

AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS MATRIZES CIMENTÍCIAS COM A ADIÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO: UMA REVISÃO SISTEMÁTICA DA LITERATURA (RSL) – PARTE 2

Evaluation of the rheological behavior of cement-based material with the addition of carbon nanotubes: a Systematic Literature Review (RSL) - Part 2

Bárbara Gomes Martins¹, Andrielli Morais de Oliveira², Oswaldo Cascudo³



PALAVRAS CHAVE:

Reologia;
Tensão de escoamento;
Taxa de cisalhamento;
Matriz cimentícia;
Nanotubo de carbono.

KEYWORDS:

Rheology;
Yield Strength;
Shear rate;
Cement-based material;
Carbon nanotube.

RESUMO: Os nano-materiais têm sido cada vez mais empregados nos compósitos cimentícios, visto que estes são tipicamente caracterizados como materiais frágeis com baixa resistência à tração e baixa capacidade de deformação. Dentro da categoria de nano-materiais encontram-se os nanotubos de carbono (NTCs). Este trabalho faz uma continuação da Parte 1, trazendo os resultados bibliométricos dessa RSL e as contribuições adquiridas para o estado da arte dos parâmetros reológicos das matrizes cimentícias reforçadas com NTCs. Diante dos resultados é possível concluir que a *string* de busca foi eficaz para encontrar pesquisas que estudam reologia de matrizes cimentícias incorporadas com NTCs. Contudo, a correlação dos artigos visando isolar o efeito dos NTCs se torna inviável diante da vasta disponibilidade de variações nas composições das matrizes cimentícias. De uma forma geral, foi verificada uma maior tendência no aumento da viscosidade ao introduzir NTCs nas matrizes, o que geralmente é atribuído à grande superfície específica dos NTCs. Diante da natureza hidrofóbica dos NTCs, existe uma variedade de: matrizes cimentícias; características do NTC; funcionalização da superfície; aditivo utilizado no processo; método para dispersão adotado e suas características; teor de NTC incorporado em relação à massa de cimento; relação a/c; entre outros. Portanto, mais pesquisas devem ser desenvolvidas de forma a correlacionar as variáveis que circundam os NTCs para potencializar seu uso nos compósitos cimentícios.

ABSTRACT: *Nanomaterials have been increasingly employed in cementitious composites since these are typically characterized as brittle materials with low tensile strength and low deformation capacity. Within the category of nanomaterials are carbon nanotubes (NTCs). This paper makes a continuation of Part 1, bringing the bibliometric results of this RSL and the contributions acquired to the state of the art of rheological parameters of cement-based material reinforced with NTCs. Given the results, it is possible to conclude that the search string was effective in finding research studying rheology of cementitious matrices incorporated with NTCs. However, the correlation of articles aiming to isolate the effect of NTCs becomes unfeasible in view of the vast availability of variations in the compositions of cementitious matrices. Overall, there was a greater tendency to increase viscosity when introducing NTCs in the matrices, which is generally attributed to the large specific surface area of NTCs. Given the hydrophobic nature of NTCs, there is a variety of: cementitious matrices; characteristics of the NTC; surface functionalization; additive used in the process; method for dispersion adopted and its characteristics; content of NTC incorporated in relation to the mass of cement; w/c ratio; among others. Therefore, further research should be developed to correlate the variables that surround the NTCs to enhance their use in cementitious composites.*

* Contato com os autores:

¹ e-mail: barbara_gomes16@discente.ufg.br (B. G. MARTINS)

Engenheira Civil, mestra, Doutoranda no curso de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil (PPG-GECON) da Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), Universidade Federal de Goiás (UFG)

² e-mail: andriellimorais@ufg.br (A. M. OLIVEIRA)

Engenheira Civil, doutora, Prof.^a do Curso de Engenharia Civil e do curso de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil (PPG-GECON) da Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), Universidade Federal de Goiás (UFG)

³ e-mail: ocascudo@ufg.br (O. CASCUDO)

Engenheiro Civil, doutor, Prof. do Curso de Engenharia Civil e do curso de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil (PPG-GECON) da Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), Universidade Federal de Goiás (UFG)

Publicado em 30 de junho de 2023

1. INTRODUÇÃO

Os materiais cimentícios são tipicamente caracterizados como materiais frágeis com baixa resistência à tração e baixa capacidade de deformação. As fibras podem ser incorporadas em matrizes cimentícias para superar essas fraquezas. O reforço típico de concreto é fornecido usando barras de reforço e macrofibras, ambas reforçando o concreto em escala milimétrica. Mas, segundo Konsta-Gdoutos, Metaxa e Shah (2010), o uso de reforço de microfibra levou a uma melhoria significativa das propriedades mecânicas dos materiais à base de cimento. No entanto, enquanto as microfibras retardam o desenvolvimento de microfissuras formadas, elas não interrompem seu início. O desenvolvimento de novas fibras nanométricas abriu um novo campo para reforço nanométrico dentro do concreto. A incorporação de fibras em nano-escala permite o controle das fissuras da matriz em escala nanométrica e essencialmente cria uma geração de um “material livre de fissuras”.

A nanotecnologia explora as propriedades e os fenômenos que ocorrem na nano-escala. Nesta escala, a matéria apresenta um comportamento especial devido aos efeitos quânticos que prevalecem até 10 nm e na qual predominam os efeitos das elevadas superfícies e interfaces (GLEIZE, 2010).

A nanotecnologia tem sido cada vez mais empregada nos processos industriais e os compósitos cimentícios também têm recebido atenção para esta prática. Dentro da categoria de nano-materiais encontram-se os nanotubos de carbono (NTCs) que, de acordo com Marcondes et al. (2012), são estruturas de carbono que, depois de sintetizadas, obtêm forma de cilindros em escala nanométrica. A fim de melhorar as propriedades mecânicas e de durabilidade, diversos pesquisadores têm adicionado esses NTCs em diversas matrizes cimentícias.

Nesse contexto, atualmente os NTCs vêm sendo aplicados em diversos campos de pesquisa (KONSTA-GDOUTOS; METAXA; SHAH, 2010; REALES; TOLEDO FILHO, 2017; SILVESTRO, 2022a). O desenvolvimento de técnicas de caracterização mais eficientes tem permitido um melhor entendimento dos princípios e mecanismos pelos quais os NTCs modificam as propriedades das matrizes de cimento em múltiplas escalas. O avanço nesse entendimento tem levado aos primeiros passos no desenvolvimento da tecnologia de compósitos à base de cimento com NTCs, e já há dados na literatura sobre metodologias adequadas para produzir esses compósitos.

