

## ESTUDO DE PROPRIEDADES DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND MODIFICADAS COM NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO

### STUDY OF PROPERTIES OF PORTLAND CEMENT PASTES MODIFIED WITH TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES

### ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE LAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO

Elias Barros Santos<sup>1</sup>  
Julia Wippich Lencioni<sup>2</sup>  
Alexandre Rocha Paschoal<sup>3</sup>  
Paulo Henrique Ribeiro<sup>4</sup>  
Thiago Alves de Moura<sup>5</sup>

**Resumo:** A durabilidade é um parâmetro importante para estruturas a base de cimento Portland expostas a ambientes agressivos. Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi investigar a influência da adição de nanopartículas de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>NPs) nas propriedades de pastas do cimento Portland. Para esta finalidade, foram preparados três tipos de pastas. Os corpos de prova das pastas foram nomeados de CP0, para a pasta de referência sem TiO<sub>2</sub>NPs, e de CP01 e CP05, para as pastas contendo TiO<sub>2</sub>NPs nas concentrações de 0,1 e 0,5% em relação à massa de cimento Portland, respectivamente. As partículas de TiO<sub>2</sub>NPs utilizadas apresentaram tamanho variando entre 20 a 45 nm. As análises de mapeamento Raman e microscopia eletrônica de varredura confirmaram a presença das TiO<sub>2</sub>NPs dispersas nas pastas. Os resultados do ensaio de compressão axial mostraram que a adição de TiO<sub>2</sub>NPs não afetou a resistência mecânica dos corpos de prova. Porém, demonstraram influência na resistência a penetração de cloretos. Esta resistência foi dependente da porcentagem de TiO<sub>2</sub>NPs na pasta sendo maior para as amostras CP05. Da mesma forma, também foi observada uma melhora na resistência ao ataque ácido com o aumento do conteúdo de TiO<sub>2</sub>NPs. Com isso, conclui-se que a adição de TiO<sub>2</sub>NPs na composição das pastas de cimento Portland pode contribuir para aumentar a sua durabilidade em meios agressivos.

**Palavras-chave:** pasta de cimento Portland; nanopartículas de TiO<sub>2</sub>; resistência à compressão axial; penetração de cloretos; ataque ácido.

**Abstract:** Durability is an important parameter for Portland cement-based structures exposed to aggressive environments. In this sense, this study aimed to investigate the influence of the addition of titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>NPs) on the properties of Portland cement pastes. For this purpose, three types of pastes were prepared. The test specimens of the pastes were named CP0, for the reference paste without TiO<sub>2</sub>NPs, and CP01 and CP05, for the pastes containing TiO<sub>2</sub>NPs at concentrations of 0.1 and 0.5% about the mass of Portland cement, respectively. The TiO<sub>2</sub>NPs used

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Paulo - Unifesp. E-mail: santos.barros@unifesp.br

<sup>2</sup> Universidade do Vale do Paraíba - Univap. E-mail: jlencioni@univap.br.

<sup>3</sup> Universidade Federal do Ceará. E-mail: paschoal@fisica.ufc.br.

<sup>4</sup> Universidade Federal de São Paulo - Unifesp. E-mail: ph.ribeiro@unifesp.br.

<sup>5</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará - Campus Acaraú. E-mail: thiagomoura@fisica.ufc.br.

presented sizes ranging from 20 to 45 nm. Raman mapping and scanning electron microscopy analyses confirmed the presence of TiO<sub>2</sub>NPs dispersed in the pastes. The results of the axial compression test showed that the addition of TiO<sub>2</sub>NPs did not affect the mechanical strength of the test specimens. However, they demonstrated an influence on the resistance to chloride penetration. This resistance was dependent on the percentage of TiO<sub>2</sub>NPs in the paste, being higher for the CP05 samples. Likewise, an improvement in the resistance to acid attack was also observed with the increase in the TiO<sub>2</sub>NPs content. Therefore, it is concluded that the addition of TiO<sub>2</sub>NPs in the composition of Portland cement pastes can contribute to increasing their durability in aggressive environments.

**Keywords:** Portland cement paste; TiO<sub>2</sub> nanoparticles; axial compression strength; chloride penetration, acid attack.

**Resumen:** La durabilidad es un parámetro importante para las estructuras a base de cemento Portland expuestas a ambientes agresivos. En este sentido, el objetivo del presente trabajo fue investigar la influencia de la adición de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>NPs) en las propiedades de pastas de cemento Portland. Para ello, se prepararon tres tipos de pastas. Los cuerpos de prueba fueron denominados CP0, para la pasta de referencia sin TiO<sub>2</sub>NPs, y CP01 y CP05, para las pastas que contenían TiO<sub>2</sub>NPs en concentraciones del 0,1% y 0,5% con respecto a la masa de cemento Portland, respectivamente. Las partículas de TiO<sub>2</sub>NPs utilizadas presentaron tamaños en el rango de 20 a 45 nm. Los análisis de mapeo Raman y microscopía electrónica de barrido confirmaron la presencia de TiO<sub>2</sub>NPs dispersas en las pastas. Los resultados del ensayo de compresión axial mostraron que la adición de TiO<sub>2</sub>NPs no afectó la resistencia mecánica de los cuerpos de prueba. Sin embargo, influyó en la resistencia a la penetración de cloruros. Esta resistencia dependió del porcentaje de TiO<sub>2</sub>NPs en la pasta, siendo mayor para las muestras CP05. Del mismo modo, se observó una mejora en la resistencia al ataque ácido con el aumento del contenido de TiO<sub>2</sub>NPs. Por lo tanto, se concluye que la adición de TiO<sub>2</sub>NPs en la composición de las pastas de cemento Portland puede contribuir a aumentar su durabilidad en medios agresivos.

**Palabras clave:** pasta de cemento Portland; nanopartículas de TiO<sub>2</sub>; resistência a la compresión axial; penetración de cloruros; ataque ácido.

**Data de submissão:** 05.06.2024

**Data de aprovação:** 06.12.2024

**Identificação e disponibilidade:**

(<https://revista.univap.br/index.php/revistaunivap/article/view/4583>,  
<http://dx.doi.org/10.18066/revistaunivap.v31i70.4583>).

## 1 INTRODUÇÃO

A construção civil é um setor com grande potencial de aplicação da nanotecnologia. Nanoaditivos podem melhorar a resistência e a durabilidade dos materiais e das construções civis como um todo (Utsev et al, 2022), o que pode ser visto como uma quebra de paradigmas para o setor. A aplicação da nanotecnologia

na construção civil introduz novos conceitos, desde a escolha dos materiais e o projeto das estruturas até a construção destas. Além disso, também se verifica ganhos com inovações que refletem no aumento da vida útil das estruturas e a consequente redução com os gastos atrelados aos processos de manutenção e de recuperação destas. Neste sentido, os materiais de construção aditivados com nanomateriais podem resultar em inovação tecnológica para o setor da construção civil e apresentar vantagens técnicas e econômicas em relação aos produtos comercializados atualmente (Papadaki et al., 2018).

