



COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE COMPÓSITOS GEOPOLIMÉRICOS COM A INCORPORAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO

Tema: Tecnologia dos materiais.

Grupo¹: 2

LAURA SILVESTRO¹, MADELEING TABORDA BARRAZA², GEANNINA LIMA³, ARTUR SPAT RUVIARO⁴, PHILIPPE JEAN PAUL GLEIZE⁵

¹ Prof.^a Dr.^a, COECI – Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), laurasilvestro@utfpr.edu.br

² Pós-Doutoranda, PPGEC – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), madelatb@hotmail.com

³ Doutoranda, PPGEC – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), geanninasantos@hotmail.com

⁴ Doutorando, PPGEC – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), arturspatruviaro@gmail.com

⁵ Prof. Dr., PPGEC – Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), p.gleize@ufsc.br

RESUMO

Os geopolímeros vem recebendo grande atenção e são considerados potenciais materiais alternativos ao cimento Portland. Entretanto, os estudos que avaliaram as propriedades reológicas de compósitos geopoliméricos com a incorporação de nanotubos de carbono (NTC) ainda são escassos. Diante disso, este estudo teve por objetivo avaliar o comportamento reológico através do ensaio de reometria rotacional de pastas de geopolímero produzidas com dos tipos de metacaulim (MK1 e MK2) e teor de NTC de 0,2% em relação a massa de precursor. Um estudo preliminar mostrou que o modelo de Casson foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados reológicos para ambos os tipos de precursores avaliados. Além disso, verificou-se que a incorporação de NTC não afetou significativamente a tensão de escoamento dos compósitos. Em contrapartida, os NTC ocasionaram um aumento de 18,4% na viscosidade da matriz composta pelo MK1.

Palavras-chave: geopolímero, metacaulim, nanotubos de carbono, reologia, reometria rotacional.

¹ **Grupo 1:** Oriundos de teses, dissertações e relatórios finais de projetos de pesquisa; ou **Grupo 2:** oriundos de disciplinas de pós graduação, iniciação científica, trabalhos de conclusão de curso (TCC), pesquisas aplicadas e outros.



RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF GEOPOLIMERIC COMPOSITES WITH THE INCORPORATION OF CARBON NANOTUBES

ABSTRACT

Geopolymers have received significant attention and are considered potential alternative materials to Portland cement. However, studies evaluating the rheological properties of geopolymeric composites incorporating carbon nanotubes (CNT) are still scarce. Therefore, this study assessed the rheological behavior (rotational rheometry) of geopolymer pastes produced with two types of metakaolin (MK1 and MK2) and a CNT content of 0.2% by precursor weight. A preliminary study showed that Casson's model best adjusted the rheological data for both precursors evaluated. Furthermore, it was found that incorporating CNT did not significantly affect the yield strength of the composites. In contrast, the NTC caused an increase of 18.4% in the viscosity of the matrix composed by MK1.

Key-words: geopolymer, metakaolin, carbon nanotube, rheology, rotational rheometry.



1. INTRODUÇÃO

Os geopolímeros vem se destacando como uma possível alternativa para a redução das emissões de dióxido de carbono (CO_2) da indústria de cimento Portland, responsável atualmente por aproximadamente 9,0% das emissões totais mundiais^[1]. Uma sólida revisão de literatura indicou que as emissões equivalentes de CO_2 de matrizes de geopoliméricas geralmente são menores em comparação às matrizes de cimento Portland, considerando uma resistência à compressão comparável^[2]. Neste contexto, as propriedades mecânicas de matrizes de geopolímeros já foram extensivamente estudadas^[3-7]. Contudo, os estudos que avaliaram as propriedades reológicas de sistemas geopoliméricos ainda são limitados^[8]. Além disso, há uma lacuna de conhecimento sobre as propriedades reológicas de geopolímeros com incorporação de nanotubos de carbono^[9]. Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da adição de NTC nas propriedades reológicas de geopolímeros à base de metacaulim.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para a produção das pastas geopoliméricas, dois tipos de metacaulim foram utilizados, denominados de MK1 e MK2. O metacaulim MK1 foi obtido a partir da calcinação do caulim a 800°C por 1 h (KK260, Linn Elektro Therm GmbH) em mufla estática. Essa temperatura de calcinação foi definida com base em estudos prévios com o mesmo material^[10,11]. O metacaulim MK2, produto comercial, foi fornecido por uma empresa industrial local. As composições químicas de MK1 e MK2 são apresentadas na Tabela 1, ambas obtidas pelo método de energia dispersiva (EDX-7000, Shimadzu). A área de superfície específica (SSA) foi determinada utilizando o equipamento Autosorb-1 (Quantachrome Instruments) e o método de Brunauer–Emmett–Teller (BET). A distribuição do tamanho das partículas foi avaliada usando o 3500 Particle Size Analyzer (Microtrac), com uma faixa de detecção de 0,1 - 3500 μm . A solução ativadora dos geopolímeros foi preparada com silicato de sódio (Na_2SiO_3), com $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,37$, e hidróxido de sódio - NaOH (micropellets) ($\geq 98\%$ de pureza).