O processo de fabricação dos NTCs, geralmente realizado por deposição química de vapor, resulta em muitas características diferentes desse produto, acarretando ampla disponibilidade de NTCs no mercado. Segundo Santos (2011), eles podem ser divididos em duas categorias: NTCs com parede única/simple, que são formados pelo enrolamento de uma única camada de grafeno, e NTCs com paredes múltiplas, que são formados por múltiplas camadas de grafeno enroladas em forma cilíndrica (compreendem uma matriz de nanotubos que são aninhados concentricamente como anéis de um tronco de árvore). Na Figura 1 estão mostrados esquematicamente os dois tipos de NTC.

Os NTC de paredes simples possuem propriedades eletrônicas excepcionais e maior resistência à tração, mas são mais difíceis de serem sintetizados, o que eleva seu custo e praticamente impede sua aplicação em grande escala. Assim, os NTC de paredes múltiplas são mais amplamente utilizados, principalmente quando se pretende o uso em compósitos cimentícios (HERBST; MACÊDO; ROCCO, 2004).

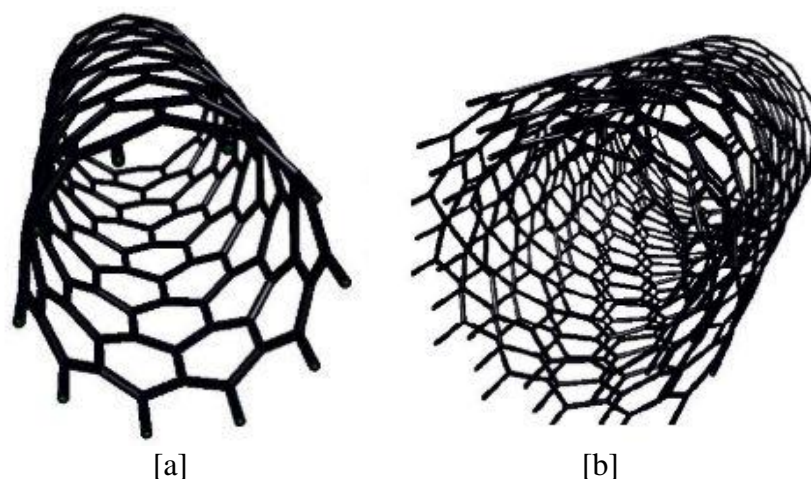


FIGURA 1: Imagens geradas com o auxílio do programa *Nanotube Modeler*: [a] Representação de um NTC com parede simples; [b] Representação de um NTC com paredes múltiplas.

FONTE: Santos (2011).

Na literatura são encontradas diversas formas de realizar essa adição de NTCs nas matrizes cimentícias, podendo variar o tipo de processo aplicado para dispersar o nano-material na matriz e as características dos NTCs inseridos, além de outros materiais que podem ser inseridos na mistura e interferir nos resultados.

No que tange ao processo de dispersão encontra-se, essencialmente, diversos tipos de sonicação variando sua potência, frequência, energia, amplitude e o tempo do processo. Além disso, muitos autores observam a qualidade e estabilidade dessa dispersão antes de efetivar a mistura dos NTC na matriz cimentícia. Silvestro (2022a) afirma que, diante da literatura, verifica-se que quanto maior a energia aplicada, menor a trabalhabilidade, o que torna necessária maior quantidade de aditivo.

Quanto aos NTCs, existe uma diversidade de características que diferem entre si diante das indústrias fabricantes desse nano-material. Dentre os NTCs utilizados na literatura, as variáveis mais encontradas foram a pureza do teor de carbono, a densidade do NTC, sua superfície específica, a funcionalização da superfície, o seu fator de forma (relação entre o comprimento e o diâmetro) e a porcentagem de adição utilizada pelo autor.

Com relação à geometria dos NTCs, considerando teores de até 0,15% em relação à massa de cimento, os diâmetros menores de NTC e comprimentos maiores (maior fator de forma) resultaram nos maiores valores de resistência, porém, comprimentos maiores mostraram maior dificuldade de dispersão (MOHSEN et al., 2017).

Ainda, a superfície específica do cimento é em torno de $0,4 \text{ m}^2/\text{g}$ e dos NTCs é de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, o que reduz a quantidade de água livre disponível para lubrificação das partículas de cimento para uma dada relação a/c (CHUAH et al., 2014).

Tantas variáveis acarretam diversas incertezas nos ganhos que esse nano-material pode promover para a indústria da construção civil, além das condições para esse ganho. As propriedades mecânicas e de durabilidade de compósitos cimentícios com adição de NTCs têm sido amplamente estudadas, enquanto propriedades e comportamento no estado fresco encontrou-se uma quantidade reduzida de pesquisas.

Este trabalho faz uma continuação da Parte 1, trazendo os resultados bibliométricos dessa RSL. Aqui também serão apresentadas as contribuições que esta RSL traz para o estado da arte dos parâmetros reológicos das matrizes cimentícias reforçadas com NTCs, com critérios de busca bem definidos a fim de se obter resultados confiáveis e atualizados sobre o tema, favorecendo pesquisas futuras que abrangem a reologia desses compósitos.

2. CARACTERÍSTICAS DA RSL

De acordo com o que foi visto na Parte 1 dessa pesquisa, o levantamento nas bases de dados com a *string* elaborada retornou 59 trabalhos, dos quais 19 artigos foram selecionados para leitura e análise completa. Para isso, foram estabelecidos critérios de exclusão e inclusão a serem aplicados durante a avaliação dos resumos desses 59 trabalhos encontrados. É válido lembrar que foi aplicada restrição de data para seleção das pesquisas publicadas até 2022, avaliando se os artigos contemplavam totalmente ou parte dos questionamentos realizados na Parte 1, sendo eles:

- Como o NTC influencia no comportamento reológico das matrizes cimentícias?
- Quais foram os modelos de curva de fluxo mais adequados para descrever as matrizes cimentícias incorporadas com NTC?
- Quais processos de dispersão e funcionalização foram mais adequados para reduzir os efeitos reológicos indesejados proporcionados pelo NTC?

Os critérios de exclusão foram estabelecidos de acordo com as metodologias e resultados, apresentados pelos resumos dos artigos, que não respondem aos questionamentos desta pesquisa. Desta forma, foram estabelecidos os seguintes critérios para possível exclusão, analisados nesta ordem descrita, sendo: (1) capítulo de livro; (2) artigo de congresso; (3) não estuda matrizes cimentícias; (4) não possui programa experimental; (5) o NTC não é incorporado na matriz; (6) estuda outro material na matriz; (7) não faz análise reológicas da matriz.

É válido ressaltar que o item de exclusão 6 (estuda outro material na matriz) foi aplicado somente quando não era possível verificar o efeito dos NTCs isoladamente nas matrizes cimentícias desenvolvidas, visto que muitos trabalhos utilizaram outros nano-materiais na matriz a fim de verificar o potencial de cada um.