Estudos realizados por (Thammadi & Pisini, 2022; Venkatanarayanan & Rangaraju, 2014; Nam, 2017) mostram que a adição de nanomateriais em pastas de cimento Portland, concreto, argamassa e aço, resulta na alteração das propriedades desses materiais de construção de forma positiva; sendo observadas melhorias em termos de resistência mecânica e durabilidade. Outrossim, são relatadas propriedades anticorrosivas, autolimpantes e antimicrobianas (Slosarczyk et al., 2023). Além disso, também é possível encontrar relato do uso de nanomateriais com o objetivo de reduzir a retração do concreto e a sua permeabilidade a substâncias agressivas, contribuindo assim para uma extensão da vida útil desse material e, conseqüentemente, de suas estruturas (Abdalla et al., 2023). Estes ganhos de propriedades são resultantes dos efeitos benéficos da adição dos nanomateriais como componentes da mistura. Esses efeitos benéficos estão relacionados às pequenas dimensões das nanopartículas, que podem se acomodar nos poros do concreto, gerando materiais mais densos, e atuar como centros de nucleação e formação de produtos de hidratação do cimento (Patel et al., 2022; Althoey et al., 2023).

Neste contexto, no setor da construção civil tem sido estudado o potencial uso, principalmente, de nanopartículas de óxidos, tais como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{TiO}_2$  (Hanus & Harris, 2013; Slosarczyk et al., 2023). Este interesse está relacionado ao fato de os materiais de construção civil demandarem grandes quantidades de matéria prima, principalmente matéria prima facilmente disponível. Com isso, para atender esse setor, os nanomateriais devem ter origem em matérias primas abundantes e/ou serem obtidos a partir de processos químicos de preparação que possam ser escalonados.

Segundo Mohajerani et al. (2019), uma estratégia que também vem sendo estudada é o uso de nanomateriais para reduzir a permeabilidade ou aumentar a resistência mecânica do concreto. No caso da aplicação de nanopartículas de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2\text{NPs}$ ), alguns estudos (Loh et al., 2018; Dikkar et al., 2021) apontam o surgimento de propriedades extras no concreto, como por exemplo, atividade fotocatalítica e autolimpante características desse óxido. No entanto, o surgimento destas novas propriedades é variável e apresentam dependência da porcentagem de  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  adicionadas em relação ao traço da mistura. Além disso, essas propriedades podem ser intensificadas caso o  $\text{TiO}_2$  se encontre em escala nanométrica (1 a 100 nm), devido aos efeitos de tamanho, como o aumento da área superficial e o surgimento de fenômenos quânticos, típicos dos nanomateriais em escala de tamanho reduzida (Molleman & Hiemstra, 2018).

Neste horizonte, o dióxido de titânio é um material amplamente investigado e aplicado em vários setores, tais como pigmento, catalisador, revestimento, proteção Ultravioleta, alimentos e medicamentos, devido às suas propriedades únicas (Haider et al., 2019). Em aplicações da construção civil, encontra-se o uso das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2\text{NPs}$ ) para melhoria da resistência à compressão da argamassa de cimento Portland, podendo atingir até 20% a mais do que a amostra controle (Zhang et al., 2015); acelerando a formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (Ren et al.,

2018); e melhorando a cinética de hidratação do silicato tricálcico ( $C_3S$ ) em idade precoce (Kurihara & Maruyama, 2018). Além disso, estudos têm mostrado que a adição de  $TiO_2$ NPs ao cimento Portland pode também contribuir para o surgimento de atividades fotocatalítica e antifúngicas (Loh et al., 2018; Liu et al., 2024), características estas importantes para aplicações onde se exige certo grau de esterilização do ambiente, como clínicas e hospitais, por exemplo.

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é investigar a influência da adição de  $TiO_2$ NPs nas propriedades mecânicas e físicas da pasta de cimento Portland. Em muitas aplicações de materiais a base de cimento Portland, principalmente em ambiente marinho, na proximidade de rios e em ambientes industriais, o conhecimento das características mecânicas e físicas do concreto são imprescindíveis, de modo a melhorar sua durabilidade e vida útil em ambientes agressivos a esse material. Assim, os corpos de prova preparados para o desenvolvimento deste trabalho foram avaliados através de ensaios mecânicos, para avaliação da resistência à compressão axial das pastas; e submetidos a meio ácido e salino, para avaliação da resistência das pastas ao ataque ácido e à penetração de cloretos.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1. MATERIAIS

Para realização do presente estudo foi utilizado cimento Portland do tipo CP-II-E (cimento Portland composto com escória), adquirido de uma loja de materiais de construção da cidade de São José dos Campos - SP. As nanopartículas de dióxido de titânio (grau de pureza de 99,5%, com mistura das fases cristalinas rutilo e anatase), nitrato de prata ( $AgNO_3$  99%), ácido clorídrico (reagente ACS, HCl 37%) e hidróxido de sódio (grau reagente, NaOH  $\geq$  98%) foram adquiridas da empresa Sigma Aldrich e usadas conforme recebidas.

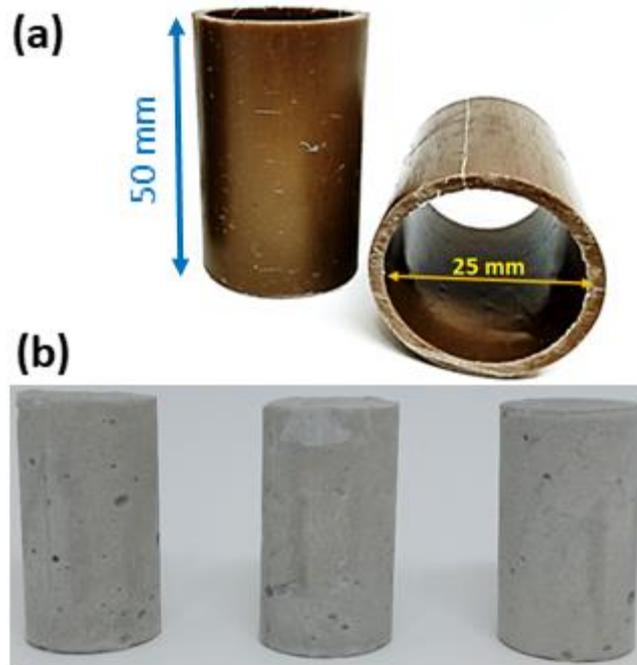
### 2.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As pastas de cimento Portland foram preparadas misturando manualmente o cimento com água destilada e as  $TiO_2$ NPs. A relação água/cimento adotada para as misturas foi de 0,45. As  $TiO_2$ NPs foram previamente tratadas termicamente em forno mufla à temperatura de 400 °C, por um período de 4 horas, para favorecer a fase cristalina anatase.

As pastas foram identificadas de acordo com a porcentagem em massa de  $TiO_2$ NPs adicionada, sendo CP0 para 0% de  $TiO_2$ NPs (pasta de referência, sem nanopartículas), CP01 para a adição de 0,1% de  $TiO_2$ NPs, e CP05 para a adição de 0,5% de  $TiO_2$ NPs. Após homogeneizadas, as pastas foram colocadas em moldes cilíndricos plásticos (confeccionados com tubos de PVC), com diâmetro interno de 25 mm e altura de 50 mm (Figura 1(a)). Após a moldagem, os corpos de prova foram armazenados por 24 horas em ambiente de laboratório, devidamente cobertos com material não reativo e não absorvente (neste caso foram utilizados sacos plásticos), para evitar a perda de água excessiva da pasta, por evaporação. Após esse período inicial de cura, os corpos de prova foram removidos dos moldes (Figura 1(b)) e colocados em um dessecador, com temperatura e umidade controladas ( $25^\circ C \pm 1$  e  $98\% \pm 1$ ), por um período de 90 dias, de modo a garantir a adequada hidratação do

cimento Portland. Para este objetivo, não foi realizado vácuo no dessecador, o qual foi usado apenas como recipiente fechado para evitar altas variações de umidade.

