SBCC 2023
I Simpósio Brasileiro da Ciência do Cimento

COMPÓSITO CIMENTÍCIO CO-CARREGADO COM TiO_2/Nb_2O_5: CINÉTICA DE REAÇÃO E MICROESTRUTURA

TiO_2/Nb_2O_5 co-loaded cementitious composite: Reaction kinetics and microstructure

Paulo Roberto Ribeiro Soares Junior
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | pauloroberto.rsoares@gmail.com

Marcio Mateus Pimenta
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | marciomatteus1@gmail.com

Henrique Comba Gomes
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | henriquecombagomes@gmail.com

Augusto Cesar da Silva Bezerra
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET-MG | Belo Horizonte, Minas Gerais | augustobezerra@cefetmg.br

Resumo

O cimento Portland, como material cerâmico clássico após hidratado, possui diversas aplicações desde compósitos de matriz frágil até superfícies autolimpantes. Apesar do avanço no conhecimento sobre superfícies e interfaces no escopo da autolimpeza físico-química, a influência do co-carregamento de fotocatalisadores no desempenho de materiais à base de cimento permanece incerto. Assim, o presente trabalho investigou a cinética de reações e a microestrutura de compósitos cimentícios co-carregados com TiO_2/Nb_2O_5. Quatro composições foram estabelecidas para efeitos deste estudo, quais sejam, referência e carregamento com TiO_2, Nb_2O_5 e TiO_2/Nb_2O_5. O cimento CPV foi utilizado como ligante, o fator água-sólidos de 0,4 e a substituição de cimento por fotocatalisadores de 5%. A cinética de reações utilizando calorimetria isotérmica revelou que ocorreu alteração no fluxo de calor e na energia acumulada, sobretudo para o carregamento com Nb_2O_5, no entanto moderado em termos globais. A microestrutura investigada por SEM-BSE apresentou aspecto coeso, todavia possivelmente com aglomerados de óxidos, o que torna importante avaliar métodos eficientes de dispersão. Neste escopo, os achados desta pesquisa podem auxiliar pesquisadores e engenheiros no desenvolvimento de materiais à base de cimento com propriedades fotocatalíticas, sem prejuízo às propriedades intrínsecas (hidratação e microestrutura), com vistas à ecoeficiência.

Palavras-chave: Cimento; Fotocatalisador; Cinética de reação; Microestrutura.

ABSTRACT

Cement, a classic ceramic material after hydration, has several applications, from fragile matrix compounds to self-cleaning surfaces. Despite advances in surfaces and interfaces in the scope of physicochemical self-cleaning, the effect of co-loading photocatalysts on the performance of cement-based materials remains uncertain. Thus, the present work investigated reaction kinetics and microstructure of cementitious composites co-loaded with TiO_2/Nb_2O_5. Four proportions were predicted for this study, which is reference and loading with TiO_2, Nb_2O_5, and TiO_2/Nb_2O_5. CPV cement was used as the binder, with a water-solids factor of 0.4 and the replacement of cement with photocatalysts of 5%. The kinetics of reactions using isothermal calorimetry revealed a change in the heat flow and accumulated energy, especially for loading with Nb_2O_5, however moderate overall. The microstructure investigated by SEM-BSE presented a cohesive appearance, but possibly with oxide clusters, which makes it important to evaluate efficient dispersion methods. In this scope, the findings of this research can help researchers and engineers in the development of cement-based materials with photocatalytic properties, without compromising intrinsic properties (hydration and microstructure), in view to eco-efficiency.

Keywords: Cement; Photocatalyst; Reaction kinetics; Microstructure.

1 INTRODUÇÃO

Apenas em 2022, cerca de 4.100 milhões de toneladas métricas de cimento foram produzidas, o que motiva diversos estudos sobre a melhoria de desempenho (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2023). Mais do que comportamento mecânico satisfatório, existe uma recente demanda para que os materiais cimentícios se adequem à proposta de cidades resilientes e sustentáveis (CROCE; VETTORATO, 2021). Concretos com ultra alto desempenho ou com capacidade de regeneração são exemplos de tecnologias desenvolvidas na área de ciência do cimento de forma garantir propriedades avançadas (JEON et al., 2022; LU et al., 2021).