Tabela 1 - Caracterização química e física do MK1 e MK2.

Propriedades	MK1	MK2
<i>Composição Química (%)</i>		
SiO ₂	56,17	50,18
Al ₂ O ₃	42,11	37,27
Fe ₂ O ₃	0,44	7,08
MnO	0,01	0,17
K ₂ O	0,67	1,04
TiO ₂	0,02	1,33
Perda ao fogo	0,59	3,00
<i>Propriedades físicas</i>		
D10 (µm)	1,65	1,84
D50 (µm)	6,69	20,00
D90 (µm)	33,30	60,70
Superfície específica – B.E.T. (m ² /g)	29,02	8,65

Os nanotubos de carbono (NTC) utilizados na pesquisa foram adquiridos da empresa Nanostructured & Amorphous Materials – Inc. São nanotubos de paredes múltiplas, funcionalizados com o grupo carboxila (-COOH) com as características apresentadas na

Tabela 2. De acordo com informações fornecidas pelo fabricante, a inserção de grupos carboxila na superfície dos NTC foi realizada através de tratamento ácido. A

Figura 1 consiste em uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos NTC empregados, adquirida em um microscópio JEM-1011 (JEOL). Para a realização do ensaio, as amostras de NTC foram dispersas em água através de agitação manual e, posteriormente, depositadas sob um grid de carbono e secas ao ar para posterior análise. Como pode ser observado na

Figura 1, o diâmetro e comprimento dos NTC estão de acordo com os valores fornecidos pelo fabricante. Além disso, a imagem evidencia a tendência de aglomeração dos nanomateriais e

que o tratamento ácido realizado pelo fabricante ocasionou defeitos às paredes dos NTC, o que pode ser identificado pela superfície rugosa na forma de cavidades ao longo de toda a superfície dos NTC^[12].

Tabela 2 - Caracterização dos NTC.

Diâmetro interno (nm)	Diâmetro externo (nm)	Comprimento (μm)	SSA (m^2/g)	Pureza	Teor de -COOH (%)
5–10	20–30	10–30	182,1	95%	1,9–2,1 %

Figura 1 - Microscopia eletrônica de transmissão dos NTC.



2.2. Composições avaliadas e preparo das amostras

A Tabela 3 apresenta as proporções e razões molares dos geopolímeros produzidos. A composição da solução ativadora (120,0 g Na_2SiO_3 e 8,9 g NaOH) foi definida pelo grupo de pesquisa em trabalhos prévios^[11]. Além disso, definiu-se um teor de NTC de 0,2% em relação à massa de precursor (MK), de acordo com o teor ótimo identificado em estudos desenvolvidos pelo grupo de pesquisa^[11].

Tabela 3 - Razão molar das composições geopoliméricas avaliadas.