Figura 1 - Moldes de PVC (a) e corpos de prova representativos da pasta sem TiO<sub>2</sub>NPs (b).



Fonte: Organizado pelos autores (2024).

### 2.3. CARACTERIZAÇÃO POR MET, MEV E ESPECTROSCOPIA RAMAN

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram obtidas utilizando um microscópio Tecnai G2 Spirit Bio TWIN (120 kV-FEI). Para a obtenção dessas imagens, os corpos de prova foram inicialmente quebrados e triturados. O pó gerado foi suspenso em água, sonicado, e uma alíquota foi coletada e colocada em uma grade de cobre revestida com um filme fino de carbono. Após a evaporação da água, as amostras foram analisadas por MET.

Pequenos pedaços dos corpos de prova, das diferentes pastas produzidas, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS), usando um microscópio eletrônico de emissão de campo, modelo Quanta-450; e por espectroscopia Raman, usando um sistema espectrômetro Andor SR-303i, com feixe de laser em 633 nm.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  dos CPs foram obtidas em equipamento Quantachrome (Nova 4200AS-1). Antes das medições, cerca de 0,1 g de amostras foram desgasificadas a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 4 h. A área superficial específica foi calculada utilizando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume total de poros ( $V_{0,95}$ ) foi obtido em pressão relativa ( $P/P_0$ ) a 0,95 (Naniwa et al., 2023). As distribuições de tamanho de poros foram obtidas utilizando o modelo NLDFT (Non-Localized Density Functional Theory), assumindo geometria de poro em fenda.

### 2.4. ENSAIOS MECÂNICOS, PENETRAÇÃO DE CLORETOS E ATAQUE ÁCIDO

O ensaio de resistência à compressão axial foi realizado em uma máquina universal de ensaios eletromecânicos Instron, modelo 5900R-5584, seguindo as

orientações da NBR 5739 (Associação Brasileira de Normas Técnicas [ABNT], 2018). Os corpos de prova foram submetidos à compressão axial aos 90 dias de idade. Foram testados seis corpos de prova de cada tipo de pasta.

A frente de penetração de cloretos foi determinada pelo método colorimétrico do nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), seguindo procedimento relatado em (Silva, 2006). Após 28 dias de cura, os corpos de prova foram retirados do dessecador e imersos na solução de NaCl (3,5%) por 7 dias. Após o período de imersão, as amostras foram retiradas e deixadas secar por 7 dias. Este procedimento de imersão e secagem foi repetido durante 90 dias. Em seguida, os corpos de prova foram rompidos diametralmente e imersos na solução de  $\text{AgNO}_3$  ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) por 8h.

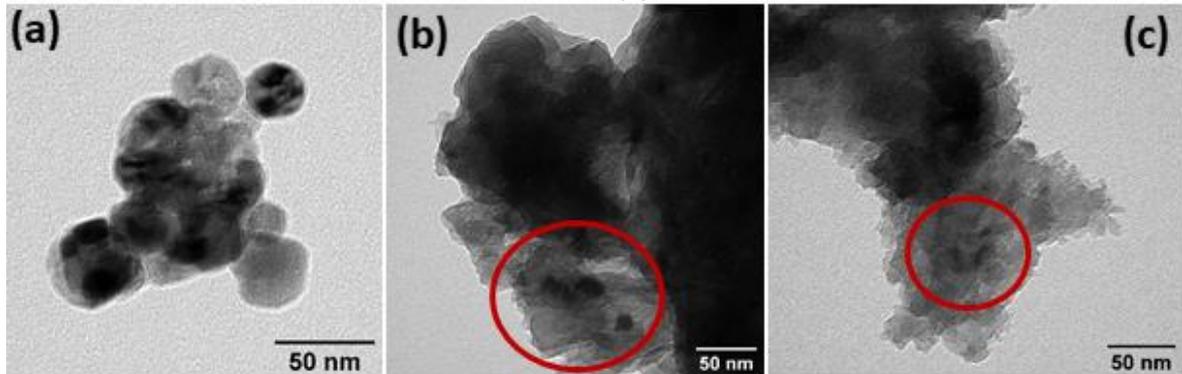
Para avaliar a resistência ao ataque ácido, o ensaio foi conduzido de acordo com o relatado em (Stief, 2014). Inicialmente, foi preparada uma solução de HCl com concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Em seguida, pedaços dos corpos de prova das três diferentes misturas de pasta foram deixados imersos em béqueres contendo a solução de HCl por três semanas. O pH das soluções foi monitorado semanalmente. Por fim, as massas lixiviadas dos corpos de prova foram separadas da solução por filtração e tratadas termicamente a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 4h, sendo pesadas após resfriamento.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As amostras das três pastas foram fisicamente semelhantes entre si, mostrando-se íntegras e uniformes. Observou-se a presença de alguns poros na superfície dos corpos de prova (Figura 1), os quais são resultantes do aprisionamento de bolhas de ar, o que é comum e pode ocorrer naturalmente durante a preparação da pasta e a moldagem dos corpos de prova.

Na imagem de MET da Figura 2(a), observa-se a morfologia das  $\text{TiO}_2\text{NPs}$ , que revela estrutura similar à uma esfera, com diâmetros (tamanhos) variando entre 20 e 45 nm. Nas pastas, a visualização das  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  não é tão nítida por estarem dispersas na matriz de cimento Portland, causando interferência na obtenção de um melhor contraste. No entanto, é possível observar a presença de manchas escuras (dentro dos círculos vermelho) nas imagens TEM das amostras CP01 e CP05 (Figuras 2(b)-(c)), o que sugere a presença das  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  distribuídas na matriz de cimento.

Figura 2 - Imagens de MET das TiO<sub>2</sub>NPs (a), e de fragmentos das amostras CP01 (b) e CP05 (c).

