

**UNIVERSIDADE DO ESTADO DE SANTA CATARINA - UDESC
CENTRO DE CIÊNCIAS TECNOLÓGICAS - CCT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL - PPGEC**

**EFEITO DO USO DE NANOCELULOSE NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E
NA HIDRATAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

NICOLLAS SAFANELLI

**JOINVILLE
2024**

NICOLLAS SAFANELLI

**EFEITO DO USO DE NANOCELULOSE NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E
NA HIDRATAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC.

Orientadora: Carmeane Eftting

Co-orientador: Paulo Ricardo de Matos

JOINVILLE

2024

**Ficha catalográfica elaborada pelo programa de geração automática da
Biblioteca Universitária Udesc,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

Safanelli, Nicollas
Efeito do uso de nanocelulose nas propriedades
reológicas e na hidratação de materiais cimentícios / Nicollas
Safanelli. -- 2024.
103 p.

Orientadora: Carmeane Effting
Coorientador: Paulo Ricardo De Matos
Dissertação (mestrado) -- Universidade do Estado de
Santa Catarina, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Joinville, 2024.

1. Materiais Cimentícios. 2. Nanocelulose. 3. Reologia. 4.
Hidratação. I. Effting, Carmeane. II. De Matos, Paulo Ricardo.
III. Universidade do Estado de Santa Catarina, Centro de
Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil. IV. Título.

NICOLLAS SAFANELLI

**EFEITO DO USO DE NANOCELULOSE NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E
NA HIDRATAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC.

Orientadora: Carneane Effting

Co-orientador: Paulo Ricardo de Matos

BANCA EXAMINADORA:

Orientadora:

Dra. Carneane Effting
UDESC

Membros:

Dra. Laura Silvestro
UTFPR

Dr. Oscar Aurelio Mendoza Reales
UFRJ

Joinville, 1 de julho de 2024

Dedico este trabalho a Deus, à minha esposa Amanda, aos meus pais Ivo e Sandra, e aos meus orientadores Carmeane e Paulo, com muita gratidão e carinho.

RESUMO

Nos últimos anos, uma série de estudos acerca da aplicação de nanocelulose em materiais de construção civil têm sido realizados, na busca por unir a sustentabilidade e economicidade da celulose com as propriedades avançadas dos nanomateriais. Enquanto grande parte dos estudos apresentou informações referentes ao estado endurecido dos materiais cimentícios, os efeitos da nanocelulose nas idades iniciais ainda é pouco explorado. O presente trabalho, inserido nesse contexto, teve o objetivo de investigar o comportamento de materiais cimentícios com adição de nanocelulose cristalina (CNC) nas idades iniciais, com enfoque nas propriedades reológicas e na hidratação de pastas de cimento. Para isso, foram avaliadas propriedades como tensão de escoamento, taxa de estruturação, viscosidade, fluxo de calor e composição mineralógica (microestrutura) de pastas de cimento nas primeiras horas. Foi investigada, adicionalmente, a forma que tais propriedades são influenciadas pela sonicação da nanocelulose e pela presença de superplastificante (SP) nas pastas. Para a aplicação prática e validação dos resultados das pastas, foi realizada a impressão 3D de argamassas com CNC. A adição de CNC em até 0,100% da massa de cimento contribuiu de forma moderada para o aumento da fluidez das pastas de cimento sem SP. Em teores de CNC maiores que 0,100%, ocorreu significativo aumento das tensões de escoamento e da estruturação das pastas. Tais efeitos foram mais intensos na presença de SP e quando a CNC foi sonicada. Destacou-se o fato de que o aumento das tensões de escoamento foi muito mais presente do que o aumento da viscosidade, o que contribuiu para as aplicações em impressão 3D (maior estruturação de camadas sem prejuízo do bombeamento do material). Quanto à hidratação do cimento, o uso de CNC causou retardo das reações, porém a hidratação não teve relação com as propriedades reológicas nas primeiras horas.

Palavras-chave: Materiais cimentícios. Nanocelulose. Reologia. Hidratação.

ABSTRACT

In recent years, a series of studies on the application of nanocellulose in civil construction materials have been carried out, targeting the possibility to combine the sustainability and moderate cost of cellulose with the advanced properties of nanomaterials. While most studies have focused on the hardened state of cementitious materials, the effects of nanocellulose at early ages are still little explored. In this context, the present work aimed to investigate the behavior of cementitious materials with the addition of nanocellulose at early ages, focusing on the rheological properties and hydration of cement pastes. To this end, properties such as yield stress, viscosity, structuring rate, heat flow and mineralogical composition (microstructure) of cement pastes were evaluated in the first hours of the paste's age. Additionally, it was analyzed how such properties are influenced by the sonication of nanocellulose and the presence of superplasticizer (SP) in the mix. To validate the results observed on the pastes, 3D printing of mortars with CNC was carried out. The addition of CNC up to 0.100% of the cement mass contributed moderately to the increase in fluidity of cement pastes without SP. For contents of CNC greater than 0.100%, there was a significant increase in yield stress (both dynamic and static) and structuration rate. Such effects were more intense in the presence of SP and when CNC was sonicated. In a general way, the increases in yield stress were much more present than the increases in viscosity, which contributed to applications in 3D printing (greater structuring of layers without compromising material pumping). CNC was also responsible for delaying cement hydration, but differences in hydration did not influence the rheological properties in the first hours.

Keywords: Cementitious materials. Nanocellulose. Rheology. Hydration.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivo geral	12
1.1.2	Objetivos específicos	12
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1	REOLOGIA DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS	14
2.1.1	Principais propriedades reológicas	16
2.1.1.1	<i>Tensão de escoamento</i>	16
2.1.1.2	<i>Viscosidade</i>	17
2.1.1.3	<i>Tixotropia</i>	18
2.1.2	Modelos reológicos (equações constitutivas)	20
2.1.3	Agentes modificadores de características reológicas	24
2.1.3.1	<i>Adições minerais</i>	25
2.1.3.2	<i>Aditivo Superplastificante</i>	25
2.1.3.3	<i>Agente modificador de viscosidade (VMA)</i>	26
2.1.3.4	<i>Nanomateriais</i>	27
2.1.4	Aplicações práticas da reologia na construção civil	27
2.1.4.1	<i>Concreto autoadensável</i>	27
2.1.4.2	<i>Concreto projetável</i>	28
2.1.4.3	<i>Impressão 3D</i>	29
2.2	HIDRATAÇÃO DO CIMENTO	30
2.3	NANOMATERIAIS APLICADOS A MATERIAIS CIMENTÍCIOS	33
2.3.1	Tipos de nanomateriais	34
2.3.1.1	<i>Nano-óxidos (de silício, alumínio, titânio, grafeno)</i>	34
2.3.1.2	<i>Nanotubos de carbono</i>	36

2.3.1.3 Nanoargila	37
2.3.1.4 Nanocelulose - introdução.....	37
2.3.2 Nanomateriais celulósicos	37
2.3.2.1 Celulose	37
2.3.2.2 Tipos e características de nanomateriais celulósicos.....	39
2.3.2.3 Estudos com nanocelulose acerca das propriedades reológicas e hidratação de materiais cimentícios	42
2.3.2.4 Estudos com outros tipos de celulose e outras propriedades de materiais cimentícios.....	44
2.3.3 Dispersão de nanomateriais.....	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 MATERIAIS	49
3.1.1 Caracterização do cimento Portland	49
3.1.2 Caracterização da nanocelulose cristalina	51
3.2 PRODUÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO	55
3.3 DISPERSÃO DA NANOCELULOSE EM SOLUÇÃO AQUOSA	57
3.4 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS PASTAS DE CIMENTO	57
3.4.1 Medição da tensão de escoamento estática e taxa de estruturação	58
3.4.2 Geração das curvas de fluxo.....	59
3.4.2.1 Medição da tensão de escoamento dinâmica	59
3.4.2.2 Medição da viscosidade aparente	59
3.4.2.3 Medição da viscosidade plástica	60
3.5 INVESTIGAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.....	61
3.5.1 Calorimetria isotérmica.....	61
3.5.2 DRX e TG (hidratação)	62
3.6 APLICAÇÃO PRÁTICA DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS COM NANOCELULOSE – IMPRESSÃO 3D	62
3.6.1 Produção das argamassas	63

3.6.2	Testes de impressão (<i>buildability</i>).....	63
3.6.3	Ensaio reológico das argamassas para impressão 3D.....	65
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
4.1	EFEITOS DA SONICAÇÃO NA DISPERSÃO DAS SOLUÇÕES DE CNC ...	68
4.2	PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS PASTAS DE CIMENTO	69
4.2.1	Resultados para a tensão de escoamento estática.....	69
4.2.2	Resultados para a taxa de estruturação.....	71
4.2.3	Resultados para a tensão de escoamento dinâmica.....	74
4.2.4	Resultados para a viscosidade aparente	75
4.2.5	Resultados para a viscosidade plástica.....	78
4.2.6	Considerações sobre o efeito da CNC na viscosidade das pastas	79
4.2.7	Síntese dos efeitos da CNC nas propriedades reológicas das pastas...	80
4.3	HIDRATAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO - RESULTADOS.....	81
4.4	IMPRESSÃO 3D DE ARGAMASSAS COM E SEM NANOCELULOSE.....	87
5	CONCLUSÃO.....	91
	REFERÊNCIAS.....	93

1 INTRODUÇÃO

O desempenho de materiais cimentícios tem sido abordado de modo cada vez mais minucioso, na busca por características específicas que atendam às exigências do mercado. Nesse contexto, a adição de nanomateriais cresceu de forma exponencial nos últimos anos, devido ao avanço da nanotecnologia e à exploração das propriedades únicas desses materiais, potencializadas pela alta área superficial das partículas, o que intensifica a interação com a matriz cimentícia (Safiuddin *et al.*, 2014). Alguns dos nanomateriais mais utilizados em compósitos cimentícios são a nanosílica, os nanotubos de carbono, as nanoargilas e os nano-óxidos (de titânio, ferro, alumínio e grafeno). Os efeitos obtidos vão desde o estado endurecido (por exemplo aumento de resistência mecânica e durabilidade) até o estado fresco (mudanças nas propriedades reológicas) (Norhasri, Hamidah e Fadzil, 2017; Safiuddin *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2020).

Todavia, um grande desafio no uso de nanomateriais é o alto custo e modo de produção complexo. Sabe-se que, ao promover propriedades avançadas em um material, é de grande importância que tais objetivos sejam alcançados de forma econômica e sustentável. A indústria da construção como um todo é considerada uma grande consumidora de recursos e potencializadora dos danos ambientais (Long *et al.*, 2019). Diante de tal situação, um nanomaterial específico - a nanocelulose - tem emergido como uma alternativa promissora na função de unir propriedades avançadas com sustentabilidade e economicidade (Hisseine *et al.*, 2019). Além de ser biodegradável, atóxica, envolver baixo risco de produção e originar-se de fontes abundantes no planeta, a nanocelulose apresenta características como alto módulo de elasticidade, resistência mecânica, leveza e rigidez (Hisseine *et al.*, 2019). Além disso, seu custo de produção é relativamente mais baixo se comparado a outros nanomateriais à base de carbono e grafeno, por exemplo (Barnat-Hunek *et al.*, 2019). Apesar de ser um material em ascensão, a maioria dos estudos acerca do uso de nanocelulose cristalina em materiais cimentícios voltou-se a propriedades do estado endurecido, atestando a capacidade da celulose em aumentar a resistência mecânica, diminuir a porosidade e promover maior durabilidade ao concreto (Guo *et al.*, 2020). Dessa forma, ainda há carência de maior investigação dos efeitos no estado fresco e nas idades iniciais do material. Atualmente há uma série de processos que requerem capacidades especiais do concreto no estado fresco, como autonivelamento,

autoadensamento, extrudabilidade, printabilidade (impressão 3D), bombeabilidade, projeção em alta pressão, entre outras (Bessaies-Bey *et al.*, 2022). O interesse por essas características vem crescendo pois possibilitam o desenvolvimento de processos construtivos mais eficientes, rápidos, precisos e econômicos (Sikora *et al.*, 2018; Yuan *et al.*, 2019). Diante de tal necessidade, o desenvolvimento da área da reologia possibilita o controle avançado das propriedades dos materiais cimentícios no estado fresco (Bessaies-Bey *et al.*, 2022). A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação dos materiais (Barnes, Hutton e Walter, 1989). Por meio do avanço científico na área da reologia, houve o desenvolvimento de novos aditivos químicos e minerais, além da criação de novas técnicas para a indústria da construção civil e uma melhor adaptação dos materiais às técnicas já existentes (Bessaies-Bey *et al.*, 2022). Os poucos estudos acerca do efeito reológico do uso de nanocelulose em materiais cimentícios (são eles Cao *et al.*, 2015; Montes *et al.*, 2020; Nassiri *et al.*, 2021) sugerem que propriedades como tensão de escoamento e viscosidade estão condicionados à dispersão das partículas de nanocelulose na matriz. Em termos gerais, percebe-se que em baixos teores, os cristais de nanocelulose tendem a aderir às partículas de cimento ao invés de aglomerar entre si, carregando moléculas de água que auxiliam na fluidez da pasta de cimento (Cao *et al.*, 2015). Efeito contrário (diminuição da fluidez) é observado em maiores concentrações de celulose, pois os cristais em maior quantidade tendem causar maior contato e atrito entre partículas na matriz cimentícia. Ainda, em maiores teores, há favorecimento da aglomeração da nanocelulose, o que pode causar aprisionamento de parte da água livre (Cao *et al.*, 2015; Montes *et al.*, 2020; Balea *et al.*, 2019). Ainda há, porém, algumas divergências nos resultados encontrados na literatura. Alguns autores não observaram diminuição da tensão de escoamento mesmo com baixo teor de nanocelulose (Nassiri *et al.*, 2020). Os efeitos de variações quanto ao tipo, tamanho e nível de dispersão das partículas de nanocelulose, bem como a ocorrência de interações com outras adições e aditivos químicos, não estão profundamente investigados e compreendidos (Montes *et al.*, 2020; Guo *et al.*, 2020). É necessário também relacionar os possíveis efeitos na reologia à evolução da hidratação do cimento nas primeiras horas. Estudos apontaram a capacidade da nanocelulose em retardar a hidratação do cimento à curto prazo, e aumentar o grau de hidratação total a longo prazo (Guo *et al.*, 2020). Uma vez que a

hidratação promove o enrijecimento do material cimentício, seu estudo nas primeiras horas é importante para caracterização da aplicabilidade do material.

Desta forma, o presente trabalho contribui para a consolidação do conhecimento acerca do efeito da nanocelulose cristalina no estado fresco de materiais cimentícios. Diferenciando-se de pesquisas já realizadas, neste trabalho foram investigadas as propriedades reológicas de forma mais profunda, incluindo diferentes abordagens de tensão de escoamento (estática e dinâmica) e viscosidade (aparente e plástica), bem como medidas ao longo do tempo (taxa de estruturação, tixotropia). Ainda, este trabalho comparou condições diferentes de produção de pastas de cimento: realização ou não da sonicação da nanocelulose e utilização ou não de aditivo superplastificante, variações ainda não exploradas na literatura. Por fim, os resultados observados em pastas de cimento foram validados em uma nova aplicação para argamassas com nanocelulose: a impressão 3D.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho consistiu em determinar os efeitos da incorporação de nanocelulose nas propriedades reológicas e na hidratação de materiais à base de cimento Portland em idades iniciais.

1.1.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar o comportamento reológico e a evolução da hidratação de pastas de cimento Portland contendo diferentes teores de nanocelulose cristalina;
- b) Determinar a influência da prévia dispersão das soluções de nanocelulose nos comportamentos observados;
- c) Investigar o efeito da nanocelulose na ausência e na presença de aditivos químicos (superplastificantes);
- d) Relacionar o efeito gerado pela nanocelulose nas pastas de cimento com sua respectiva influência em aplicações práticas (ex. argamassas para impressão 3D).

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho foi dividido em cinco capítulos. No primeiro capítulo, é apresentada uma introdução ao tema da pesquisa, contextualizando a justificativa para realização do estudo e os objetivos a serem alcançados. O segundo capítulo discorre acerca do referencial teórico que embasa o presente trabalho, dividido em três subcapítulos: o primeiro que trata das propriedades reológicas dos materiais cimentícios, o segundo da hidratação do cimento, e terceiro que aborda o uso de nanomateriais em matrizes cimentícias. No terceiro capítulo são expostos os materiais e métodos que foram utilizados ao longo da pesquisa. No quarto capítulo foram apresentados os resultados obtidos durante a execução do procedimento metodológico proposto, bem como discussões sobre as eventuais causas e implicações práticas dos resultados de informações para o trabalho final. O quinto capítulo reuniu as principais conclusões obtidas com a execução deste trabalho

2 REFERENCIAL TEÓRICO

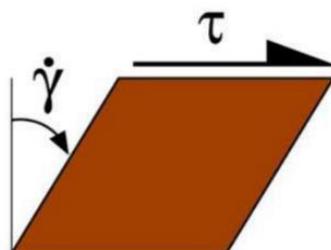
O presente capítulo expõe informações encontradas na literatura, relacionadas ao tema desta pesquisa. Nesta seção são abordados os fundamentos que embasam o trabalho e que são necessários para sua compreensão, bem como a contribuição de outros autores para o tema.

2.1 REOLOGIA DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Reologia é a área de física que estuda o fluxo e a deformação da matéria. Por meio dessa ciência, busca-se estabelecer uma relação entre força, deformação e tempo para descrever o fluxo de um material ao ser submetido a tensões externas (Barnes, Hutton e Walter, 1989; Yuan, Shi e Jiao, 2023). No que se refere aos materiais cimentícios, as propriedades reológicas estão diretamente ligadas ao estado fresco. O conjunto dessas características englobam o conceito de trabalhabilidade do concreto ou argamassa (Ferraris, Obla e Hill, 2001). De forma geral, materiais cimentícios apresentam peculiaridades que tornam sua caracterização reológica mais complexa. A principal razão é que suas propriedades variam com o tempo, em função do processo de estruturação e hidratação nas primeiras idades. Além disso, suas características reológicas dependem de uma série de fatores. Tais fatores podem ser pertencentes à composição do material (proporção entre cimento, agregados graúdos, miúdos, teor água/cimento, presença de aditivos e adições), relacionados à produção (equipamentos utilizados no processo de mixagem, tempo de mixagem), ou fatores como temperatura, reações internas, método de lançamento e utilização (Feys, Verhoeven e De Schutter, 2009). Ainda, diferentes protocolos e parâmetros de ensaios causam variações nos resultados, por isso devem ser detalhadamente reportados (Feys *et al.*, 2017).

Na ciência da reologia, a forma mais comum de caracterizar o fluxo de um material é por meio da relação entre duas grandezas: tensão de cisalhamento (relacionada à força externa aplicada) e taxa de cisalhamento (relacionada à deformação do material). Conforme demonstrado na Figura 1, quando uma tensão de cisalhamento (τ) é aplicada em um elemento do fluido, é gerada uma deformação representada pela taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) (Wallevik *et al.*, 2015).

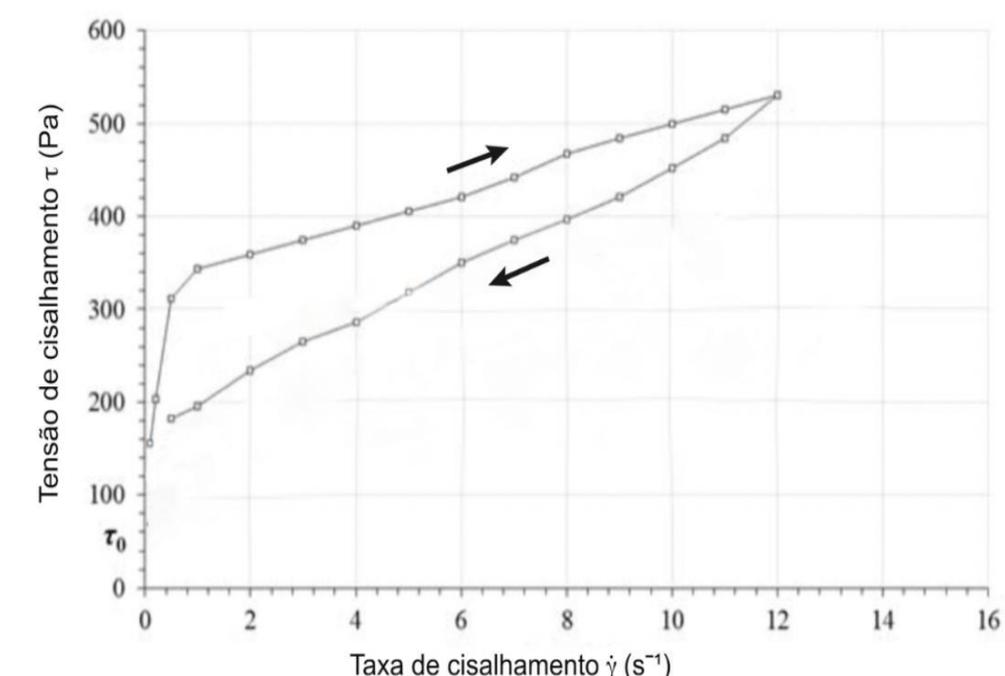
Figura 1 - Deformação de um elemento de fluido



Fonte: Wallewik *et al.* (2015)

O gráfico de τ (eixo das abscissas) por $\dot{\gamma}$ (eixo das ordenadas) é denominado curva de fluxo, ou reograma (Figura 2). A parte ascendente da curva de fluxo é obtida por um processo no qual o fluido inicialmente em repouso é submetido a uma $\dot{\gamma}$ crescente até determinado limite. Quando $\dot{\gamma}$ é regredida até o material retornar ao estado de repouso, a parte descendente da curva é obtida. Durante o procedimento, as τ aplicadas para gerar as deformações são registradas de forma contínua (Feys *et al.*, 2017). Em um reômetro rotacional, principal equipamento utilizado para ensaios reológicos de materiais cimentícios, os valores de τ e $\dot{\gamma}$ são obtidos de forma indireta, por meio do torque e das velocidades lineares ou angulares registradas pelo equipamento (Wallewik *et al.*, 2015).

Figura 2 - Exemplo de curva de fluxo de pasta de cimento



Fonte: Adaptada de Feys *et al.* (2017).

2.1.1 Principais propriedades reológicas

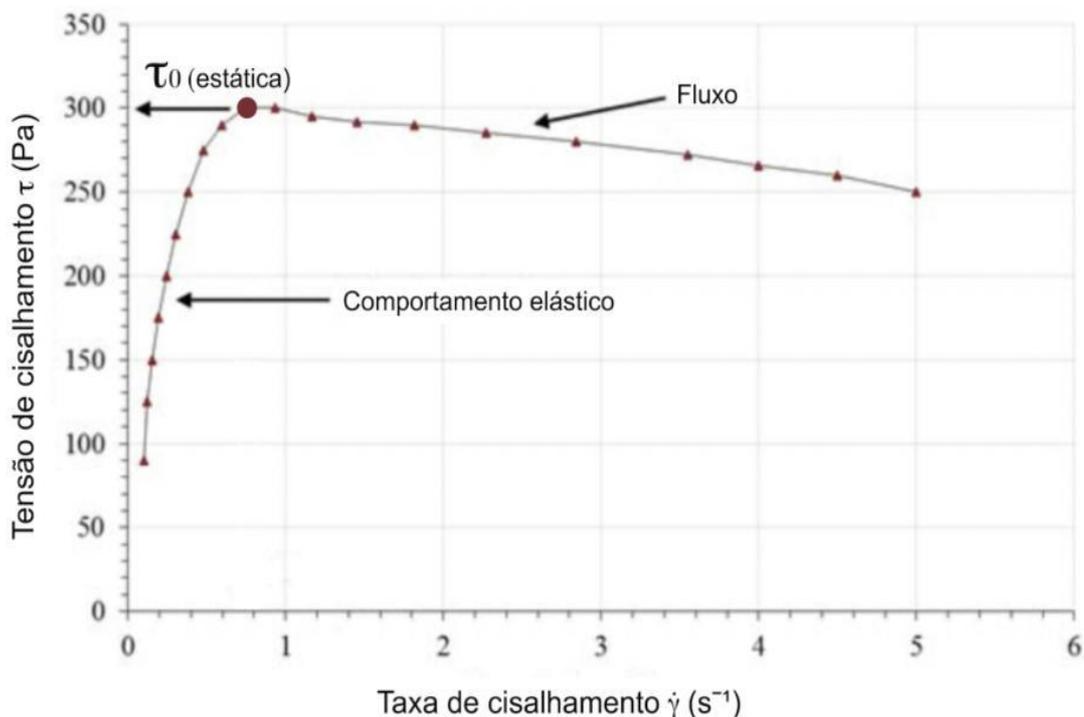
Por muito tempo, a principal forma de analisar a trabalhabilidade do concreto foi a utilização do abatimento de tronco de cone (*slump test*), método com alto grau de subjetividade, considerado um ensaio monoponto (apenas uma taxa de cisalhamento). Posteriormente, surgiram as análises por meio de reômetros rotacionais, o que possibilitou a obtenção de resultados quantitativos com maior nível de precisão, além de possibilitar a avaliação em diferentes taxas de cisalhamento, representando diferentes possibilidades de aplicação (Cardoso, John e Pileggi, 2009). Tal avanço instrumental na área da reologia permite a fragmentação do conceito de trabalhabilidade em diversas outras propriedades mais específicas (Ferraris, Obla e Hill, 2001). As principais propriedades utilizadas na caracterização de materiais cimentícios estão apresentadas a seguir.

2.1.1.1 Tensão de escoamento

A tensão de cisalhamento mínima para iniciar ou manter o fluxo de um material é denominada tensão de escoamento. Quando aplicada para iniciar o fluxo de um material em repouso, é chamada tensão de escoamento estática (τ_{0s}). Quando se trata da tensão necessária para manter o fluxo de um material já em movimento, chama-se tensão de escoamento dinâmica (τ_{0d}) (Mandal, Panda e Nayak, 2023). Uma forma comum de medir τ_{0s} é aplicar na amostra uma taxa de cisalhamento constante ou crescente em um intervalo considerado muito baixo (0,001 a 0,1 s⁻¹) e observar o maior valor de tensão cisalhante obtido durante o ensaio (Figura 3) (Feys *et al.*, 2017). O valor da τ_{0s} geralmente varia conforme a taxa de cisalhamento aplicada. O crescimento de τ_{0s} ao longo do tempo, enquanto o material encontra-se em repouso, é denominado taxa de estruturação (A_{thix}), dada em unidade de tensão por unidade de tempo, por exemplo Pa/min (Amziane *et al.*, 2023).

A τ_{0d} , por sua vez, pode ser obtida diretamente por meio das equações constitutivas (modelos reológicos) que ajustam uma curva de fluxo, e trata-se do valor da tensão quando a taxa de cisalhamento tende a zero, geralmente considerando a parte descendente da curva de fluxo (Silvestro *et al.*, 2024). Tais equações constitutivas foram abordadas no capítulo 2.1.2, mais adiante.

Figura 3 - Exemplo de verificação da tensão de escoamento estática

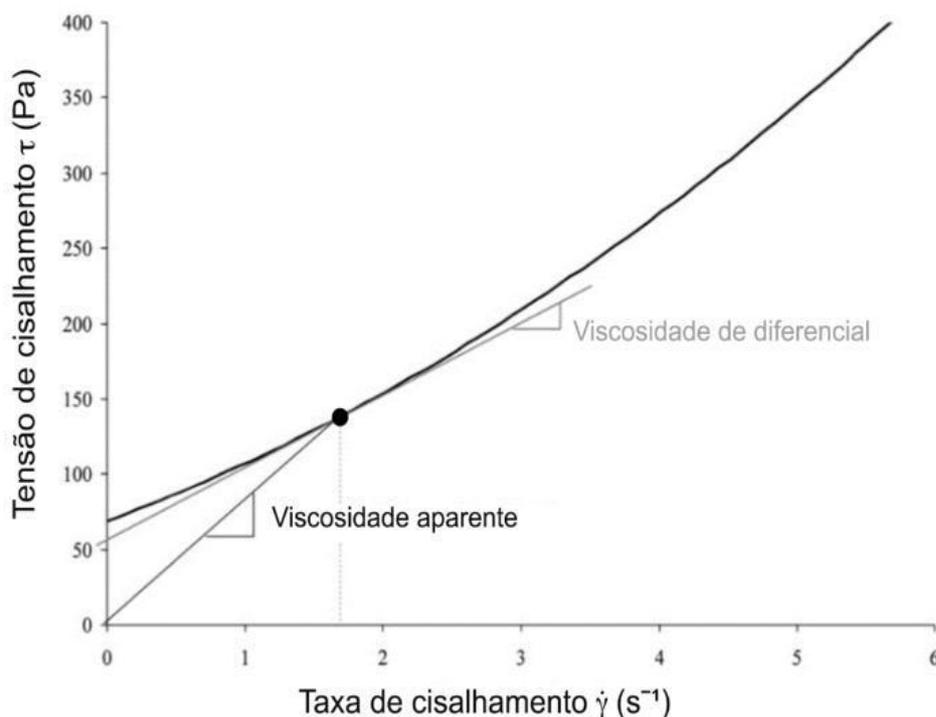


Fonte: Adaptada de Feys *et al.* (2017).

2.1.1.2 Viscosidade

Uma vez que o fluxo de um material é iniciado, a resistência que tal material apresenta para escoar com mais velocidade é chamada de viscosidade. Em outras palavras, a viscosidade determina o acréscimo da tensão de cisalhamento necessário para aumentar a taxa de fluxo (Mandal, Panda e Nayak, 2023). Há, na prática, alguns diferentes termos para se referir à viscosidade de um material, como por exemplo: viscosidade aparente, viscosidade diferencial e viscosidade plástica. A viscosidade aparente (η) é a viscosidade avaliada em um determinado ponto da curva de fluxo, ou seja, para uma taxa de cisalhamento conhecida. É obtida pela simples divisão da tensão pela taxa de cisalhamento. A viscosidade diferencial (η_{diff}) é a derivada da razão entre tensão e taxa de cisalhamento. Está relacionada com a inclinação da curva de fluxo em determinado ponto (Figura 4). A viscosidade plástica (μ), por sua vez, é o parâmetro mais adotado para caracterizar a viscosidade de materiais cimentícios, e é definida como o limite da viscosidade diferencial quando a taxa de cisalhamento tende ao infinito (Yuan, Shi e Jiao, 2023; Hackley e Ferraris, 2001).