Outros estudos avaliam a dispersão de compostos com atividade fotocatalítica em matrizes cimentícias, de forma que o material adquira capacidade de degradação de sujidades na superfície exposta à radiação solar, especialmente UV. Ressalta-se aplicação para limpeza e preservação de edifícios (CARDELLICCHIO, 2020) e diminuição da poluição atmosférica (ZHANG et al., 2021), sobretudo na Europa, China e Japão (CHEN et al., 2023). Nesse contexto, o presente trabalho investigou a cinética das reações e a microestrutura de pastas à base de cimento Portland co-carregadas com TiO_2 e Nb_2O_5.

2 METODOLOGIA

Os materiais utilizados foram cimento Portland de alta resistência inicial (CPV-ARI), dióxido de titânio (TiO_2) PA (98%), pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) e água do abastecimento local. A proporção de carregamento foi estabelecida em 5% (em massa) como substituição ao aglomerante e do co-carregamento frações iguais de TiO_2 e Nb_2O_5 (2,5% em massa para cada óxido). As três pastas foram analisadas diferenciando apenas o tipo de óxido carregado, além da referência. A metodologia de simples mistura foi adotada com o objetivo de produzir um ligante homogêneo, facilitar a produção, reduzir custos e tirar proveito da versatilidade das pastas de cimento em termos de moldagem. Os processos de funcionalização de superfície são eficientes, no entanto apresentam processamentos sofisticados e muitas vezes dispendiosos (YANG et al., 2018).

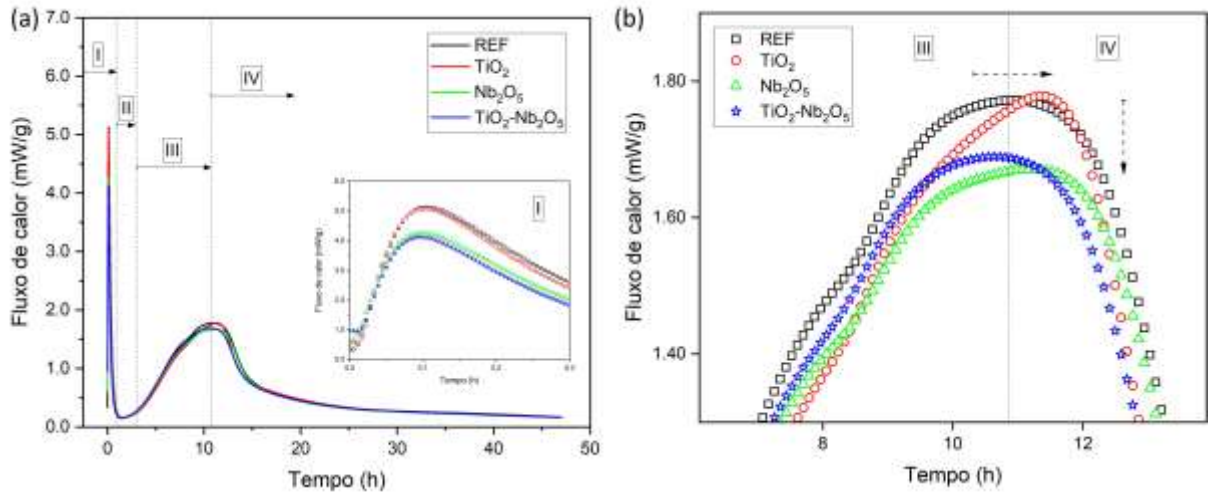
O ensaio de calorimetria foi realizado em um calorímetro isotérmico para cimento e concreto, marca Calmetrix, modelo I-Cal 2000 HPC, à temperatura de 23 °C. A fração de ligante foi adicionada no porta amostra e em seguida os óxidos. Uma mistura prévia do pó seco foi realizada por 1 min. A fração de água foi cuidadosamente pesada com fator água-sólidos de 0,4. O porta amostra foi encaixado ao misturador automático, a água foi adicionada e o conjunto foi acoplado ao calorímetro. Os parâmetros de ensaio foram definidos e o software de controle foi alimentado com os dados de entrada, seguindo as recomendações do fabricante do equipamento e considerando o comportamento típico das curvas de fluxo de calor e energia para cimentos com alto teor de clínquer (JANSEN et al., 2012), isto é: (i) 48 h para o tempo de ensaio; (ii) coleta de dados a cada 2 s nas primeiras 24 h e 1 min nas 24 h subsequentes; (iii) 30 min de atraso da mistura para estabilização da atmosfera do equipamento; (iv) primeira sequência de mistura com 20 ciclos, rotação 360° da pá misturadora em sentido horário e 360º em sentido reverso por ciclo; (v) segunda sequência de mistura com 20 ciclos, rotação 180º da pá misturadora em sentido horário e 180° em sentido reverso; (vi) velocidade de mistura de 200 rpm; e (vii) adição de água no 5º ciclo da primeira sequência. Após ensaio de calorimetria, fragmentos foram retirados de uma porção interna da pasta endurecida, lixados e analisados em microscópio eletrônico de varredura com detector de elétrons retroespalhados (MEV-BSE), marca HITACHI, modelo TM3000 e aceleração de 15 kV.