Amostra	NTC (g)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$
---------	---------	--------------------------------------	---	------------------------------------	--



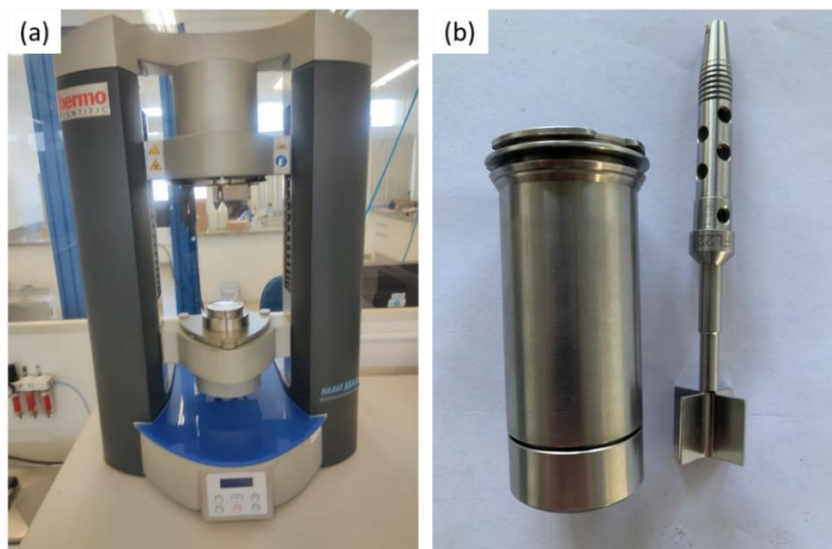
MK1	0,00	3,70	0,68	0,18	14,75
MK2	0,00	3,88	0,76	0,20	
MK1 + NTC	0,20	3,70	0,68	0,18	
MK2 + NTC	0,20	3,88	0,76	0,20	

Inicialmente os micropellets de hidróxido de sódio foram dissolvidos em uma solução de silicato de sódio usando um agitador magnético. Depois que a solução ativadora atingiu uma temperatura ambiente, os NTC foram adicionados à solução e dispersos em um sonicador Vibra-Cell (VCX Serie, 750 W, 20 KHz), com uma ponteira cilíndrica de 13 mm, com a seguinte configuração: amplitude de 50%, duração de 6 minutos e ciclos de aplicação de energia de 20 em 20 segundos. Tais parâmetros foram adotados com base no trabalho de Siqueira e Gleize (2020)^[13]. O procedimento de dispersão foi realizado em banho de água com gelo a fim de evitar o aumento abrupto da temperatura da mistura. Posteriormente, os precursores foram adicionados à solução ativadora e misturados por 5 minutos em um misturador de alta potência (10.000 rpm). Logo em seguida as pastas geopoliméricas foram inseridas no container cilíndrico apresentado na Figura 2(b) e o ensaio de reometria rotacional era iniciado após 10 minutos do contato do precursor com a solução ativadora.

2.3. Métodos

O comportamento reológico dos compósitos geopoliméricos foi avaliado através do ensaio de reometria rotacional, utilizando um reômetro Haake MARS III (Thermo Fisher Scientific), com geometria tipo Vane, com diâmetro de 16 mm e altura de 22 mm (Figura 2) e um gap de 11 mm. A análise foi realizada em amostras de 25 ml, a uma temperatura de 23 °C. Todas as análises iniciaram 10 min após o primeiro contato da solução ativadora com as partículas de metacaulim.

Figura 2 - Reômetro (a) e geometria Vane (b) utilizada no ensaio de reometria rotacional



A rotina utilizada no ensaio de reometria rotacional é a descrita a seguir. Inicialmente um pré-cisalhamento com duração de 60 s a uma taxa de 100 s^{-1} foi aplicado, com o intuito de garantir a todas as pastas avaliadas um estado de referência de tensões e deformações. Posteriormente, as curvas reológicas foram determinadas aumentando a taxa de cisalhamento de 0,1 a 100 s^{-1} em 90 pontos distribuídos linearmente. Em seguida, a taxa diminuiu de 100 s^{-1} para $0,1 \text{ s}^{-1}$ nos mesmos pontos da curva ascendente. O pré-cisalhamento teve duração de 60 s e as curvas ascendente e descendente duração de 90 s cada, totalizando 240 s de ensaio por amostra.