Figura 4 - Viscosidade aparente e diferencial



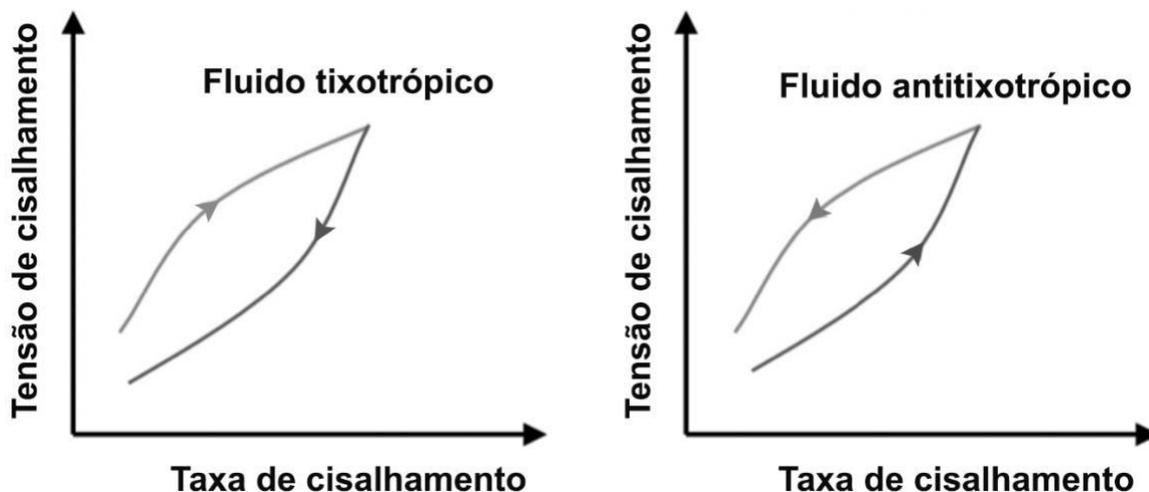
Fonte: Adaptada de Feys, Verhoeven e De Schutter (2009).

2.1.1.3 Tixotropia

A tixotropia é uma propriedade caracterizada pela redução da viscosidade ou da tensão de escoamento quando um material é exposto a esforços de cisalhamento. Quando as tensões são removidas e o material é posto em repouso, ocorre o processo contrário, ou seja, a viscosidade é retomada com o tempo. A tixotropia é, portanto, um processo reversível (Jiao *et al.*, 2021). A curva de fluxo de um material tixotrópico é similar ao modelo apresentado na Figura 5.

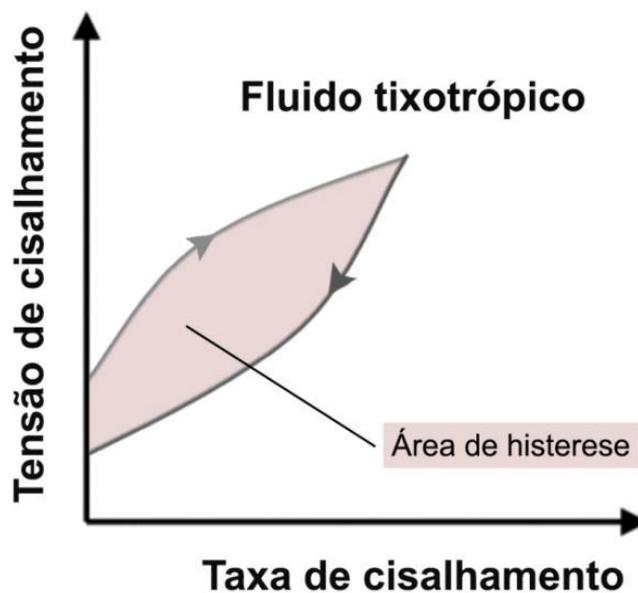
Tal fenômeno ocorre, pois em materiais tixotrópicos, observa-se a desfloculação das partículas (quebra das estruturas internas) com aplicação de tensões externas. Quando em repouso, o material tende a recuperar sua floculação, seguida por um processo de construção de estruturas internas (estruturção) (Mandal, Panda e Nayak, 2023). Uma forma de se obter um indicativo do comportamento tixotrópico de um material é por meio da verificação da área formada entre a parte ascendente e a parte decrescente da curva de fluxo, denominada área de histerese (Figura 6). Quanto maior a área observada, mais tixotrópico é o material (Feys *et al.*, 2017).

Figura 5 - Curva de fluxo de um fluido tixotrópico (e antitixotrópico)



Fonte: Adaptada de Yuan, Shi e Jiao (2023).

Figura 6 - Área de histerese da curva de fluxo

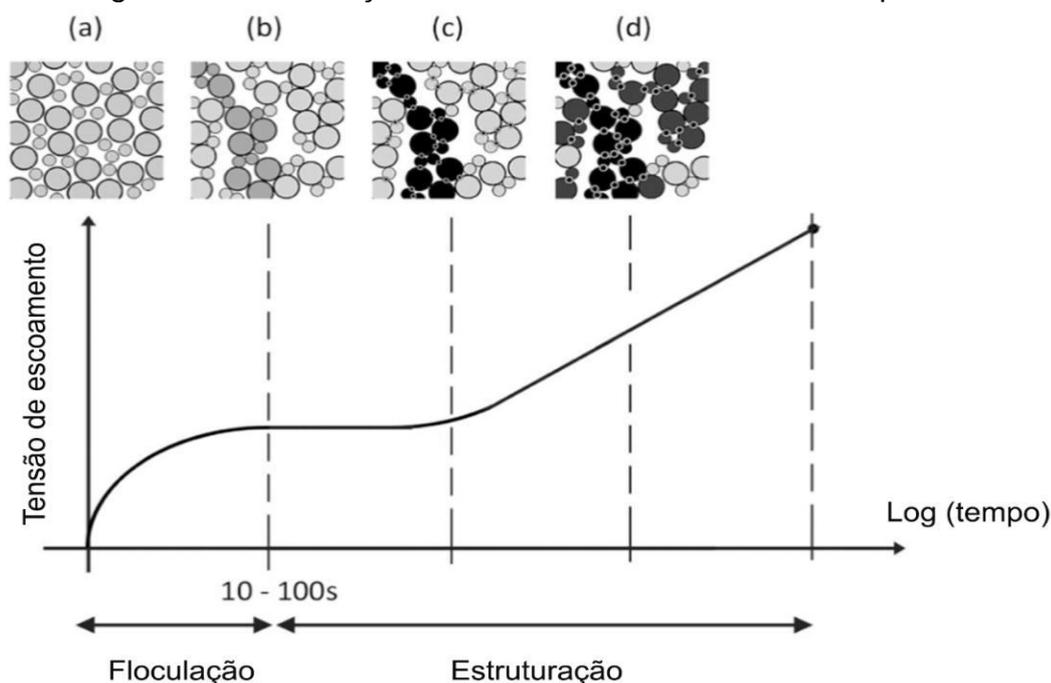


Fonte: Adaptada de Yuan, Shi e Jiao (2023).

O comportamento tixotrópico é o principal fator atuante na taxa de estruturação dos materiais cimentícios nos primeiros instantes. Todavia, para esses materiais, há outro fator crucial que gera acréscimo da tensão de escoamento ao longo do tempo: a hidratação do cimento. Sendo assim, é importante considerar que na estruturação de um material cimentício, tanto a tixotropia quanto a hidratação atuam, e enquanto a primeira é reversível, esta última é definitiva (Mandal, Panda e Nayak, 2023).

A Figura 7 ilustra o comportamento típico de uma pasta de cimento em repouso. Logo após ser submetida ao processo de desestruturação por meio da aplicação de tensões de cisalhamento, as partículas encontram-se dispersas (a). Com o início do repouso, inicia-se o processo de floculação (tixotropia) conforme as partículas interagem entre si (b). Posteriormente, são formadas fortes pontes de contato entre as partículas/flocos de cimento (c). Essas pontes são formadas por meio da nucleação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que são o principal produto da hidratação do cimento. Por fim, com o avanço na produção de C-S-H, é formada uma estrutura rígida altamente interconectada (d). É importante destacar que nos dois últimos estágios citados (c, d), a rigidez conferida pelo C-S-H não é mais reversível. Portanto, o incremento nas tensões de escoamento nesse último estágio não pertence ao efeito tixotrópico, mas sim à hidratação do cimento. (Roussel *et al.*, 2019).

Figura 7 - Estruturação de um material cimentício em repouso



Fonte: Adaptada de Roussel *et al.* (2014).

2.1.2 Modelos reológicos (equações constitutivas)

Os fluidos podem ser classificados de acordo com o seu comportamento quanto à viscosidade. Quando a viscosidade aparente do fluido é constante (não depende da tensão e da taxa de cisalhamento) e o fluido não possui tensão de escoamento, é

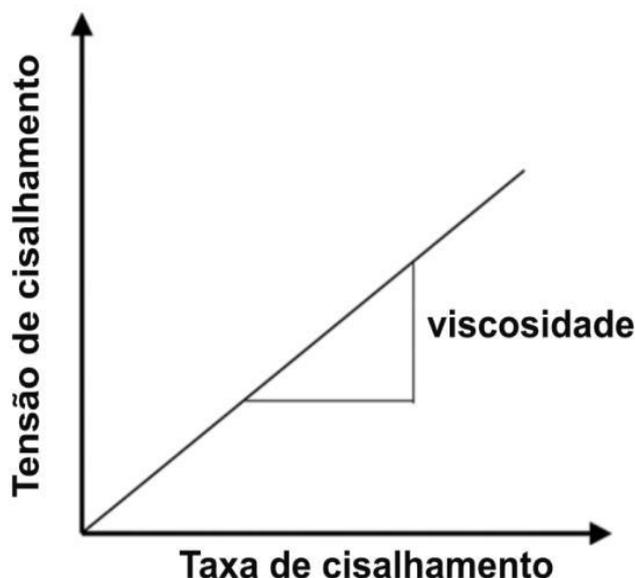
classificado como newtoniano (Figura 8) (Yuan, Shi e Jiao, 2023). Os fluidos cuja viscosidade aparente depende da tensão ou taxa de cisalhamento são fluidos não-newtonianos. Vários modelos e equações constitutivas foram propostas para distinguir e idealizar as curvas de fluxo dessa categoria de fluidos (Campos e Maciel, 2021).

O modelo de Bingham (Figura 9) é utilizado para descrever materiais cuja viscosidade aparente é linear, e não depende de forma significativa da tensão ou da taxa de cisalhamento, mas necessitam de uma certa tensão aplicada para iniciar o fluxo, ou seja, possuem tensão de escoamento (Yuan, Shi e Jiao, 2023). O modelo de Bingham não é adequado para materiais que não apresentam uma relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento (Mandal, Panda e Nayak, 2023). Sua equação constitutiva (Equação 1) é:

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

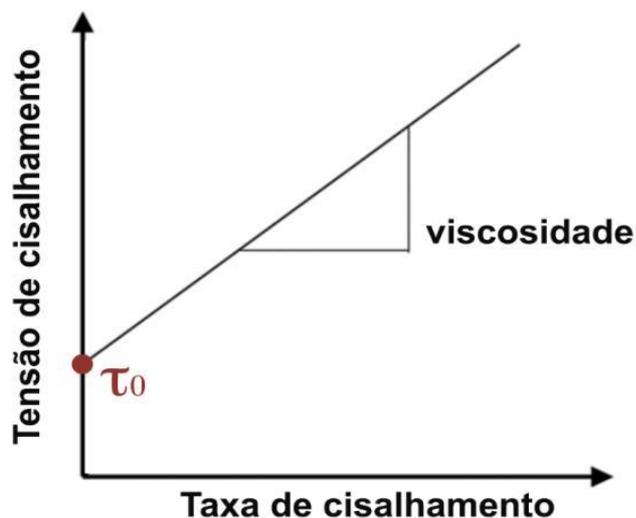
onde τ é a tensão de cisalhamento aplicada (Pa), τ_0 é a tensão de escoamento (Pa), μ é a viscosidade plástica (Pa.s) e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento (s^{-1}).

Figura 8 - Curva de fluxo de um fluido Newtoniano



Fonte: Adaptada de Yuan, Shi e Jiao (2023).

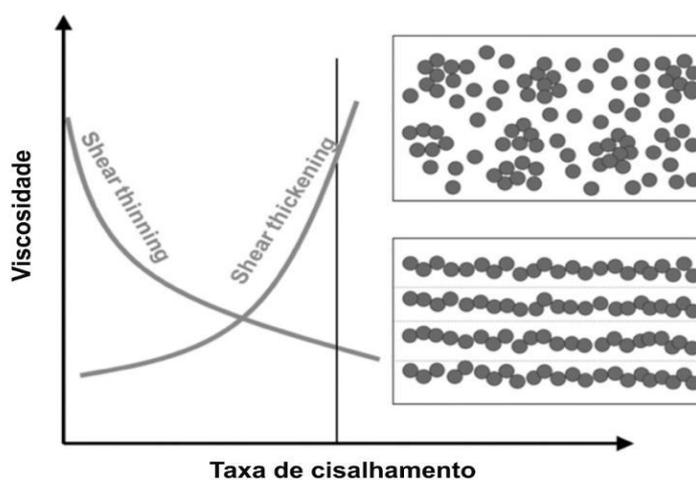
Figura 9 - Curva de fluxo típica de um fluido de Bingham



Fonte: Adaptada de Yuan, Shi e Jiao (2023).

No caso de fluidos cuja viscosidade aparente não é linear, ou seja, tem variação dependente da tensão e da taxa de cisalhamento, dois comportamentos distintos podem ser observados, em casos mais típicos de não linearidade (Figura 10). Quando a viscosidade aparente diminui com o crescimento da taxa de cisalhamento, o fluido é caracterizado como pseudoplástico e possui um comportamento denominado adelgazante (*shear-thinning*). Na situação contrária, quando a viscosidade aumenta com a taxa de cisalhamento, o fluido é classificado como dilatante, e apresenta comportamento espessante (*shear-thickening*) (Feys, Verhoeven e de Schutter, 2009).

Figura 10 - comportamento não linear da viscosidade



Fonte: Adaptada de Yuan, Shi e Jiao (2023).

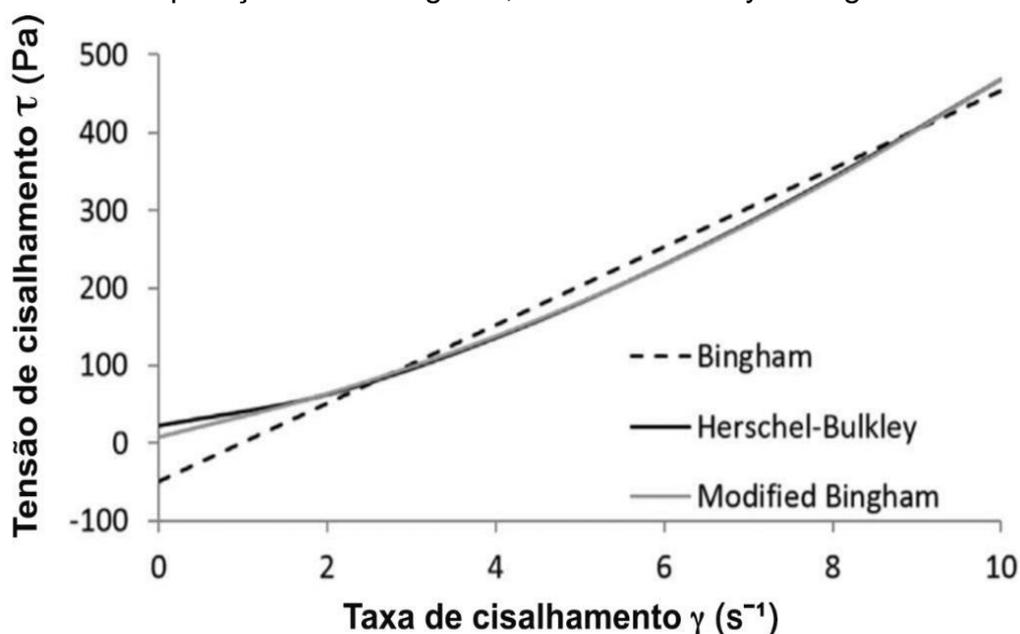
Para fluidos que possuem tensão de escoamento e ao mesmo tempo apresentam relação não linear entre tensão e taxa de cisalhamento (*shear thinning* ou *shear thickening*), os modelos de Herschel-Bulkley (Equação 2) e Bingham Modificado (Equação 3) são os mais comuns. Esse é o caso da grande maioria dos materiais cimentícios (Wallevik *et al.*, 2015; Campos e Maciel, 2021). No caso de fluidos com comportamento dilatante (*shear-thickening*), o menor valor de tensão de escoamento é geralmente obtido com o modelo de Bingham modificado e o maior valor é obtido com o modelo de Herschel-Bulkley (ver Figura 11). No caso de materiais com comportamento pseudoplástico (*shear-thinning*) o contrário é válido (Wallevik *et al.*, 2015). As Equações 2 (Herschel-Bulkley) e 3 (Bingham modificado) são:

$$\tau = \tau_0 + K.\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

$$\tau = \tau_0 + \mu.\dot{\gamma} + c.\dot{\gamma}^2 \quad (3)$$

onde, para a Equação 2, K é um coeficiente de consistência ($Pa.s$) e n é o expoente de consistência. Para a Equação 3, c é um coeficiente de segunda ordem que relaciona a tensão à taxa de cisalhamento ($Pa.s^2$).

Figura 11 - Comparação entre Bingham, Herschel-bulkley e Bingham Modificado



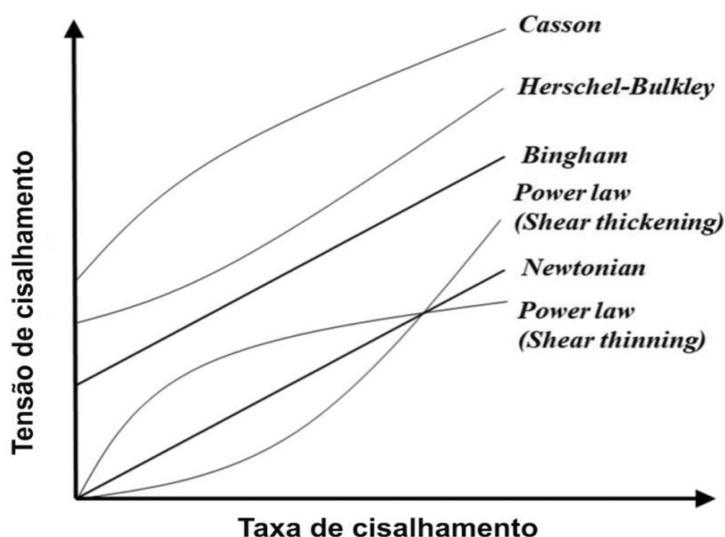
Fonte: Adaptada de Wallevik *et al.* (2015).

Outros modelos reológicos foram desenvolvidos para descrever a não linearidade dos fluidos, porém são aplicados a casos mais específicos. O modelo de Casson (Equação 4), por exemplo, costuma ser utilizado em concreto autoadensável e concreto para impressão 3D (Mandal, Panda e Nayak, 2023).

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + \mu^{1/2} + \dot{\gamma}^{1/2} \quad (4)$$

A Figura 12 apresenta a comparação gráfica da curva de fluxo dos principais modelos constitutivos aplicados a fluidos não newtonianos (Yuan, Shi e Jiao, 2023). Pela ilustração, observa-se a não-linearidade dos modelos de Casson e Herschel-Bulkley, sendo o primeiro mais característico de fluidos pseudoplásticos, e o segundo de fluidos dilatantes. O fluido de Bingham diferencia-se do fluido newtoniano, apenas pela presença de tensão de escoamento, mantendo o comportamento linear.

Figura 12 - Comparação entre os principais modelos de fluidos não-newtonianos



Fonte: Adaptada de Yuan, Shi e Jiao (2023).

2.1.3 Agentes modificadores de características reológicas

O controle das propriedades reológicas de materiais cimentícios é considerada complexa, considerando-se os vários tipos de constituintes que pode haver em uma pasta cimentícia, argamassa ou concreto. Tais constituintes, em razão de suas variações dimensionais, podem agir tanto em escala nanométrica quanto

micrométrica. Além disso, uma série de outros fatores é capaz de influenciar as propriedades reológicas dos materiais cimentícios, dentre eles: a relação água/cimento, as características físicas e químicas dos componentes (inclusive o tipo de cimento), o processo de mistura e preparação, a temperatura, a utilização de adições minerais ou químicas, e muitos outros. Em materiais cimentícios atuais, a utilização das adições minerais, aditivos químicos e nanomateriais têm sido amplamente aplicadas como forma de controlar as propriedades reológicas quando características específicas são requeridas (Yuan, Shi e Jiao, 2023). A seguir são apresentados alguns dos principais aditivos e adições, bem como seus respectivos efeitos na reologia de materiais cimentícios.

2.1.3.1 Adições minerais

A utilização de adições minerais é capaz de gerar diferentes efeitos na reologia de materiais cimentícios. Quando utilizados em partículas finas (até 1 micrômetro de diâmetro), a adição de sílica ativa, escória de alto forno e pó de calcário tendem a aumentar a tensão de escoamento e a viscosidade de pastas de cimento, tornando-as menos fluidas (Han *et al.*, 2022). A adição do mineral metacaulim também tende a aumentar a tensão de escoamento de materiais cimentícios (Ghoddousi, Javid e Sobhani, 2014). O tamanho das partículas dos aditivos minerais também é um fator de grande influência nos resultados, pois quando utilizadas partículas maiores, podem ser observados efeitos divergentes dos citados anteriormente, como a redução da tensão de escoamento e viscosidade com a utilização de pó de calcário, e a diminuição da viscosidade plástica com a utilização de escória de alto forno. Ainda, a compacidade do material tem um impacto fundamental no comportamento observado (Ferraris, Obla e Hill, 2001; han *et al.*, 2022). Há uma série de diferentes adições minerais para uso em materiais cimentícios, porém neste capítulo foi apresentada apenas uma breve introdução, por não se tratarem do escopo específico deste trabalho.

2.1.3.2 Aditivo Superplastificante

O aditivo superplastificante (SP) representa um marco importante no desenvolvimento da tecnologia do concreto. Foi criado para permitir maior dispersão

das partículas de cimento na pasta, aumentando sua fluidez e permitindo a utilização de menor quantidade de água (Kwan, Chen e Fung, 2012).

Os SPs são geralmente produzidos de polímeros e podem ser classificados em quatro grupos principais: Lignossulfonatos modificados (MLS), Naftaleno sulfonado formaldeído condensado (SNF), Melamina sulfonada formaldeído condensado (SMF) e Éter policarboxilato (PCE). Nos dias atuais, o tipo PCE é o mais avançado e gera efeitos mais intensos (Björnström e Chandra, 2003). A ação do SP se dá por meio da sua adsorção nas partículas de cimento, cujos mecanismos são denominados repulsão estérica (de forma física) e repulsão eletrostática (por carga superficial). Como as moléculas do aditivo possuem cargas de mesmo sinal, e tendência a repelir-se, a adsorção faz com que as moléculas de cimento estejam envoltas pelo SP, e conseqüentemente também apresentem repulsão entre si, e evitam que haja prisão da água livre dentro de sólidos floculados (Björnström e Chandra, 2003). A adição de SP, portanto, tem efeito significativo na reologia da pasta de cimento. O principal parâmetro afetado é a tensão de escoamento, que é diminuída de forma intensa, especialmente em baixas taxas de cisalhamento. Em relação à viscosidade aparente, geralmente o aditivo adiciona um comportamento dilatante (shear-thickening) ao material cimentício, ou seja, faz com que a viscosidade aumente junto com o crescimento da taxa de cisalhamento (Kwan, Chen e Fung, 2012; Golaszewski e Szwabowski, 2004).

2.1.3.3 Agente modificador de viscosidade

Os agentes modificadores de viscosidade (VMA) são utilizados principalmente pela sua habilidade de aumentar a estabilidade e coesão dos materiais cimentícios, atenuação a separação de fases e a segregação. Podem ser de vários tipos, como polímeros de diferentes gomas (guar, diutana, gelana), amidos, polímeros celulósicos (Bessaies-Bey *et al.*, 2022). Éteres de celulose são, atualmente, os VMAs mais utilizados na produção de materiais cimentícios. Os principais efeitos observados com a utilização de éteres de celulose são o aumento da viscosidade aparente e viscosidade plástica, e aumento da tensão de escoamento. Além disso, a utilização de VMA pode inibir parte dos efeitos de aditivos superplastificantes, ao competir pela adsorção às partículas de cimento (Ma *et al.*, 2018). Ao contrário dos aditivos SP, os modificadores de viscosidade são adsorvidos para potencializar a nucleação dos

hidratos entre as partículas de cimento, e a tendência de atração entre elas (Brumaud *et al.*, 2014).

2.1.3.4 Nanomateriais

Nanomateriais possuem uma alta razão entre área superficial e volume, em razão do pequeno tamanho das partículas. Tal fato contribui de forma significativa para a potencialização de interações físicas e químicas com as partículas de cimento. Sendo assim, se bem dispersas, as nanopartículas podem provocar vários efeitos na matriz cimentícia, agindo como fíler, densificador, redutor de porosidade, núcleo de hidratação, acelerador de reações químicas (Sanchez e Sobolev, 2010). De forma geral, a adição de baixos teores de nanopartículas (0,01 a 1% da massa de cimento, quando dispersas), é suficiente para provocar efeitos a nível macro, e com o avanço da tecnologia, tornaram-se cada vez mais comuns, possibilitando intervenções com bom custo-benefício (Sikora *et al.*, 2022). O uso de nanomateriais em materiais cimentícios está descrito com mais detalhes em capítulo exclusivo (Capítulo 2.3).

2.1.4 Aplicações práticas da reologia na construção civil

As propriedades reológicas dos materiais cimentícios precisam ser balanceadas para atingir objetivos específicos, como limitar a segregação, facilitar o bombeamento, controlar a pressão nas fôrmas, promover bom acabamento superficial, possibilitar a projeção e a impressão do concreto, entre outros (Ferraris *et al.*, 2017). A seguir estão apresentadas algumas aplicações envolvendo concretos, que requerem propriedades específicas no estado fresco, e conseqüentemente uma investigação mais detalhada do comportamento reológico.

2.1.4.1 Concreto autoadensável

O concreto autoadensável caracteriza-se pela capacidade de preencher homogeneamente as fôrmas, sem necessidade de vibração mecânica, e passar através de pequenos espaços entre as barras de aço apenas com a ação da gravidade. Para isso, deve possuir excelente trabalhabilidade e fluidez, e ao mesmo impedir a segregação de materiais no concreto (Ling *et al.*, 2018). Para isso, a pasta

de cimento deve possuir uma baixa tensão de escoamento (tanto estática quanto dinâmica), pois caso contrário, o material não apresenta bom fluxo apenas com a força da gravidade. Todavia, tensões de escoamento muito baixas geram tendência de segregação no concreto, e devem ser compensadas por uma viscosidade que seja alta o suficiente para amenizar a separação dos agregados da pasta. Um comportamento tixotrópico também auxilia no controle da segregação e alivia a pressão nas paredes da fôrma, pois ocorre a rápida estruturação da pasta em repouso. Por outro lado, uma taxa de estruturação muito acelerada pode inviabilizar a concretagem de uma peça em camadas, pois a camada inferior pode não estar trabalhável o suficiente para misturar-se à camada subsequente (Roussel *et al.*, 2019; Schwartzeneruber, Le roy e Cordin, 2006).

2.1.4.2 Concreto projetável

O concreto projetável (ou argamassa projetável, se não tiver agregados graúdos) é um tipo de concreto cuja aplicação é realizada por meio de uma mangueira (ou cano) pneumática, em alta velocidade, na direção da superfície na qual o material será aplicado. A pressão da projeção faz com que o concreto seja aderido à superfície, com simultânea compactação e condensação. O processo dispensa o uso de fôrmas e vibração mecânica. Alguns tipos de trabalho que utilizam concreto projetado são obras de estabilização de solos e rochas, construção de túneis, reparos estruturais, edifícios com formatos complexos, entre outros (Bernardo, Guilda e Mecca, 2015; Wang, Niu e Zhang, 2015). Com base em parâmetros reológicos, a trabalhabilidade do concreto projetável pode ser otimizada para uma melhor qualidade do processo. A tensão de escoamento está relacionada com a capacidade do material de fluir na mangueira e de aderir na superfície de aplicação. Uma tensão de escoamento elevada é benéfica para a adesão do material imediatamente após sua projeção, mas requer maior pressão para iniciar o bombeamento (tensão de escoamento estática) e manter o material em fluxo (tensão de escoamento dinâmica). A viscosidade plástica está relacionada à velocidade do fluxo do concreto após seu início. Um material muito viscoso, apesar de apresentar boa coesão, apresentará dificuldade de ser bombeado em alta velocidade (Liu *et al.*, 2020).

2.1.4.3 Impressão 3D

A impressão 3D de concreto é uma técnica emergente para a construção de estruturas. Nesse processo, a estrutura é construída pela sucessiva deposição de camadas de concreto, extrudado por um bico guiado automaticamente, cujos movimentos reproduzem um modelo tridimensional criado por *software* computacional. Antes dos processos de extrusão e deposição, é necessário realizar o bombeamento uniforme do concreto até o bico (Rehman e Kim, 2021). O conceito de automatizar a produção de estruturas visa eliminar fatores como incertezas decorrentes da mão de obra, desperdício de materiais e tempo, e necessidade do uso de fôrmas (Sikora *et al.*, 2018; Yuan *et al.*, 2019).

Embora algumas estruturas já tenham sido produzidas de forma automatizada por meio da impressão do concreto, a técnica ainda se encontra em desenvolvimento, e sua aplicação cotidiana ainda não está consolidada (De Schutter *et al.*, 2018). Um dos maiores desafios técnicos é a dependência de propriedades muito específicas do material, que precisa ser capaz de sofrer extrusão, ajustar-se à camada anterior, e manter sua devida forma ao sofrer pressão das camadas subjacentes (Buswell *et al.*, 2018). Sendo assim, o desenvolvimento de traços de concretos e argamassas para impressão 3D deve ser minuciosamente realizado, com enfoque nos aspectos reológicos (Zhang *et al.*, 2021).

A tensão de escoamento estática exerce grande influência na impressão 3D pois define a capacidade do material de manter sua forma após ser extrudado e suportar as camadas subsequentes sem sofrer deformações excessivas. Portanto, tensões de escoamento estática elevadas são favoráveis. Outro parâmetro importante é a tixotropia. Um comportamento tixotrópico é desejado pois durante o processo de mixagem e bombeamento o concreto deve manter-se trabalhável, porém após a extrusão deve haver rápida estruturação, com aumento progressivo da tensão de escoamento ao longo do tempo (Souza *et al.*, 2020). Em relação à viscosidade plástica, valores baixos são desejados para facilitar o bombeamento, porém uma viscosidade mínima é necessária para que haja coesão no material (De Matos *et al.*, 2022).