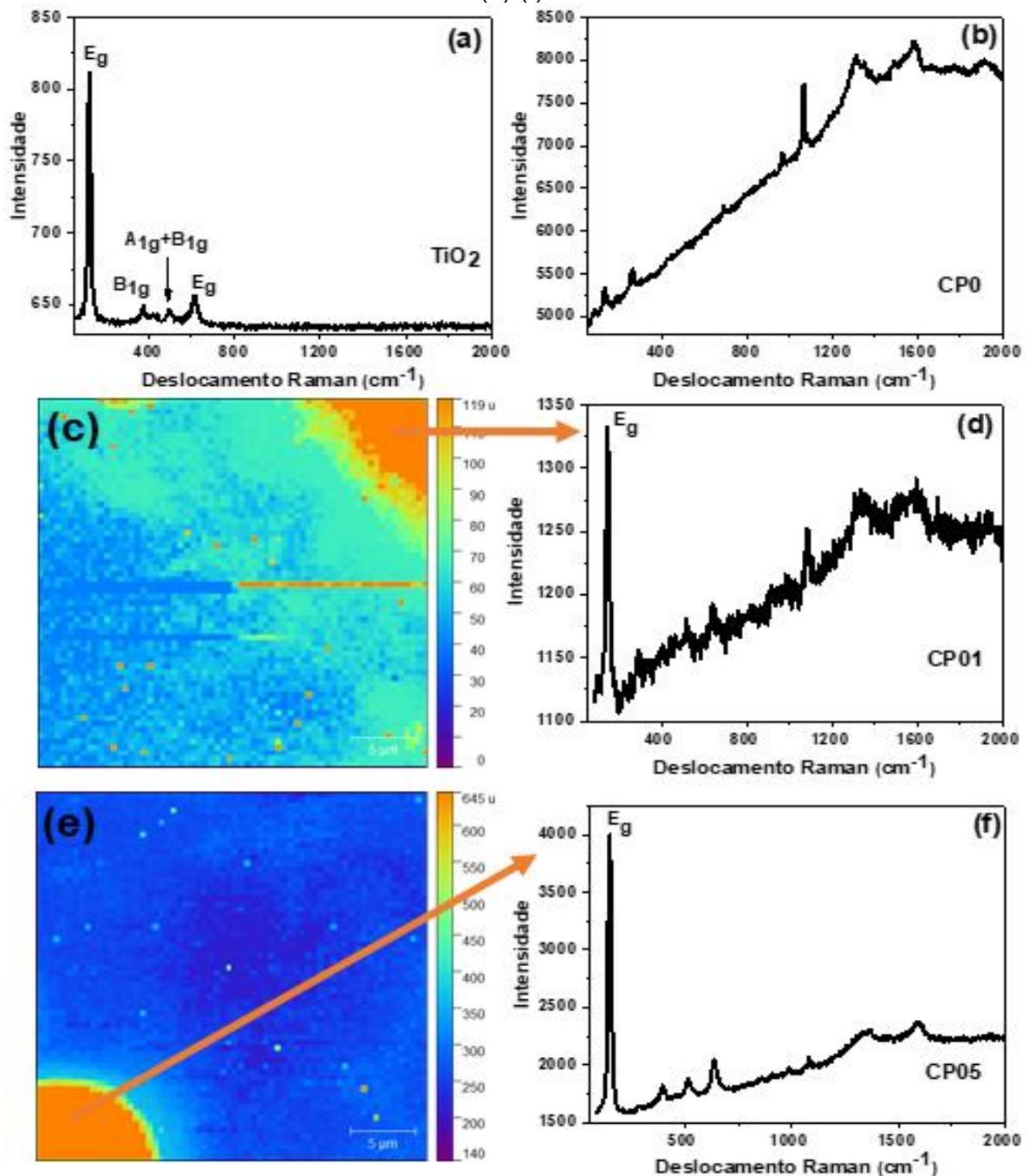


Fonte: Organizada pelos autores (2024).

A Figura 3(a) mostra o espectro Raman das TiO<sub>2</sub>NPs, onde podem ser observadas quatro bandas em 148 cm<sup>-1</sup>(E<sub>g</sub>), 399 cm<sup>-1</sup> (B1g), 517 cm<sup>-1</sup> (A1g + B1g) e 637 cm<sup>-1</sup>, características da fase anatase do dióxido de titânio (Balaji et al., 2006). Não há evidências da presença da fase rutilo, indicando que o tratamento térmico foi eficiente, convertendo todo o TiO<sub>2</sub> na fase anatase. O perfil espectral Raman das amostras CP0 é mostrado na Figura 3(b) e apresenta um forte fundo fluorescente ao longo da faixa. Uma comparação do mapeamento Raman entre as amostras CP01 e CP05 é apresentada na Figura 3(c)-(d) e (e)-(f). Em ambas as análises foram encontrados microaglomerados de TiO<sub>2</sub>NPs, marcados em laranja, porém, com maior intensidade nas amostras CP05, o que indica uma relação direta com a maior quantidade de nanopartículas na composição. Essa diferença nas intensidades é bem evidenciada pela análise dos espectros Raman coletados nas partes laranja, onde pode-se observar que a banda *E<sub>g</sub>* do TiO<sub>2</sub> é mais intensa nas amostras CP05 (Figura 3(d) e (f)). A relação entre as intensidades em 148 cm<sup>-1</sup> (I<sub>E<sub>g</sub></sub> das amostras CP01 ~1330 por I<sub>E<sub>g</sub></sub> das amostras CP05 ~4000) é da ordem de 3,0 unidades.

A análise do mapeamento Raman comprovou que as TiO<sub>2</sub>NPs foram incorporadas na matriz de cimento, com a formação de alguns agregados de nanopartículas. Além disso, este resultado indica que as nanopartículas têm sua natureza preservada, uma vez que o perfil espectral Raman apresenta a mesma assinatura atribuída à fase anatase do TiO<sub>2</sub>. As análises de espectroscopia Raman corroboram com os resultados de MEV, que serão apresentados e discutidos a seguir.

Figura 3 - Espectro Raman de TiO<sub>2</sub>NPs (a) e das amostras CP0 (b), mapeamento Raman e espectro Raman da área laranja para as amostras CP01 (c)-(d) e para as amostras CP05 (e)-(f).