Traçado os questionamentos e os critérios de exclusão, partiu-se para a seleção dos artigos. Os critérios de inclusão também foram estabelecidos de acordo com as análises dos resumos, mas, também, pela avaliação das metodologias e dos resultados apresentados pelos artigos para que, assim, ficasse assegurado que eles respondem aos questionamentos desta pesquisa.

Para isso, os artigos devem fornecer dados a respeito dos parâmetros reológicos, das matrizes cimentícias desenvolvidas no artigo e características dos NTCs para se enquadrarem nesta pesquisa. Quanto aos parâmetros reológicos, os dados requeridos se concentraram em: tensão de escoamento (estática e/ou dinâmica); taxa de cisalhamento, viscosidade plástica; modelo utilizado para ajustar a curva de fluxo. Esses termos já foram colocados também como critério de qualidade da análise reológica da matriz cimentícia, pois os artigos encontrados trabalham com pelo menos um desses critérios, como será mostrado na seção de resultados.

Além disso, foram avaliadas outras propriedades no estado fresco que alguns artigos apresentaram, como consistência, exsudação e tixotropia. Já com relação às matrizes, foi feita a verificação de qual material foi usado no teste reológico, seja pasta cimentícia, argamassa ou concreto. Quanto aos NTCs, esta pesquisa teve foco nos teores utilizados, processos de dispersão e condição dos NTCs, pois eles podem ser adquiridos em forma de pó, em soluções já dispersas em aditivos, com ou sem a superfície funcionalizada com grupos hidroxila ou carboxila, se estão diluídos em compostos líquidos ou sólidos etc.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES DA RSL

Nesta seção serão apresentados os dados bibliométricos da RSL e os dados técnicos resultantes desta pesquisa, utilizando as análises já feitas na Parte 1 dessa RSL.

3.1 ANÁLISE DOS DADOS BIBLIOMÉTRICOS

Após avaliar os 59 trabalhos para inclusão ou exclusão nesta revisão, foram atribuídos os critérios de exclusão nos 40 trabalhos que não se adequaram aos questionamentos feitos nesta revisão, na ordem numérica apresentada na seção anterior, do critério 1 ao 7. A Figura 2 representa as porcentagens dos critérios de exclusão encontradas nesses artigos rejeitados.

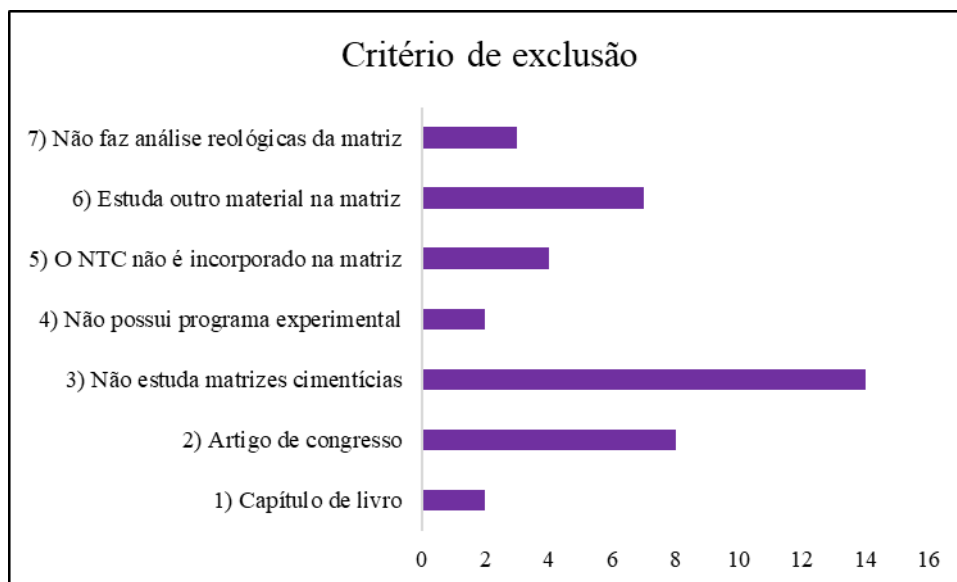


FIGURA 2: Gráfico da quantidade de critérios usados para exclusão dos artigos.

FONTE: Autoria Própria.

Esses critérios de exclusão também tem o intuito de avaliar a qualidade da *string* de busca proposta para o objetivo desta pesquisa.

Pode-se destacar 14 artigos que não estudam matrizes cimentícias (item 3 do gráfico). Isso se deve ao fato de os NTCs terem sido aplicados, por exemplo, em algumas resinas poliméricas para estruturas metálicas e de concreto armado, o que explica o motivo desses artigos terem sido resultado da *string* de busca utilizada. Além disso, é válido ressaltar que os NTCs possuem ótimas propriedades elétrico-eletrônicas e, por isso, tem sido utilizado em vários sistemas distintos na construção. Em seguida, pode-se destacar os 7 artigos que estudam outro material (item 6 do gráfico). Aqui foram encontrados alguns trabalhos que não têm o foco de estudar o comportamento da matriz cimentícia pelo uso do NTC, sendo que alguns não fazem análise da influência do NTC separadamente, pois está em uso conjunto com outros nano-materiais.

Com isso, pode-se afirmar que *string* foi eficaz para o objetivo desta RSL, trazendo os trabalhos presentes na literatura que de fato estudam a influência dos NTCs nas matrizes cimentícias, sejam elas pastas de cimento, argamassas e concreto.

Por ser um material ainda com um custo elevado para aquisição e pelo interesse em mitigar a complexidade da interação do aglomerante com o nano-material, sem interferência dos agregados, a maior parte dos trabalhos encontrados tratam de pastas cimentícias. Os títulos e autores dos trabalhos selecionados foram numerados e constam na Quadro 1 juntamente com suas respectivas matrizes. É observado que, dos 19 trabalhos selecionados, 12 produzem somente pastas de cimento para todos os ensaios previstos no programa experimental. Quanto aos ensaios reológicos, 3 fizeram análises de argamassas e somente 1 em concreto.

É válido ressaltar que a maioria dos artigos não tinham como único propósito avaliar os parâmetros reológicos, mas, também, propriedades mecânicas, características da microestrutura, como porosidade, dispersão dos NTCs etc. Por essa razão, muitas vezes os autores fazem a análise reológica com

pastas de cimento, mesmo que os outros ensaios sejam feitos com concreto ou argamassa. Isso se deve, possivelmente, pelo fato de as pastas gastarem uma quantidade menor de cimento e NTCs, além de ser um ensaio mais simples e, também, porque sua análise consegue, muitas vezes, mitigar o efeito reológico na escala macro de interesse dos autores.