3 RESULTADOS E ANÁLISES

Os resultados do ensaio de calorimetria são apresentados nas Figuras 1 e 2. No geral, os resultados foram próximos e condizentes com a literatura clássica sobre cimento (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). As curvas de fluxo de calor (Figura 1a) reportaram alto fluxo nos primeiros minutos de reação, cerca de 4,0 a 5,0 mW/g. O TiO_2 não influenciou significativamente as reações iniciais (fase I), mas com carregamento de Nb_2O_5 houve 16% de redução e 19% para co-carregamento de TiO_2/Nb_2O_5. O período de indução permaneceu estável e a maior alteração de fluxo ocorreu na transição entre as fases de aceleração (III) e desaceleração (IV), confirme Figura 1b. O carregamento de TiO_2 atrasou o pico de reação e manteve o fluxo, em contraste com o Nb_2O_5 que acelerou levemente e reduziu a liberação de calor. O co-carregamento seguiu tendência conjunta entre TiO_2 e Nb_2O_5. O calor acumulado foi influenciado principalmente na fase de desaceleração, isto é, fase IV (Figura 2a), com redução no calor total de 97,2 J/g para 91,6 J/g considerando TiO_2/Nb_2O_5 (Figura 2b). Pelo observado, o carregamento com Nb_2O_5 foi mais influente na cinética de reações do que o TiO_2, no entanto de forma moderada em termos globais. Esses resultados podem auxiliar

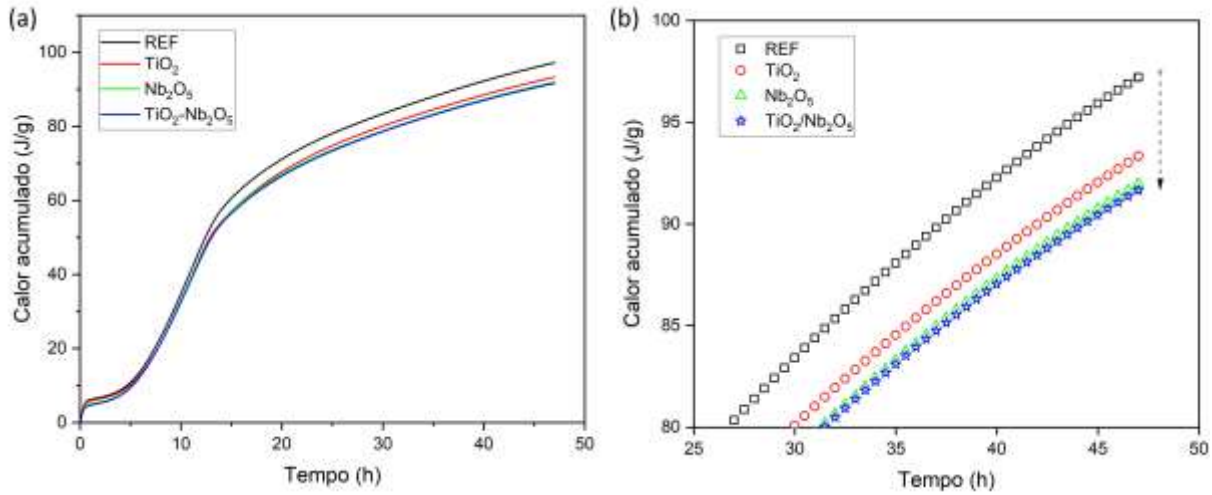
engenheiros e pesquisadores na compatibilização entre materiais e componentes de construção, sobretudo pelo conhecimento de propriedades intrínsecas às reações de hidratação, por exemplo, tempo de pega e calor de reação (GOYAL; VERMA; SINGH, 2022; WANG et al., 2020).