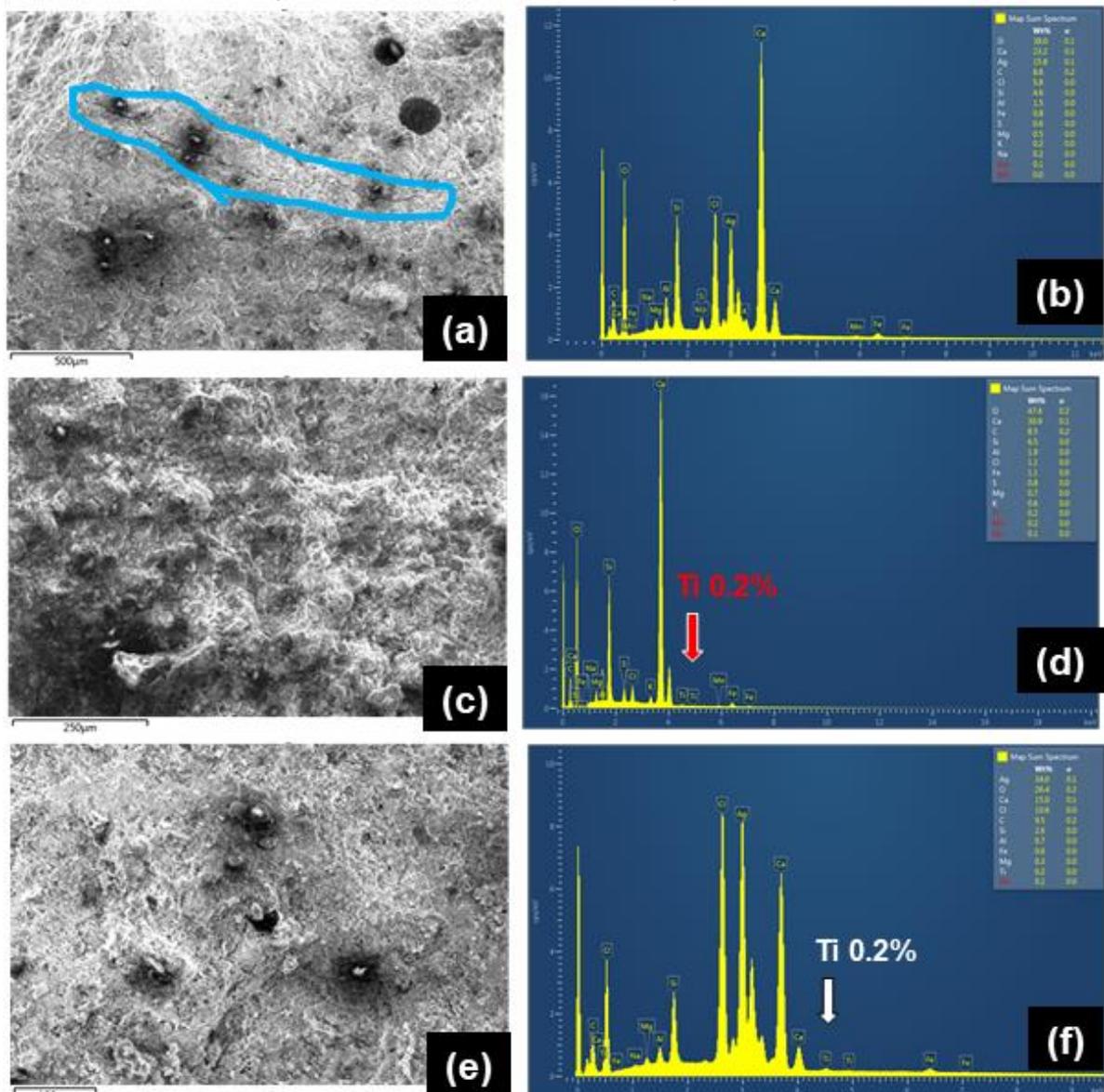


Fonte: Organizada pelos autores (2024).

A Figura 4 apresenta as imagens de MEV em baixa magnificação das superfícies de fratura das amostras CP0, CP01 e CP05, além de seus respectivos mapeamentos EDS. Na amostra CP0 é possível observar a presença de meso e macroporos, além de algumas fissuras, como destacado na Figura 4(a). No espectro EDS da amostra CP0 são identificados os principais elementos químicos da composição do cimento, tais como Ca, Si, O, Al, etc (Figura 4(b)). A presença de alta concentração de Ag ocorre porque a amostra CP0 foi analisada após imersão na solução de AgNO<sub>3</sub>. Comparando as três imagens de MEV, pode-se observar que as superfícies de fratura das amostras

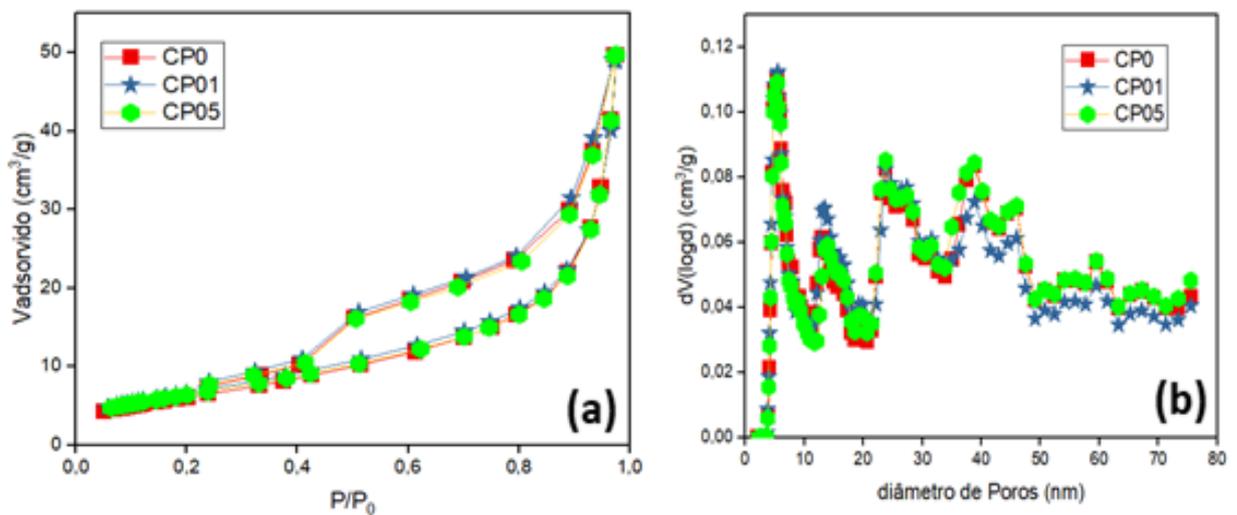
CP01 e CP05 parecem mais lisas que da amostra CP0 e sem presença de fissuras. Este resultado sugere que a adição de  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  pode ter contribuído para a diminuição deste tipo de defeito, o que é um efeito positivo. Como pode ser observado nos resultados dos espectros de EDS, a composição química das amostras CP01 e CP05 diferiu da amostra CP0 apenas na presença de Titânio. Nos espectros de EDS das amostras CP01 e CP05, pode-se observar que o titânio aparece na porcentagem de 0,2% em peso (Figura 4 (d) e (f)). Porém, apenas no mapeamento EDS da amostra CP05 esse valor é significativo e confiável, o que está de acordo com o maior percentual de  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  naquela amostra.

Figura 4 - Imagens MEV das amostras CP0, CP01 e CP05 e seus respectivos espectros EDS representativos, resultantes do mapeamento elemental.



sólidos microporosos, e do tipo IV, com histerese acima de  $P/P_0 = 0,4$ , que são características de sólidos mesoporosos. As isotermas para as diferentes pastas analisadas foram bastante próximas e apresentaram a mesma configuração de adsorção e dessorção, fato este indicativo de homogeneidade entre as amostras (Figura 5(a)). A área superficial obtida foi de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$  para todos os corpos de prova. Este resultado indica que não houve variação da porosidade nos diferentes corpos de prova, demonstrando que as  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  não influenciaram a porosidade das pastas de cimento Portland. Como pode ser observado na Figura 5(b), no geral, os CPs apresentaram a presença de mesoporos e macroporos, tendo uma variação entre 2 e 78 nm, de acordo com a classificação IUPAC para porosidade (Thommes, 2015). Além disso, observa-se uma redução da porosidade a partir de aproximadamente 50 nm de diâmetro.

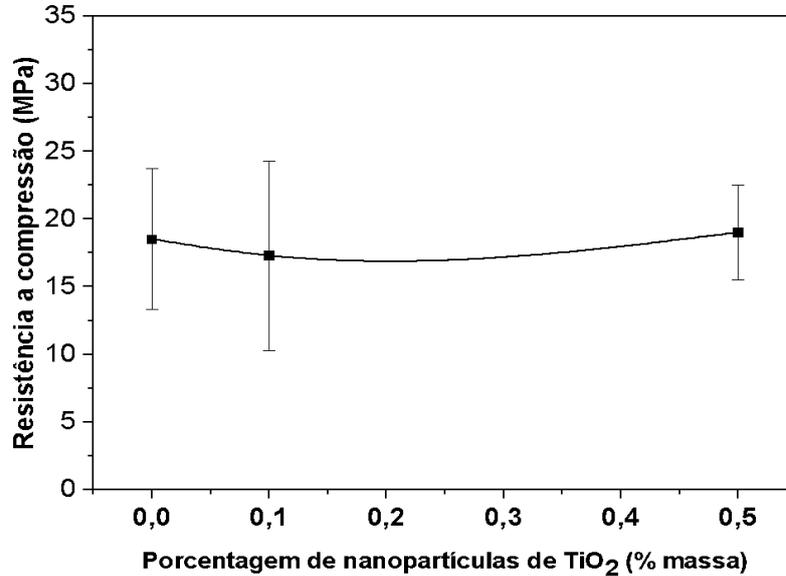
Figura 5 - Isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  gasoso (a) e distribuição de poros (b) dos CPs.