QUADRO 1: Artigos aceitos.

Nº	REFERÊNCIA	TÍTULO DO ARTIGO	MATRIZ DOS ENSAIOS REOLÓGICOS
1	Silvestro et al. (2022b)	Effect of Multiwalled Carbon Nanotube Functionalization with 3-Aminopropyltriethoxysilane on the Rheology and Early-Age Hydration of Portland Cement Pastes	Pasta
2	Silvestro et al. (2022c)	Evaluation of different organosilanes on multi-walled carbon nanotubes functionalization for application in cementitious composites	Pasta
3	Zhang et al. (2022)	On the early behavior and microstructure of oil well cement paste incorporating with carbon nanotubes cured at a high temperature	Pasta
4	Andrade Neto et al. (2021)	Effect of the combined use of carbon nanotubes (CNT) and metakaolin on the properties of cementitious matrices	Pasta
5	Kim, Choi e Chung (2021)	Dispersion of single wall carbon nanotube using air entraining agent and its application to portland cement paste	Pasta
6	Silvestro et al. (2021)	Influence of ultrasonication of functionalized carbon nanotubes on the rheology, hydration, and compressive strength of portland cement pastes	Pasta
7	MacLeod et al. (2020)	Enhancing fresh properties and strength of concrete with a pre-dispersed carbon nanotube liquid admixture	Concreto
8	Souza et al. (2020)	Evaluation of the rheological behavior, hydration process, and mechanical strength of Portland cement pastes produced with carbon nanotubes synthesized directly on clinker	Pasta
9	Kostrzanowska-Siedlarz (2020)	Statistical methods for determining rheological parameters of mortars modified with multi-walled carbon nanotubes	Argamassa
10	Farooq et al. (2020)	Experimental investigation of hybrid carbon nanotubes and graphite nanoplatelets on rheology, shrinkage, mechanical, and microstructure of SCCM	Argamassa
11	Skripkiunas et al. (2020)	Rheological properties and flow behaviour of cement-based materials modified by carbon nanotubes and plasticising admixtures	Pasta
12	Ma et al. (2018)	Performance-based study on the rheological and hardened properties of blended cement mortars incorporating palygorskite clays and carbon nanotubes	Argamassa
13	Skripkiunas et al. (2018)	Rheological properties of cement pastes with multiwalled carbon nanotubes	Pasta
14	Reales, Duda e Toledo Filho (2018)	Effect of a carbon nanotube/surfactant aqueous dispersion on the rheological and mechanical properties of portland cement pastes	Pasta
15	Jiang et al. (2018)	Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers	Pasta
16	Reales et al. (2018)	Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes	Pasta
17	Leonavičius et al. (2018)	The effect of multi-walled carbon nanotubes on the rheological properties and hydration process of cement pastes	Pasta
18	Skripkiunas, Yakovlev e Karpova (2018)	The investigation of multi-walled carbon nanotubes dispersion and its influence on rheological properties of cement systems	Pasta
19	Paula et al. (2014)	Mechanical and rheological behavior of oil-well cement slurries produced with clinker containing carbon nanotubes	Pasta

FONTE: Autoria Própria.

Em seguida, os artigos selecionados foram exportados para o Mendley, apenas para adquirir o arquivo de extensão “.ris” para conseguir exportar os dados para o programa VOSviewer. Isto para conseguir formar as *clusters* dos autores dos artigos selecionados, a fim de visualizar os grupos de pesquisa que existem. A Figura 3 mostra as *clusters* formadas pelos grupos de autores pela quantidade de artigos produzidos (a) e pela quantidade de citações recebidas (b). O programa também foi utilizado para apresentar o maior grupo de pesquisa com trabalhos interligados, mostrado na Figura 4.

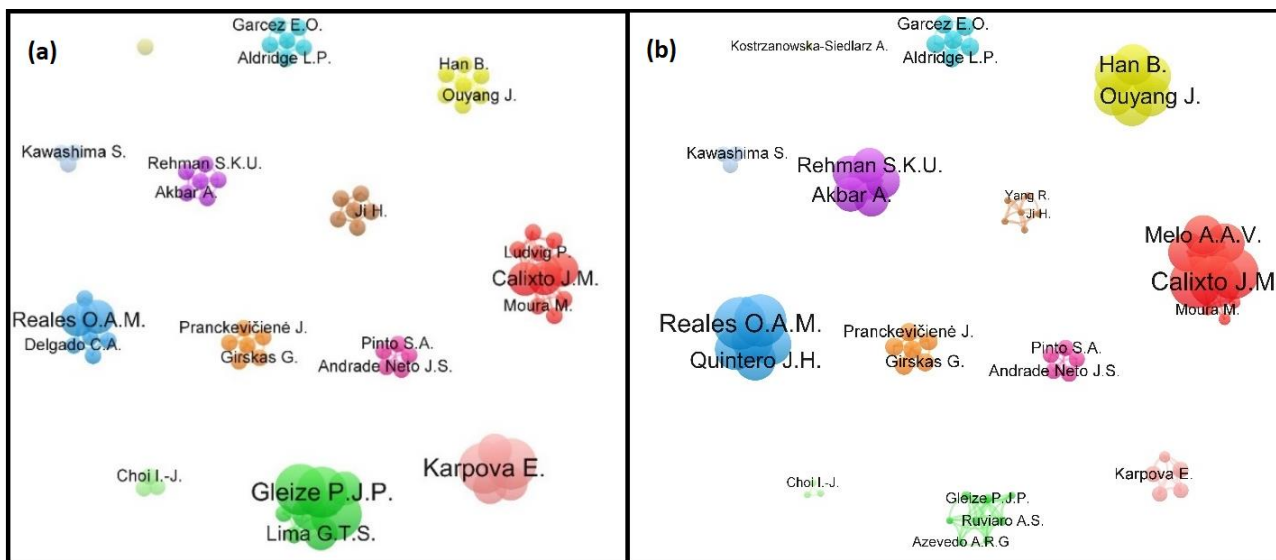


FIGURA 3: Clusters dos autores, geradas pelo programa VOSviewer.

FONTE: Autoria Própria.