2.2 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

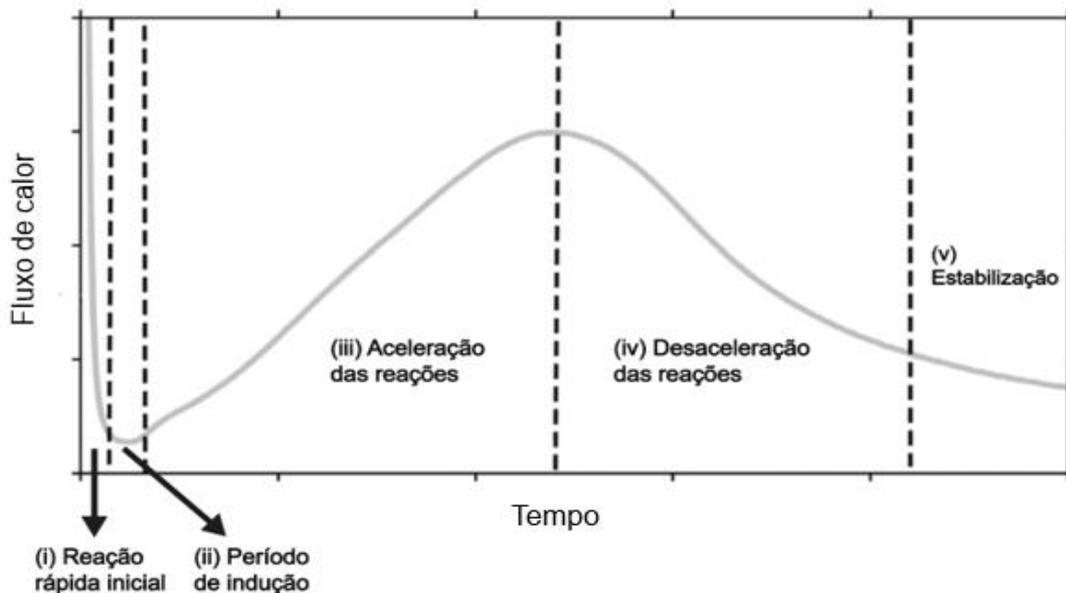
A hidratação do cimento é um importante processo químico exotérmico que ocorre a partir do momento em que o cimento entra em contato com água, e é capaz de influenciar diretamente a performance dos materiais cimentícios, inclusive quanto a suas propriedades reológicas (Guo *et al.*, 2020). O processo de hidratação é considerado complexo pois envolve diversas interações físico-químicas na matriz cimentícia, desde a dissolução e difusão de fases não hidratadas, até a nucleação, crescimento e precipitação das fases hidratadas (Scrivener e Nonat, 2011). O termo hidratação também pode referir-se à totalidade das mudanças que um cimento anidro ou uma de suas fases sofre quando misturados com água. Dois dos principais efeitos causados pela hidratação são: (i) a “pega” do material cimentício, que corresponde ao enrijecimento do material, porém sem ganho significativo de resistência mecânica, e ocorre nas primeiras horas; (ii) o endurecimento do material, que corresponde ao enrijecimento com simultâneo ganho significativo de resistência mecânica, e ocorre depois da pega, estendendo-se por anos seguintes (Taylor, 1997). Esses efeitos influenciam diretamente a trabalhabilidade (conjunto de propriedades reológicas) do material cimentício. A precipitação de hidratos causa efeitos definitivos na pasta de cimento, não sendo possível reverter a trabalhabilidade perdida por meio da evolução da hidratação. Sendo assim, junto à tixotropia, a hidratação também é responsável pela taxa de estruturação da argamassa ou concreto, porém seus efeitos são definitivos. Quanto mais rápidas e intensas as reações de hidratação, menor é o tempo hábil para manuseio e lançamento do material, sendo muito importante o controle da hidratação nas idades iniciais conforme a aplicação desejada, para manter a trabalhabilidade do material pelo tempo requerido (Marchon *et al.*, 2018).

É comum a representação da composição do cimento Portland em termos de fases mineralógicas. O cimento Portland comum é composto de três principais famílias de fases (anidras): os silicatos (C_3S , também chamado alita, e C_2S , belita); os aluminatos (C_3A e C_4AF) e os sulfatos (principalmente gipsita). Os principais mecanismos envolvidos na hidratação iniciam com a dissolução dessas fases. Para isso, é necessário que tais fases possuam maior solubilidade do que o produto a ser formado. Uma vez que a concentração de determinado íon/fase anidra atinge a supersaturação, são formados núcleos para o crescimento das fases hidratadas. (Bullard *et al.*, 2011; Scrivener e Nonat, 2011). Em geral, os produtos da hidratação

do cimento são classificados em quatro fases: (i) C-S-H (silicato de cálcio hidratado); (ii) CH (hidróxido de cálcio); (iii) Aft (trisulfoaluminato de cálcio hidratado, chamado etringita) e (iv) Afm (monossulfatos) (Bullard *et al.*, 2011; Bahraq *et al.*, 2022; Marchon *et al.*, 2018).

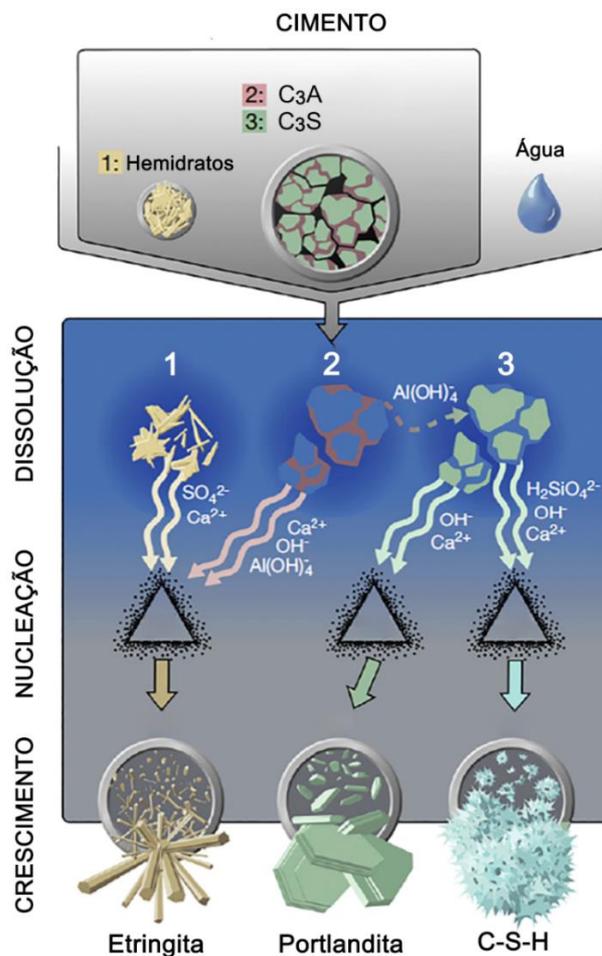
Em relação à cinética da hidratação, a Figura 13 ilustra os principais momentos em relação ao fluxo de calor observado ao longo do tempo. No primeiro estágio da hidratação (i), ocorre rápida dissolução do C₃S pela adição da água. Esta etapa é representada por um pico exotérmico, e dura poucos minutos. Tal pico logo é atenuado e substituído por um período de poucas horas ou minutos nos quais há baixa atividade exotérmica e baixa precipitação de C-S-H ou CH, chamado de período de indução (ii). Nesses instantes iniciais, a fase anidra mais reativa é o C₃A, que dá origem à etringita. Por isso, é comum que uma consequência da hidratação nas primeiras horas seja a dissolução do C₃A e a formação de etringita. A precipitação dessa fase gera perda significativa de fluidez do material, logo precisa ser controlada para que não haja a “falsa pega”, que consiste no enrijecimento muito rápido do material, com a falsa impressão de ganho de resistência mecânica. A técnica mais comum para controlar uma intensa reação do C₃A é a adição de sulfato de cálcio no cimento. No período de indução, a atividade mais observada é o aumento na concentração de íons de cálcio. Após a supersaturação de cálcio, há início do período de aceleração (iii), o qual é caracterizado pela intensificação das reações exotérmicas. O fluxo de calor é crescente com o tempo, até atingir um pico que determina o fim da etapa de aceleração. Nesse período ocorre grande precipitação de portlandita (CH) e rápida nucleação de C-S-H, ambos derivados de reações envolvendo o C₃S dissolvido. Em seguida, o fluxo de calor volta a decrescer (iv), e a formação de C-S-H continua, de forma mais lenta, por meio da dissolução do C₂S, uma vez que a maioria do C₃S dissolvido já foi transformado em C-S-H. Nesse período pode ocorrer também a formação da etringita tardia, bem como a transformação de etringita em monossulfato. O último estágio da hidratação do cimento é caracterizado por uma estabilização do fluxo de calor em valor baixo (v), que causa a precipitação lenta de hidratos ao longo do tempo e contribui para a evolução da resistência mecânica a longo prazo. (Bullard *et al.*, 2011; Scrivener e Nonat, 2011; Richardson, 2000). A formação dos principais produtos de hidratação do cimento Portland está ilustrada na Figura 14.

Figura 13 – Fluxo de calor típico da hidratação do cimento Portland



Fonte: Adaptada de Scrivener e Nonat (2011).

Figura 14 – Formação dos principais produtos de hidratação



Fonte: Adaptada de Marchon *et al.* (2018).

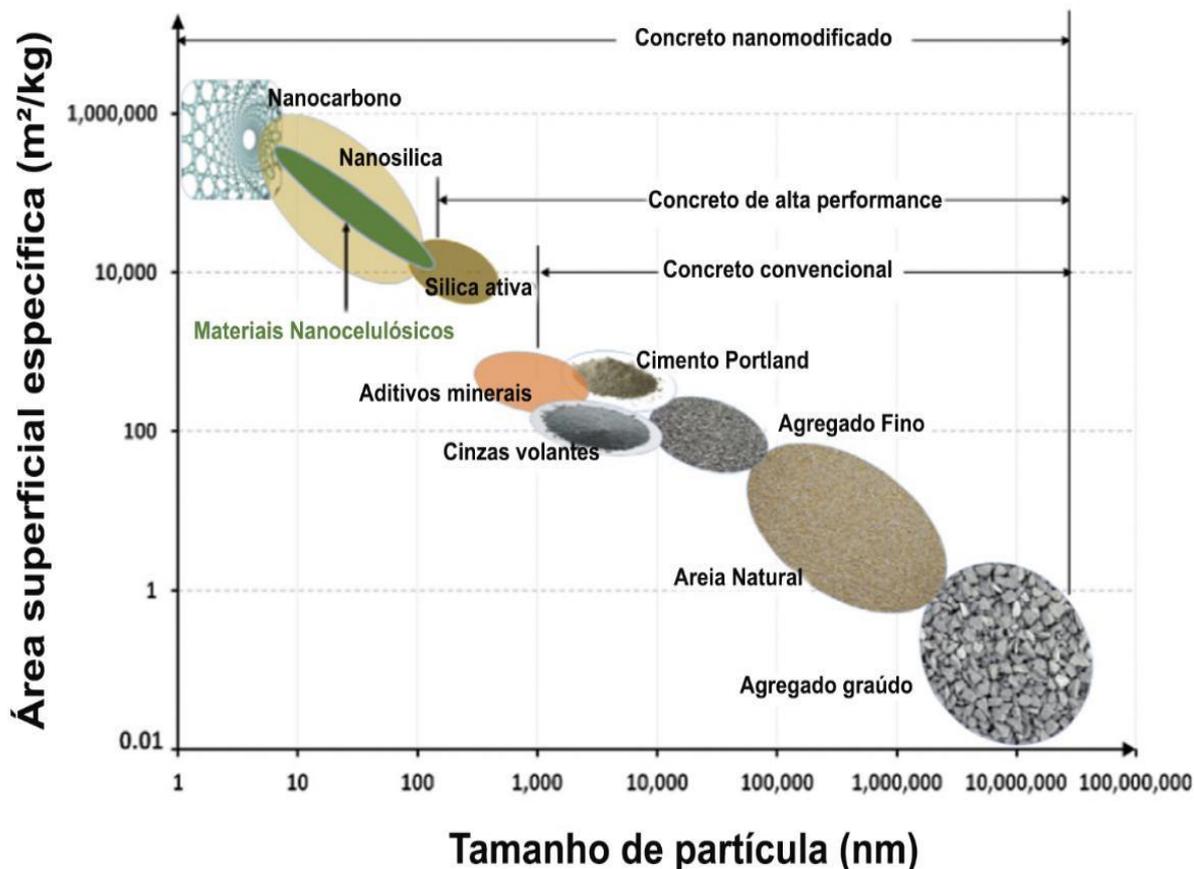
2.3 NANOMATERIAIS APLICADOS A MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Grande parte das características e desempenho de materiais cimentícios é controlada por processos físicos e químicos que ocorrem em nanoescala. O objetivo principal da adição de nanopartículas em compósitos cimentícios é justamente agir em tais processos, modificando a estrutura molecular do material, o que afeta o comportamento a nível macro, em sua aplicação final (Zhao *et al.*, 2020).

O Silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal produto da hidratação de cimento e responsável por diversas características mecânicas do concreto, é caracterizado como uma estrutura composta de nanopartículas. Sendo assim, intervenções em escala nanométrica são capazes de promover manipulações na estrutura do C-S-H, e por consequência aprimorar uma série de propriedades do material cimentício tanto em estado fresco quanto endurecido (Safiuddin *et al.*, 2014). Uma das vantagens do uso de nanopartículas é que a adição de quantidades relativamente pequenas tem se mostrado suficiente para promover melhorias significativas, quando contornadas as dificuldades de sua aplicação (Sobolev *et al.*, 2008).

A implementação da nanotecnologia no concreto tem evoluído exponencialmente desde o início do século XXI, conforme foram sendo requeridas aplicações cada vez mais sofisticadas. Estima-se que haja mais de 2.000 produtos nanométricos em disponibilidade no mercado mundial, e alguns dos tipos mais utilizados em compósitos cimentícios são a nanosílica, os nanotubos de carbono, as nanoargilas, os nano-óxidos (de titânio, ferro, alumínio e grafeno), o nanocarbonato de cálcio, a nanocelulose (Norhasri, Hamidah e Fadzil, 2017; Safiuddin *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 2020). A Figura 15 ilustra uma comparação entre o tamanho médio das partículas dos principais componentes de concretos modificados com nanomateriais.

Figura 15 – Área superficial de componentes de concretos nanomodificados



Fonte: Adaptada de Sanchez e Sobolev (2010).

2.3.1 Tipos de nanomateriais

A seguir estão apresentados tipos de nanomateriais já aplicados em materiais cimentícios, bem como os principais efeitos observados.

2.3.1.1 Nano-óxidos (de silício, alumínio, titânio, grafeno)

O nanomaterial mais pesquisado para uso no concreto é a nanosílica. Seu principal componente químico é o dióxido de silício (SiO_2), e pode se apresentar de forma cristalina ou amorfa, sendo esta última mais comum. Sua morfologia é esférica e o tamanho da partícula pode variar de 5 a 658 nm (Safiuddin *et al.*, 2014). As resistências à compressão e à tração de materiais cimentícios é geralmente aumentada de forma significativa com a adição de nanosílica. Os principais mecanismos de ação para tal aumento são: (i) o efeito pozolânico e potencializador de hidratação gerado pelas partículas de nano sílica, que contribui para a formação

de mais C-S-H; (ii) o efeito de fíler que preenche os pequenos vazios da matriz cimentícia e das moléculas de C-S-H, tornando o material mais denso e resistente; (iii) densificação da interface pasta-agregado, intensificando as ligações entre os agregados graúdos e a pasta de cimento. Ainda, a nanosílica é capaz de aumentar o módulo de elasticidade do compósito, aumentando sua rigidez (Shih, Chang e Hsiao, 2006; Aggarwal, Singh e Aggarwal, 2015).

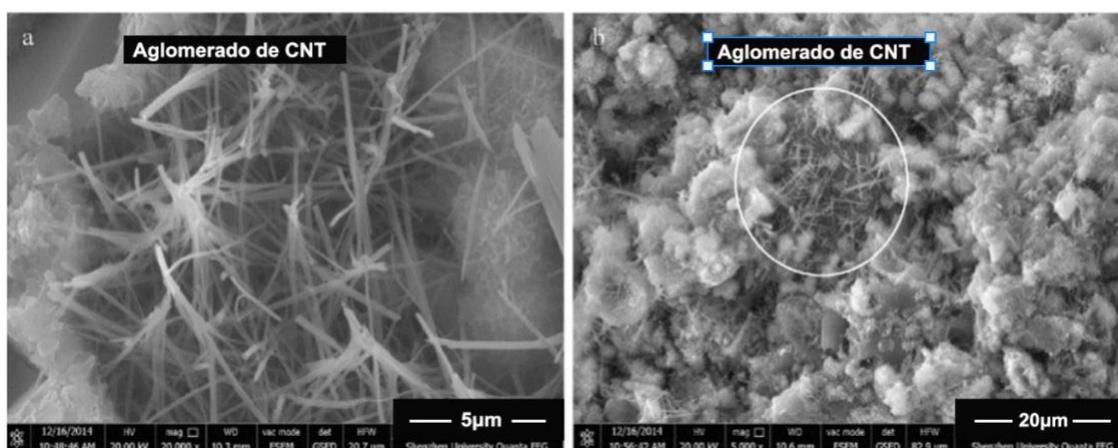
Em relação às propriedades reológicas, a adição de nanosílica gera aumento nas tensões de escoamento estática e dinâmica da matriz cimentícia, em função da alta área superficial das partículas, que demandam maior quantidade de água para manter a mesma fluidez. Outro possível efeito é o aumento da taxa de estruturação quando o material cimentício encontra-se em repouso. Tal comportamento é justificado pela forte tendência de floculação e pela aceleração da hidratação gerada pelas partículas de nanosílica (Sikora *et al.*, 2018).

Outros óxidos em dimensões nanométricas também são utilizados para controlar as propriedades de materiais cimentícios. O nano-óxido de titânio (TiO_2) pode aumentar a resistência à compressão e reduzir a porosidade da matriz de cimento, porém geralmente de forma menos intensa que a nanosílica, uma vez que não possui alta atividade pozolânica. Além disso, o nano TiO_2 possui a característica única de promover habilidades autolimpantes para o material, que são ativadas por meio da exposição à radiação solar (Xiao *et al.*, 2019). O nano-óxido de alumínio, ou nanoalumina (Al_2O_3) é capaz de acelerar a hidratação do cimento significativamente, em especial a da fase C_3A , diretamente relacionada à formação de etringita, que libera alta quantidade de calor nas primeiras horas e promove o rápido endurecimento do material cimentício. Podem ser observadas melhorias na resistência à compressão e na microestrutura da matriz com a utilização de nanoalumina (Jaishankar e Karthikeyan, 2017; Li *et al.*, 2017). Concretos com óxido de grafeno, material composto basicamente por carbono (grafite) na forma de nanoplaquetas, também tem suas reações de hidratação aceleradas, além de aumentos significativos nas resistências de compressão e tração mesmo em pequenos teores adicionados, em razão das propriedades mecânicas sofisticadas do grafeno (Liet *et al.*, 2017).

2.3.1.2 Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono (NTC) são um dos materiais mais estudados na área da nanotecnologia, e também estão presentes em aplicações de materiais cimentícios. Podem ser caracterizados como uma forma modificada do grafite, onde as folhas hexagonais formadas pelos átomos de carbono são dispostas em formato tubular. Tais nanotubos podem ter paredes formadas por uma única camada (*single wall*) ou por múltiplas camadas (*multi wall*) (Makar e Beaudoin, 2003). Os nanotubos de carbono possuem propriedades mecânicas avançadas, e seu módulo de elasticidade (1,4 TPa) e resistência à tração (100 GPa) estão entre os maiores já conhecidos em um material. A adição de NTC em matrizes cimentícias é capaz de melhorar a microestrutura do material, reduzindo a porosidade e conferindo maior resistência à compressão e tração, além de acelerar as reações de hidratação (Parveen, Rana e Fanguero, 2013).

Figura 16 - Exemplo de aglomeração de CNTs



Fonte: Isfahani, Li e Redaelli (2016).

Teores de nanotubos de carbono relativamente baixos (na ordem de 0,1% da massa de cimento) já são suficientes para aumentar a resistência mecânica à flexão e compressão de materiais cimentícios. Porém, mesmo em baixas quantidades, os nanotubos podem sofrer intensa aglomeração (Figura 16), o que pode gerar efeitos adversos aos desejados. A sonicação eficiente da solução de NTC antes da adição à pasta de cimento não garante boa dispersão das partículas dentro da matriz cimentícia (Isfahani, Li e Redaelli, 2016).

2.3.1.3 Nanoargila

Nanoargilas são nanopartículas geralmente derivadas de argilas naturais, como caulim, montmorilonita e bentonita, processadas de forma mecânica, térmica ou química até a obtenção de partículas ultrafinas. Uma característica única das argilas é a plasticidade, que permite que o material deforme de forma permanente sem romper ou apresentar fraturas (Kawashima *et al.*, 2021). Entre os principais efeitos observados em pastas de cimento com Nanoargilas adicionadas estão a redução da porosidade, aumento das resistências à tração e compressão, aumento da rigidez e melhorias na estabilidade térmica (Hakamy, Shaikh e Low, 2015). Em relação às propriedades reológicas, o uso de nanoargila geralmente causa o aumento das tensões de escoamento e melhora da coesão do material. Valores relativamente altos de tensão de escoamento e ótima coesão são propriedades características das argilas de forma geral, e quando aplicadas em materiais cimentícios conferem tais efeitos como consequência (Kaushik *et al.*, 2022).

2.3.1.4 Nanocelulose - introdução

O uso de nanocelulose em materiais cimentícios têm obtido destaque nos últimos anos, tanto pelas propriedades específicas deste nanomaterial quanto pelo seu viés sustentável. A celulose é um polímero proveniente de recursos naturais como plantas e bactérias. De maneira geral, o uso de nanocelulose traz benefícios aos compósitos cimentícios, porém há diferentes tipos e modos de aplicação da nanocelulose, o que gera variações nos efeitos observados (Szafraniec *et al.*, 2022). Por se tratar do nanomaterial utilizado nesta pesquisa, informações mais detalhadas sobre a nanocelulose e seu uso em materiais cimentícios estão apresentadas em subcapítulo próprio, a seguir (2.3.2).

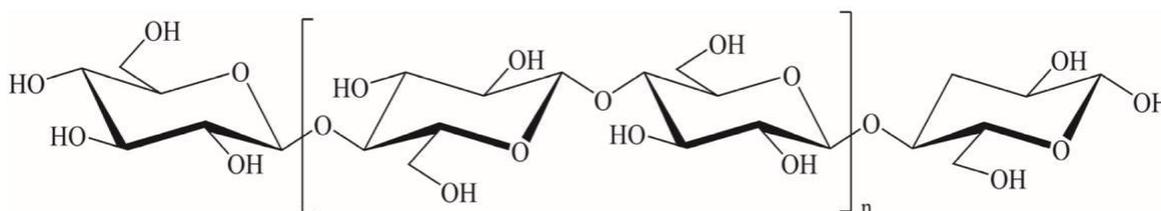
2.3.2 Nanomateriais celulósicos

2.3.2.1 Celulose

A celulose é o polímero natural mais abundante na Terra, e pode ser obtida de diversas fontes como madeira, plantas, bactérias, algas, resíduos de papel, e muitas

outras (Trache *et al.*, 2016). É classificada como um material semicristalino, geralmente encontrado na forma de fibras, que age como um importante componente estrutural das plantas. As fibrilas celulósicas, em termos gerais, são conhecidas por propriedades únicas como alta resistência mecânica, rigidez e módulo de elasticidade, hidrofiliabilidade e facilidade de modificação química, ao mesmo tempo em que se apresentam como uma opção altamente renovável e biodegradável (Barnat-hunek *et al.*, 2019; Kargarzadeh *et al.*, 2018). Ademais, os materiais originados da celulose podem apresentar interessantes propriedades térmicas, ópticas e reológicas (Li *et al.*, 2021). Todas essas características citadas fazem com que a celulose receba cada vez mais atenção de pesquisadores e indústrias, em um contexto no qual são demandadas soluções não somente técnicas, mas também sustentáveis e ecologicamente conscientes. A estrutura molecular básica da celulose consiste em um polissacarídeo linear com repetidas unidades de anidroglicose (AGU) conectadas por ligações 1,4-glicosídicas, assumindo um formato de cadeia, conforme apresentado na Figura 15 (Li *et al.*, 2021; Yi *et al.*, 2020).

Figura 15 - Estrutura molecular da celulose



Fonte: Yi *et al.* (2020).

A presença de grupos hidroxila (OH) gera fortes ligações intermoleculares de hidrogênio entre as moléculas de glucose adjacentes, fazendo com que haja a tendência da celulose de se organizar em agregados maiores, inicialmente denominados fibrilas elementares, que possuem uma porção amorfa e outra cristalina. A junção dessas fibrilas dá origem às micro e macrofibras nas quais a celulose é encontrada em sua forma natural (Li *et al.*, 2021, Phanthong *et al.*, 2018). Além disso, os grupos hidroxila intra e intermoleculares são responsáveis pelas características de hidrofiliabilidade, facilidade de funcionalização química e insolubilidade em solventes aquosos (Trache *et al.*, 2016).

As características específicas da celulose são dependentes de uma série de fatores como grau de polimerização, comprimento de cadeia, orientação molecular, interações intra e intermoleculares, grau de cristalinidade, entre outros. Tais fatores são, por sua vez, influenciados pelo tratamento, modo de obtenção e fonte da celulose. Como exemplo dessas influências, é possível citar o grau de cristalinidade, cujos valores costumam variar de 40 a 70%, a depender da fonte e do processo de obtenção da celulose. Domínios cristalinos tendem a apresentar maior resistência química e mecânica, enquanto regiões amorfas são menos densas e mais reativas (Trache *et al.*, 2020).

A extração da celulose pode ser realizada por diferentes técnicas, sejam elas mecânicas, químicas ou bacterianas. A extração mecânica engloba processos como homogeneização de alta pressão, esmerilhamento, explosão de vapor. A extração química, por sua vez, envolve processos de tratamento alcalino, hidrólise ácida, maceração e degomagem. A depender dos métodos de extração e da aplicação desejada, a celulose pode ser extraída em diferentes tamanhos e morfologias. Atualmente, as dimensões mais comuns para uso industrial consistem na nanocelulose e a microcelulose (Omran *et al.*, 2021).

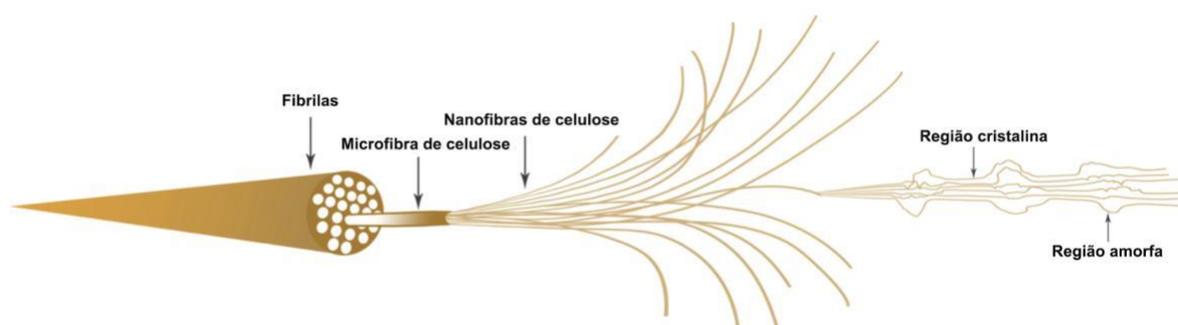
2.3.2.2 Tipos e características de nanomateriais celulósicos

A utilização da celulose em seu estado nano e micrométrico possibilitou a consolidação dessa matéria prima como um importante recurso para a indústria com destaque para os campos da biomedicina, do meio ambiente e da engenharia de materiais. Tais dimensões reduzidas da celulose potencializam suas propriedades já conhecidas, e trazem novos benefícios para o material. Isso se dá em razão de características dos nanomateriais em geral, como a alta área superficial das partículas, melhor interação entre partículas, potencialização das reações químicas, capacidade de preencher pequenos espaços, entre outras. Como resultado, a nanocelulose e a microcelulose apresentam-se como materiais sustentáveis, renováveis, com alta resistência mecânica e rigidez, leves, duráveis, com alta superfície de contato e capacidade de interação com outras partículas (Cao *et al.*, 2015, Kargarzadeh *et al.*, 2018, Omran *et al.*, 2021).

Para a obtenção de partículas nanométricas e micrométricas de celulose, é necessária a separação da celulose pura dos outros componentes da matéria prima

utilizada. No caso da celulose de origem vegetal, proveniente das plantas, geralmente as fibras celulósicas estão agrupadas com outras substâncias como lignina, hemicelulose, pectina, ceras e outros. Os processos de tratamento ácido e/ ou alcalino são tipicamente aplicados como um pré-tratamento na obtenção de nano e microcelulose, como forma de remover os componentes não celulósicos. (Kargarzadeh *et al.*, 2018). A Figura 18 ilustra a fibrilação da lignocelulose até a obtenção de nanofibras de celulose.

Figura 18 - Fibrilação da Lignocelulose



Fonte: Yi *et al.* (2020).

Quanto ao tipo, as partículas de nanocelulose são classificadas em três principais categorias (Guo *et al.*, 2020; Klemm *et al.*, 2018; Isogai, 2020, Omran *et al.*, 2021; Kargarzadeh *et al.*, 2018;):

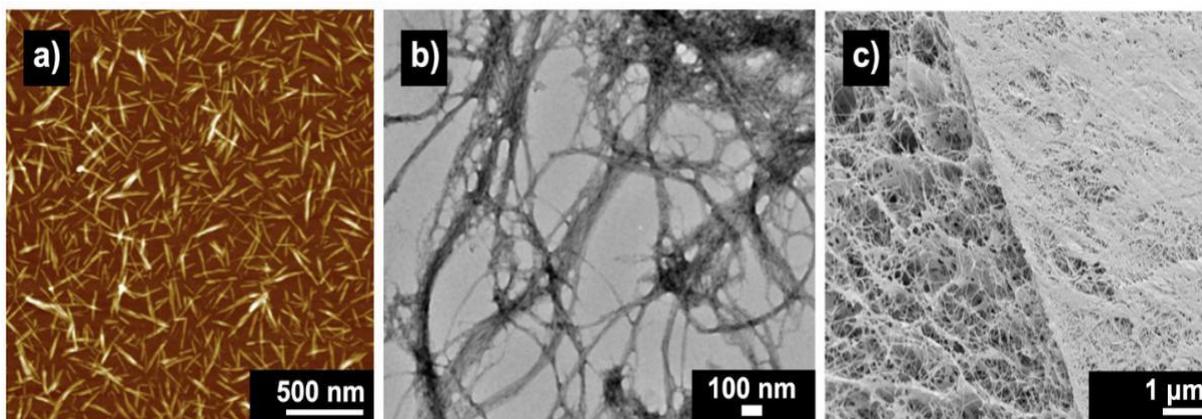
- Celulose nanocristalina (CNC), caracterizada pelo formato típico de agulhas (Figura 19-a), provenientes de pequenos segmentos das nanofibras, com predominância da parte cristalina. Assim, possuem pouca celulose amorfa, maior superfície de contato do que as fibras, e altos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade. O diâmetro das partículas da celulose nanocristalina (CNC) varia de 5 a 100 nm, e o comprimento de 50 a 1000 nm. Quando os cristais possuem diâmetros maiores, na ordem dos micrômetros, sua denominação passa a ser celulose microcristalina (CMC). A obtenção da CNC geralmente é realizada por meio de hidrólise ácida, após um processo de homogeneização e tratamento químico ou mecânico. Na hidrólise ácida, as porções amorfas de celulose são dissolvidas por ácido forte (como o ácido sulfúrico, por exemplo), resultando na formação da estrutura

nanocristalina. A CMC, por sua vez, não requer o processo de hidrólise, apenas a homogeneização e o tratamento de isolamento químico ou mecânico;

- Celulose nanofibrilada (CNF), com estrutura interligada em formato de rede (Figura 19-b), possui maior quantidade de celulose amorfa do que cristalina, e formato característico de fibras, com comprimento muito maior do que o diâmetro da partícula. Possui maior tendência à aglomeração do que os cristais de nanocelulose. O diâmetro das partículas de celulose nanofibrilada (CNF) é inferior à 100 nm, enquanto para a celulose microfibrilada (CMF) o diâmetro é superior a 100 nm, podendo chegar a até alguns micrometros. Tanto para CNF quanto para a CMF, o comprimento das fibras pode atingir até 200 micr.m. O modo de produção da celulose fibrilas é tipicamente realizado de forma mecânica, na qual ocorre delaminação da polpa celulósica seguida de homogeneização em alta pressão. O diâmetro nanométrico ou micrométrico das fibras obtidas depende da forma e intensidade com a qual o processo de delaminação e pressurização são realizados;

- Nanocelulose bacteriana (BNC), produzida por bactérias através de processos de fermentação e purificação, apresentando formas e propriedades levemente distintas a depender da bactéria utilizada. A celulose bacteriana é encontrada predominantemente em dimensões nanométricas. De forma similar à CNC, seu grau de cristalização e polimerização é alto, porém sua estrutura é predominantemente formada por uma interligação de fibras em rede (Figura 17-c).