Após a obtenção dos dados de reometria rotacional, um estudo preliminar foi realizado para identificação do modelo reológico que apresentasse o melhor ajuste aos dados. O ajuste dos dados foi realizado no software *Rheowin Job Manager* disponibilizado pelo fabricante do equipamento. Os modelos de Bingham (Equação 1), Bingham Modificado (Equação 2), Herschel-Bulkley (Equação 3) e Casson (Equação 4) foram avaliados para descrever o comportamento reológico dos geopolímeros avaliados neste estudo.

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} + c \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3)$$



$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_{\infty}} \cdot \sqrt{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

τ é a tensão de cisalhamento (Pa), τ_0 tensão de escoamento dinâmica (Pa), η é a viscosidade plástica (Pa.s), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}), K e n são, respectivamente, os parâmetros de consistência e pseudoplástico do modelo de Herschel-Bulkley e η_{∞} é a viscosidade a uma taxa de cisalhamento infinita (Pa.s).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Estudo preliminar – Modelos reológicos

Na

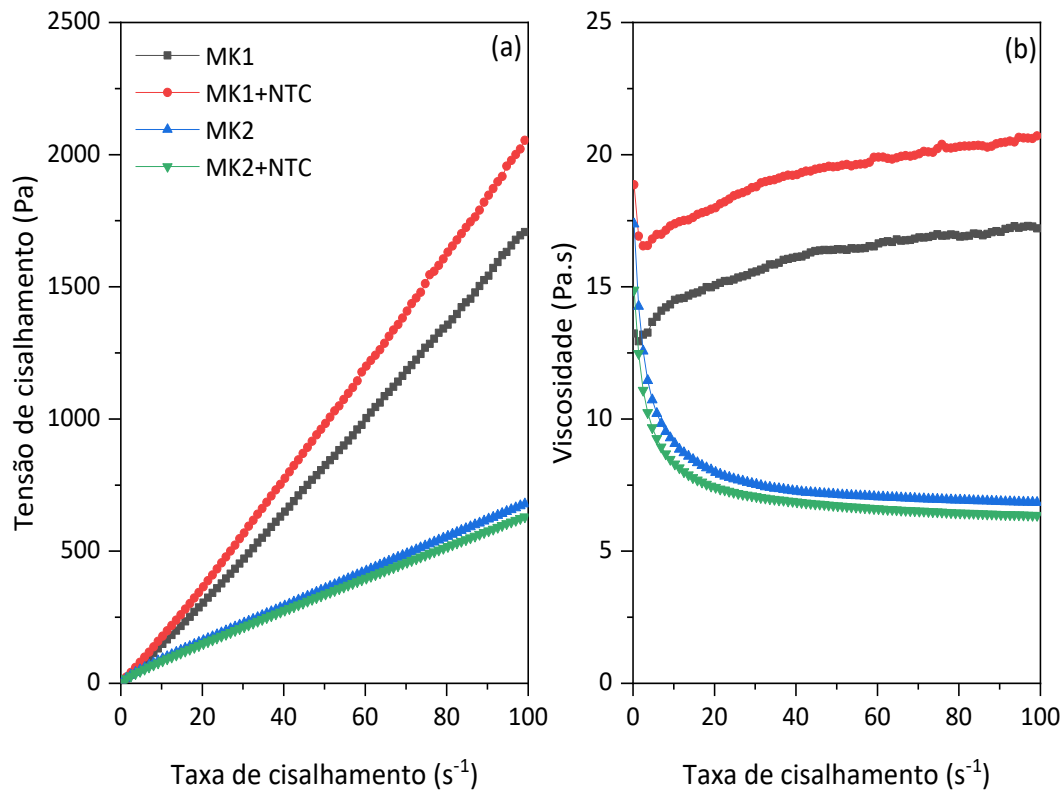
Figura 3 são apresentadas as curvas de fluxo (tensão vs. taxa de cisalhamento) e viscosidade vs. tensão de cisalhamento dos compósitos geopoliméricos avaliados. No geral, em relação ao comportamento observado para matrizes a base de cimento Portland, os geopolímeros possuem baixos valores de tensão de escoamento (

Figura 3a) e valores mais elevados de viscosidade (

Figura 3b)^[14]. Além disso, verifica-se que as pastas compostas pelo MK1 apresentaram um comportamento dilatante (*shear-thickening*), identificado pelo aumento da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Em contrapartida, as pastas com o MK2 apresentaram um comportamento pseudoplástico (*shear-thinning*), ou seja, redução da viscosidade com o aumento da tensão de cisalhamento.