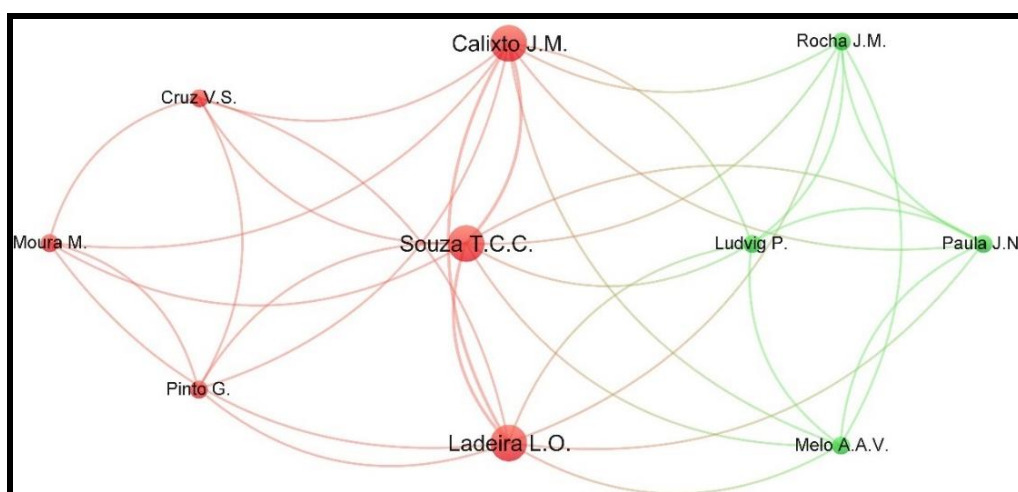


FIGURA 4: Cluster dos autores do maior grupo de pesquisa, geradas pelo programa VOSviewer.

FONTE: Autoria Própria.

É possível observar que não há ligação entre os autores dos artigos selecionados, sendo que alguns autores possuem pouco destaque sobre os outros. Isso possivelmente se deve à uma deficiência de trabalhos que tratam do assunto de reologia de matrizes cimentícias com incorporação de NTC ou à uma má condução da *string* de busca e/ou condução dos critérios de inclusão e avaliação. Contudo, vale ressaltar que foram realizadas outras tentativas de *string* de busca testadas nas bases de dados e a utilizada aqui retornou no maior número de trabalhos relevantes à pesquisa.

Também é possível observar que a densidade de trabalhos nos grupos de pesquisa não é diretamente relacionada com a quantidade de citações recebidas por outros trabalhos nas principais *clusters*. É possível que isso seja atribuído ao período da publicação do artigo, mostrado da Figura 5, mostrando que as *clusters* mais densas na Figura 3-b são compatíveis às *clusters* dos artigos mais antigos.

Dentre os anos de publicação dos artigos, foram constados três artigos publicados em 2022, três em 2021, quatro em 2020, sete em 2018 e um em 2014. Isso mostra que o assunto ainda é recente e explica o motivo de ainda existirem tantas lacunas sobre o assunto.

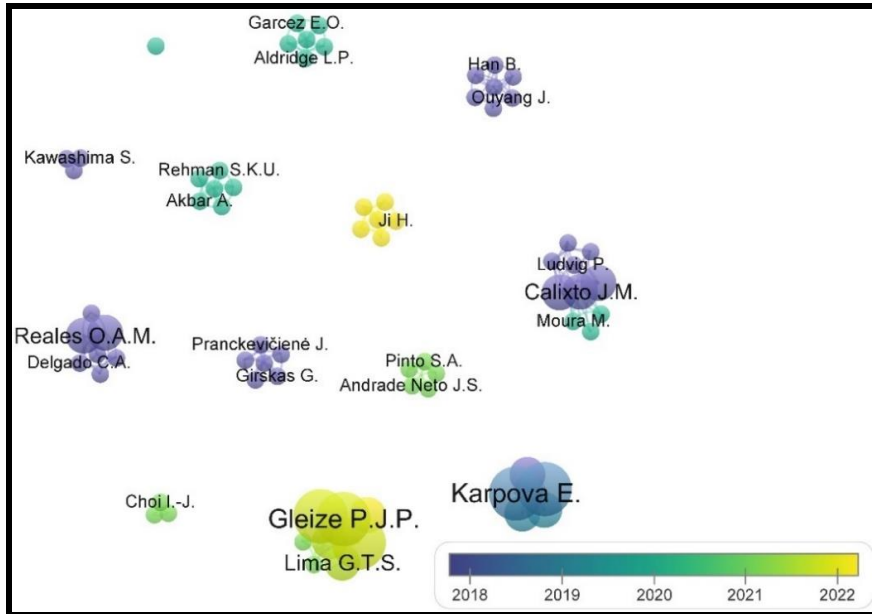


FIGURA 5: Cluster dos autores por ano, geradas pelo programa VOSViewer.
FONTE: Autoria Própria.

A Figura 6 apresenta as *clusters* de co-ocorrência das palavras-chave, selecionadas pelos autores de cada trabalho, mostrando que há uma boa concordância das palavras utilizadas entre os autores. As palavras-chave em destaque também reafirmam a eficiência da escolha das palavras utilizadas na *string* de busca para o objetivo desta pesquisa.

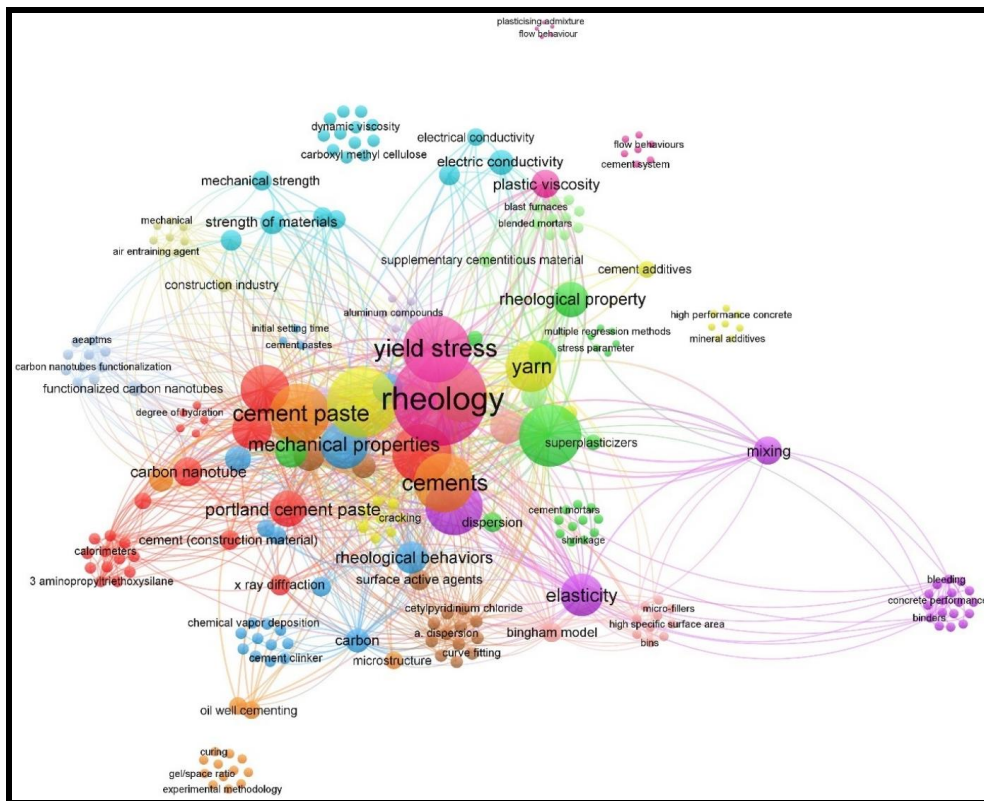


FIGURA 6: Cluster das palavras-chave, geradas pelo programa VOSViewer.
FONTE: Autoria Própria.