Figura 19: celulose tipo a) nanocristalina; b) nanofibrilada; c) bacteriana



Fonte: Adaptada de Guo *et al.*, 2020; Klemm *et al.* (2018).

2.3.2.3 *Estudos com nanocelulose cristalina acerca das propriedades reológicas e hidratação de materiais cimentícios*

Cao *et al.* (2015) observaram a influência de nanocristais de celulose (CNC) na tensão de escoamento de pastas de cimento utilizando reometria rotacional. Pastas com teores de CNC equivalentes a até 0,1% da massa de cimento apresentaram diminuição da tensão de escoamento estática em até 4 vezes o valor da pasta de referência. Tal redução foi atribuída a um efeito denominado estabilização estérica, no qual as partículas de celulose ainda não possuem tendência de aglomeração, e são adsorvidas nas partículas de cimento, formando uma espécie de camada que impede a agregação dos grãos do cimento, facilitando sua fluidez. Para teores a partir de 0,3% até 1,5% de CNC, a tensão de escoamento foi aumentada em mais de 10 vezes o valor de referência, pois as partículas de CNC nessa concentração têm sua dispersão dificultada, fazendo com que os efeitos físicos de atrito e contato entre partículas, bem como a ocorrência de aglomeração sejam mais influentes do que a estabilização estérica.

Montes *et al.* (2020) observaram que, ao analisar 9 tipos diferentes de CNC, para a maioria dos tipos houve efeitos similares aos observados por Cao *et al.* (2015) na tensão de escoamento de pastas de cimento. Entretanto, nem todos os tipos de CNC causaram redução significativa da tensão de escoamento quando utilizados em baixos teores, principalmente aqueles cujas partículas eram maiores e mais alongadas. Em contrapartida, todos tipos de CNC promoveram aumento da tensão de escoamento em teores acima de 0,3% da massa de cimento. Tanto os trabalhos de Montes *et al.* (2020) quanto de Cao *et al.* (2015) foram conduzidos em pastas de cimento sem superplastificante, com pouca especificação acerca do processo de dispersão da celulose. Ambos os grupos de autores defenderam a ideia da estabilização estérica predominante em baixos teores de CNC, e dos efeitos de geração de atrito e contato entre partículas predominante em teores altos de CNC.

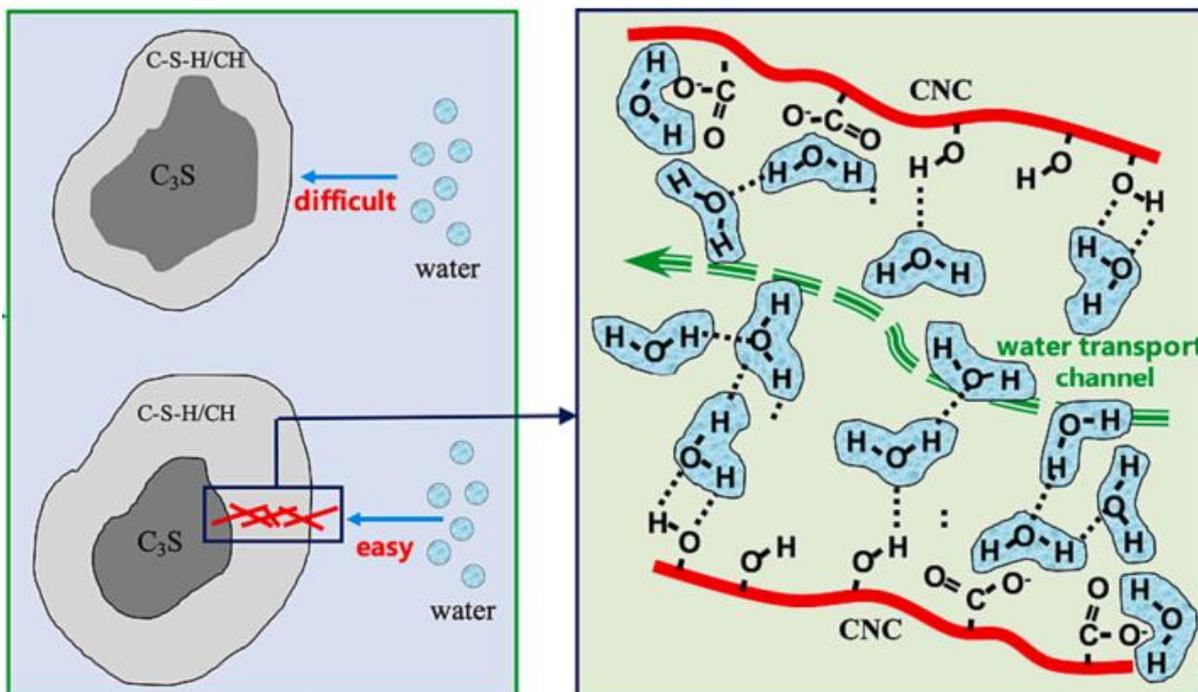
Em relação à outras propriedades reológicas como viscosidade, tixotropia e taxa de estruturação, poucos estudos foram realizados. Uma pesquisa de Nassiri *et al.* (2021) relatou brevemente a capacidade da CNC em diminuir a viscosidade plástica de pastas de cimento quando utilizada em teores até 0,1% da massa do ligante, ao mesmo tempo em que aumenta a tensão de escoamento dinâmica neste mesmo teor.

Alguns efeitos do uso de CNC na hidratação de materiais já foram analisados por outros autores. Todavia, pouca informação há acerca da influência da hidratação nas propriedades reológicas, principalmente em relação aos primeiros minutos/horas de idade da pasta, tempo no qual os materiais cimentícios são manuseados e lançados. No que se refere aos primeiros 7 dias, segundo Cao *et al.* (2015), há retardo da hidratação de pastas de cimento com a adição de CNC. Os mesmos autores afirmaram que teores até 1% de CNC foram capazes de retardar o pico de fluxo de calor em até 10 horas, em comparação a pastas sem CNC. Ghahari *et al.* (2020), de forma análoga, apontaram que o uso de 0,2 a 1% de CNC tende a aumentar o período de indução da hidratação de pastas de cimento, causando também um retardo no fluxo de calor. Fu *et al.* (2017) também confirmaram o retardo na hidratação causado pela adição de CNC, e observaram que tal efeito é mais intenso em cimentos com menos aluminatos, pois a adsorção de CNC aos aluminatos faz com que menos sulfatos (fases diretamente ligadas à formação de C-S-H) sejam influenciados pela presença de aluminato. Todos esses autores também perceberam que, em maior prazo (geralmente a partir de 5 dias de idade da pasta), a adição de CNC elevou o grau de hidratação das pastas. Isso significa que houve maior quantidade de hidratos formados ao longo do tempo, mesmo com o início mais lento da hidratação.

Tanto o retardo inicial quanto o aumento no grau de hidratação a médio e longo prazo são explicados por alguns autores pelo comportamento hidrofílico da celulose. Segundo os autores, as partículas de nanocelulose tendem a adsorver nos grãos de cimento. Parte das moléculas de água, por sua vez, são adsorvidas nas partículas de celulose, e não entram diretamente em contato com a superfície do cimento, prejudicando a hidratação do grão. Após esse momento inicial, quando os primeiros produtos de hidratação são precipitados ao redor do grão de cimento, a celulose age de forma benéfica: por ser hidrofílica, ela auxilia na formação de canais de água para a porção interna do grão de cimento (parte anidra). Tal mecanismo é chamado de “short circuit diffusion” e ilustrado na Figura 20 (Cao *et al.*, 2015; Bai *et al.*, 2023).

Adicionalmente, Jiao *et al.* (2016) afirmaram que as aglomerações de partículas de CNC podem operar como “reservatórios” que armazenam parte da água da mistura, a qual é liberada aos poucos na matriz cimentícia. Tal comportamento pode gerar retardo no início da hidratação, mas ao longo do tempo promove maior quantidade de produtos hidratados.

Figura 20 – Canais de água formados pela CNC até o grão anidro de cimento



Fonte: Bai *et al.* (2023).

2.3.2.4 Estudos com outros tipos de celulose e outras propriedades de materiais cimentícios

Haque *et al.* (2022) observaram o efeito da inserção de celulose nanofibrilada (CNF) e bacteriana (CB) em diversas propriedades de pastas de cimento. Foi constatado, para os dois tipos de nanomaterial, um acréscimo de 30% na resistência à compressão e 100% na resistência à tração em relação à pasta sem celulose. Tal resultado foi observado com a adição de 0,1% (em relação à massa de cimento) de nanocelulose, após 7 dias de cura. Após 90 dias de cura, o acréscimo na resistência foi de 10% para compressão e 60% para tração. A CNF apresentou capacidade de acelerar sutilmente a hidratação do cimento, enquanto a CB retardou a hidratação nas pequenas idades (até 40h). Decorridos 90 dias, ambos os tipos de celulose aumentaram o grau de hidratação, produzindo maior quantidade de C-S-H e menos portlandita.

Barnat-Hunek *et al.* (2019b) estudaram o efeito de nanofibras (CNF) e nanocristais (CNC) de celulose em concretos. Ambas os nanomateriais forneceram melhor desempenho para o concreto na resistência ao processo de gelo-degelo. A morfologia e o tamanho das fissuras na zona de transição entre pasta e agregado

também foram alterados pelo uso dos nanomateriais, com destaque para a CNC que demonstrou capacidade de reduzir o número de microporos e microfissuras de forma significativa. Ainda, foram observados aumentos de 34,5% na resistência à tração e 23,3 na resistência à compressão aos 28 dias com a adição de 1% de CNF em relação à massa de cimento. Com o mesmo teor de CNC, foram observados aumentos de 23,4% na resistência à tração e 37,9% na resistência à compressão.

Long *et al.* (2019) analisaram as propriedades reológicas de compósitos cimentícios com celulose microcristalina (CMC) para impressão 3D. A incorporação de 1% de MCC em relação à massa de cimento aumentou a tensão de escoamento em 190% e aumentou a viscosidade plástica em 20,9%. Os valores de resistência à compressão e tração também foram aumentados, porém em teores maiores que 1% de CMC há perda de resistência em razão da aglomeração.

Hisseine *et al.* (2019) investigaram os efeitos da adição de fibras de nanocelulose (CNF) em diversas propriedades do concreto. Foi observada a perda da fluidez com adição de CNF, pois sua hidrofiliçidade provoca retenção de água pela fibra e conseqüentemente diminui a disponibilidade de água livre na matriz cimentícia. A adição de CNF até 0,3% da massa de cimento provocou aumentos de 26% da resistência à compressão do concreto, 18% no módulo de elasticidade, e 21% na resistência à flexão. Tais resultados foram obtidos em baixas concentrações de CNF, nas quais a dispersão é facilitada. Os ganhos de resistência foram explicados pela melhora na microestrutura (menor porosidade, maior densidade) e no aumento do grau de hidratação do cimento em até 15% aos 28 dias. A retenção de água nas fibras de celulose faz com que a água armazenada seja posteriormente fornecida para novas reações de hidratação. Outro efeito observado no uso da CNF foi a influência nas micropropriedades (aumento de módulo de indentação e dureza de indentação) da matriz dos géis de C-S-H, atribuída à potencialização das reações de hidratação e do efeito de “armadura” gerado pela CNF na matriz do C-S-H.

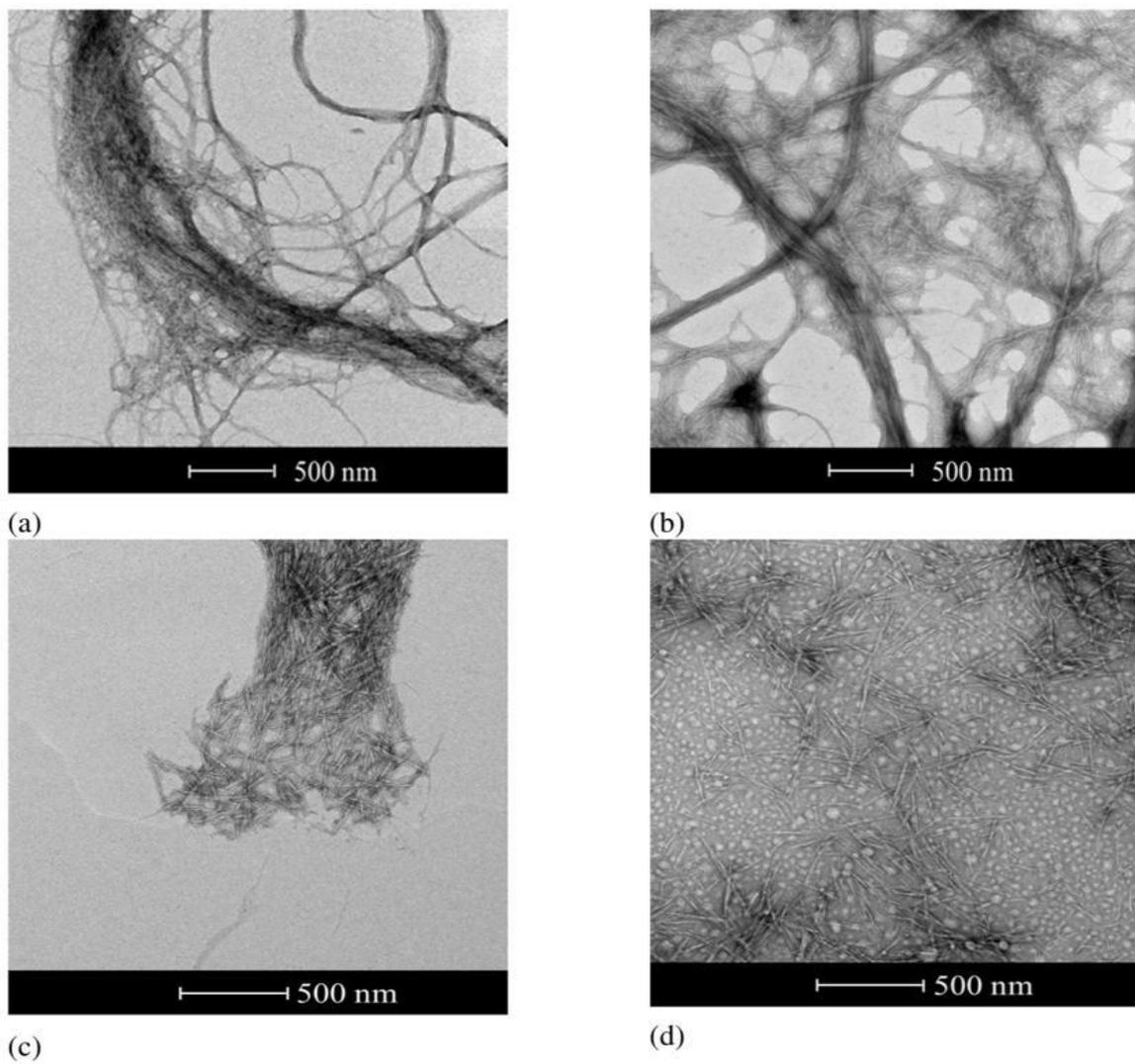
2.3.3 Dispersão de nanomateriais

Um dos maiores desafios no uso de nanomateriais em compósitos cimentícios é promover uma dispersão adequada. Mesmo em dosagens muito baixas de nanopartículas, pode haver tendência à aglomeração. A dispersão dos nanomateriais na matriz cimentícia exerce forte influência nas propriedades do material como um

todo, e é um fator determinante para a obtenção das propriedades desejadas (Parveen, Rana e Fangueiro, 2013; Sanchez e Sobolev, 2010). Os métodos convencionais de homogeneização de argamassas e concretos não são suficientes para garantir uma distribuição homogênea das nanopartículas adicionadas. Para alcançar uma boa dispersão na matriz cimentícia, primeiramente deve-se dispersar de forma homogênea o nanomaterial em água, e posteriormente adicioná-lo à pasta de cimento. Uma série de métodos têm sido utilizados para se obter uma boa dispersão aquosa, com destaque para técnicas físicas como a sonicação por ultrassom, e técnicas físicas como o uso de surfactantes, aditivos químicos (superplastificantes PCE), funcionalização, entre outras (Parveen, Rana e Fangueiro, 2013). Em materiais cimentícios, o uso de duas dessas técnicas se destaca: a sonicação e o uso de aditivos químicos.

A sonicação é considerada um dos métodos mais eficientes de dispersão de nanopartículas. Consiste na conversão de corrente elétrica em vibrações mecânicas em um processador ultrassônico. Durante o processo, milhões de ondas de choque são criadas, e um alto nível de energia é liberado no meio aquoso, fazendo com que ocorra agitação e conseqüentemente dispersão de partículas (Zhao *et al.*, 2020). A Figura 21 apresenta a diferença na dispersão de partículas de celulose nanofibrilada em solução sem sonicação (a) e com sonicação (b), além de partículas de celulose nanocristalina em solução sem sonicação (c) e com sonicação (d), em estudo realizado por Nassiri *et al.* (2021). Outra técnica de dispersar nanomateriais em pastas de cimento consiste no uso de sonicação e aditivos químicos de forma simultânea. Em um estudo de Horszczaruk, Lukowski e Seul (2020), com pastas de cimento com 3% de nano sílica, a dispersão por sonicação e auxílio de superplastificante gerou aumento na resistência à compressão em 30% quando comparada à mistura de referência (sem dispersão da nanosílica).

Figura 21 - a) CNF não sonicada; b) CNF sonicada; c) CNC não sonicada; d) CNC sonicada.

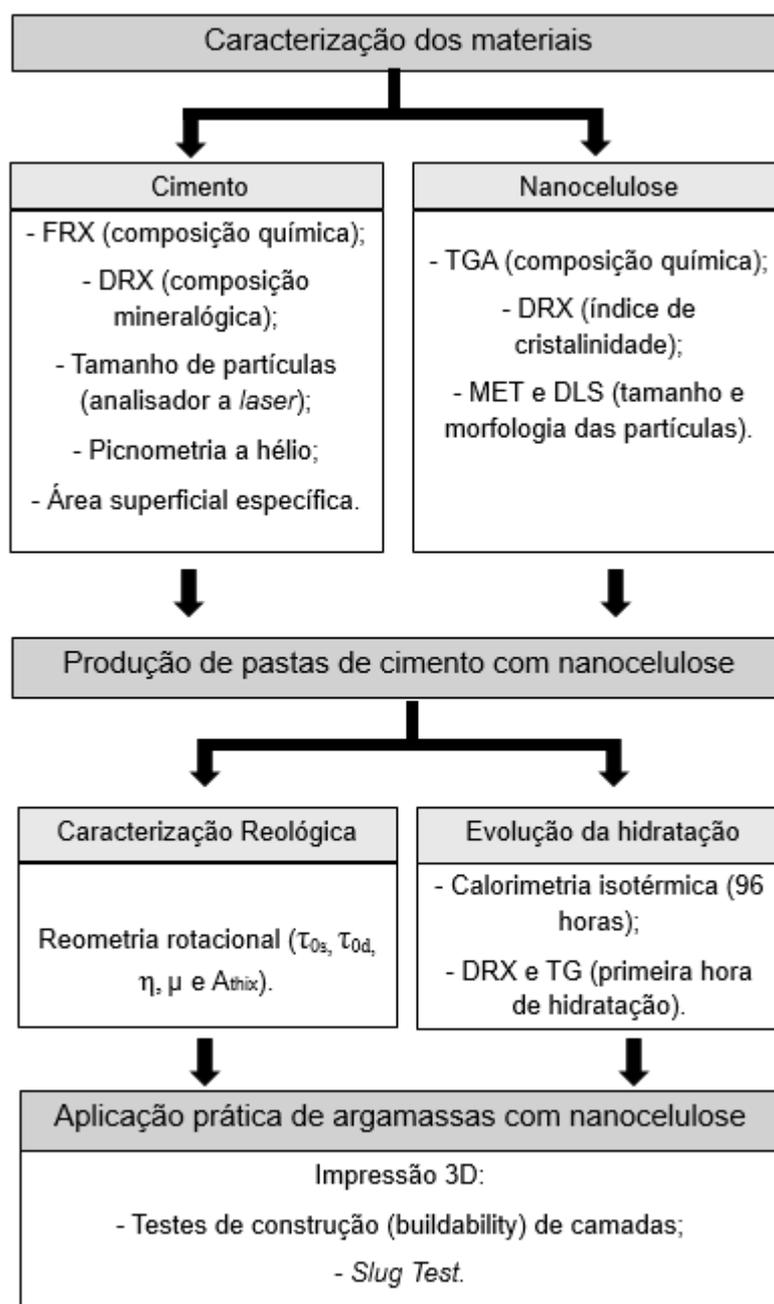


Fonte: Nassiri *et al.* (2021).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais empregados nesta pesquisa, bem como os procedimentos experimentais adotados. A Figura 22 apresenta um fluxograma que resume as amostras e procedimentos experimentais abordados. Cada etapa do fluxograma está descrita nos subcapítulos em sequência.

Figura 22 – Resumo do capítulo de materiais e métodos



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

3.1 MATERIAIS

Para a produção das pastas e argamassas analisadas neste trabalho, os seguintes materiais foram utilizados:

- Cimento Portland tipo CPV-ARI. Tal escolha foi justificada por se tratar de um cimento comercial com a menor quantidade de adições minerais;
- Soluções aquosas de nanocelulose cristalina (CNC), fornecidas pela empresa Nanobiocell;
- Aditivo superplastificante à base de éteres policarboxilatos (PCE), produzido pela empresa MC-Bauchemie, comercializado como PowerFlow 4001;
- Areia natural de quartzo, apenas para as argamassas, com tamanho de partícula entre 75 e 600 μm ($D_{v50} = 133 \mu\text{m}$);
- Sílica ativa, apenas para as argamassas, fornecida pela empresa Elkem, comercialmente disponível como 920D.

Em razão da influência das características do cimento e da nanocelulose no comportamento das pastas, foi realizada uma caracterização mais detalhada dos dois materiais, apresentada nos subcapítulos a seguir.

3.1.1 Caracterização do cimento Portland

A composição química e mineralógica do cimento Portland tipo CPV-ARI está apresentada nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. A composição química foi obtida por meio de fluorescência de raio-x (FRX). A composição mineralógica foi obtida por meio de difração de raio-x (DRX) no intervalo entre 5 a 70° (2 theta), com velocidade de aquisição de 1°/min, em um difratômetro XRD6000 (Shimadzu). Para quantificar as fases detectadas pelo difratômetro de raio-x, foi realizada a análise de *Retvield*, seguindo os procedimentos detalhados em De Matos *et al.*, (2022b). A quantificação foi conduzida por meio do *software* “Topas” (Bruker), utilizando-se modelos dos difratogramas das principais fases presentes no cimento, com o parâmetro de ajuste GOF (*goodness of fit*) igual a 1,61.

Tabela 1 - Composição química do cimento

Composto químico	Teor no cimento (% da massa)
CaO	58,06
SiO ₂	20,47
Al ₂ O ₃	4,86
SO ₃	3,39
Fe ₂ O ₃	2,60
MgO	2,60
TiO ₂	0,34
SrO	0,24
K ₂ O	0,20
P ₂ O ₅	0,15
Perda ao fogo (950 °C)	8,04

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Tabela 2 - Composição mineralógica do cimento

Fase	Teor no cimento (% da massa)
C ₃ S	62,44
C ₂ S	9,38
C ₃ A	3,89
C ₄ AF	8,00
Calcita	6,90
Portlandita	0,02
Gipsita	5,77
Dolomita	0,28
Periclase	0,93
Etringita	2,22

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Quanto às características físicas do cimento utilizado, foram determinadas as propriedades apresentadas a seguir: (i) distribuição do tamanho de partículas, com

um analisador por difração de laser (PSA 1190 LD, Anton Paar), em meio líquido com uso de isopropanol como dispersante. A medição foi precedida de dispersão por ultrassom durante 15 segundos, e agitação para remoção de bolhas durante 5 segundos. (ii) densidade do material, obtida por picnometria a hélio (AccuPyc II 1340, Micrometrics) utilizando aproximadamente 7g de cimento. O resultado correspondeu à média de 10 medidas realizadas durante 25 minutos, à temperatura de 26,65 a 26,92°C; (iii) área superficial específica, determinada por meio ensaios de adsorção de nitrogênio (ASAP 2020, Micrometrics), com análise de aproximadamente 1 grama de material durante 130 minutos à temperatura de -195 °C. A Tabela 3 apresenta o resumo das propriedades físicas descritas acima para o cimento utilizado.

Tabela 3 - Propriedades físicas do cimento Portland

Propriedade Física	Valor
Tamanho de partícula - Percentil 10 (μm)	3,55
Tamanho de partícula - Percentil 50 (μm)	13,04
Tamanho de partícula - Percentil 90 (μm)	30,45
Densidade (g/cm^3)	2,982
Área Superficial Específica (m^2/g)	0,98

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

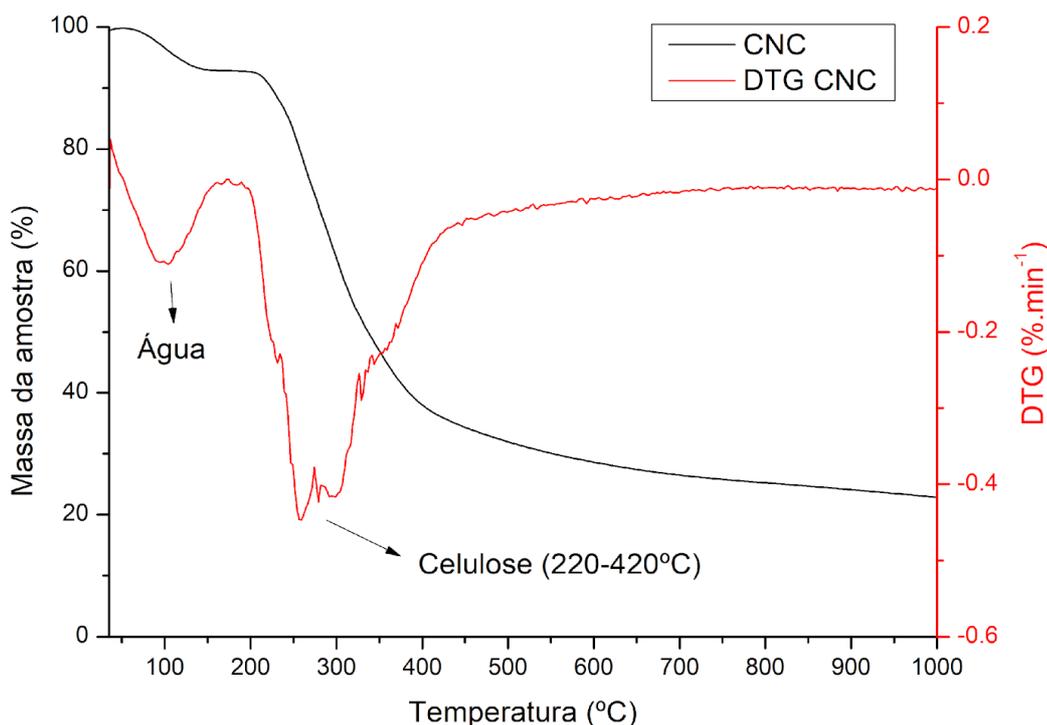
3.1.2 Caracterização da nanocelulose cristalina

A nanocelulose utilizada neste trabalho foi fornecida pela empresa Nanobiocell (Joinville/SC), em forma de solução aquosa com concentração inicial de 30% (30 g de celulose sólida em 1000 g de solução aquosa). As partículas de celulose utilizadas neste trabalho foram originadas de resíduos de papel, e processadas pelo método de hidrólise ácida. Quanto ao tipo, utilizou-se a celulose nanocristalina (CNC), caracterizada por partículas com formato semelhante ao de agulhas, de diâmetro inferior a 100 nm e o comprimento até 1000 nm.

A presença de celulose nas soluções foi confirmada por meio de análise termogravimétrica (TG). A TG permite identificar a presença de celulose de forma qualitativa em função dos intervalos de perda de massa (Tinoco *et al.*, 2023). O ensaio

de termogravimetria foi realizado com a celulose na forma de pó, a partir da secagem de uma amostra solução de CNC em estufa a 90°C e posterior moagem manual. Utilizou-se o equipamento TGA55 (TA Instruments), no intervalo de 25-1000°C com atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10°/min. A curva da percentagem de massa da amostra em função da temperatura do ensaio, bem como a sua função derivada (DTG), estão apresentadas na Figura 23. Foi detectada presença de água volatilizada na amostra, no intervalo de 75 a 150°C, que correspondeu a aproximadamente 7% da amostra. No intervalo de 220 a 420°C foi detectada presença de celulose. Kim *et al.* (2016) demonstraram que a decomposição da nanocelulose produzida por hidrólise pode iniciar a partir de 150°C e possuir um pico entre 220 e 300°C. As macromoléculas de celulose, por sua vez, costumam ter picos de decomposição entre 300 e 400°C.