Figura 3 - Curvas de fluxo (a) e viscosidade vs. taxa de cisalhamento (b) das pastas geopoliméricas avaliadas



A análise do comportamento das curvas de fluxo e de viscosidade é importante para a definição do modelo reológico mais adequado aos dados. Na

Figura 4 é mostrado um exemplo do ajuste dos dados aos modelos reológicos mais usuais. Já na



Tabela 4, os parâmetros resultantes dos ajustes nos modelos de Bingham, Bingham Modificado, Herschel-Bulkley e Casson são apresentados. Como pode ser observado, os modelos de Bingham e Herschel-Bulkley resultaram em alguns valores negativos de tensão de escoamento o que, do ponto de vista físico, não possui significado. Além disso, embora o modelo de Bingham Modificado tenha resultados em valores positivos de tensão de escoamento e viscosidade, verifica-se que não gerou um bom ajuste aos dados para taxas de cisalhamento superiores a 20 s^{-1} . Diante disso, o modelo adotado para o ajuste foi o de Casson, embora o mesmo considere uma taxa de cisalhamento que tende ao infinito, o que não possui correlação com a aplicação prática, visto que a taxa de cisalhamento está relacionada com as condições de manuseio e aplicação dos materiais. Alvi et al.^[15] também empregaram o modelo Casson para avaliar as propriedades reológicas de geopolímeros.

Figura 4 - Exemplo do ajuste dos dados da pasta geopolimérica MK1 considerando os modelos de Bingham, Bingham Modificado, Herschel-Bulkley e Casson.

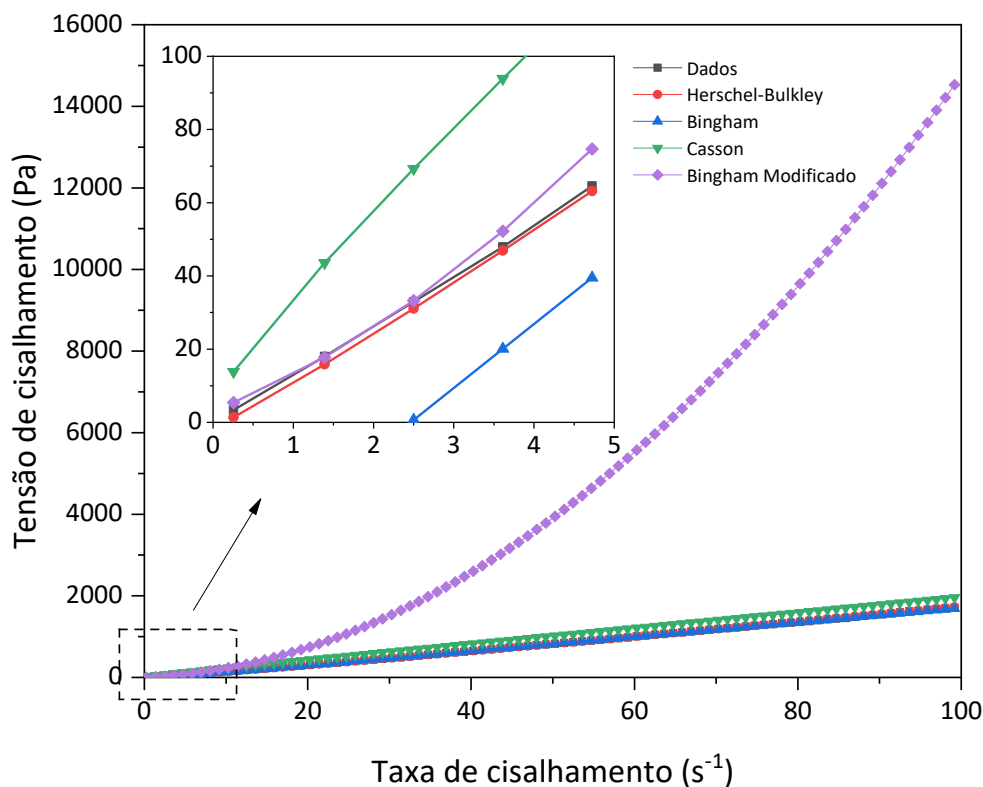




Tabela 4 - Ajuste dos dados de reometria rotacional dos geopolímeros avaliados considerando os modelos Bingham, Bingham Modificado, Herschel-Bulkley e Casson