Por último, o Quadro 2 apresenta os dados dos principais grupos de pesquisa que estudaram e/ou estudam os comportamentos reológicos de matrizes cimentícias com incorporação de NTC, mostrando as instituições, departamentos, os principais autores que conduzem essas pesquisas e o país da instituição.

QUADRO 2: Principais universidades atuantes na pesquisa de reologia aplicadas nas matrizes cimentícias com adição de NTCs.			
País	Instituição	Departamento	Autor(es)
Australia	Deakin University	Institute for Frontier Materials	Aldridge L.P. Collins F. Gates W.P. MacLeod A.J.N.
Brasil	Universidade Federal do Rio de Janeiro	COPPE	Reales O.A.M. Toledo Filho R.D.
	Universidade Federal de Santa Catarina	Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil	Gleize P.J.P.
	Universidade Federal de Minas Gerais	Centro de Tecnologia em Nanomateriais e Grafeno	Ladeira L.O. Calixto J.M. Ludvig P.
	Universidade Federal da Bahia	Departamento de Ciência e Tecnologia de Materiais	Ribeiro D.V.
China	Dalian University of Technology	School of Civil Engineering,	Han B. Zhang W.
	Tianjin University	School of Civil Engineering	Yang R.
	Research Institute of Petroleum Exploration and Development		Ji H.
Colômbia	Universidad de Medellín		Quintero J. H.
Estados Unidos	Columbia University	Department of Civil Engineering and Engineering Mechanics	Ma S. Qian Y. Kawashima S.
	New York Institute of Technology	Department of Mechanical Engineering	Yu X.
Lituânia	Vilnius Gediminas Technical University	Faculty of Civil Engineering/Institute of Building Materials	Barauskas I. Girskas G. Karpova E. Pranckevičienė J. Kligys M.
Paquistão	National University of Sciences and Technology	School of Civil and Environmental Engineering	Akbar A. Farooq F. Javed M.F. Rehman S.K.U.

FONTE: Autoria Própria.

3.2 DADOS REOLÓGICOS

Diante da natureza hidrofóbica dos NTCs, diversos autores têm relatado que sua mistura para formação dos compósitos cimentícios é um processo complexo. A fim de conseguir transferir as boas propriedades físicas e mecânicas que esse nano-material possui para as matrizes cimentícias, diversas

formas de alterar a superfície do NTC foram encontradas na literatura. Ou seja, além da variedade de tipos de matrizes, também são encontradas diversos tipos de: características do NTC, como diâmetro, comprimento, pureza e superfície específica; tipo de funcionalização da superfície do NTC; o tensoativo/surfactante utilizado no processo; o método para dispersão adotado e suas características, como potência, frequência, energia, tempo e amplitude do processo de sonicação; o teor de NTC incorporado em relação à massa de cimento/aglomerante; relação água/aglomerante; etc.

Essas escolhas de materiais, quantidade e a forma que eles serão trabalhados são determinantes nos resultados, o que facilita sua imensa dispersão, enquanto a metodologia adotada fornece dados distintos entre as pesquisas. Os Quadros 3, 4 e 5 fornecem os principais dados reológicos das pesquisas, trazendo os resultados de estudos com pastas de cimento, argamassas e concreto, respectivamente, fazendo suas referências de acordo com o número do artigo representado no Quadro 1. É possível observar que muitos trabalhos não fornecem alguns dados importantes para a análise dos resultados reológicos.

QUADRO 3: Principais dados reológicos das pastas de cimento.					
Nº	MODELO DE CURVA	PRINCIPAIS VARIÁVEIS	TENSÃO DE ESCOAMENTO	VISCOSIDADE PLÁSTICA	SLUMP
1	Herschel-Bulkley	Teor de NTC Silanização da superfície Presença de grupos carboxila	Aumentou	Aumentou	Reduziu
2	Herschel-Bulkley	Tipo de silanização da superfície	Aumentou	Aumentou	-
3	NÃO DEFINE	Teor de NTC Cimento classe G	-	Aumentou	-
4	Herschel-Bulkley	Teor de NTC Teor de Metacaulim	Aumentou	Aumentou	-
5	Bingham	Teor de NTC Aditivo incorporador de ar	Aumentou	Aumentou	-
6	Herschel-Bulkley	Teor de NTC Amplitude de dispersão	Aumentou	Aumentou	Reduziu
8	Bingham modificado	Teor de NTC sintetizado no clínquer	Reduziu e indiferente	Aumentou	-
11	Herschel-Bulkley	Teor de NTC	Indiferente	Indiferente	-
13	Herschel-Bulkley	Teor de solução com NTC Teor de aditivo superplastificante Tempo após a mistura	Reduziu	Indiferente	-
14	Bingham	Teor de NTC	Aumentou	Indiferente e aumentou	
15	Bingham modificado	Teor de NTC	Aumentou	Aumentou	-
16	Bingham	Teor de NTC Dispersante	Aumentou	Indiferente	-
17	NÃO DEFINE	Teor de composto sólido com NTCs	-	Indiferente e aumentou	-
18	Bingham	Teor de solução com NTC Tempo após a mistura	Reduziu	Indiferente	-
19	NÃO DEFINE	Teor de NTC sintetizado no clínquer Cimento classe G Dispersante	Reduziu	Aumentou	

FONTE: Autoria Própria.

Os Quadros 3, 4 e 5 estão especificando o modelo de curva de fluxo utilizada, as principais variáveis destacadas do estudo, a tensão de escoamento, a viscosidade plástica e a trabalhabilidade

(*slump*), apontando somente se os parâmetros reológicos aumentaram, reduziram ou ficaram indiferentes com a adição dos NTCs na matriz, sempre em relação ao traço referência. Os quantitativos desses parâmetros foram mostrados na Parte 1 desta RSL.