Figura 23 – TG da amostra de CNC



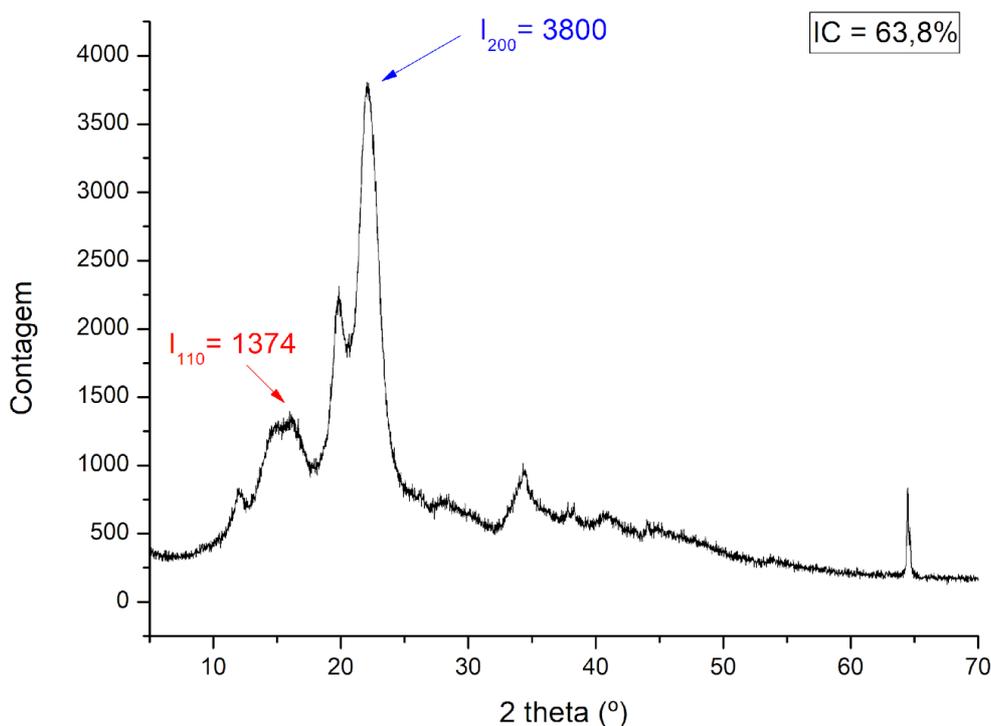
Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

O grau de cristalinidade da celulose utilizada foi investigado por meio de difração de raio-x (DRX). Para tal, foi empregada a Equação 5 de Segal *et al.* (1959) com base na intensidade dos picos de difração obtidos no ensaio, a fim de obter-se o índice de cristalinidade (IC) das partículas de celulose. As medidas foram realizadas conforme detalhado no item 3.1.1.

$$IC = (I_{200} - I_{110})/I_{200} \times 100 \quad (5)$$

onde I_{200} é a intensidade do pico cristalino correspondente ao plano cristalino 200 (2θ próximo a $22,5^\circ$) e I_{110} é a intensidade do pico amorfo entre os planos cristalinos 200 e 110 (2θ próximo a 16°). O valor encontrado para IC foi de 63,8%, conforme o difratograma apresentado na Figura 24.

Figura 24 – DRX da amostra de CNC



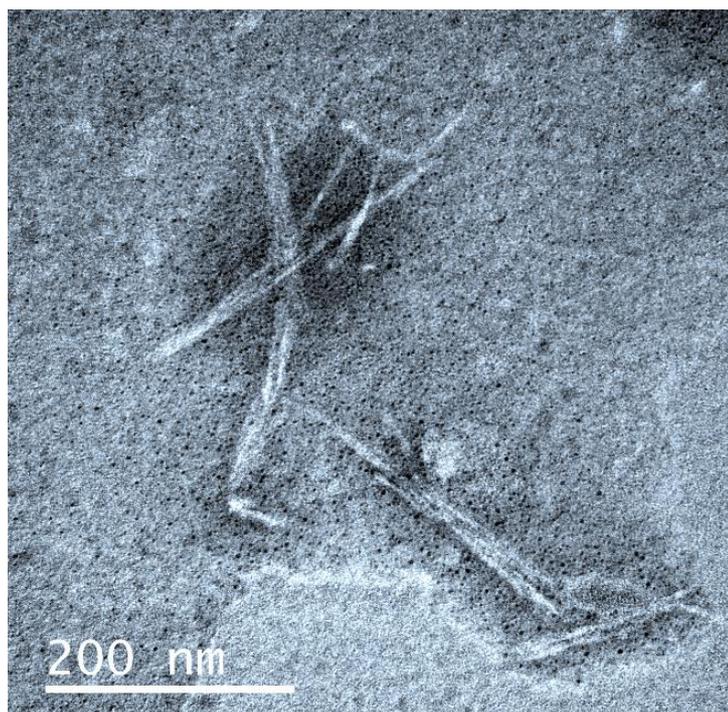
Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

A confirmação das dimensões nanométricas das partículas de celulose foi realizada por meio de dois procedimentos: microscopia eletrônica de transmissão (MET), com o microscópio JEM-2100 (JEOL); e espalhamento dinâmico de luz (DLS), com o equipamento Litesizer 500 (Anton Paar). Para a obtenção das imagens de MET e análise de DLS, foi preparada uma amostra de solução nanocelulose, diluída até a concentração de 0,1% (1 g de celulose para um litro de água), sonicadas em equipamento com potência total de 750 W e amplitude de 30% por 15 minutos, para atenuar possíveis aglomerações. Para a realização da MET, as soluções foram tingidas com acetato de uranila para gerar contraste na imagem, possibilitando a

identificação das partículas de CNC. Em seguida, as soluções foram depositadas em grade de cobre para inserção no equipamento. Para o procedimento de DLS, as amostras foram depositadas em cubetas transparentes para inserção no equipamento. Foram realizadas 10 corridas de 1 minuto a 25°C.

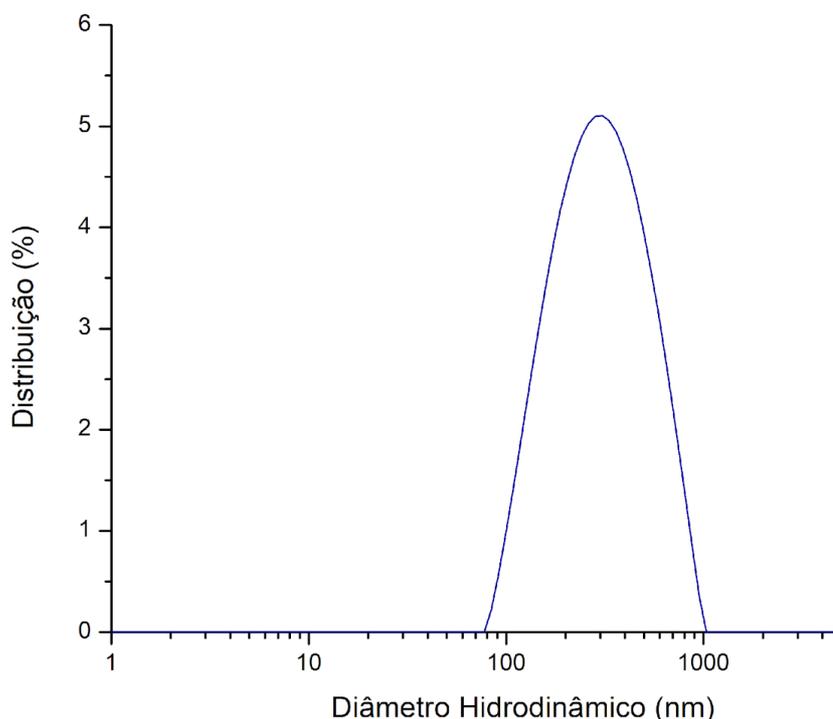
Por meio da imagem de MET (Figura 25) foi possível confirmar o formato característico de agulhas, cujo comprimento é significativamente maior que o diâmetro dos cristais. Em relação ao tamanho das partículas, notou-se que o diâmetro é nitidamente inferior ao limite de 100 nm, bem como o comprimento é inferior a 1000 nm, o que confirma a classificação da nanocelulose utilizada neste trabalho como um material nanométrico. A Figura 26 exibe a curva de distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas de nanocelulose obtida por DLS. A rigor, esta é uma unidade de medida característica do diâmetro de partículas esféricas. Neste caso, seu valor pode ser relacionado ao comprimento das agulhas de CNC. Por meio da curva de distribuição foi possível confirmar que o comprimento das partículas se encontra predominantemente no intervalo nanométrico (0 a 1000nm). Ressalta-se que, no ensaio de DLS, os valores de diâmetro hidrodinâmico medidos são afetados pela aglomeração das partículas. Assim, valores próximos ou maiores que 1000 nm podem indicar aglomerados na amostra.

Figura 25 – MET das partículas de CNC



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Figura 26 – Distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas de CNC



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

3.2 PRODUÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO

Diferentes misturas de pasta de cimento foram elaboradas para o estudo dos efeitos da nanocelulose em matrizes cimentícias quanto às propriedades reológicas. Teores sólidos de nanocelulose correspondentes a 0,00%; 0,015%; 0,005%; 0,100%; 0,250% e 0,500% em relação à massa de cimento foram analisados. Tais valores foram determinados com base quantidades aplicadas em outras pesquisas (Cao et al., 2015; Montes et al., 2020; Nassiri et al., 2021). Além do teor de CNC, as pastas analisadas possuíram as seguintes variações: (i) aplicação ou não de sonicação nas soluções de CNC, a fim de verificar os efeitos desse procedimento na dispersão das partículas de celulose e os respectivos resultados nas propriedades reológicas e na hidratação das pastas de cimento; (ii) presença ou não de superplastificante na mistura, para analisar os efeitos do uso combinado de nanocelulose e superplastificante, uma vez que esse aditivo é amplamente utilizado em materiais cimentícios por promover maior dispersão das partículas de cimento na pasta.

Amostras de 50 ml de pasta foram produzidas com auxílio de um misturador de hastes de aço acoplado a um motor de 650 W, por 2 minutos e 30 segundos (Figura

27). Para os casos em que houve medições de propriedades ao longo do tempo (ex. tensão de escoamento ao longo de 80 min. de idade da pasta), foram preparadas amostras de 250ml de pasta. Um resumo da composição (em massa) das pastas investigadas está apresentado na Tabela 02. A relação água/cimento (a/c) das pastas com superplastificante foi reduzida para 0,35 a fim de evitar a exsudação das pastas de cimento. Tal exsudação havia sido observada ao adicionar SP a pastas com a/c de 0,38.

Figura 27 – Equipamento de mistura das pastas de cimento



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Tabela 4 – Composição das pastas de cimento (proporção em massa)

Pastas	CPV	Água	SP	CNC*
Sem SP e com CNC não sonicada	1,00	0,38	-	0,000 a 0,500%*
Sem SP e com CNC sonicada	1,00	0,38	-	0,000 a 0,500%*
Com SP e com CNC sonicada	1,00	0,35	0,15%	0,000 a 0,500%*

*0,000; 0,015%; 0,050%; 0,100%; 0,250% e 0,500%

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

3.3 DISPERSÃO DAS PARTÍCULAS DE CELULOSE EM SOLUÇÃO AQUOSA

No que se refere à dispersão das partículas de celulose na solução aquosa, antes de serem adicionadas à pasta de cimento, foi verificada a influência do uso de sonicação por meio de DLS, com o equipamento Litesizer 500 (Anton Paar). Tal ensaio permite a investigação do tamanho de partículas nanométricas em um meio aquoso. Para isso, foi gerada uma curva de distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas. O efeito da sonicação na dispersão da celulose foi observado por meio da comparação entre os valores médios obtidos antes e depois do processo de sonicação das soluções. Quanto maiores os valores de diâmetro hidrodinâmico observados, entende-se que é maior o nível de aglomeração das partículas presentes na solução. A análise de dispersão foi realizada em três tipos de soluções, conforme detalhado na Tabela 5. Além de amostra apenas com CNC e água, foram produzidas amostras com adição de SP, para investigar possíveis interações entre a celulose e o SP no processo de dispersão. Tal verificação torna-se relevante uma vez que o SP é um aditivo com propriedades dispersantes, amplamente utilizado em materiais cimentícios atuais, e pode influenciar no uso de outras adições (por exemplo, no uso de CNC). O processo de sonicação foi realizado uma hora previamente aos testes, em equipamento com potência total de 750 W, amplitude de 30% e duração de 15 minutos, em lotes de 50 ml de solução. O béquer contendo a solução de CNC foi imerso em um banho de gelo durante a sonicação para atenuar o acréscimo de temperatura da solução.

Tabela 5 – Soluções de celulose com diferentes métodos de dispersão

Solução	Sonicação	Concentração de CNC (g/L de água)	Concentração de SP (g/L de água)
CNC	Não	1,00	-
CNC_son	Sim	1,00	-
CNC_SP_son	Sim	1,00	0,15

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

3.4 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DAS PASTAS DE CIMENTO

Valores para as tensões de escoamento estática e dinâmica, taxa de estruturação, viscosidade aparente e viscosidade plástica para cada mistura foram obtidos por meio do reômetro rotacional Haake Viscotester iQair. Todas as medidas foram realizadas à temperatura de 25°C, com a utilização de rotor do tipo “vane” de quatro pás com 22,0 mm de diâmetro, e béquer serrilhado de 26,0 mm de diâmetro. Os parâmetros e rotinas implementadas para a medição de cada propriedade estão detalhados nos subcapítulos a seguir.

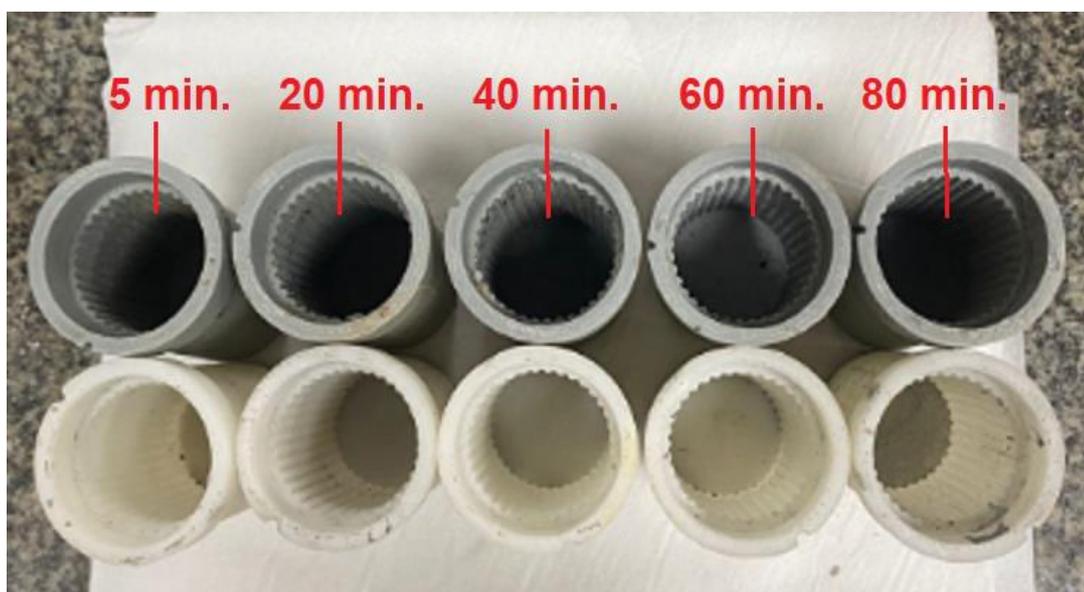
3.4.1 Medição da tensão de escoamento estática e taxa de estruturação

A rotina executada pelo reômetro para a medição da τ_{0s} consistiu na aplicação de uma taxa de cisalhamento com crescimento linear entre 0,001 e 0,050 s⁻¹ durante 90 segundos, com leitura da tensão aplicada a cada 0,5 segundo. Tal intervalo de taxa de cisalhamento corresponde a valores nos quais o deslocamento de material é mínimo, representando o início do fluxo a partir de um estado de repouso. A τ_{0s} foi determinada como o pico de tensão registrado durante o procedimento, que caracteriza o início do escoamento do material. Os testes foram realizados com 5 minutos de idade de cada pasta (tempo a partir do momento em que a água foi adicionada ao cimento). Duas medidas foram realizadas para cada pasta, das quais foi obtida a média aritmética. Os ensaios foram repetidos para os casos nos quais houve variação maior que 10% entre as medidas. Sendo assim, o erro esperado para este ensaio é de no máximo 10% (tal valor foi indicado nos gráficos).

A A_{thix} foi obtida através da medição da τ_{0s} ao longo dos primeiros 80 minutos de idade da pasta. Foram medidos valores de τ_{0s} nas idades de 5, 20, 40, 60 e 80 minutos. Com os resultados, foi ajustada uma linha de tendência dos pontos de τ_{0s} nas diferentes idades da pasta. O valor de A_{thix} representa o ganho de τ_{0s} ao longo do tempo (em repouso), e foi determinado como a inclinação da linha de tendência gerada. Para verificação do A_{thix} , foram testados apenas dois teores de adição de CNC, além da pasta de referência: 0,050% (representativos de baixos teores) e 0,500% (representativo de altos teores), com suas respectivas variações: sem sonicação, com sonicação e com SP e sonicação. Para viabilizar a determinação da τ_{0s} ao longo do tempo, as pastas foram produzidas em lotes de 250 ml divididos em

10 béqueres de reômetro, sendo medidos 2 béqueres em cada idade. Assim, cada amostra permaneceu intacta até a respectiva idade do ensaio. Os béqueres foram cobertos com papel umedecido para atenuar a perda de água por evaporação nas amostras durante o repouso. O fato de cada amostra ser analisada em 10 béqueres diferentes possibilitou que o ensaio fosse realizado de forma padronizada, no qual as amostras de fato permaneceram em repouso durante todo o tempo determinado. Caso houvesse necessidade de reutilização do béquer, as amostras seriam perturbadas para inserção no reômetro, e por consequência teriam seu tempo de repouso afetado por tal perturbação. A solução utilizada neste trabalho está representada na Figura 28.

Figura 28 – Béqueres de reômetro (3D) para medição ao longo do tempo



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

3.4.2 Geração das curvas de fluxo

Para determinação da tensão de escoamento dinâmica e das viscosidades aparente e plástica das pastas, foi gerada uma curva de fluxo das amostras logo após a realização do procedimento descrito no subcapítulo anterior. A seguinte rotina foi aplicada para a geração da curva de fluxo: (i) Aplicação de uma taxa de cisalhamento crescente com variação linear de 0 a 100 s^{-1} ao longo de 90 segundos, correspondente à porção ascendente da curva (ii) manutenção da taxa de 100 s^{-1} por 30 segundos; (iii) aplicação de uma taxa de cisalhamento decrescente com variação linear de 100 a

0 s⁻¹ ao longo de 90 segundos, correspondente à parte descendente da curva de fluxo. Durante todo o procedimento, a tensão aplicada pelo reômetro foi medida a cada 0,5 segundo.

3.4.2.1 Medição da tensão de escoamento dinâmica

Os valores de τ_{0d} foram obtidos a partir da porção decrescente da curva de fluxo, ajustada com modelo reológico de Herschel-Bulkley (Equação 6) por meio do *software Data Manager (RheoWin)*. A expressão característica do modelo de Herschel-Bulkley está apresentada na Equação (6).

$$\tau = \tau_{0d} + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (6)$$

O valor de τ_{0d} (Pa) é equivalente à τ (Pa) quando a $\dot{\gamma}$ é igual a zero. K (Pa.s) é o coeficiente de consistência e n (adimensional) é o expoente de consistência ou índice pseudoplástico;

3.4.2.2 Medição da viscosidade aparente

A viscosidade aparente η (Pa.s) ao longo de toda a curva de fluxo foi medida pela Equação (7). Para fluidos não newtonianos, como no caso das pastas de cimento, o valor não é constante pois varia de acordo com a taxa de cisalhamento. Sendo assim, para cada pasta testada, foi apresentado o gráfico de η em função de $\dot{\gamma}$, utilizando-se a porção descendente da curva de fluxo.

$$\eta = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (7)$$

3.4.3.3 Medição da viscosidade plástica

A viscosidade plástica μ (em Pa.s) foi determinada de acordo com a Equação 8, considerando apenas o intervalo de taxa de cisalhamento entre 10 e 60 s⁻¹ da parte descendente da curva de fluxo. Tais valores foram escolhidos pois neste intervalo a

curva comporta-se de maneira linear (R^2 maior que 0,990) em todas as pastas testadas.

$$\mu = \frac{\tau_{60} - \tau_{10}}{50} \quad (8)$$

A Equação 8 corresponde à inclinação de uma reta no intervalo selecionado, onde τ_{10} é a tensão (em Pa) medida para a $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$, em Pa, e τ_{60} é a tensão medida quando $\dot{\gamma} = 60 \text{ s}^{-1}$.

3.5 INVESTIGAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO

A hidratação das pastas de cimento foi avaliada com o intuito de relacionar possíveis efeitos da CNC nas propriedades reológicas com a evolução das reações de hidratação nas primeiras idades. Esta etapa foi realizada por meio de calorimetria isotérmica, análise termogravimétrica (TG) e difratometria de raio-x (DRX). Os ensaios de TG e DRX foram selecionados para investigar possíveis evoluções na hidratação das pastas na primeira hora de idade, intervalo no qual as medidas de calorimetria não permitem conclusões claras. Os procedimentos estão descritos nos subcapítulos a seguir.

3.5.1 Calorimetria Isotérmica

A cinética de hidratação das pastas foi avaliada por meio de calorimetria isotérmica, utilizando um calorímetro TAM Air (TA Instruments) de 8 canais operando a 23°C durante 72 horas. Para isso, 9,28 g de pasta foram adicionadas a uma ampola de vidro. Foi utilizada água na ampola de referência, com quantidade proporcional que resultasse na mesma inércia térmica da amostra. Nesta etapa, além das misturas sem celulose, foram testados apenas dois teores de adição de CNC: 0,050% (representativo de baixos teores) e 0,500% (representativo de altos teores), com suas respectivas variações: (i) sem sonicação; (ii) com sonicação e (iii) com SP e sonicação. Esta análise permitiu indicar um potencial efeito de retardo ou aceleração na hidratação do cimento em função da presença das celulosas por meio de uma

curva de fluxo de calor ao longo do tempo. Ainda, possibilitou a verificação da liberação de calor acumulada ao longo das 96 horas, o que indica a intensidade da hidratação nesse período. Os resultados foram normalizados para a massa de cimento da amostra; para o cálculo do calor acumulado, foram desconsiderados os primeiros 30 min de liberação de calor.

3.5.2 DRX e TG (hidratação)

Para melhor relacionar a evolução da hidratação com as propriedades reológicas testadas, a composição das pastas foi analisada com 1 hora de idade, por meio do cruzamento de análises de TG e DRX. Para isso, a hidratação das pastas foi interrompida com 1 hora, por meio de troca de solvente utilizando isopropanol, seguindo o procedimento sugerido pelo RILEM TC-238 (SNELLINGS *et al.*, 2018). Após a troca de solvente, as pastas foram filtradas à vácuo durante 20 minutos e secas a 40°C em estufa durante 10 minutos, para eliminar a solução de isopropanol das pastas. As mesmas misturas submetidas aos ensaios de calorimetria foram investigadas por DRX e TG, na forma de pó fino.

A análise de DRX foi realizada de forma similar à caracterização do cimento (capítulo 3.1.1). A hidratação das diferentes pastas foi comparada por meio da quantidade de fases mineralógicas que indicam a evolução da hidratação nas primeiras horas (ex. formação de etringita/portlandita, consumo de C₃A/gipsita). Nos ensaios de TG utilizou-se o equipamento TGA55 (TA Instruments), no intervalo de 25-1000°C com atmosfera de N₂ e taxa de aquecimento de 10°/min. Para a comparação das diferentes pastas, foram gerados gráficos da função derivada da perda de massa da amostra (DTG) em função da temperatura do ensaio. De acordo com os picos encontrados, foram identificadas as principais fases presentes na amostra. Possíveis diferenças na hidratação das pastas foram determinadas pela comparação qualitativa dos gráficos de DTG.

3.6 APLICAÇÃO PRÁTICA DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS COM NANOCELULOSE - IMPRESSÃO 3D

Avaliou-se o desempenho de materiais cimentícios com adição de nanocelulose em aplicações práticas. Com base nos resultados das pastas de

cimento, foi observado que o uso de CNC poderia trazer benefícios ao comportamento reológico de materiais cimentícios para aplicação em impressão 3D. Para isso, foram adicionados os teores de CNC correspondentes a 0,015% e 0,050% da massa de ligante (cimento e sílica ativa) a uma argamassa de referência para impressão 3D, obtida de De Matos *et al.* (2024). A Tabela 6 apresenta as misturas de argamassa produzidas, em proporção de massa.

Tabela 6 – Composição das argamassas para impressão 3D

Argamassa	CPV	Sílica Ativa	Água	Areia	SP	CNC
3D_REF	0,9	0,1	0,38	1,20	0,30%	-
3D_CNC0,015	0,9	0,1	0,38	1,20	0,30%	0,015%
3D_CNC0,050	0,9	0,1	0,38	1,20	0,30%	0,050%

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

3.6.1 Produção das argamassas

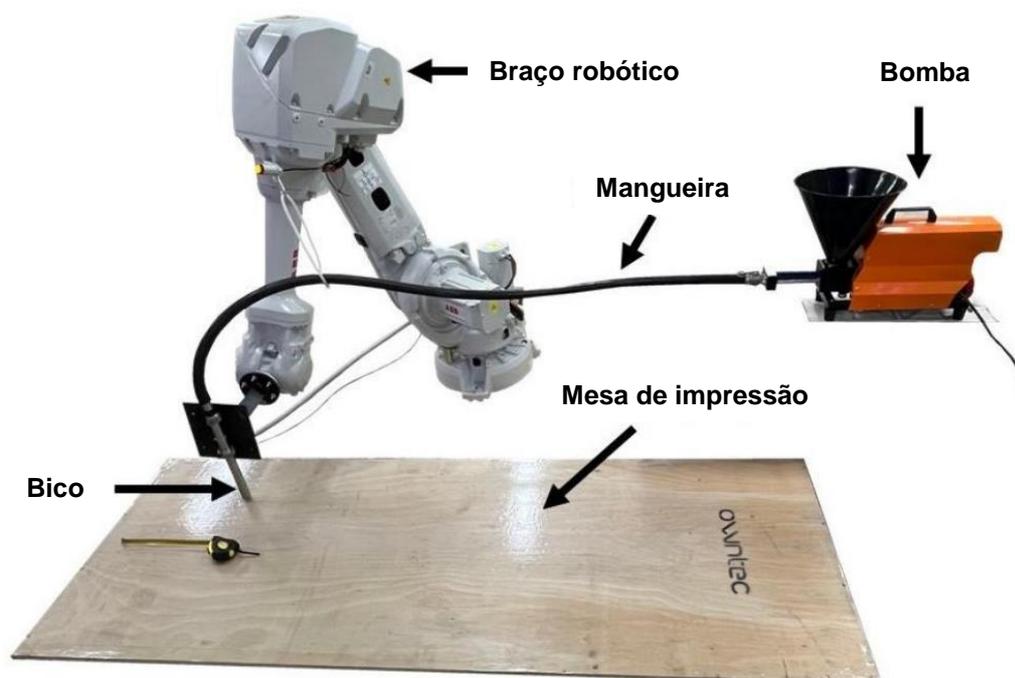
As argamassas foram preparadas em lotes de 10 litros, com a utilização de um misturador com capacidade para 35 litros e rotação de 60 rpm. O processo de mistura durou 20 minutos e foi realizado conforme as seguintes etapas: (i) a água de mistura e a solução de nanocelulose foram previamente misturadas para melhor dispersão da celulose no meio aquoso; (ii) a areia e a água de mistura com a solução de nanocelulose foram inseridas no equipamento e misturadas por 2 minutos; (iii) o cimento foi gradualmente adicionado até o tempo de 10 minutos de mistura; (iv) o aditivo SP foi adicionado, e a amostra foi misturada por mais 5 minutos; (v) a sílica ativa foi adicionada, e a amostra foi misturada por mais 5 minutos, totalizando 20 minutos de mistura ao todo.

3.6.2 Testes de impressão (*buildability*)

A impressão da argamassa ocorreu com 35 minutos de hidratação do material (15 minutos após o fim da mistura). Foi utilizado um braço robótico de 6 eixos

comercializado como IRB 4600 2.05/60, da empresa ABB. O bombeamento do material foi realizado com uma bomba de potência 1100 W e capacidade de 6 L. Uma mangueira de borracha de 2,0 m conectou a saída da bomba a um bico de extrusão cilíndrico, com diâmetro de 22 mm. O sistema de impressão está ilustrado na Figura 29.

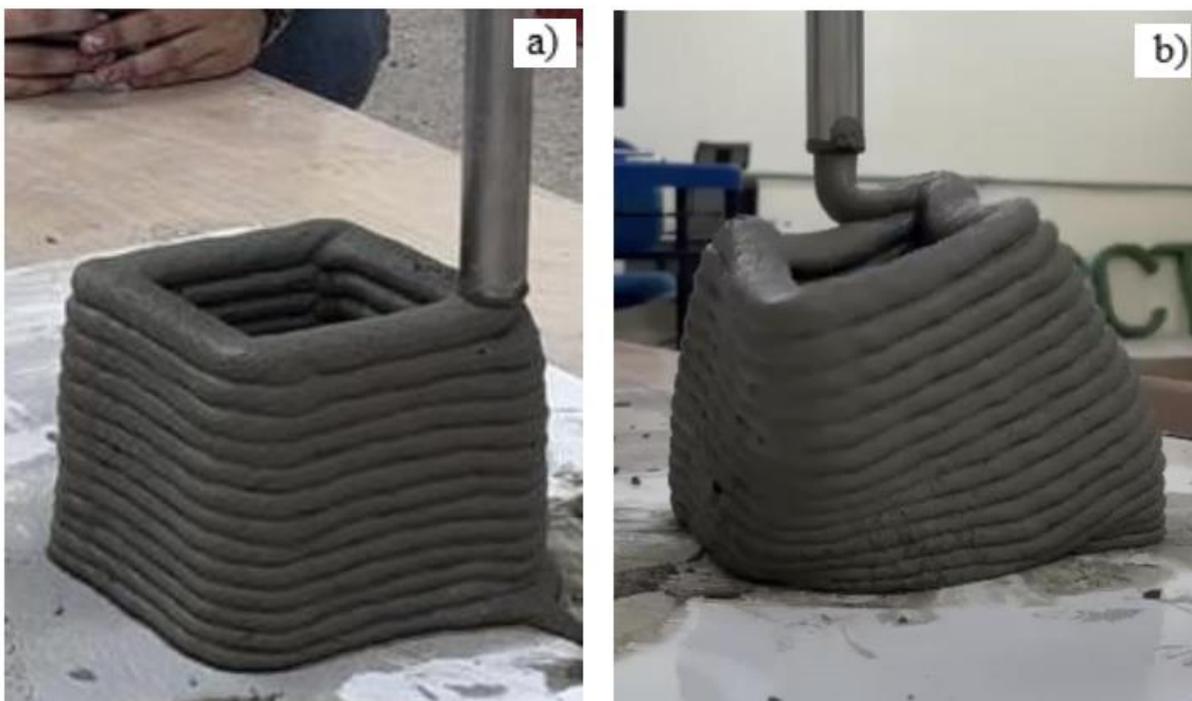
Figura 29 – Sistema de impressão 3D



Fonte: Adaptada de De Matos *et al.* (2024).

Por meio da impressão de um objeto com seção quadrada (ver Figura 30), cujos lados mediam 120 mm, foi verificado parâmetro “*buildability*”, que se trata do maior número de camadas sucessivas que o material suporta antes de colapsar. As camadas possuíam 22 mm de largura e 10 mm de altura. O objeto foi impresso em uma velocidade de movimento do bico de 75 mm/s, em camadas sucessivas até o colapso.