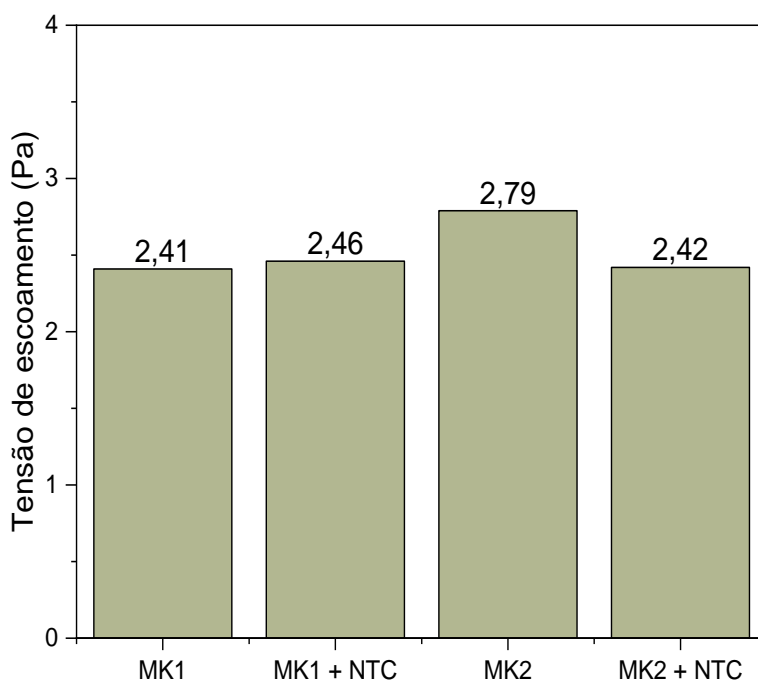
Amostra	Parâmetros dos modelos reológicos												
	Bingham			Bingham Modificado			Herschel-Bulkley				Casson		
	τ_0	η	R^2	τ_0	η	R^2	τ_0	K	η	R^2	τ_0	η_∞	R^2
MK1	-43,06	17,48	0,9996	3,13	8,58	1,0000	-1,42	12,08	1,08	1,0000	2,41	18,34	0,9997
MK1 + NTC	-49,52	20,85	0,9996	1,65	14,50	1,0000	1,62	14,23	1,08	1,0000	2,46	21,76	0,9997
MK2	24,28	6,63	0,9998	2,62	12,45	1,0000	14,09	8,21	0,96	0,9999	2,79	5,98	0,9998
MK2 + NTC	23,42	6,17	0,9997	1,97	11,11	1,0000	8,25	8,61	0,93	1,0000	2,42	5,61	0,9999

3.2. Tensão de escoamento

Na Figura 5 são apresentados os valores de tensão de escoamento das pastas geopoliméricas avaliadas neste estudo. De acordo com Jiang et al. (2018)^[16], a tensão de escoamento corresponde à mínima tensão de cisalhamento necessária para que o material inicie o fluxo e a deformação, sendo decorrente das forças adesivas e friccionais entre as partículas. Como pode ser observado, no geral, a incorporação dos NTC não ocasionou uma influencia significativa nos valores de tensão. Esse comportamento é contrário ao do reportando para matrizes cimentícias. Uma revisão realizada por Silvestro et al. [17] indicou que os trabalhos que avaliaram as propriedades reológicas de matrizes cimentícias com a incorporação de NTC reportaram aumentos na tensão de escoamento de até 550% em comparação com a matriz de referência, ou seja, sem a adição de NTC. Esse comportamento pode ser atribuído à três aspectos: (i) à natureza nanométrica dos NTC que apresentam dimensões inferiores às partículas do precursor/cimento, o que promove um efeito de preenchimento, reduzindo os espaços entre as partículas e aumentando a probabilidade de colisão entre estas; (ii) à elevada área superficial específica dos nanomateriais, o que aumenta a demanda de água necessária para cobrir e molhar a superfície das nanopartículas, impactando na redução da água de lubrificação das partículas do precursor/cimento e no conseqüente aumento da fricção entre estas; e (iii) à aglomeração dos NTC^[16].