QUADRO 4: Principais dados reológicos das argamassas.					
Nº	MODELO DE CURVA	PRINCIPAIS VARIÁVEIS	TENSÃO DE ESCOAMENTO	VISCOSIDADE PLÁSTICA	SLUMP
9	Bingham	Teor de NTC Relação a/c Teor de aditivo superplastificante Tempo após a mistura	Indiferente	Indiferente	-
10	Bingham	Teor de NTC Teor de nano-plaquetas de grafite	Reduziu e aumentou	Aumentou	-
12	Bingham	Teor de NTC Teor de argila de paligorsquita Teor de cinza volante Teor de escória	Aumentou	Aumentou	-

FONTE: Autoria Própria.

QUADRO 5: Principais dados reológicos do concreto.					
Nº	MODELO DE CURVA	PRINCIPAIS VARIÁVEIS	TENSÃO DE ESCOAMENTO	VISCOSIDADE PLÁSTICA	SLUMP
7	Bingham	Teor da solução de NTC Tipo de cimento	Reduziu	Reduziu e aumentou	Reduziu

FONTE: Autoria Própria.

Os modelos reológicos mais encontrados foram o modelo de Bingham (ou Plástico de Bingham) em 8 dos artigos selecionados, de Hershel-Bulkley 6 e Bingham Modificado em 2 artigos. Os 3 artigos restantes não apresentaram modelo de fluxo para determinar os parâmetros reológicos. A escolha entre os modelos depende das características do fluido e do comportamento observado experimentalmente pelos autores.

É válido ressaltar que o modelo de Bingham Modificado e o modelo de Herschel-Bulkley são dois modelos reológicos muito parecidos usados para descrever o comportamento de fluidos não newtonianos, ou seja, fluidos cuja viscosidade não é constante e varia com a taxa de cisalhamento aplicada (visto na Parte 1 desta pesquisa).

O modelo de Herschel-Bulkley é uma extensão do modelo de Bingham Modificado, enquanto este é uma extensão do modelo de Bingham. Os dois consideram o início do fluxo a partir de uma tensão de escoamento. Contudo, o modelo de Bingham Modificado considera que o fluido se comporta como um fluido viscoso, com uma viscosidade constante (linha reta do gráfico tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento), enquanto o modelo de Herschel-Bulkley permite que o fluido exiba um comportamento não linear após a tensão de escoamento, sem uma viscosidade constante. A curva de fluxo do modelo de Herschel-Bulkley é caracterizada por uma região onde a viscosidade do fluido varia com a taxa de cisalhamento aplicada, ou seja, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento é descrita por uma equação não linear. Já a diferença entre o modelo de Bingham e o modelo de Bingham Modificado está na consideração da região pré-escoamento, pois o modelo de Bingham Modificado incorpora uma região pré-escoamento com viscosidade aparente antes de atingir a condição de escoamento completo.

As argamassas e o concreto se adequaram melhor a curva do modelo de Bingham, contudo, a quantidade de trabalhos ainda é muito pequena para se obter uma certeza de comportamento. Por mais que tenha mais trabalhos de pastas de cimento, a maior parte dessas pastas se adequaram ao modelo de Herschel-Bulkley, mas também foram verificados com os outros dois modelos.

Quanto a tensão de escoamento, pode-se notar que boa parte dos trabalhos relaram que a adição dos NTCs promove maior resistência ao início do fluxo, enquanto outros mostraram indiferença ou redução dessa resistência. O mesmo não ocorre com a viscosidade, visto que todos os casos em que se obteve aumento da tensão de escoamento também se aumentou a viscosidade, inclusive em casos em que a tensão de escoamento se encontra reduzida. Isso mostra que nem sempre a tensão de cisalhamento está em conformidade com a viscosidade plástica, pois esses valores estão diretamente relacionados à taxa de cisalhamento aplicada e o modelo de curva de fluxo, além da diversidade de variedades que existem entre as pesquisas. É possível também que a viscosidade seja mais sensível a inserção de NTCs nas matrizes.

De uma forma geral, a literatura aponta um aumento de tensão de escoamento e de viscosidade em matrizes cimentícias com adição de materiais em nano-escala. Com isso, as pesquisas têm desenvolvido métodos para dispersão uniforme desses nano-materiais nas matrizes. A tendência avaliada em vários estudos é o aumento da viscosidade ao introduzir NTCs nas matrizes, o que geralmente é atribuído à grande superfície específica dos NTCs. Segundo Azevedo et al. (2021), os aumentos na tensão de escoamento e na viscosidade indicam que os NTCs reduzem a trabalhabilidade dos materiais à base de cimento no estado fresco, o que pode impactar negativamente na porosidade da matriz, pois dificulta a saída de ar e aumenta sua porosidade.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante dos resultados expostos neste artigo é possível concluir que a *string* de busca foi eficaz para encontrar pesquisas na literatura que estudam reologia de matrizes cimentícias incorporadas com NTCs. Contudo, a correlação dos artigos visando isolar o real efeito dos NTCs se torna inviável diante da vasta disponibilidade de variações nas composições das matrizes cimentícias.

Muitos artigos aceitos abordam bem os assuntos e contribuem nos questionamentos realizados. Contudo, outros trabalhos apenas comentam os resultados e/ou não relatam seus dados retirados dos ensaios, o que dificulta a interpretação geral da pesquisa.

De uma forma geral, foi verificada nos artigos uma maior tendência no aumento da viscosidade ao introduzir NTC nas matrizes, o que geralmente é atribuído à grande superfície específica dos NTCs. É sabido que para a otimização das propriedades mecânicas e de durabilidade, os NTCs precisam estar bem dispersos na matriz cimentícia. Porém, quanto mais dispersos, maior será a área de contato disponível para água e aditivos, fazendo com que haja aumento da tensão de escoamento e viscosidade.