Figura 30 – a) objeto durante impressão; b) colpaso das camadas



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

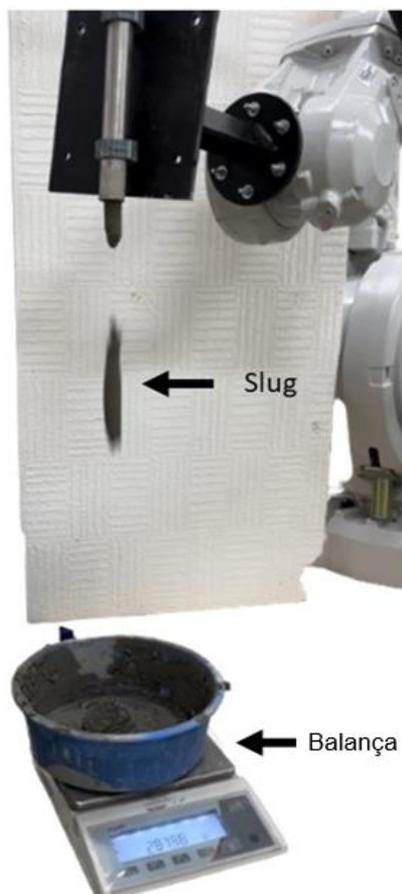
3.6.3 Ensaios reológicos das argamassas para impressão 3D

A tensão de escoamento estática das argamassas para impressão 3D com 40 minutos de idade (logo após a impressão ser finalizada) foi verificada a fim de relacionar tais propriedades com o número máximo de camadas impressas. Para isso, foi realizado o ensaio denominado *Slug Test*, proposto por Duculombier *et al.* (2021). Tal procedimento permitiu a obtenção da tensão de escoamento *in loco*, com a utilização do próprio sistema de impressão e uma balança ao invés de reômetros. A realização do *slug test* consistiu na extrusão contínua da argamassa (utilizando o mesmo sistema e parâmetros da impressão do objeto), com o bico extrusor parado. O bico foi posicionado a uma certa altura de forma que a argamassa impressa não encostasse em qualquer superfície. Por ação do bombeamento e da gravidade, segmentos (*slugs*) de argamassa (ver Figura 31) eram desprendidos e depositados em um recipiente sobre uma balança digital. A massa computada para 25 *slugs* consecutivos, foi utilizada na Equação 9 para determinar a tensão de escoamento (τ_{0s}) em Pa.

$$\tau_{0s} = \frac{g \cdot m}{\sqrt{3} \cdot S} \quad (9)$$

onde g é a aceleração gravitacional (m/s^2), m é a média da massa de cada *slug* (kg), e S é a área da seção interna do bixo extrusor (m^2).

Figura 31 – *Slug Test*



Fonte: Adaptada de De Matos *et al.* (2024).

A taxa de estruturação das argamassas foi verificada por meio de reometria rotacional, com a medição da τ_{0s} ao longo das idades de 25, 40 e 60 minutos (5, 20 e 40 minutos após o fim da mistura, respectivamente). O procedimento de ensaio foi igual ao realizado para as pastas de cimento, apresentado no capítulo 3.4.1. Os valores de τ_{0s} aos 40 minutos de idade, que foram medidos pelo *slug test* e pelo reômetro, foram comparados.

A tensão de escoamento (e sua evolução ao longo do tempo) é a propriedade que mais se relaciona com a capacidade de construção de camadas (*buildability*) do material. Nesta etapa, não foram medidas as propriedades de viscosidade e tensão

de escoamento dinâmica, ambas mais relacionadas ao bombeamento do material. Todavia, para análise da influência do uso de CNC no bombeamento das argamassas, foi medida por duas vezes a vazão de argamassa (L/min) durante a realização do *slug test*. Todos os parâmetros do teste, inclusive a potência e velocidade da bomba foram mantidos iguais. Tal medida foi comparada entre as diferentes argamassas para verificar possíveis aumentos de vazão (maior facilidade de bombeamento) no bombeamento. A potência efetiva da bomba foi mantida constante em 50% (total da bomba 1100W) durante todo o procedimento.

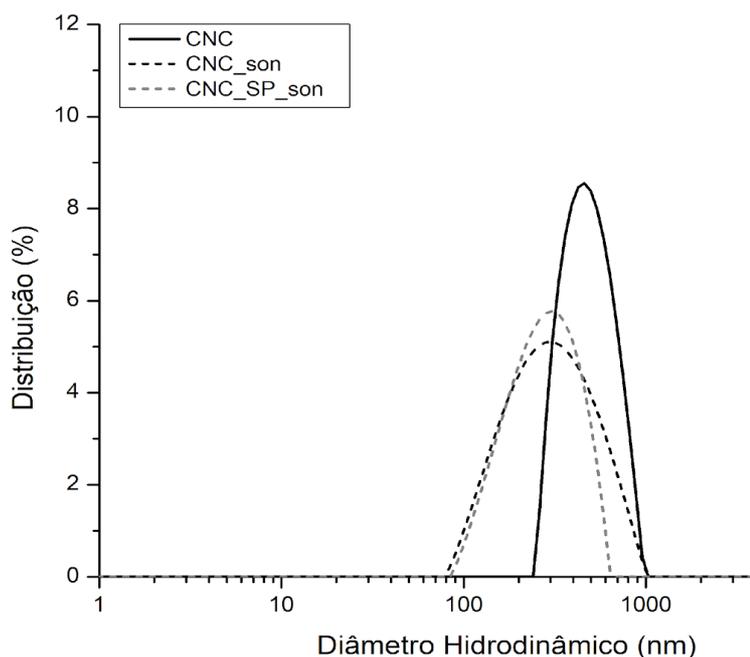
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados referentes à execução dos procedimentos descritos no capítulo anterior, bem como a respectiva discussão dos resultados obtidos.

4.1 EFEITOS DA SONICAÇÃO NA DISPERSÃO DAS SOLUÇÕES DE CNC

As soluções da Tabela 4 (Capítulo 3.2) tiveram a curva de distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas obtida por meio de DLS. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 32. A Tabela 7 apresenta a média do diâmetro hidrodinâmico observado para cada solução. A partir da análise da curva de distribuição do diâmetro hidrodinâmico e de seu valor médio, observou-se que as soluções sonicadas apresentaram menor tamanho médio de partículas, o que sugere que a sonicação foi efetiva para dispersar parte da solução de CNC. A leitura do diâmetro hidrodinâmico médio das partículas das soluções sonicadas foi reduzido de 566,9 nm para 318,6 nm (-43,8%) na ausência de SP, e de 568,5 nm para 343,5 nm (-39,6%) na presença de SP (-39,6%).

Figura 32 – Distribuição do diâmetro hidrodinâmico das partículas de CNC



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Tabela 7 – Diâmetro hidrodinâmico médio das partículas de CNC

Solução	Sonicação	Diâmetro Hidrodinâmico Médio (nm)
CNC	Não	566,9
CNC_son	Sim	318,6
CNC_SP_son	Sim	343,3

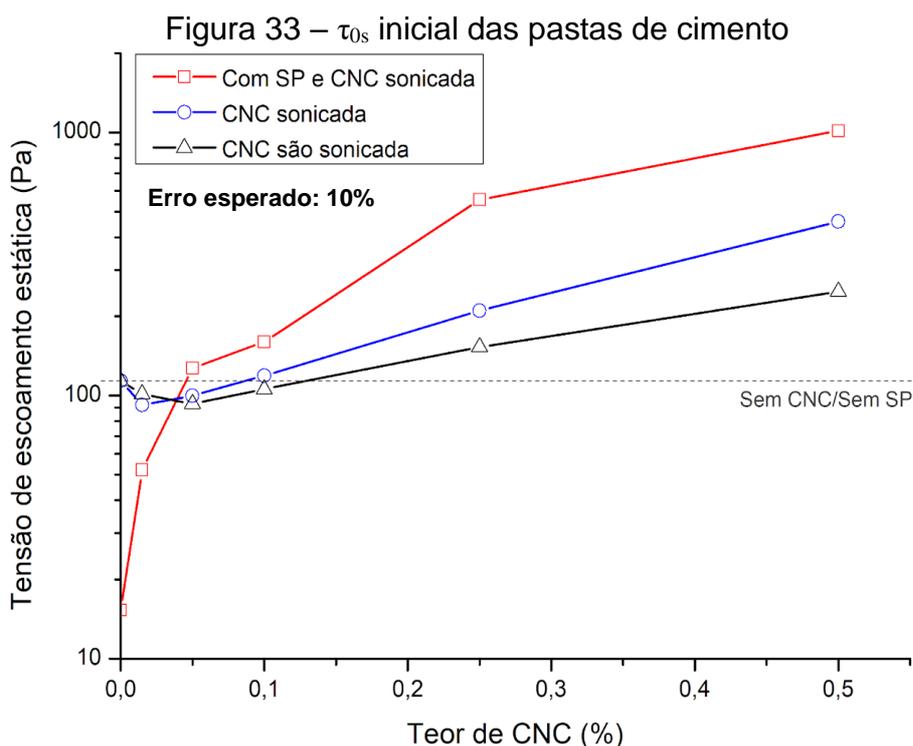
Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

O efeito adição de SP na solução sonicada foi registrado apenas por um moderado aumento no diâmetro hidrodinâmico das partículas. Sugere-se que não há melhora significativa na dispersão da celulose em meio aquoso com uso de SP.

4.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS PASTAS DE CIMENTO

4.2.1 Resultados para a tensão de escoamento estática

Na Figura 33 está representado, de forma gráfica, o comportamento da τ_{0s} inicial (medida com 5 minutos de hidratação da pasta), de acordo com o teor de CNC adicionado. Foram comparados os resultados das pastas nas três diferentes condições de solução de celulose: sonicadas, não sonicadas, e sonicadas com SP.



A tabela 8 apresenta os menores e maiores valores da tensão de escoamento observadas para cada grupo de pasta, bem como o teor de CNC que ocasionou tais valores.

Tabela 8 - τ_{0s} inicial mínima e máxima das pastas de cimento

Amostras	τ_{0s} sem CNC	τ_{0s} mínima (Teor de CNC)	τ_{0s} máxima (Teor de CNC)
CNC não sonicada	113,8 Pa	93,1 Pa (0,050%)	248,6 Pa (0,500%)
CNC sonicada	113,8 Pa	92,1 Pa (0,015%)	458,2 Pa (0,500%)
Com SP e CNC sonicada	15,3 Pa	15,3 Pa (sem CNC)	1015,2 Pa (0,500%)

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Pela análise dos resultados, foram identificadas as seguintes tendências:

(i) Nas pastas sem aditivo superplastificante, baixos teores de CNC (menores que 0,100%), levaram à diminuição da τ_{0s} , tanto nas amostras sonicadas quanto nas não sonicadas. Nas mesmas amostras, teores de CNC acima de 0,100% aumentaram de forma significativa a τ_{0s} . Tais resultados são coerentes com os trabalhos de Cao *et al.* (2015) e Montes *et al.* (2020), nos quais também foi observada tal tendência. Todavia, no presente trabalho, as diminuições de τ_{0s} não foram tão intensas quanto as relatadas por Cao *et al.* (2015) e Montes *et al.* (2020). Segundo os autores, em baixos teores de CNC predomina um efeito de estabilização estérica, no qual as partículas de celulose são adsorvidas nos grãos de cimento, e de forma física impedem a atração entre partículas de cimento. Este fenômeno consiste em um efeito similar ao do superplastificante. Adicionalmente, os mesmos autores salientaram que a estabilização estérica apenas prevalece em teores até ~0,1-0,2% de CNC, pois em teores maiores a adsorção completa das partículas de CNC é dificultada (menos área de superfície de cimento por partícula de CNC). Sendo assim, nesses teores predomina o efeito físico do atrito das partículas de celulose em meio à pasta, bem como possíveis aglomerações de CNC. Uma consequência da aglomeração de partículas de CNC, por exemplo, é o aprisionamento de água livre nesses

aglomerados (uma vez que a celulose é hidrofílica), prejudicando a fluidez da pasta e aumentando a τ_{0s} . No processo de produção da CNC utilizada neste trabalho não se utilizou surfactantes, que poderiam causar saturação da superfície da celulose e prejudicar sua adsorção no cimento.

(ii) No caso das pastas com aditivo superplastificante, qualquer adição de CNC (desde 0,015%) aumentou de forma significativa a tensão de escoamento. Uma possível causa é a adsorção competitiva entre as partículas de CNC e SP. Como as partículas de SP são produzidas com o intuito de serem adsorvidas nos grãos de cimento, elas ocupam de forma predominante a superfície desses grãos, conforme relatado por Björnström e Chandra, 2003. Sendo assim, caso a adsorção de SP no cimento faça com que a maioria das partículas de CNC não sejam adsorvidas pelos mesmos grãos de cimento, predomina o efeito físico de atrito ou aglomeração dos cristais de celulose livres na pasta.

(iii) Os efeitos de aumento da τ_{0s} foram mais intensos nas pastas sonicadas com SP, seguidos das pastas sonicadas sem SP. O uso de soluções de CNC não sonicadas geraram aumentos menos intensos na tensão de escoamento estática. Esse efeito pode ser relacionado com o fato de que, de forma geral, uma maior dispersão dos nanomateriais potencializa seus efeitos no material cimentício, conforme apresentado no capítulo de revisão.

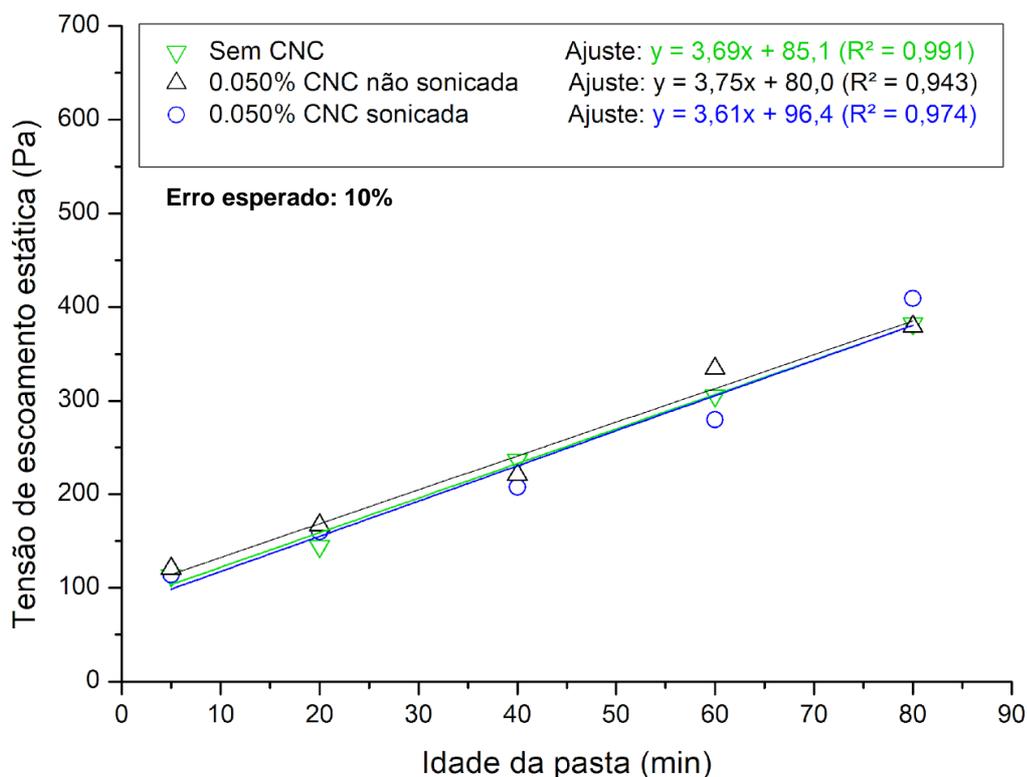
4.2.2 Resultados para a taxa de estruturação

A Figura 34 exibe a evolução da τ_{0s} ao longo do tempo para as pastas sem SP com baixo (0,050%) e alto (0,500%) teor de CNC, ambos comparados com a pasta sem celulose. A Figura 35 apresenta os mesmos resultados para as pastas com SP. Os pontos medidos foram ajustados por uma reta cuja inclinação é o valor de A_{thix} . Os valores de A_{thix} para todas as amostras estão resumidos na Tabela 9.

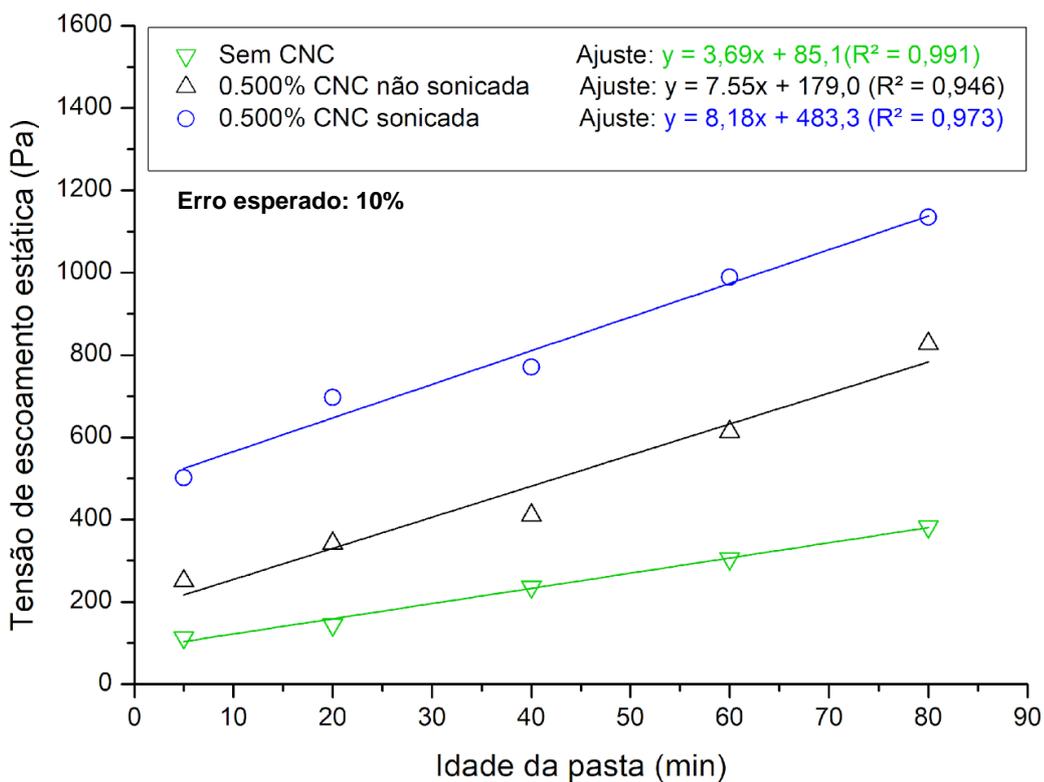
A adição de 0,050% de CNC não gerou efeitos significativos na taxa de estruturação quando comparada à amostra sem CNC. O uso da sonicação também não influenciou os valores de A_{thix} para esse teor de CNC. Em contrapartida, para o teor mais alto de CNC (0,500%), houveram efeitos significativos. Nesse caso, a adição de CNC ocasionou aumento do valor de A_{thix} em até 221% quando comparada com a pasta de referência. A influência da CNC foi similar para as pastas com e sem SP,

principalmente quanto ao aumento expressivo causado pelo teor de CNC de 0,500%. No caso das pastas com SP, o valor de A_{thix} da pasta sem CNC foi superior às pastas sem SP (e levemente superior à pasta com SP e 0,015% CNC). Quanto à utilização de sonicação, pouca influência foi observada, uma vez que o A_{thix} da pasta com celulose sonicada foi apenas 8,3% maior do que o da pasta com celulose não sonicada. Para possível influência da hidratação do cimento nos resultados de A_{thix} , foram analisados os testes de hidratação apresentados em capítulos seguintes. Conforme observado no capítulo de revisão, as partículas de CNC em altos teores podem formar aglomerados (redes) e adsorver água livre da mistura. Uma hipótese para esse comportamento é que, como essas possíveis redes de partículas de CNC não são “quebradas” por tensões externas (pois a pasta está em repouso) elas podem gerar um efeito de estruturação ao longo do tempo dentro da pasta (efeito tixotrópico), refletido pelo A_{thix} .

Figura 34 – Pastas sem SP: a) A_{thix} das pastas com 0,050% de CNC; b) A_{thix} das pastas com 0,500% de CNC.



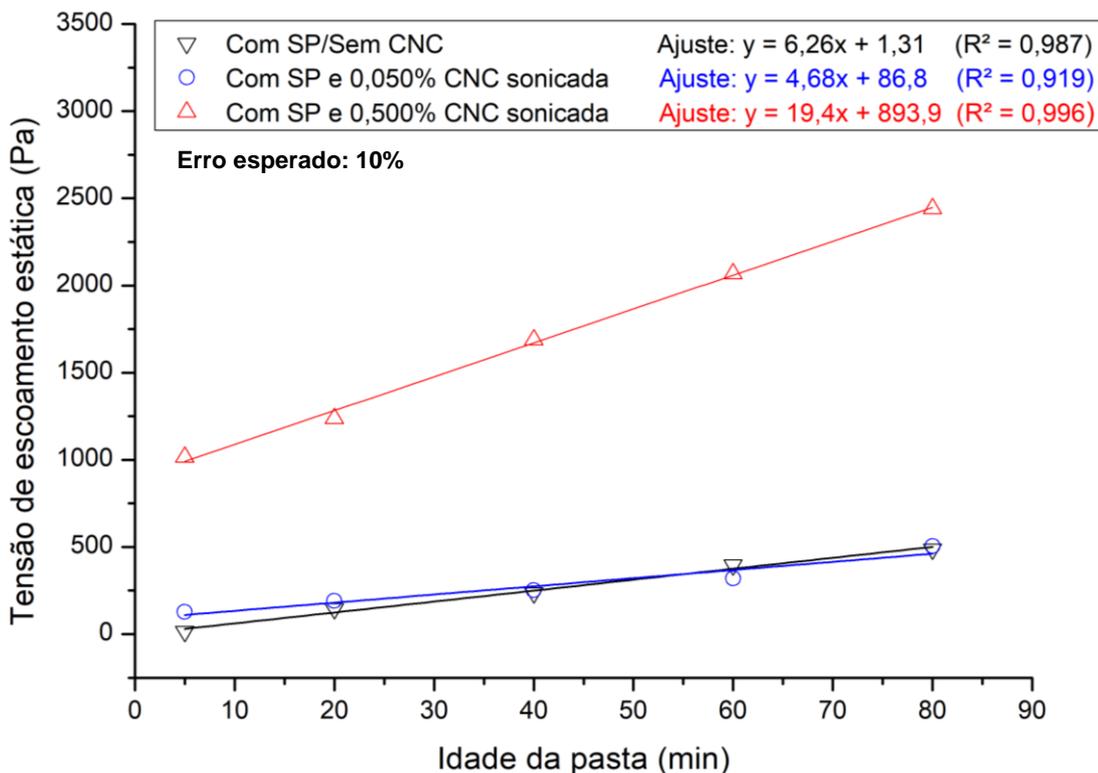
(a)



(b)

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Figura 35 – A_{thix} das Pastas com SP (CNC sonicada)



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

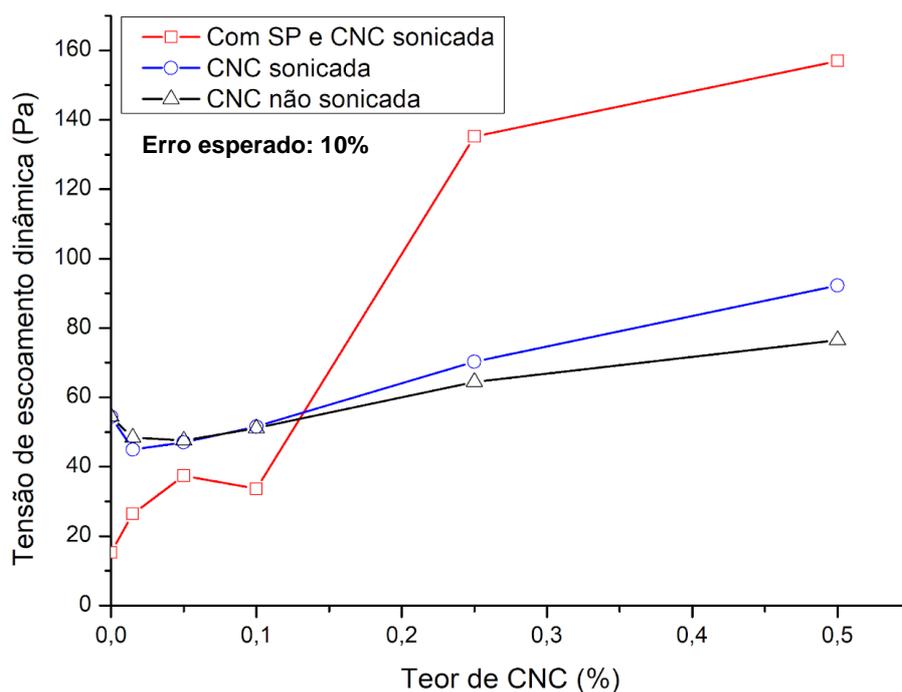
Tabela 9 – Valores de A_{thix} das pastas testadas

Teor de CNC	A_{thix} (Pa/min)		
	Sem CNC	0,050% CNC	0,500% CNC
Amostra			
CNC não sonicada	3,69	3,75	7,55
CNC sonicada	3,69	3,61	8,18
Com SP e CNC sonicada	6,26	4,68	19,4

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

4.2.3 Resultados para a tensão de escoamento dinâmica

O comportamento das pastas com diferentes teores de CNC, quanto à τ_{0d} com 5 minutos de idade, está representado na Figura 36. Novamente, foram comparados os resultados das pastas com soluções de celulose não sonicadas, sonicadas, e sonicadas com superplastificante. A tabela 10 apresenta os menores e maiores valores da tensão de escoamento dinâmica observadas para cada grupo de pasta, bem como o teor de CNC que ocasionou tais valores.

Figura 36 - τ_{0d} das pastas de cimento

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Tabela 10 – Resumo da τ_{0d} das pastas de cimento

Amostras	τ_{0d} sem CNC	τ_{0d} mínima com CNC (Teor)	τ_{0d} máxima com CNC (Teor)
CNC não sonicada	54,5 Pa	47,6 Pa (0,050%)	76,53 Pa (0,500%)
CNC sonicada	54,5 Pa	44,9 Pa (0,015%)	92,3 Pa (0,500%)
Com SP e CNC sonicada	15,3 Pa	15,3 Pa (sem CNC)	157,0 Pa (0,500%)

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Os efeitos da nanocelulose na τ_{0d} foram similares aos observados para a τ_{0d} . Para as pastas com soluções de CNC não sonicadas, houve diminuição da τ_{0d} em teores abaixo de 0,100%, e aumento de τ_{0d} em teores acima de 0,100%. Houve aumento de τ_{0d} para todos os teores de CNC nas pastas com superplastificante.

O efeito do aumento de τ_{0d} em teores acima de 0,100% de CNC foi mais intenso quando a celulose foi sonicada. Dessa forma, as mesmas explicações e discussões realizadas no capítulo 5.2.1 aplicam-se neste caso.

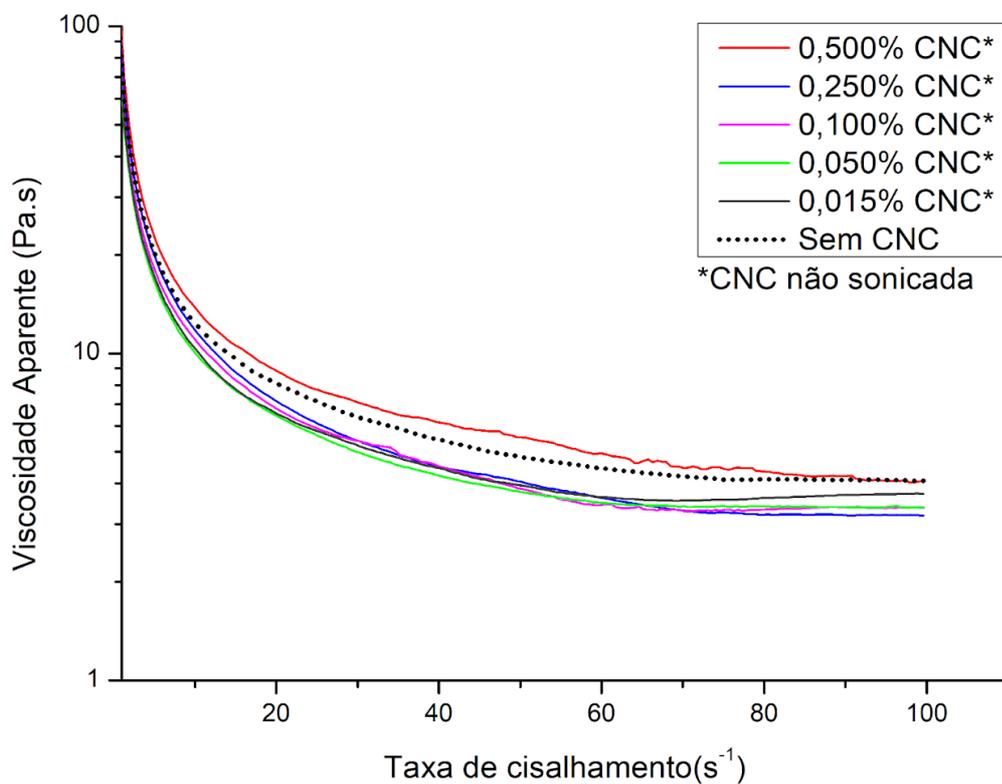
4.2.4 Resultados para a viscosidade aparente

Nas Figuras 37 e 38 estão apresentadas curvas de η em função da taxa de cisalhamento das pastas com CNC não sonicada, e com CNC sonicada, respectivamente. Todos os teores de CNC adicionados estão apresentados no mesmo gráfico para comparação.

Para as pastas sem uso de sonicação, notou-se que os teores de CNC abaixo 0,500% testados neste trabalho causaram diminuição da η em grande parte da curva, quando comparadas à pasta de referência (sem CNC). A pasta com 0,500% de CNC promoveu aumento moderado da η ao longo de toda a curva.