Fonte: Organizada pelos autores (2024).

A Figura 6 apresenta a resistência à compressão axial média para cada uma das pastas, obtidas do ensaio de seis corpos de prova de cada pasta. Os resultados indicaram que a resistência à compressão não variou significativamente com a adição de  $\text{TiO}_2\text{NPs}$ . Este resultado está de acordo com algumas referências da literatura, que também relataram a pouca ou nenhuma influência das  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  nas propriedades mecânicas das pastas de cimento Portland. As alterações mais significativas são as relatadas por Feng et al. (2013), que observaram um aumento de 4,5% na resistência mecânica quando 0,1% de  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  foi adicionado à pasta de cimento Portland. Em outro estudo, Daniyal et al. (2019) relataram um aumento na resistência mecânica à compressão em 8,9% quando  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  na concentração de 1% foi adicionada em argamassas.

Figura 6 - Resistência à compressão axial média para amostras CP0, CP01 e CP05.

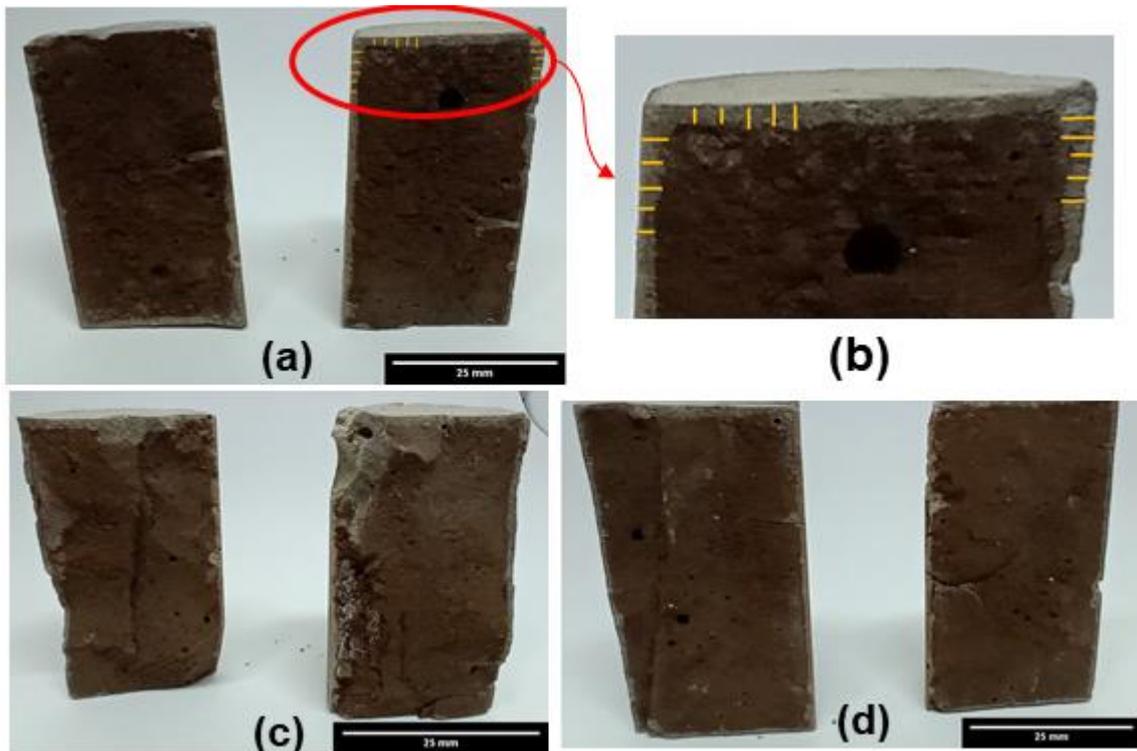


Fonte: Organizada pelos autores (2022).

Na Figura 7 são mostrados corpos de prova partidos ao meio, cujas metades foram obtidas através da compressão diametral das amostras, após o teste de penetração de cloretos. O objetivo deste ensaio foi investigar a profundidade de penetração de íons cloreto nos corpos de prova submetidos a ciclos alternados de imersão em uma solução de 3,5% de NaCl, seguidos de secagem a temperatura ambiente. Este teste permite observar a ocorrência de alterações de cor na superfície das amostras. Na reação química envolvida, o AgNO<sub>3</sub>, em contato com os íons Cl<sup>-</sup> livres, acaba por formar o AgCl, que é insolúvel em água (Equação 1). Isso leva à mudança de cor, deixando as bordas dos corpos de prova esbranquiçadas. Este resultado indica que os íons cloreto penetraram superficialmente nos corpos de prova. O interior da amostra, por sua vez, fica com uma coloração marrom (conforme observado na Figura 7), decorrente de outro processo químico, que é a redução do íon prata pela ação da luz. Essa observação ocorreu logo após a retirada das amostras da solução de nitrato de prata. Após a fotólise, ocorre a formação de prata metálica, que em sequência reage com o oxigênio do ar, formando o óxido de prata (Ag<sub>2</sub>O), que é o responsável pela coloração marrom do interior das amostras (Equação 2) (Sahyun, 1974). Este resultado indica que não houve penetração de íons cloreto para o interior da amostra.



Figura 7 – Amostras de CP0 (a)-(b), CP01 (c) e CP05 (d) após o teste de penetração de cloretos.



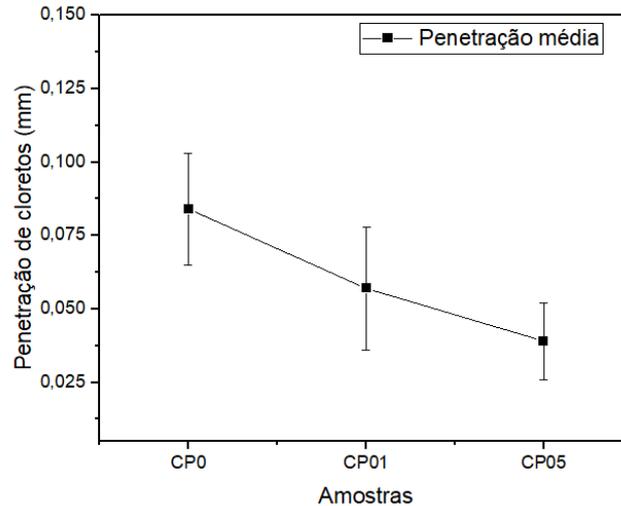
Fonte: Organizada pelos autores (2024).