Diante da natureza hidrofóbica do NTCs, existe uma variedade de tipos de matrizes, de características do NTC (diâmetro, comprimento, pureza e superfície específica), tipo de funcionalização da superfície do NTC, o tensoativo/surfactante utilizado no processo, o método para dispersão adotado e suas características (potência, frequência, energia, tempo e amplitude do processo de sonicação), o teor de NTC incorporado em relação à massa de cimento/aglomerante, relação água/aglomerante, entre outros. Portanto, mais pesquisas devem ser desenvolvidas de forma a conseguir correlacionar as variáveis que circundam os NTCs para potencializar seu uso nos compósitos cimentícios.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE NETO J.S., SANTOS T.A., PINTO S.A., DIAS C.M.R., RIBEIRO D.V. Effect of the combined use of carbon nanotubes (CNT) and metakaolin on the properties of cementitious matrices. **Construction & Building Materials**. Vol. 271. 2021.
- AZEVEDO, N.H.; MATOS, P.R.; GLEIZE, P.J.P.; BETIOLI, A.M. Effect of thermal treatment of SiC nanowhiskers on rheological, hydration, mechanical and microstructure properties of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Composites**, v.117, 2021.
- CHUAH, S.; PAN, Z.; SANJAYAN, J. G.; WANG, C. M.; DUAN, W. H. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. **Construction and Building Materials**, v. 73, 2014, 113 – 124 p.
- FAROOQ F., AKBAR A., KHUSHNOOD R.A., MUHAMMAD W.L.B., REHMAN S.K.U., JAVED M.F. Experimental investigation of hybrid carbon nanotubes and graphite nanoplatelets on rheology, shrinkage, mechanical, and microstructure of SCCM. **Materials**. Vol. 13, n. 230. 2020.
- GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e Materiais de Construção. In: **Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais**. Volume 2. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. 1719–1745 p.
- HERBST, M. H.; MACÊDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Quim. Nova**, v. 27, n. 6, 2004, 986–992 p.
- JIANG S., SHAN B., OUYANG J., ZHANG W., YU X., LI P., HAN B. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. **Construction & Building Materials**. Vol. 158. p. 786 – 800. 2018.
- KIM J.-H., CHOI I.-J., CHUNG C.-W. Dispersion of single wall carbon nanotube using air entraining agent and its application to portland cement paste. **Construction & Building Materials**. Vol. 302. 2021.
- KONSTA-GDOUTOS, M. S.; METAXA, Z. S.; SHAH, S. P. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, 2010, 1052–1059 p.
- KOSTRZANOWSKA-SIEDLARZ, A. Statistical methods for determining rheological parameters of mortars modified with multi-walled carbon nanotubes. **Construction & Building Materials**. Vol. 253. 2020.
- LEONAVIČIUS D., PUNDIENĖ I., GIRSKAS G., PRANCKEVIČIENĖ J., KLIGYS M., KAIRYTĖ A. The effect of multi-walled carbon nanotubes on the rheological properties and hydration process of cement pastes. **Construction & Building Materials**. Vol. 189, p. 947-954. 2018.
- MA S., QIAN Y., KAWASHIMA S. Performance-based study on the rheological and hardened properties of blended cement mortars incorporating palygorskite clays and carbon nanotubes. **Construction & Building Materials**. Vol. 171, p. 663-671. 2018.
- MACLEOD A.J.N., FEHERVARI A., GATES W.P., GARCEZ E.O., ALDRIDGE L.P., COLLINS F. Enhancing fresh properties and strength of concrete with a pre-dispersed carbon nanotube liquid admixture. **Construction & Building Materials**. Vol. 248. 2020.
- MARCONDES, C. G. N.; MEDEIROS, M. H. F.; MARQUES FILHO, J.; HELENE, P. Nanotubos de carbono em concreto de cimento portland: Influência da dispersão nas propriedades mecânicas e na absorção de água. **Alconpat**, v. 5, n. 2. Maio-Agosto, 96-113, 2015 p.
- MOHSEN, M. O.; TAHA, R.; TAQA, A. A.; AL-NUAIMI, N.; AL-RUB, R.A.; BANI-HANI, K.A. Effect of nanotube geometry on the strength and dispersion of CNT-cement composites. **Journal of Nanomaterials**, 2017, 1-15 p.
- PAULA J.N., CALIXTO J.M., LADEIRA L.O., LUDVIG P., SOUZA T.C.C., ROCHA J.M., MELO A.A.V. Mechanical and rheological behavior of oil-well cement slurries produced with clinker containing carbon nanotubes. **Journal of Petroleum Science & Engineering**. Vol. 122. 2014. 274-279 p.
- REALES O.A.M., DUDA P., TOLEDO FILHO R.D. Effect of a carbon nanotube/surfactant aqueous dispersion on the rheological and mechanical properties of portland cement pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**. Vol. 30, n 10. 2018.

REALES O.A.M., JARAMILLO Y.P.A., BOTERO J.C.O., DELGADO C.A., QUINTERO J.H., TOLEDO FILHO R.D. Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**. Vol. 107, 2018. 101-109 p.

REALES, O. A. M.; TOLEDO FILHO, R. D. A review on the chemical, mechanical and microstructural characterization of carbon nanotubes-cement based composites. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 697–710, 2017.

SANTOS, J. C. C. **Síntese e caracterização de nanocompósitos PVA/Nanotubos de carbono para potencial aplicação biomédica**. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

SILVESTRO, L. **Incorporação de nanotubos de carbono funcionalizados com silano em pastas de cimento Portland**. Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2022a, 190 p.

SILVESTRO L., LIMA G.T. S., RUVIARO A.S., MEZALIRA D.Z., GLEIZE P.J.P. Effect of Multiwalled Carbon Nanotube Functionalization with 3-Aminopropyltriethoxysilane on the Rheology and Early-Age Hydration of Portland Cement Pastes. **Journal of Materials in Civil Engineering**. Vol. 34. 2022b.

SILVESTRO L., LIMA G.T. S., RUVIARO A.S., MATOS P.R., MEZALIRA D.Z., GLEIZE P.J.P. Evaluation of different organosilanes on multi-walled carbon nanotubes functionalization for application in cementitious composites. **Journal of Materials in Civil Engineering**. Vol. 51. 2022c.

SILVESTRO L., RUVIARO A.S., LIMA G.T. S., MATOS P.R., AZEVEDO A.R.G, MONTEIRO S.N., GLEIZE P.J.P. Influence of ultrasonication of functionalized carbon nanotubes on the rheology, hydration, and compressive strength of portland cement pastes. **Materials**. Vol. 14. 2021.

SOUZA T.C.C., PINTO G., CRUZ V.S., MOURA M., LADEIRA L.O., CALIXTO J.M. Evaluation of the rheological behavior, hydration process, and mechanical strength of Portland cement pastes produced with carbon nanotubes synthesized directly on clinker. **Construction & Building Materials**. 2020.

SKRIPKIUNAS G., KARPOVA E., BENDORAITIENE J., BARAUSKAS I. Rheological properties and flow behaviour of cement-based materials modified by carbon nanotubes and plasticising admixtures. **Fluids**. Vol. 5. 2020.

SKRIPKIUNAS G., KARPOVA E., BARAUSKAS I., BENDORAITIENE J., YAKOVLEV G. Rheological properties of cement pastes with multiwalled carbon nanotubes. **Advances in Materials Science and Engineering**. 2018. 13 p.

SKRIPKIUNAS G., YAKOVLEV G., KARPOVA E. The investigation of multi-walled carbon nanotubes dispersion and its influence on rheological properties of cement systems. **MATEC Web of Conferences**. 6^o IPICSE. Vol. 251. 2018. Outubro. Moscow, Russia.

ZHANG J., QIU J., SHEN J., ZHANG M., JI H., YANG R. On the early behavior and microstructure of oil well cement paste incorporating with carbon nanotubes cured at a high temperature. **Construction & Building Materials**. Vol. 317. 2022.