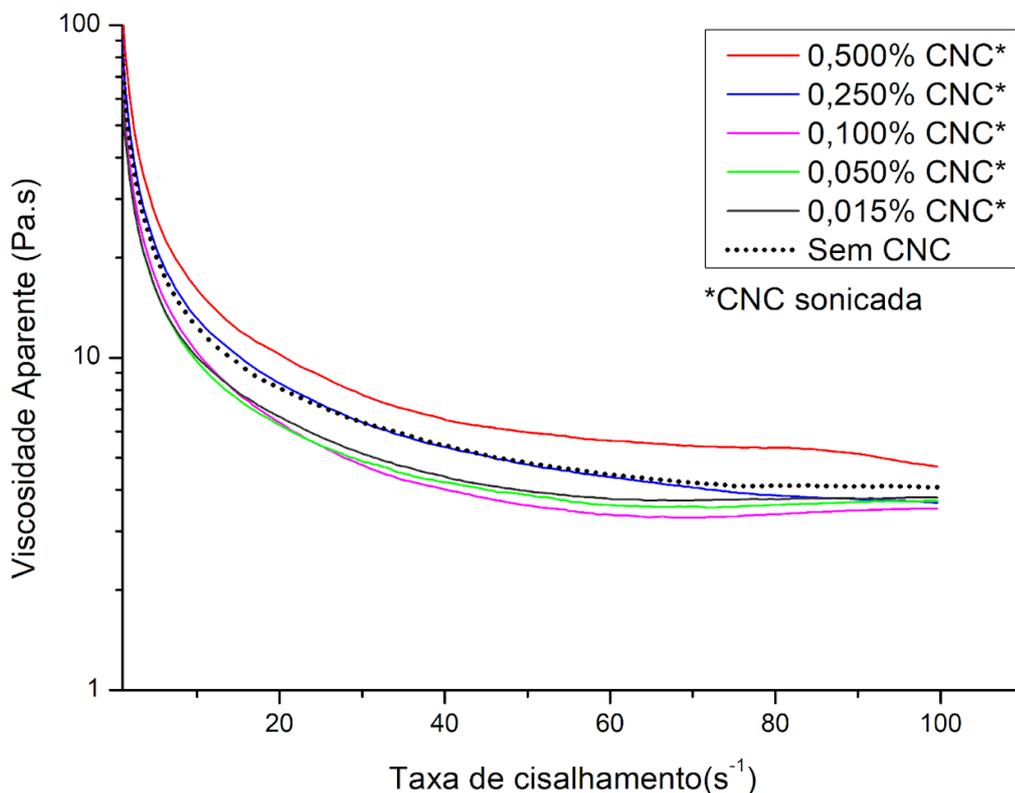
No caso das pastas com CNC sonicada, foi observado que a redução da η ocorreu nos teores abaixo de 0,250% de CNC. Para o teor de 0,250%, a curva mostrou-se muito próxima da pasta de referência. O teor de 0,500% de CNC causou aumento mais pronunciado da η ao longo de toda a curva. Na comparação das pastas com e sem sonicação, percebeu-se comportamento similar nos teores de CNC abaixo de 0,100%. Em teores mais altos, a sonicação da solução gerou pastas mais viscosas.

Figura 37 – Viscosidade aparente das pastas com CNC não sonicada



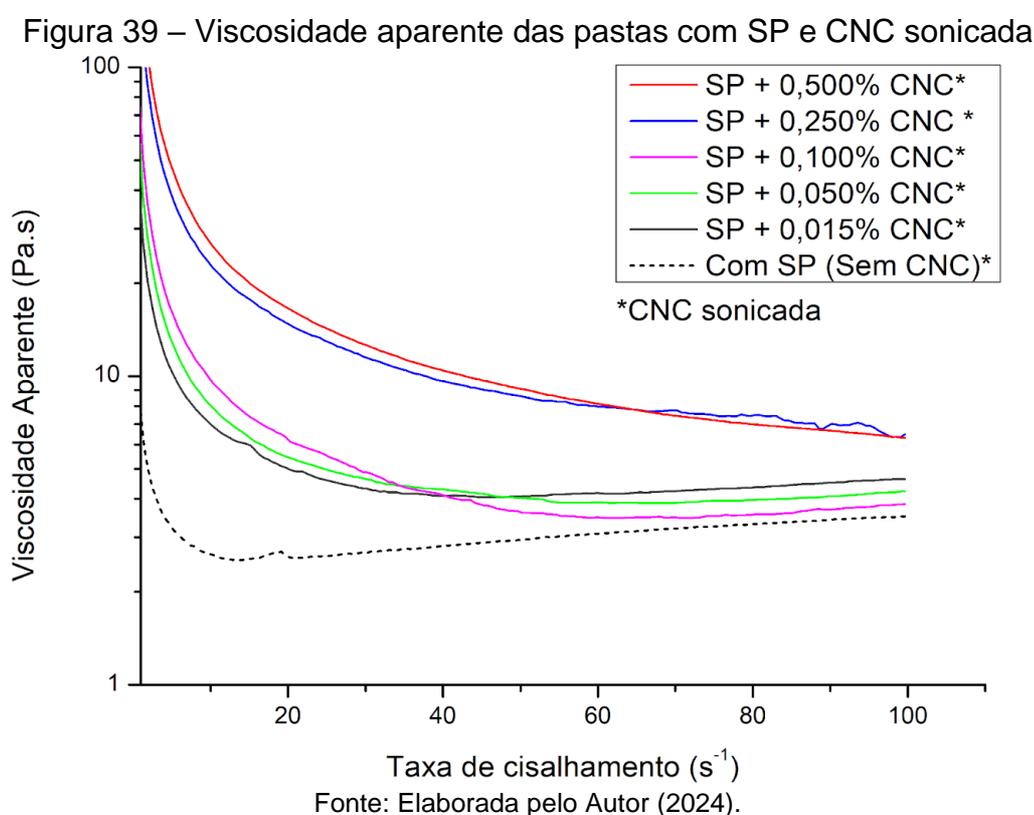
Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Figura 38 – Viscosidade aparente das pastas com CNC sonicada



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Em todos os casos em que a τ_{0s} foi diminuída pelo uso de CNC, a η também foi reduzida. Tal fato foi observado para os teores de CNC até 0,100%, nos quais houve redução de η ao longo de toda a curva, em comparação à pasta sem CNC. Para as amostras com teor de CNC acima de 0,100%, cuja tensão de escoamento foi aumentada, o aumento de η ocorreu apenas para o teor de 0,500% de CNC. Sendo assim, notou-se que o incremento de τ_{0s} e τ_{0d} causado pelo uso da celulose nem sempre acarreta em aumento η , mesmo em taxas de cisalhamento iniciais, como por exemplo 5 s^{-1} . Ainda, no caso em que ocorreu aumento simultâneo de τ_{0s} e η (teor de 0,500% de CNC), o valor de τ_{0s} é ampliado em uma proporção muito maior do que de η . Por exemplo, nas pastas sem SP e com sonicação, o valor de τ_{0s} com 0,500% de CNC atingiu aproximadamente 4 vezes o valor de τ_{0s} da pasta sem CNC. Quanto ao valor de η , não houve aumento maior que 50% ao longo de toda a curva de fluxo. A Figura 39 exibe a curva de viscosidade aparente para as misturas com SP. Nesse caso, todos os teores de CNC causaram aumento da viscosidade aparente ao longo de todo o gráfico.



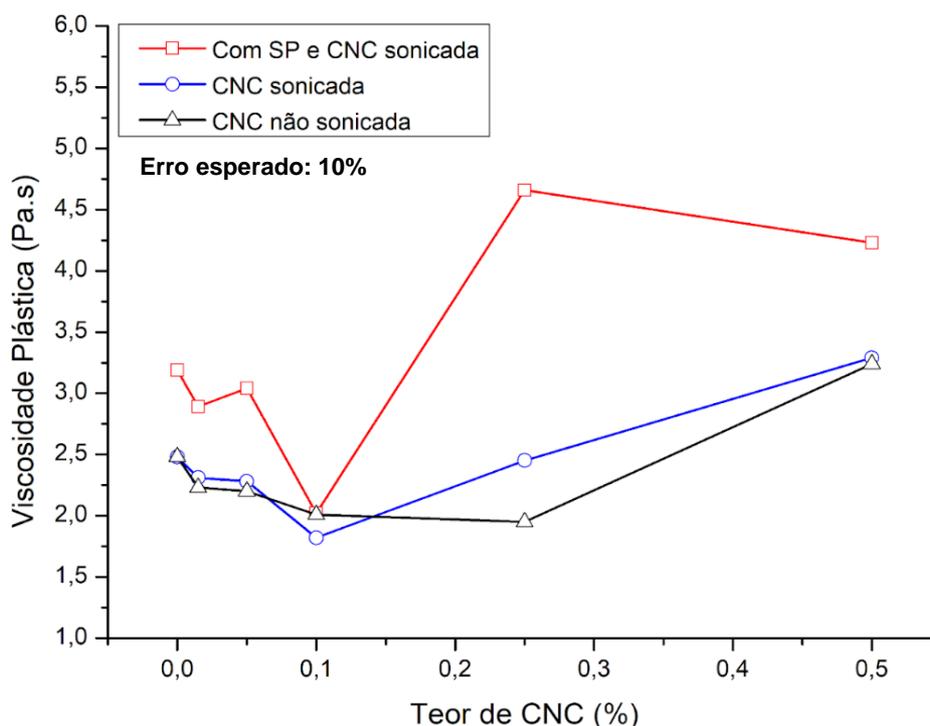
No caso das pastas com SP, foi apresentado no capítulo 5.2.1 que houve aumento intenso de τ_{0s} , tanto para os menores quanto para os maiores teores de CNC

utilizados. Tal fato contribuiu para que os valores de η fossem maiores com o uso de CNC. Todavia, percebeu-se que conforme a taxa de cisalhamento cresceu, a diferença entre η das pastas sem CNC e com CNC diminuiu (curvas se aproximaram). A aproximação ocorreu pois na pasta sem CNC observou-se um comportamento de *shear thickening* a partir de $\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$, que foi atenuado conforme mais CNC foi adicionada. Como observação nesta análise, é necessário mencionar uma possível separação entre a água e as partículas de cimento quando a pasta é submetida a maiores taxas de cisalhamento. Tal separação é geralmente facilitada pela presença de SP (quando causa uma τ_{0s} muito baixa). Como consequência, um maior valor de viscosidade seria observado quando a água se separa da pasta (aparenta menor fluidez). Sendo assim, o procedimento de ensaio poderia contribuir para um comportamento dilatante nas amostras com SP sem CNC. Para as pastas com CNC, a hidrofiliabilidade das partículas de nanocelulose é capaz de auxiliar na retenção de água. Consequentemente, há manutenção da fluidez da pasta em taxas de cisalhamento mais altas, pois a separação entre a água e a pasta é atenuada.

4.2.5 Resultados para a viscosidade plástica

A Figura 40 apresenta os valores de μ para todas as pastas testadas, em função da adição de CNC. Quanto às pastas sem SP, o uso de CNC gerou efeitos similares aos observados para a viscosidade aparente (capítulo 5.2.4): O único teor de CNC que causou aumento de μ foi o de 0,500%. No caso das amostras com SP, também houve diminuição de μ nos teores de CNC abaixo de 0,250%, algo que não havia sido observado para η . Tal observação justifica-se pelo fato de que o valor de η é influenciado pela tensão de escoamento, enquanto para o valor de μ a tensão de escoamento não é considerada.

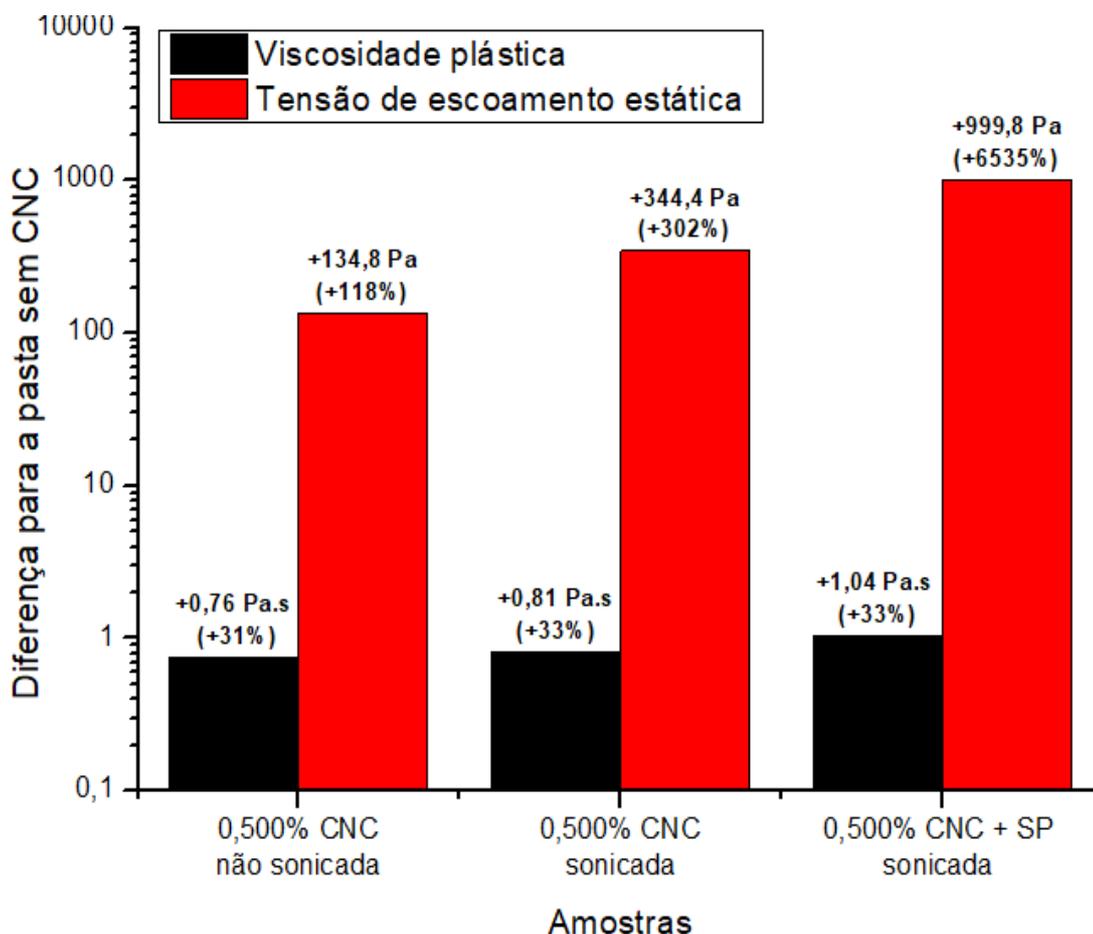
Figura 40 – Viscosidade plástica das pastas de cimento



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

4.2.6 Considerações sobre o efeito da CNC na viscosidade das pastas

Em vários casos, houve na mesma amostra um aumento de τ_{0s} e simultânea diminuição de μ com o uso de CNC. Tal comportamento é interessante, pois pode ser benéfico para aplicações nas quais deseja-se maior estruturação do material (maior τ_{0s}) sem prejuízo da capacidade de bombeamento em razão da viscosidade (menor μ). Um exemplo característico de tal aplicação é a impressão 3D. Mesmo em casos nos quais há aumento simultâneo de τ_{0s} e μ , o aumento de μ é moderado se comparado ao crescimento de τ_{0s} . Para exemplificar essa observação, a Figura 41 apresenta uma comparação da variação percentual de τ_{0s} e μ das pastas com 0,500% CNC em comparação com pastas sem CNC. O eixo das ordenadas apresenta a diferença entre as medidas registradas para as pastas com 0,500% de CNC em relação às pastas sem CNC. As barras pretas representam a viscosidade plástica, e as barras vermelhas representam a tensão de escoamento estática. Ao comparar os valores, em todos os casos (variando sonicação e SP), nota-se aumento percentual muito maior na propriedade de tensão de escoamento estática.

Figura 41 - Aumento de τ_{0s} e μ das pastas com 0,500% CNC

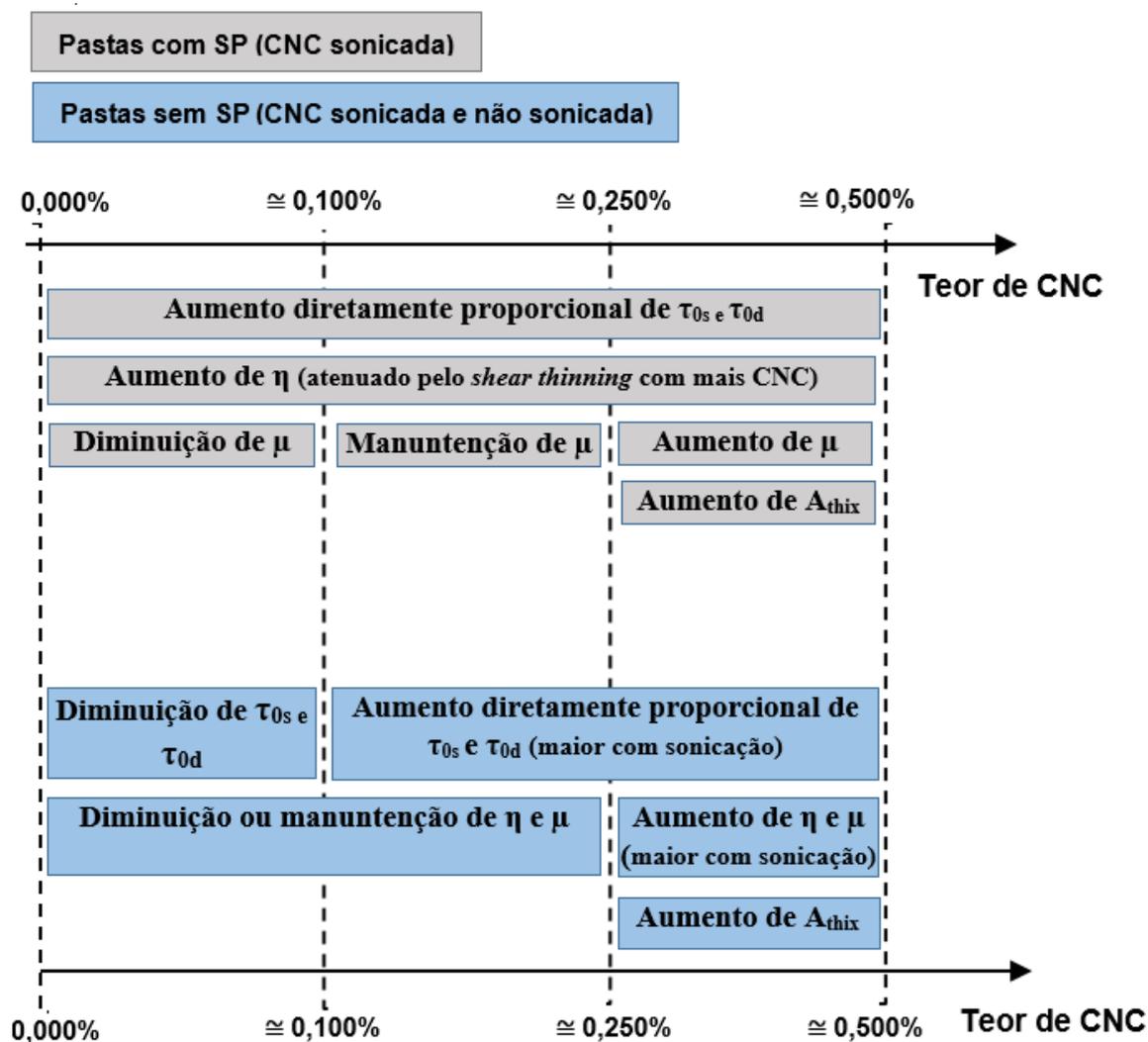
Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Rana *et al.* (2024) afirmaram que a nanocelulose é um material que, quando disperso em meio a uma suspensão, apresenta comportamento pseudoplástico (*shear thinning*). Tal comportamento é uma provável causa que justifica o fato de a CNC agir de forma menos intensa no aumento da viscosidade plástica. Ainda, o processo de cisalhamento aplicado às pastas com CNC pode ajudar na liberação da porção de água livre que foi eventualmente confinada pelas partículas de CNC, que possuem comportamento hidrofílico.

4.2.7 Síntese dos efeitos da CNC nas propriedades reológicas das pastas

A Figura 42 exibe um esquema que resume os efeitos da adição de CNC nas propriedades reológicas das pastas de cimento, conforme discutido nos subcapítulos anteriores. No esquema, foram destacadas as principais influências observadas, de acordo com o teor de CNC representado pelo eixo horizontal.

Figura 42 – Resumo das propriedades reológicas com o uso de CNC



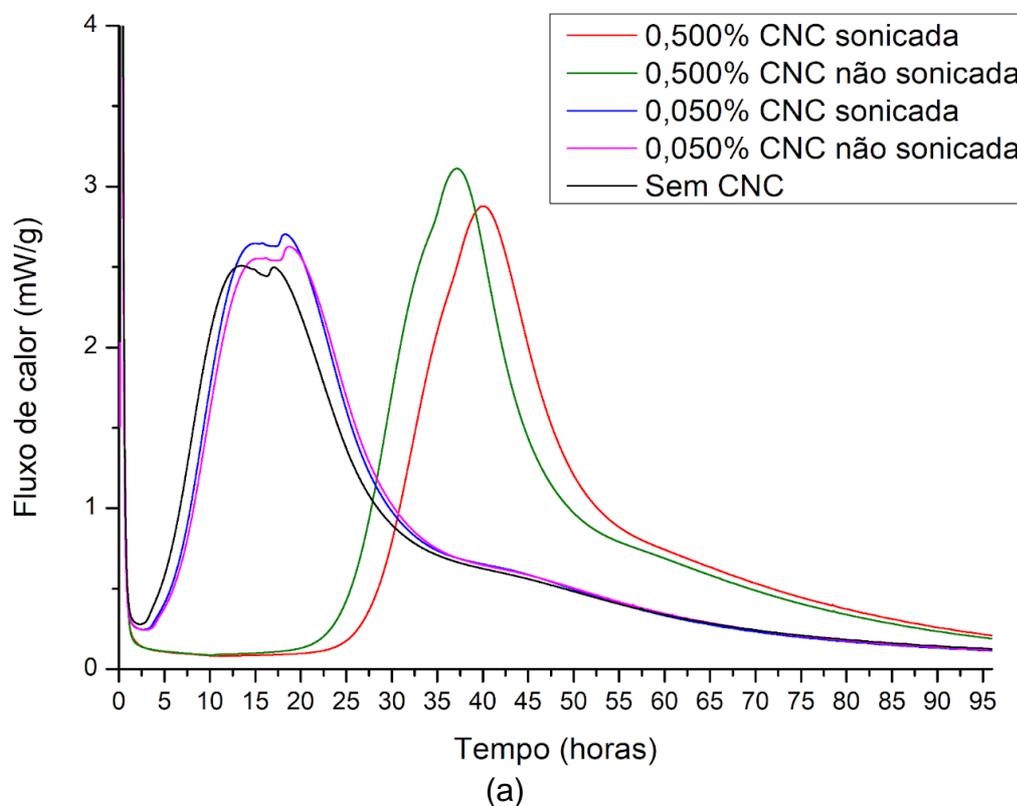
Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

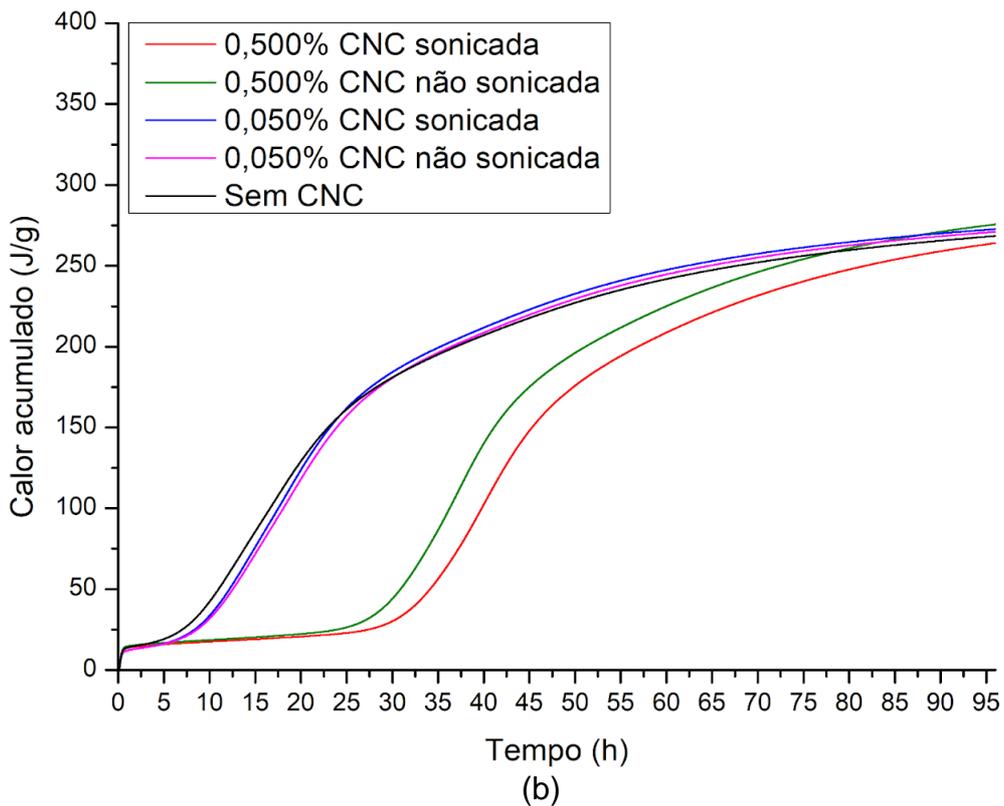
4.3 HIDRATAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO - RESULTADOS

A Figura 43 exibe o fluxo de calor e o calor acumulado durante o ensaio de calorimetria para as pastas sem SP. Estão apresentados os valores em função do tempo, ao longo das primeiras 96 horas. Para as pastas com SP, a curva de fluxo de calor e de calor acumulado estão apresentadas na Figura 44. A análise dos resultados demonstrou claro efeito da nanocelulose em retardar a hidratação do cimento, de forma proporcional ao teor adicionado. Foi constatado um retardo de até 22 horas no pico de fluxo de calor para as pastas com 0,500% de CNC. Tal tendência ocorreu tanto nas pastas sem SP quanto nas pastas com SP, embora nestas últimas o retardo tenha sido menos intenso (aproximadamente 15 horas). Quanto ao calor acumulado

após 96 horas, não foi verificada diferença entre as amostras em função da adição de CNC, uma vez que a diferença entre todos os resultados foi inferior a 10%, intervalo que compreende à variabilidade do ensaio. O retardo na hidratação do cimento por ação da CNC é coerente com pesquisas anteriores, nas quais tal fenômeno já foi constatado (Cao *et al.*, 2015; Bei *et al.*, 2023). A principal explicação está relacionada ao fato de que a presença de partículas de nanocelulose prejudicam a interação das moléculas de água com o cimento, seja pela adsorção da CNC no cimento, ou pela aglomeração da CNC que causa aprisionamento de água. Tal fenômeno, segundo os autores, ocorre principalmente nas primeiras horas de hidratação, ocasionando o retardo da hidratação nesse período. Ao passar do tempo, conforme as moléculas de água são liberadas e conseguem interagir com as partículas de cimento anidro, as reações de hidratação ocorrem de forma mais intensa. Assim, a adição de CNC não diminui o grau de hidratação a longo prazo, conforme também observado neste trabalho.