Figura 5 - Tensão de escoamento dos compostos geopoliméricos obtida através do modelo de Casson

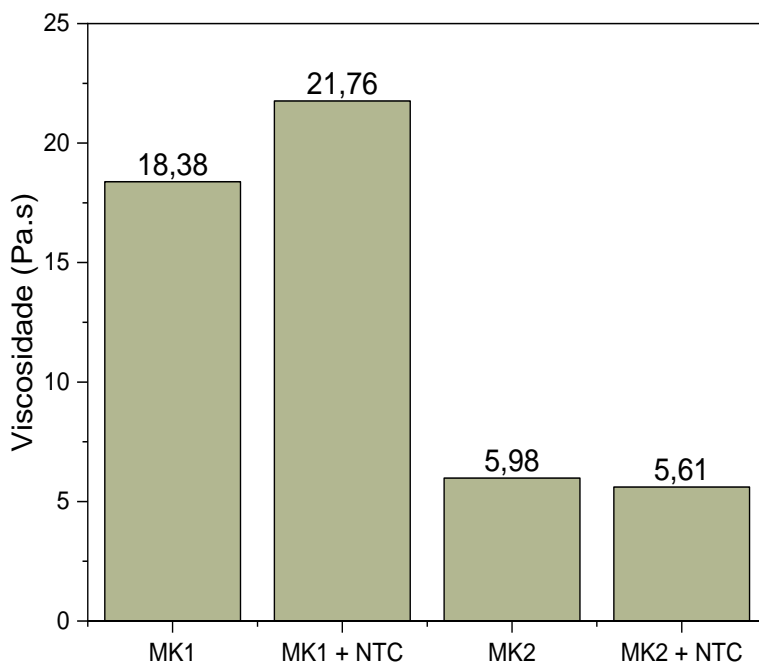


3.3. Viscosidade

Na Figura 6 são apresentados os valores de viscosidade das pastas geopoliméricas avaliadas neste estudo. A viscosidade, também conhecida como resistência ao fluxo, influencia a velocidade de fluxo do fluido quando a tensão de cisalhamento é superior à tensão de escoamento^[16]. Diferentemente do observado para a tensão de escoamento, a incorporação de NTC aumentou a viscosidade da matriz com MK1 em 18,4%, em comparação à amostra de controle (MK1) de 18,4%. Essa tendência pode ser justificada pelos aspectos discutidos na seção 3.2.



Figura 6 - Viscosidade dos compósitos geopoliméricos obtida através do modelo de Casson



4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo realizar uma análise preliminar do ajuste dos dados de reometria rotacional de geopolímeros com a incorporação de NTC aos modelos de Bingham, Bingham Modificado, Herschel-Bulkley e Casson. Considerando os dois precursores utilizados (MK1 e MK2) para a produção dos geopolímeros, o modelo de Casson apresentou o melhor ajuste aos dados. Em relação ao efeito da incorporação de um teor de NTC de 0,2%, verificou-se que não houve impacto significativo na tensão de escoamento de ambos os precursores. Entretanto, para a viscosidade, observou-se um aumento de 18,4% neste parâmetro reológico para a matriz composta pelo MK1.