Foram efetuadas 50 medidas de espessura da borda para cada corpo de prova submetido à penetração de cloreto, o que permitiu a elaboração do gráfico apresentado na Figura 8. Para o corpo de prova da pasta CP0, a espessura da borda, indicativa da penetração de cloreto, apresentou uma média de 0,084 mm; para o corpo de prova da pasta CP01, a penetração de cloreto ocorreu de maneira menos agressiva, chegando à uma profundidade média de 0,054 mm; já para o corpo de prova da pasta CP05, a penetração foi a menor dentre as amostras, chegando a uma média de 0,039 mm. Essa variação pode ser observada pela tendência de decréscimo da curva do gráfico da Figura 8, conforme ocorre o aumento da concentração de nanopartículas nas amostras. O resultado desse teste mostra que a penetração de cloreto nos corpos de prova foi dependente da quantidade de  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  adicionada às pastas, indicando que a presença das nanopartículas resulta em uma pasta de cimento Portland mais resistente ao ataque de cloretos. Essa propriedade de superfície é muito importante para materiais a base de cimento Portland, em especial para o concreto armado, o qual, em muitas aplicações, é usado em construções próximas ou totalmente inseridas em ambientes agressivos, tais como mares, oceanos e áreas industriais.

Já para o teste de ataque ácido, durante o período em que as amostras ficaram imersas na solução de HCl, foram acompanhadas as mudanças de aspecto visual dos corpos de prova e o pH do meio. Como pode ser observado na Figura 9, os corpos de prova sofreram com o processo de lixiviação ao longo do período de imersão na solução ácida. Nota-se uma sedimentação mais aparente na amostra CP0 quando comparada com a amostra CP05 (Figura 9(a)). Em valores de massas, o material lixiviado foi maior para a amostra CP0, sendo de 1,1 g, enquanto para as amostras CP01 e CP05 foi medido 0,2 g para cada uma. Esse resultado indica que os corpos de prova contendo  $\text{TiO}_2\text{NPs}$  foram mais resistentes ao ataque ácido, mostrando que

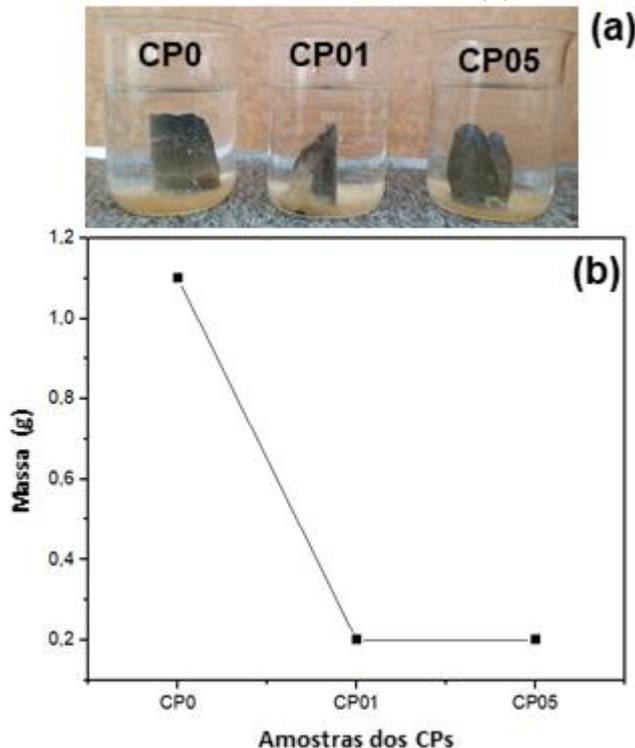
a presença das nanopartículas oferece maior proteção às pastas de cimento Portland nesse tipo de meio.

Figura 8 – Resultados médio do teste de penetração de cloreto para os corpos de prova analisados.



Fonte: Organizada pelos autores (2024).

Figura 9 – Amostras das pastas durante o teste de ataque ácido em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (a) e valores das massas lixiviadas (b).



Fonte: Organizada pelos autores (2024).

O pH inicial da solução de HCl era igual a 1,0. Com o passar do tempo, a partir do processo de lixiviação dos corpos de prova, a solução sofreu um aumento do pH, finalizando em 13 para a amostra CP0 (Figura 10). Esse aumento de alcalinidade do meio, pode ser atribuído a liberação de  $\text{Ca(OH)}_2$ , presente no cimento Portland hidratado, para a solução, sendo finalmente convertido em cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ), como mostrado na Equação 3. O cimento Portland é altamente alcalino, não sendo

resistente ao ataque de ácidos fortes, como o HCl (Li et al., 2016). Entretanto, ao analisar as soluções onde estavam imersas as amostras CP01 e CP05, observa-se um menor aumento da alcalinidade, resultando em valores de pH de 10,8 e 9,0, respectivamente. Esses valores indicam que menos hidróxido de cálcio foi liberado nessas soluções, o que pode ser atribuído a um menor ataque ácido às amostras contendo TiO<sub>2</sub>NPs. Ou seja, a adição de TiO<sub>2</sub>NPs nas pastas de cimento Portland promoveu uma maior proteção ao ataque ácido, sendo essa proteção dependente da quantidade de TiO<sub>2</sub>NPs adicionada.

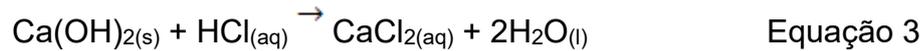
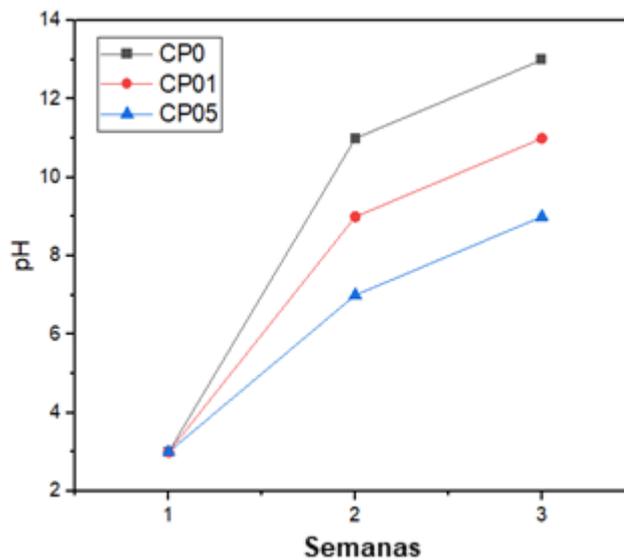


Figura 10 – Variações do PH das soluções ácidas contendo os corpos de prova das pastas, obtidas ao longo de três semanas.



Fonte: Organizada pelos autores (2024).

#### 4 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram estudados os efeitos da adição de nanopartículas de dióxido de titânio nas propriedades mecânicas e físicas de pastas de cimento Portland. Os resultados mostraram que a adição de TiO<sub>2</sub>NPs nas concentrações de 0,1 e 0,5% em massa não promoveram alteração na resistência à compressão axial dos corpos de prova das pastas. Em média, a resistência à compressão se manteve muito próxima à da pasta de referência, sem adição das nanopartículas. No teste de penetração de cloretos foi observada uma tendência de redução da penetração em função do aumento da porcentagem de TiO<sub>2</sub>NPs, mostrando que as nanopartículas pode contribuir para impedir o ingresso de agentes agressivos que provocam a degradação da pasta de cimento Portland. Seguindo a mesma tendência, também foi observada uma redução do ataque ácido aos corpos de prova em função do aumento de TiO<sub>2</sub>NPs incorporadas nas pastas. Esses resultados mostram que a adição de TiO<sub>2</sub>NPs em pastas de cimento Portland resulta em efeitos positivos, indicando que este nanomaterial pode ser explorado como aditivo de materiais a base de cimento Portland, melhorando sua durabilidade em meios agressivos.