Figura 1: Fluxo de calor das pastas carregadas com TiO_2, Nb_2O_5 e TiO_2/Nb_2O_5.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 2: Calor acumulado das pastas carregadas com TiO_2, Nb_2O_5 e TiO_2/Nb_2O_5.



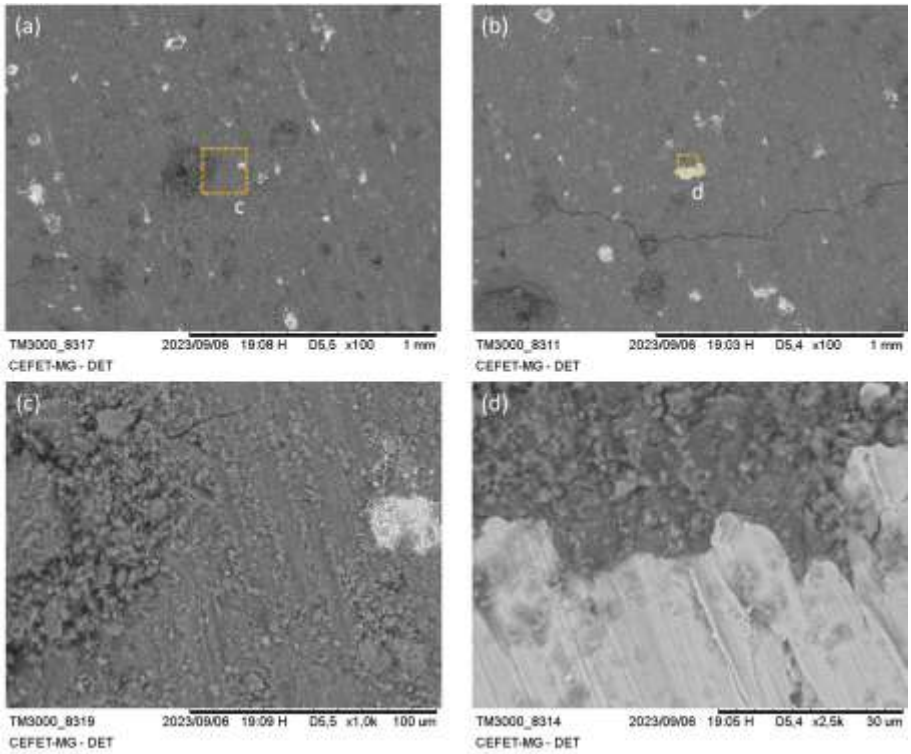
Fonte: Elaboração própria.

As imagens de MEV-BSE (Figura 3) revelam a microestrutura da pasta carregada com TiO_2/Nb_2O_5. Duas regiões distintas foram analisadas para feitos de multiplicidade de resultados. A microestrutura nas Figuras 3a e b foi semelhante, com aspecto coeso e denso, exceto pela fissuração possivelmente causada pela retração por secagem ou durante preparo das amostras. Poucas regiões menos coesas foram observadas, com estrutura floculada e partículas aderidas umas às outras, a princípio com mesma densidade elementar do que a matriz cimentícia (Figura 3c). Fases com densidade elementar maior foram observadas ao longo da matriz, isto é, pontos mais claros com maior brilho, firmemente aderidas à fase circundante (Figura 3d). Essas fases sugerem a presença óxidos de Fe e Nb que foram carregados, por um lado evidenciando o êxito do carregamento, por outro sugerindo aglomeração de partículas. Essa ocorrência pode explicar, ao menos em parte, a menor liberação de calor e manutenção do fluxo causada pelo TiO_2, em contraste com outras pesquisas (CHEN; KOU; POON, 2012).

A literatura reportou preocupação com a aglomeração de fotocatalisadores em materiais à base de cimento, mas enfatiza que ainda são eficazes. A desvantagem se volta à menor área de superfície para adsorção e subsequente atividade fotocatalítica reduzida. Esse efeito de aglomeração pode ser causado pela associação do Ca^{2+} na superfície das partículas, uma vez que a pasta de cimento Portland no estado fresco é uma suspensão com espécies de carga múltipla e alta força iônica (MACPHEE; FOLLI, 2016). Assim, são necessários estudos adicionais quanto à dispersão dos óxidos, o que pode ser alcançado utilizando homogeneizador de alto cisalhamento, banho ultrassônico e aditivos dispersantes (KAO; CHENG, 2020). A

