORNCHAOWALIT, N.; LERTCHIRAKARN, V. Setting time and flowability of accelerated Portland cement mixed with polycarboxylate superplasticizer. **Journal of Endodontics**, v. 37, n. 3, p. 387–389, mar. 2011.