## REFERÊNCIAS

- Abdalla, J. A., Hawileh, R. A., Bahurudeen, A., Jittin, Syed Ahmed Kabbeer, K. I., & Thomas, B. S. (2023). Influence of synthesized nanomaterials in the strength and durability of cementitious composites. *Case Studies in Construction Materials*, 18, e02197. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02197>.
- Althoey, F., Zaid, O., Martínez-García, R., Alsharari, F., Ahmed, M., & Arbili, M. M. (2023). Impact of Nano-silica on the hydration, strength, durability, and microstructural properties of concrete: A state-of-the-art review. *Case Studies in Construction Materials*, 18, e01997. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e01997>
- Associação Brasileira de Normas Técnicas. (2018). *ABNT NBR 5739*. Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. ABNT.
- Balaji, S., Djaoued, Y., & Robichaud, J. (2006). Phonon confinement studies in nanocrystalline anatase-TiO<sub>2</sub> thin films by micro Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 37(12), 1416–1422. <https://doi.org/10.1002/jrs.1566>.
- Daniyal, M., Akhtar, S., & Azam, A. (2019). Effect of nano-TiO<sub>2</sub> on the properties of cementitious composites under different exposure environments. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6158–6172. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.010>.
- Dikkar, H., Kapre, V., Diwan, A., & Sekar, S. K. (2021). Titanium dioxide as a photocatalyst to create self-cleaning concrete. *Materials Today: Proceedings*, 45, 4058–4062. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.948>.
- Feng, D., Xie, N., Gong, C., Leng, Z., Xiao, H., Li, H., & Shi, X. (2013). Portland Cement Paste Modified by TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: A Microstructure Perspective. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(33), 11575–11582. <https://doi.org/10.1021/ie4011595>.
- Haider, A. J., Jameel, Z. N., & Al-Hussaini, I. H. M. (2019). Review on: Titanium Dioxide Applications. *Energy Procedia*, 157, 17–29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>.
- Hanus, M. J., & Harris, A. T. (2013). Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*, 58(7), 1056–1102. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.04.001>
- Liu, Y., Guo, H., Zhang, Z., & Zhu, Y. (2024). Hydration mechanism and photocatalytic antibacterial performance of cement-based composites modified by hydrophilic nano-TiO<sub>2</sub> particles. *Construction and Building Materials*, 419, 135538. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.135538>.
- Loh, K., Gaylarde, C. C., & Shirakawa, M. A. (2018). Photocatalytic activity of ZnO and TiO<sub>2</sub> ‘nanoparticles’ for use in cement mixes. *Construction and Building Materials*, 167, 853–859. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.103>.

- Kurihara, R., & Maruyama, I. (2018). Impact of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Drying Shrinkage of Hardened Cement Paste. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 16(6), 272–281. <https://doi.org/10.3151/jact.16.272>.
- Li, Z., Afshinnia, K., & Rangaraju, P. R. (2016). Effect of alkali content of cement on properties of high performance cementitious mortar. *Construction and Building Materials*, 102, 631–639. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.110>
- Mohajerani, A., Burnett, L., Smith, J. V., Kurmus, H., Milas, J., Arulrajah, A., Horpibulsuk, S., & Abdul Kadir, A. (2019). Nanoparticles in Construction Materials and Other Applications, and Implications of Nanoparticle Use. *Materials*, 12(19), 3052. <https://doi.org/10.3390/ma12193052>
- Molleman, B., & Hiemstra, T. (2018). Size and shape dependency of the surface energy of metallic nanoparticles: Unifying the atomic and thermodynamic approaches. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(31), 20575–20587. <https://doi.org/10.1039/C8CP02346H>.
- Nam, K. Y. (2017). Characterization and antimicrobial efficacy of Portland cement impregnated with silver nanoparticles. *The Journal of Advanced Prosthodontics*, 9(3), 217. <https://doi.org/10.4047/jap.2017.9.3.217>.
- Naniwa, S., Kato, K., Yamakata, A., Yamamoto, A., & Yoshida, H. (2023). A quantitative study on the relationship of specific surface area and carrier lifetime to photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *ACS Catalysis*, 13(22), 15212-15218. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c04209>
- Papadaki, D., Kiriakidis, G., & Tsoutsos, T (2018). Applications of nanotechnology in construction industry. In A. Barhoum & A. S. H. Makhoul (Eds). *Fundamentals of Nanoparticles Classifications, Synthesis Methods, Properties and Characterization* (pp. 343-370). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-51255-8.00011-2>
- Patel, G. M., Shah, V., Bhaliya, J., & Mehta, K. (2022). Nanomaterials for construction building products designed to withstand natural disasters. In A. Denizli, T. A. Nguyen, M. S. Alencar, & D. E. Motaung (eds.). *Micro and Nano Technologies, Nanotechnology-Based Smart Remote Sensing Networks for Disaster Prevention* (pp. 19-42). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91166-5.00008-2>
- Ren, J., Lai, Y., & Gao, J. (2018). Exploring the influence of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the mechanical properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 175, 277-285. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.181>
- Sahyun, M. R. V. (1974). Mechanisms in photographic chemistry. *Journal of Chemical Education*, 51(2), 72. <https://doi.org/10.1021/ed051p72>.
- Silva, G. F. (2006). *Estudo de concreto de alto desempenho frente à ação de cloretos*. [Tese de doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos,

Universidade de São Paulo]. <https://doi.org/10.11606/t.88.2006.tde-26072006-135429>

- Slosarczyk, A., Klapiszewska, I., Skowroska, D., Janczarek, M., Jesionowski, T., & Klapiszewski, L. (2023). A comprehensive review of building materials modified with metal and metal oxide nanoparticles against microbial multiplication and growth. *Chemical Engineering Journal*, 466, 143276. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143276>.
- Stief, J. N. d. P. (2014). *Comportamento reológico e mecânico de pastas de cimento fabricado com nanotubos de carbono crescidos em clínquer para poços de petróleo*. [Tese de doutorado. Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais]. <http://hdl.handle.net/1843/PASA-A9CJJJ>
- Thammadi, S. P. D. & Pisini, S. K. (2022). Nanotechnology and building construction: Towards effective stakeholders engagement. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1084(1), 012074. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1084/1/012074>.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
- Zhang, R., Cheng, X., Hou, P., & Ye, Z. (2015). Influences of nano-tio<sub>2</sub> on the properties of cement-based materials: hydration and drying shrinkage. *Construction and Building Materials*, 81, 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.02.003>
- Utsev, T.; Tiza, T. M.; Mogbo, O.; Singh, S. K.; Chakravarti, A.; Shaik, N., & Singh, S. P. (2022). Application of nanomaterials in civil engineering. *Materials Today: Proceedings*, 62, 5140-5146. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.02.480>
- Venkatanarayanan, H. K., & Rangaraju, P. R. (2014). Evaluation of Sulfate Resistance of Portland Cement Mortars Containing Low Carbon Rice Husk Ash. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 26(4), 582-592. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0000868](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000868)

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado concedida a Paulo Henrique Ribeiro, ao LQANano ICT-Unifesp pela infraestrutura de laboratório, ao IEAMar-Unesp pelas análises de MET, à Univap pelos ensaios mecânicos das amostras, e à UFC pelas análises de MEV/EDS e espectroscopia Raman.