5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] D.C. Reis, M. Quattrone, J.F.T. Souza, K.R.G. Punhagui, S.A. Pacca, V.M. John, Potential CO₂ reduction and uptake due to industrialization and efficient cement use in Brazil by 2050, *J. Ind. Ecol.* 25 (2021) 344–358. <https://doi.org/10.1111/jiec.13130>.
- [2] V. Shobeiri, B. Bennett, T. Xie, P. Visintin, A comprehensive assessment of the global warming potential of geopolymer concrete, *J. Clean. Prod.* 297 (2021) 126669. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126669>.
- [3] F. Pelisser, A.M. Bernardin, M.D. Michel, C.A. da Luz, Compressive strength, modulus of elasticity and hardness of geopolymeric cement synthesized from non-calcined natural kaolin, *J. Clean. Prod.* 280 (2021) 124293. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124293>.
- [4] G.A. Ramos, F. Pelisser, P.J. Paul Gleize, A.M. Bernardin, M.D. Michel, Effect of porcelain tile polishing residue on geopolymer cement, *J. Clean. Prod.* 191 (2018) 297–303. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.236>.
- [5] R. Somna, T. Saowapun, K. Somna, P. Chindaprasirt, Rice husk ash and fly ash geopolymer hollow block based on NaOH activated, *Case Stud. Constr. Mater.* 16 (2022) e01092. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01092>.
- [6] S. Park, K.A. Moges, S. Wu, S. Pyo, Characteristics of hybrid alkaline cement composites with high cement content: flash set and high compressive strength, *J. Mater. Res. Technol.* 17 (2022) 1582–1597. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.105>.
- [7] C. Jithendra, V.N. Dalawai, S. Elavenil, Effects of metakaolin and sodium silicate solution on workability and compressive strength of sustainable Geopolymer mortar, *Mater. Today Proc.* 51 (2022) 1580–1584. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.399>.
- [8] Y. Rifaai, A. Yahia, A. Mostafa, S. Aggoun, E.H. Kadri, Rheology of fly ash-based geopolymer: Effect of NaOH concentration, *Constr. Build. Mater.* 223 (2019) 583–594. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.028>.
- [9] B.B. Jindal, R. Sharma, The effect of nanomaterials on properties of geopolymers derived from industrial by-products: A state-of-the-art review, *Constr. Build. Mater.* 252 (2020) 119028. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119028>.
- [10] F. Pelisser, E.L. Guerrino, M. Menger, M.D. Michel, J.A. Labrincha, Micromechanical characterization of metakaolin-based geopolymers, *Constr. Build. Mater.* 49 (2013)



- 547–553. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.08.081>.
- [11] G. da Luz, P.J.P. Gleize, E.R. Batiston, F. Pelisser, Effect of pristine and functionalized carbon nanotubes on microstructural, rheological, and mechanical behaviors of metakaolin-based geopolymer, *Cem. Concr. Compos.* 104 (2019) 103332. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.05.015>.
- [12] W. Zhang, X. You, D. Fang, P. Yang, J. Yi, X. Yu, R. Bao, C. Li, Y. Liu, J. Tao, F. Yang, Influence of acid-treated time of carbon nanotubes on mechanical property in carbon nanotubes reinforced copper matrix composites, *Diam. Relat. Mater.* 109 (2020) 108069. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108069>.
- [13] J.E.L. de Siqueira, P.J.P. Gleize, Effect of carbon nanotubes sonication on mechanical properties of cement pastes, *Rev. IBRACON Estruturas e Mater.* 13 (2020) 455–463. <https://doi.org/10.1590/s1983-41952020000200013>.
- [14] M.C.A.P.A. Fernández-jiménez, P.F.G. Banfill, S. Al, Alkali activated fly ash : effect of admixtures on paste rheology, (2009) 447–455. <https://doi.org/10.1007/s00397-008-0345-5>.
- [15] M.A.A. Alvi, M. Khalifeh, M.B. Agonafir, Effect of nanoparticles on properties of geopolymers designed for well cementing applications, *J. Pet. Sci. Eng.* 191 (2020) 107128. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107128>.
- [16] S. Jiang, B. Shan, J. Ouyang, W. Zhang, X. Yu, P. Li, B. Han, Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers, *Constr. Build. Mater.* 158 (2018) 786–800. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.10.072>.
- [17] L. Silvestro, G.T. dos Santos Lima, A.S. Ruviaro, D.Z. Mezalira, P.J.P. Gleize, Effect of Multiwalled Carbon Nanotube Functionalization with 3-Aminopropyltriethoxysilane on the Rheology and Early-Age Hydration of Portland Cement Pastes, *J. Mater. Civ. Eng.* 34 (2022) 1–12. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0004329](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0004329).