literatura reportou que aglomerações geralmente vão ocorrer nos processos de carregamento por simples mistura, no entanto, pode ser evitada pela modulação dos tamanhos de partículas e agitação mecânica de alta energia. Partículas micrométricas de TiO_2 são mais facilmente dispersas na pasta de cimento e os espaços intra-aglomerado são maiores e mais acessíveis aos poluentes de moléculas grandes, por exemplo corante. A aglomeração ainda não foi superada, mas a química de superfície têm sido uma forte aliada no desenvolvimento de materiais cimentícios fotocatalíticos mais eficientes (FOLLI et al., 2010). No presente estudo, a mistura automática de baixa energia proporcionada pelo misturador automático pode ter sido um fator influente. No entanto, o comportamento térmico nos instantes iniciais do contato água-sólidos ficaria prejudicado, por isso a mistura prévia não foi executada.

Figura 3: Imagens de MEV da pasta co-carregada com TiO_2/Nb_2O_5 (a,b) regiões com ampliação de x100 mostrando o aspecto geral da microestrutura e (c.d) regiões com ampliações de x1000 e x2500 identificando detalhes.



Fonte: Elaboração própria.

4 CONCLUSÕES

Este trabalho investigou a influência do carregamento de TiO_2, Nb_2O_5 e TiO_2/Nb_2O_5 na cinética de reações e na microestrutura de pastas de cimento Portland. Os resultados revelaram que tanto o TiO_2 como o Nb_2O_5 reduziram o fluxo de calor nas reações iniciais, bem como influenciaram a transição de fases aceleração-desaceleração (pico de máximo local), mas moderado em termos globais. A microestrutura se mostrou coesa e densificada, com possíveis aglomerados de partículas carregadas. Esse comportamento indica ser viável a produção de fotocatalisadores com matriz suporte à base de cimento Portland, desde que superadas as limitações com a dispersão dos óxidos.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo auxílio na infraestrutura [processo APQ 01425-22] e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo à produtividade em pesquisa [processo nº PQ315653/2020-5].

REFERÊNCIAS

CARDELLICCHIO, L. Self-cleaning and colour-preserving efficiency of photocatalytic concrete: case study of the Jubilee Church in Rome. **Building Research & Information**, v. 48, n. 2, p. 160–179, 17 fev. 2020.

CHEN, J.; KOU, S.; POON, C. Hydration and properties of nano-TiO2 blended cement composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 34, n. 5, p. 642–649, maio 2012.

CHEN, X. et al. Recent advances in photocatalysis on cement-based materials. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 2, p. 109416, abr. 2023.

CROCE, S.; VETTORATO, D. Urban surface uses for climate resilient and sustainable cities: A catalogue of solutions. **Sustainable Cities and Society**, v. 75, p. 103313, dez. 2021.

FOLLI, A. et al. Engineering photocatalytic Cements: Understanding TiO2 surface chemistry to control and modulate photocatalytic performances. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 10, p. 3360–3369, out. 2010.

GOYAL, R.; VERMA, V. K.; SINGH, N. B. Effect of nano TiO2 - ZnO on the hydration properties of Portland cement. **Materials Today: Proceedings**, v. 65, p. 1956–1963, 2022.

JANSEN, D. et al. The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 134–138, jan. 2012.

JEON, S. et al. Self-healing characteristics of cement concrete containing expansive agent. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, p. e01609, dez. 2022.

KAO, J. Y.; CHENG, W. T. Study on Dispersion of TiO2 Nanopowder in Aqueous Solution via Near Supercritical Fluids. **ACS Omega**, v. 5, n. 4, p. 1832–1839, 4 fev. 2020.

LU, J.-X. et al. Development of high performance lightweight concrete using ultra high performance cementitious composite and different lightweight aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 124, p. 104277, nov. 2021.

MACPHEE, D. E.; FOLLI, A. Photocatalytic concretes - The interface between photocatalysis and cement chemistry. **Cement and Concrete Research**, v. 85, p. 48–54, 1 jul. 2016.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 1st. ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2016.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries 2023**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/publication/mcs2023>. Acesso em: 9 set. 2023.

WANG, Z. et al. Nanodispersed TiO2 hydrosol modified Portland cement paste: The underlying role of hydration on self-cleaning mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 136, p. 106156, out. 2020.

YANG, L. et al. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 222, p. 200–208, 1 mar. 2018.

ZHANG, X. et al. Purification effect on runoff pollution of porous concrete with nano-TiO2 photocatalytic coating. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 101, p. 103101, dez. 2021.