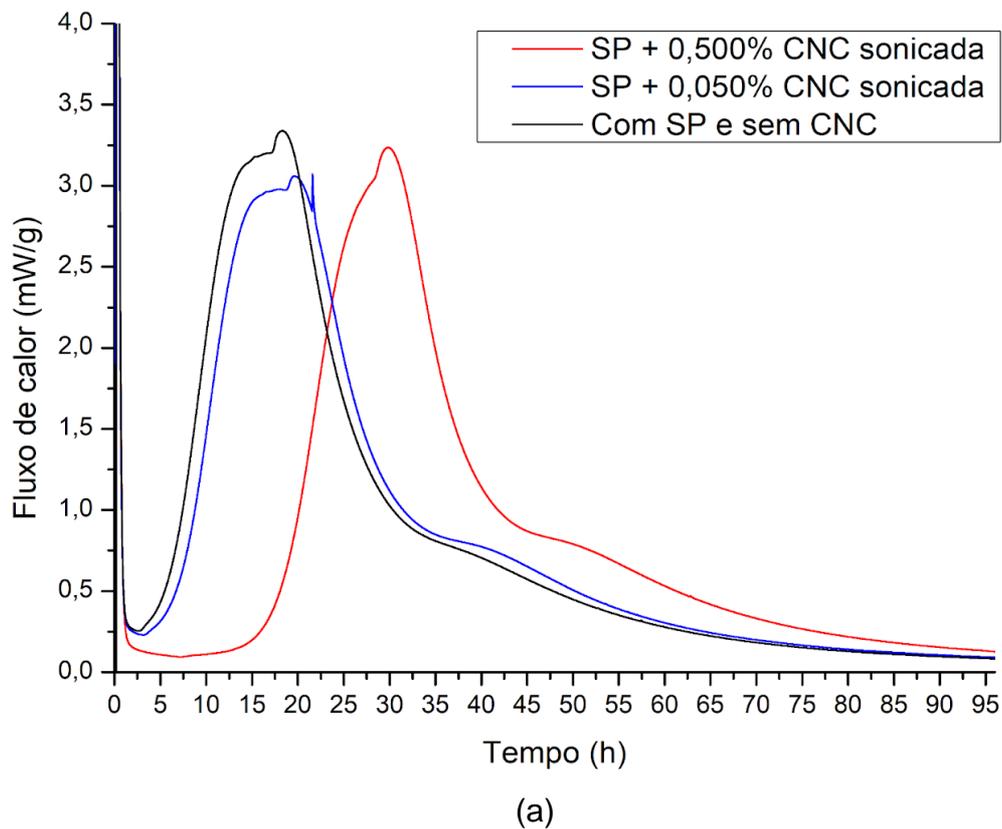
Figura 43 – a) Fluxo de calor para as pastas sem SP; b) Calor acumulado das pastas sem SP

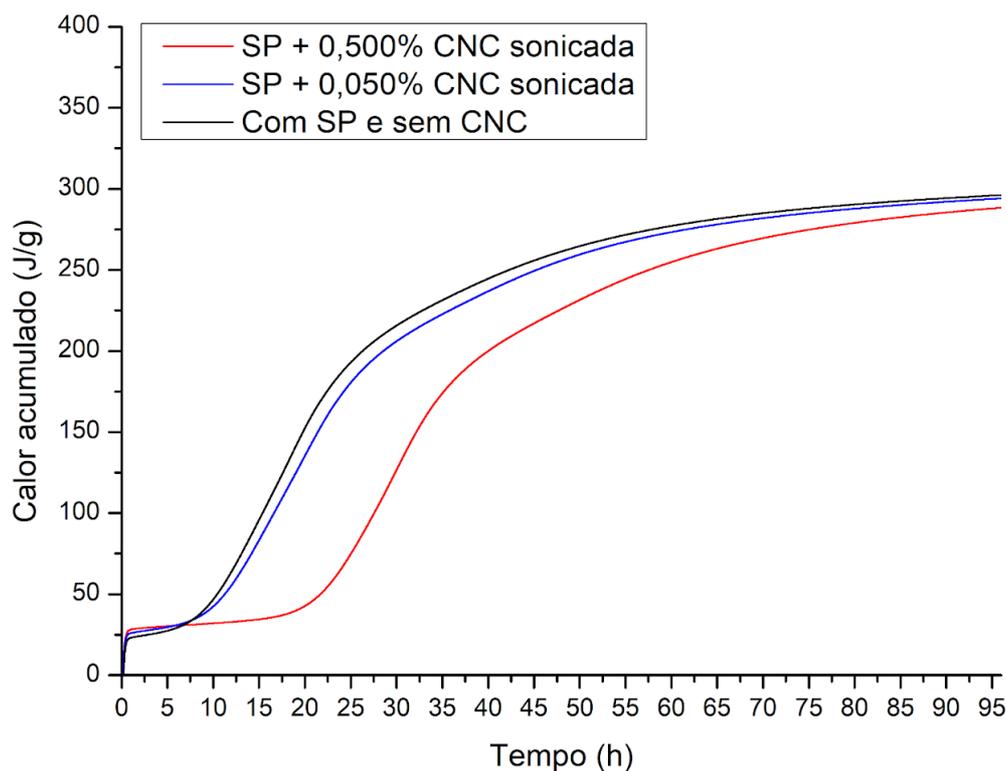




Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Figura 44 - a) Fluxo de calor para as pastas com SP; b) Calor acumulado das pastas com SP





(b)

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Em função da perturbação do sistema isotérmico nos primeiros instantes da medida, foram realizados adicionalmente ensaios de de DRX e TG das pastas com a hidratação pausada em 60 minutos. Tais dados foram obtidos para verificar possível influência da hidratação nas propriedades reológicas medidas anteriormente, as quais foram verificadas nos primeiros minutos de idade das pastas. Por meio do difratograma (DRX) das amostras, foram analisadas as quantidades das fases mineralógicas presentes na amostra. Foi analisada principalmente a formação de etringita e portlandita, cuja precipitação é resultado das reações de hidratação; e o consumo de C_3A e gipsita, também característico da evolução da hidratação em momentos iniciais. Por meio das análises termogravimétricas, também foram comparadas às pastas quanto a presença das mesmas fases citadas, porém de forma qualitativa. As Tabelas 11 e 12 apresentam a composição mineralógica obtida pelo ensaio de DRX para as pastas com e sem SP, após 1 hora de hidratação, respectivamente. As Figuras 45 e 46 exibem a função derivada da perda de massa das amostras submetidas ao ensaio de TG, em função da temperatura. Estão exibidas, respectivamente, as curvas para as amostras com e sem SP

Tabela 11 – Composição mineralógica das pastas sem SP com 1h de hidratação

FASES	AMOSTRAS COM 1H DE HIDRATAÇÃO				
	SEM CNC	0,050% CNC		0,500% CNC	
		CNC não sonicada	CNC sonicada	CNC não sonicada	CNC sonicada
C3S (%)	62,4 (± 0,7)	60,9 (± 0,7)	62,6 (± 0,4)	62,1 (± 0,6)	62,6 (± 0,6)
C2S (%)	9,4 (± 0,5)	9,4 (± 0,5)	8,1 (± 0,5)	11,2 (± 0,5)	8,6 (± 0,5)
C3A (%)	3,9 (± 0,3)	4,2 (± 0,3)	3,9 (± 0,3)	3,7 (± 0,3)	3,5 (± 0,3)
Gipsita (%)	5,8 (± 0,2)	4,9 (± 0,2)	4,7 (± 0,2)	5,0 (± 0,2)	5,0 (± 0,2)
Calcita (%)	6,8 (± 0,3)	7,3 (± 0,3)	7,2 (± 0,3)	4,9 (± 0,3)	7,7 (± 0,3)
Etringita (%)	2,2 (± 0,4)	2,1 (± 0,4)	2,5 (± 0,4)	2,1 (± 0,4)	2,6 (± 0,4)
Portlandita (%)	0,0 (± 0,1)	1,2 (± 0,2)	0,2 (± 0,1)	1,3 (± 0,1)	0,2 (± 0,1)

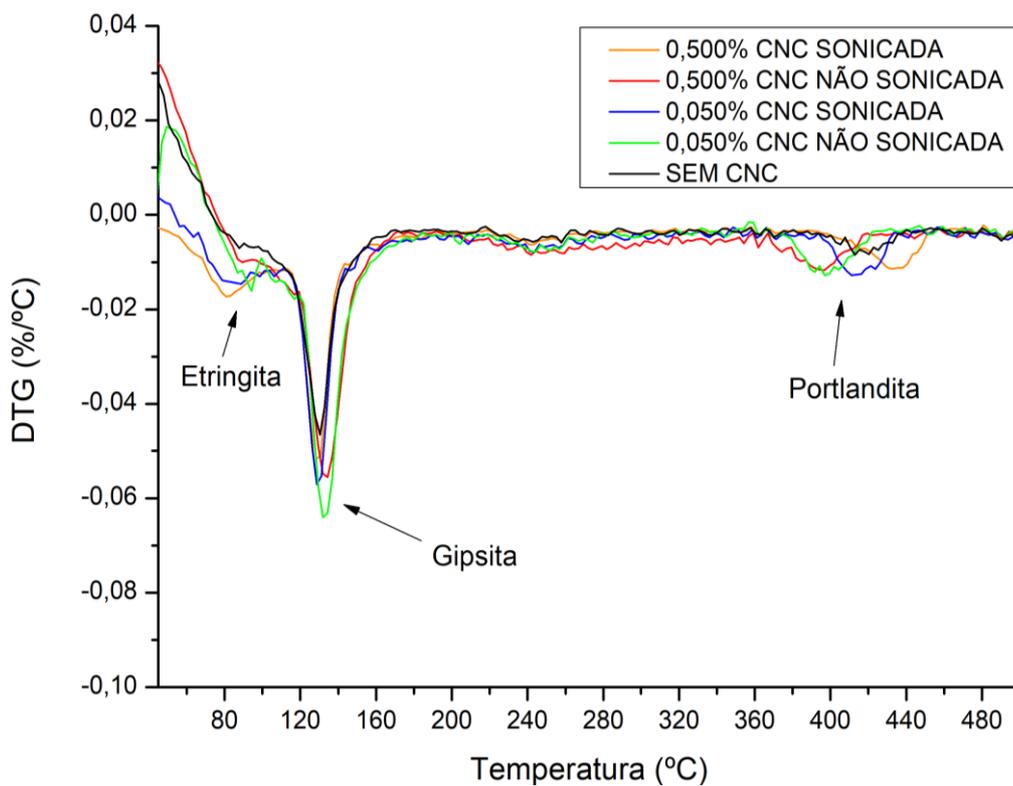
Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Tabela 12 – Composição mineralógica das pastas sem SP com 1h de hidratação

FASES	AMOSTRAS COM 1H DE HIDRATAÇÃO (com SP)		
	COM SP/ SEM CNC	SP + 0,050% CNC	SP + 0,500% CNC
		CNC sonicada	CNC sonicada
C3S (%)	60,8 (± 0,7)	60,1 (± 0,7)	62,8 (± 0,7)
C2S (%)	8,4 (± 0,5)	10,9 (± 0,6)	8,2 (± 0,5)
C3A (%)	4,0 (± 0,5)	3,5 (± 0,4)	3,8 (± 0,3)
Gipsita (%)	5,5 (± 0,2)	8,0 (± 0,2)	8,0 (± 0,2)
Calcita (%)	8,0 (± 0,3)	4,7 (± 0,3)	4,7 (± 0,3)
Etringita (%)	2,7 (± 0,4)	2,1 (± 0,4)	2,1 (± 0,4)
Portlandita (%)	1,1 (± 0,1)	1,2 (± 0,1)	1,2 (± 0,1)

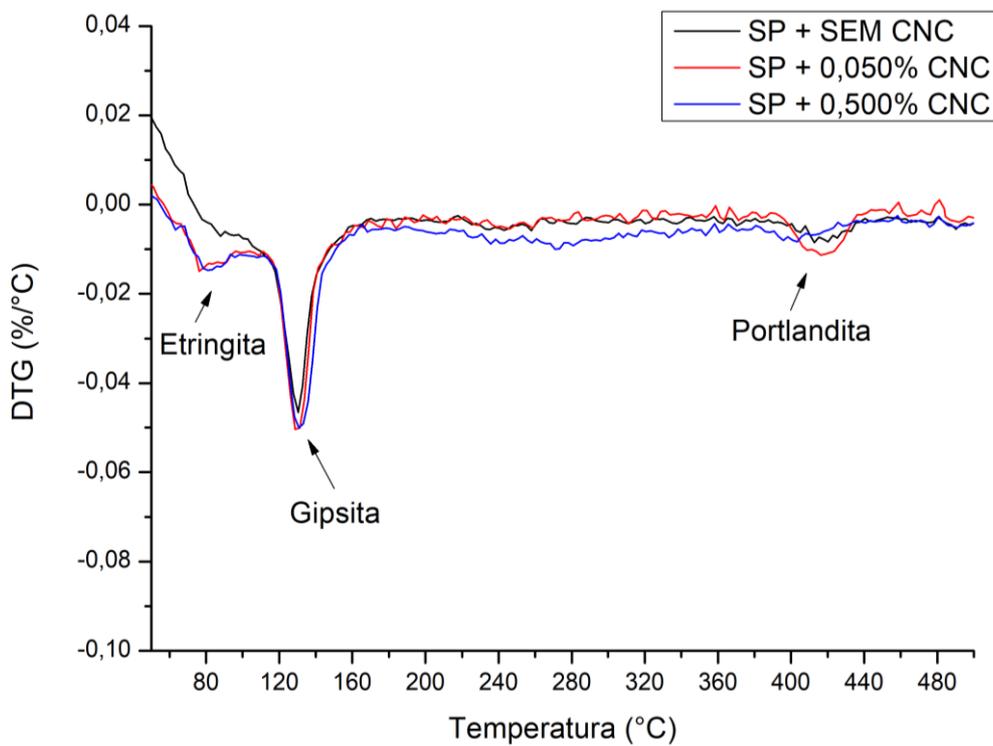
Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Figura 45 – DTG das pastas sem SP após 1h de hidratação.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Figura 46 – DTG das pastas com SP após 1h de hidratação



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Em todas as amostras com 60 minutos de hidratação, a composição mineralógica é similar, de forma que não há, por exemplo, diferença nas quantidades de etringita, portlandita, C_3A e gipsita para configurar um efeito claro da CNC na hidratação em 1 hora. Tal observação sugere que a presença de celulose teve pouca influência nesses primeiros instantes. Ainda, ao comparar as pastas hidratadas com o cimento anidro, foram encontradas composições muito similares, demonstrando que houve pouca precipitação de produtos de hidratação nesses 60 minutos. Ressalta-se que divergências quanto à presença de calcita (Tabela 12) estão provavelmente relacionadas à carbonatação das amostras previamente ao ensaio. Da mesma forma, as curvas de DTG não apontaram diferença significativa que sugerisse influência da CNC na formação de fases como etringita e portlandita. Mesmo havendo algumas poucas diferenças entre as amostras, não houve uma tendência proporcional à adição de CNC. Logo, tais diferenças foram atribuídas à variabilidade própria do ensaio. Sendo assim, concluiu-se que o comportamento reológico ao longo da primeira hora não foi influenciado pelo processo de hidratação do cimento ou por efeitos químicos. Tal conclusão corroborou com as discussões realizadas no capítulo 5.2, que sugeriu que a influência da nanocelulose nas propriedades reológicas dos materiais cimentícios está relacionada a efeitos físicos (ex. estabilização estérica, atrito entre partículas, adsorção de água livre e possíveis aglomerações).

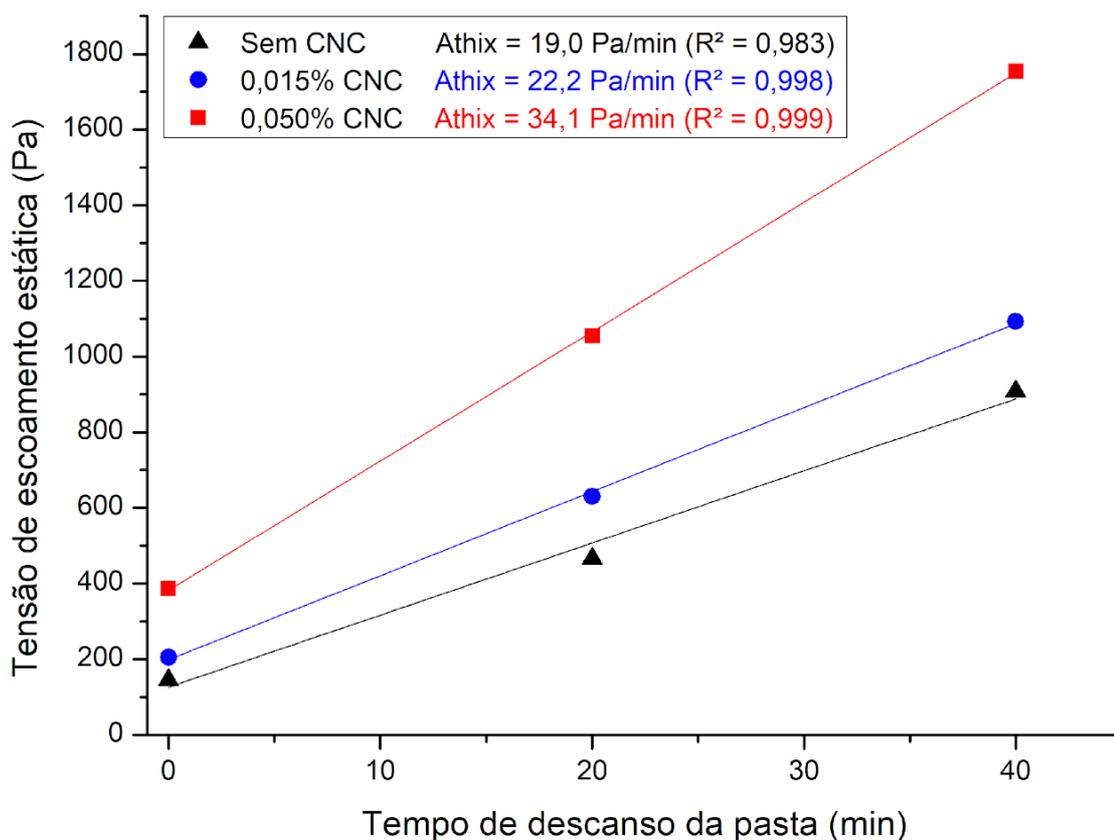
4.4 IMPRESSÃO 3D DE ARGAMASSAS COM E SEM NANOCELULOSE

Para os testes de impressão, foram utilizadas argamassas com os teores de 0,015% e 0,050% de nanocelulose, além da referência (sem CNC). A Figura 47 exibe o gráfico da evolução da tensão de escoamento estática durante os primeiros 60 minutos de idade das argamassas. Uma vez que o procedimento de mistura durou 20 minutos, tal intervalo de tempo corresponde a 40 minutos de “descanso” do material. Simultaneamente ao início do processo de impressão, foram registrados na Tabela 13 os valores de tensão de escoamento pelo método do *Slug Test*, que propõe facilitar o controle do material durante o processo de impressão (*in loco*). Os resultados foram comparados com as medidas por reômetro rotacional. Notou-se que a adição de nanocelulose gerou efeitos similares às pastas com SP. Tal comportamento era esperado uma vez que as argamassas foram produzidas com SP, aditivo amplamente utilizado em materiais cimentícios para impressão 3D. Em resumo, a tensão de

escoamento estática foi aumentada proporcionalmente à adição de CNC, mesmo em baixos teores. Da mesma forma, a taxa de estruturação foi aumentada com a inclusão desses mesmos teores de CNC. Observou-se ainda que os dados obtidos pelo *Slug test* desviaram até cerca de 20% dos obtidos com reometria rotacional, mas as tendências observadas nos dois métodos de medição foram similares (aumento progressivo da tensão de escoamento com a adição de CNC).

A tabela 14 apresenta um resumo dos testes de impressão com as mesmas argamassas. Para a verificação da construção de camadas (*buildability*), um objeto oco de seção quadrada 12 x 12 cm foi impresso. A adição de nanocelulose promoveu o aumento proporcional do número máximo de camadas antes do colapso do objeto. Tal fato se deu como consequência do aumento da tensão de escoamento estática já observado.

Figura 47 – A_{thix} das argamassas para impressão



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Tabela 13 - τ_{0s} das argamassas no momento da impressão

Argamassa	Teor de CNC	τ_{0s} no início impressão pelo <i>Slug Test</i> (Pa)	τ_{0s} no início da impressão pelo reômetro (Pa)
3D_REF	-	532	466
3D_CNC0,015	0,015%	694	630
3D_CNC0,050	0,050%	843	1055

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

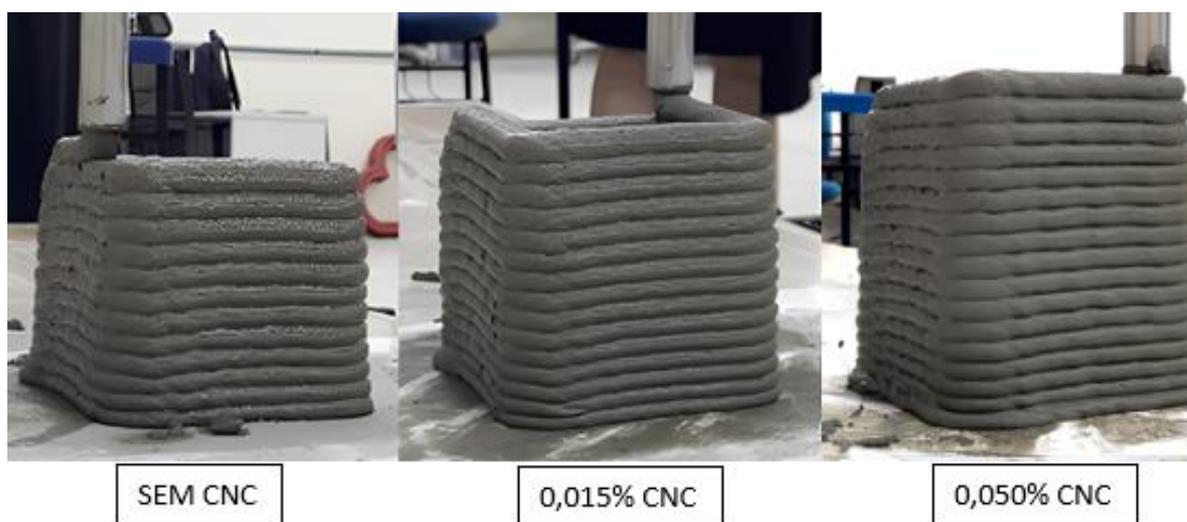
A Figura 48 apresenta a estruturação máxima de camadas (última camada impressa antes do colapso) em uma rodada para as argamassas com diferentes teores de CNC. Na imagem é possível observar o aumento proporcional do número máximo de camadas com a adição de CNC. Em contrapartida, foi necessário verificar se o aumento na tensão de escoamento gerou dificuldades no processo de bombeamento e extrusão do material. Para isso, foi medida a vazão de argamassa durante 1 minuto logo após a impressão, mantendo-se a mesma potência da bomba e *setup* dos equipamentos. Embora houve diminuição do fluxo das argamassas com CNC, não foi possível observar uma proporção clara entre a adição de CNC e o fluxo de bombeamento. Todavia, em nenhum momento o fluxo foi interrompido ou sequer houveram problemas relacionados ao bombeamento que afetaram a impressão do material. É possível relacionar essas observações com o fato de a CNC não aumentar a viscosidade da pasta com a mesma intensidade que aumenta a tensão de escoamento. É provável que se a adição de CNC gerasse maior aumento de viscosidade da argamassa, problemas de bombeamento seriam observados.

Tabela 14 – Número máximo de camadas impressas.

Argamassa	Teor de CNC	Número máximo de camadas	Vazão de argamassa (L/min.)
3D_REF	-	12	1,49
3D_CNC0,015	0,015%	15	1,15
3D_CNC0,050	0,050%	20	1,27

Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

Figura 48 – Impressões de argamassas com diferentes teores de CNC.



Fonte: Elaborada pelo Autor (2024).

5 CONCLUSÃO

A execução deste trabalho possibilitou a avaliação de propriedades reológicas e da hidratação nas primeiras idades de pastas de cimento com a adição de nanocelulose cristalina (CNC).

Por meio de reometria rotacional, foi possível relacionar a adição de diferentes teores de CNC em pastas de cimento com efeitos referentes à tensão de escoamento estática e dinâmica, viscosidade plástica e aparente, e taxa de estruturação ao longo de 80 minutos. Em pastas sem superplastificante, os efeitos mais expressivos foram no aumento da taxa de estruturação e nas tensões de escoamento estática e dinâmica em teores mais altos de CNC (acima de 0,1% em relação à massa de cimento). O uso de sonicação nas soluções de CNC intensificou o aumento das tensões de escoamento. Já em pastas com adição de superplastificante, a CNC causou crescimento na tensão de escoamento em todos os teores analisados, mesmo em tão baixos quanto 0,015%. Adicionalmente, o uso de nanocelulose em determinados teores (que variaram em função da presença de SP e da sonicação da solução de CNC) diminuiu a viscosidade ao mesmo tempo em que aumentou a tensão de escoamento. Os resultados em relação às tensões de escoamento foram consonantes com outras pesquisas já realizadas, porém as propriedades de taxa de estruturação e viscosidade ainda não haviam sido amplamente estudadas, assim como os efeitos da sonicação e do uso de superplastificante

Em relação à hidratação, foi observado o retardo de até 22 horas no pico de fluxo de calor de pastas de cimento com 0,500% de CNC, em concordância com resultados já reportados em outros trabalhos. Todavia, análises de DRX e TG demonstraram que não houve influência significativa da CNC na hidratação durante a primeira, o que sugere que as características reológicas medidas não estão relacionadas à efeitos químicos resultantes da hidratação do cimento. Assim, as análises dos resultados obtidos sugerem que os efeitos tenham origem física. Em razão da alta área superficial das nanopartículas, pode haver intensificação do contato e de atrito entre partículas na matriz cimentícia, causando aumento da tensão de escoamento. Outros autores também atribuem a influência da CNC a possíveis aglomerações que ocorrem em altos teores. Destaca-se ainda o caráter hidrofílico da celulose como possível explicação para mudanças na hidratação e nas propriedades reológicas.

Foi realizada a impressão 3D de argamassas com e sem CNC. Observou-se que o número de camadas impressas sem colapsar aumentou de 12 para 20 com a adição de 0,050% de CNC. Verificou-se, assim, que a CNC tem potencial de auxiliar em aplicações que necessitam de maior estruturação do material no estado fresco, sem prejudicar o bombeamento. Tais vantagens podem ser obtidas com o uso de quantidade baixa de nanomaterial (0,015 e 0,050% da massa de cimento), quando comparada a adições minerais e aditivos como VMA, as quais geralmente são aplicados em maiores teores para obtenção de resultados similares. Embora características semelhantes possam ser alcançadas com outros aditivos e nanomateriais (por exemplo VMAs, nanoargila, nanosílica, nano TiO_2), a CNC difere-se por não aumentar a viscosidade de forma tão pronunciada como as opções citadas. Além disso, apresenta-se como uma opção sustentável e de baixo custo quando comparada a outros nanomateriais.

Para a realização de futuros trabalhos referentes ao tema, sugere-se maior investigação dos mecanismos a nível micro e nanométrico que influenciam nas propriedades do estado fresco em nível macrométrico. Para isso, podem ser realizados estudos acerca dos seguintes tópicos: adsorção da nanocelulose nas partículas de cimento; adsorção competitiva entre CNC e SP nos grãos de cimento; dispersão da CNC dentro da matriz cimentícia após processo de mistura; aprisionamento de água livre pelas partículas de CNC e estruturação (pontes e redes) entre partículas de CNC.

REFERÊNCIAS

AGGARWAL, Paratibha; SINGH, Rahul Pratap, AGGARWAL, Yogesh. Use of nano-silica in cement based materials - A review. **Cogent Engineering**, Oxfordshire, v.2, 2015. Disponível em <https://doi.org/10.1080/23311916.2015.1078018>. Acesso em: 2 mai 2023.

AMZIANE, Sofiane; KHAYAT, Kamal; SONEBI, Mohammed; PERROT, Arnaud. RILEM TC 266 – MRP: Round-Robin rheological tests on high performance mortar and concrete with adapted rheology – evaluating structural build-up at rest of mortar and concrete. **Materials and Structures**. Nova Iorque, v.56, n. 150, 2023. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-023-02236-3>. Acesso em: 5 mai 2024.

AZEVEDO, Afonso; DE MATOS, Paulo Ricardo; MARVILA, Markssuel; SAKATA, Rafael; SILVESTRO, Laura; GLEIZE, Philippe; DE BRITO, Jorge. Rheology, Hydration, and Microstructure of Portland Cement Pastes Produced with Ground Açai Fibers. **Applied Sciences**, Basel, v. 11, n 7. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app11073036>. Acesso em 6 out 2023.

BAI, Shuai; GUAN, Xinchun; LI, Hui; OU, Jinping. Effect of nanocellulose on early hydration and microstructure of cement paste under low and high water cement ratios. **Construction and Building Materials**. Amsterdam, v.409, n. 15, 2023.

BALEA, Ana; FUENTE, Elena; BLANCO, Angeles; NEGRO, Carlos. Nanocelluloses: Natural-based materials for fiber-reinforced cement composites. A critical review. **Polymers**, Basel, v.11, n. 3, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym11030518>. Acesso em 15 jan 2022.

BARNAT-HUNEK, D.; GRZEGORCZYK-FRANCZAK, M.; SZYMANSKA-CHARGOT M.; LAGOD, G. Effect of eco-friendly cellulose nanocrystals on physical properties of cement mortars. *Polymers*, Basel, v. 11, n. 12, n. 2088, 2019a. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/12/2088>. Acesso em: 8 dez. 2022.

BARNAT-HUNEK, D.; SZYMANSKA-CHARGOT M.; JAROSZ-HADAM, M.; LAGOD, G. Effect of cellulose nanofibrils and nanocrystals on physical properties of concrete. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 223, p. 1-12, 2019b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.145>. Acesso em: 12 dez. 2022.

BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Amsterdam: Elsevier, 1989.

BERNARDO, G.; GUILDA, A.; MECCA, I. Advancements in shotcrete technology. **Wit Transactions on The Built Environment**, v. 153, p. 591-602, 2015. Disponível em: <https://www.witpress.com/elibrary/wit-transactions-on-the-built-environment/153/34290>. Acesso em: 4 abr 2023.

BESSAIRES-BEY, Hela; KHAYAT, Kamal H.; PALACIOS, Marta; SCHMIDT, Wolfram; ROUSSEL, Nicolas. Viscosity modifying agents: Key components of advanced

cement-based materials with adapted rheology. **Cement and concrete research**. Zurich, v.152, 2022. Disponível em:<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106646>. Acesso em: 15 dez 2022.

BJÖRNSTRÖM, J., CHANDRA, S. Effect of superplasticizers on the rheological properties of cements. **Materials and Structures**. New York, v. 36, p. 685–692, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02479503>. Acesso em 2 jun 2023.

BRUMAUD, Coralie; BAUMANN, Robert; SCHMITZ, Marc; RADLER, Michael; ROUSELL, Nicolas. Cellulose ethers and yield stress of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v.55, p. 14-21, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.013>. Acesso em: 5 mai 2023.

BULLARD, Jeffrey w.; JENNINGS, Hamlin M.; LIVING, Richard A.; NONAT, André; SCHERER, George W.; SCHWEITZER, Jeffrey S.; SCRIVENER, Karen L.; THOMAS, Jeffrey J. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v. 41, p. 1208-1223, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011>. Acesso em: 16 mar 2024.

BUSWELL, R. A.; DE SILVA, W. L.; JONES, S. Z.; DI, J.3D printing using concrete extrusion: A roadmap for research. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v. 112, p. 37-49, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617311924>. Acesso em: 28 nov. 2022.

CAO, Yizheng; ZAVATERRI, Pablo; YOUNGBLOOD, Jeff; MOON, Robert; WEISS, Jason.

The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdam, v. 56, p. 73-83, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.11.008>. Acesso em 10 dez 2022.

CAMPOS, R. S.; MACIEL, G. F.. Test protocol and rheological model influence on determining the rheological properties of cement pastes. **Journal of Building Engineering**, Amsterdam, v.44, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.job.2021.103206>. Acesso em 6 mar 2023.

CARDOSO, Fábio A.; JOHN, Vanderley M.; PILEGGI, Rafael G. Rheological behavior of mortars under different squeezing rates. **Cement and Concrete Research**. Amsterdam, v. 39, n. 9, p. 748-753, 2009.

DE FIGUEIREDO L. P.; FERREIRA F. F. The Rietveld method as a tool to quantify the amorphous amount of microcrystalline cellulose. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, Amsterdam, v. 103, n.5 p. 1394-1399, 2014. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24590572/>. Acesso em: 5 out. 2023.

DE MATOS, P.; ZAT, T.; CORAZZA, K.; FENSTERSEIFER, E.; SAKATA, R., MOHAMAD, G.; RODRÍGUEZ, E. Effect of TiO₂ nanoparticles on the fresh performance of 3D-printed cementitious materials. **Materials**, Basel, v. 15, n.11 , n

.3896 , 2022a. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/11/3896>. Acesso em: 10 nov. 2022.

DE MATOS, P.R.; ANDRADE NETO, J.S.; SAKATA, R. D.; KIRCHHEIM, A. P.; RODRÍGUEZ, E. D.; CAMPOS, C. E. M. Strategies for XRD quantitative phase analysis of ordinary and blended Portland cements. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdam, v. 131, n. 104571, 2022b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104571>. Acesso em: 4 mai 2024.

DE MATOS, P.R.; PRIGOL, H.; SCHACKOW, A.; NAZÁRIO, S.; DOERNER, G.; SAFANELLI, N. Quality control test of fresh 3D printable cement-based materials. **IBRACON Structures and Materials Journal**, São Paulo, v. 17, n. 5. 2024.

DE SCHUTTER, Geert; LESAGE, Karel; MECHTCHERINE, Viktor; NAIDU, Venkatesh; HABERT, Nerella Guillaume; AGUSTI-JUAN, Isolda. Vision of 3D printing with concrete—Technical, economic and environmental potentials. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v. 112, p. 25-36, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S000888461731219X>. Acesso em: 10 dez. 2022

FERRARIS, Chiara F.; OBLA, Karthik H.; HILL, Russel. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v. 31, n. 2, p.245-255, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00454-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00454-3). Acesso em 2 mar 2023.

FERRARIS, Chiara F.; BILLBERG, Peter; FERRON, Raissa; FEYS, Dimitri; HU, Jiong; KAWASHIMA, Shiho; KOEHLER, Eric; SONEBI, Mohammed; TANESI, Jussara; TREGGER, Nathan. Role of rheology in achieving successful concrete performance. **Concrete Internacional**, v. 39, n. 6, p. 43-51, 2017. Disponível em: <https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal.aspx?m=details&i=51700809>. Acesso em: 2 ago 2023.

FEYS, Dimitri.; CEPURITIS, Rolands.; JACOBSEN, Stefan.; LESAGE, Karel.; SECRIERU, Egor; YAHIA, Ammar. Measuring Rheological Properties of Cement Pastes: Most Common Techniques, Procedures and Challenges. **RILEM Technical Letters**, Champs-sur-Marne, v. 2, p.129-135, 2017. Disponível em: <https://letters.rilem.net/index.php/rilem/article/view/43>. Acesso em 2 abr 2023.

FEYS, Dimitri; VERHOEVEN, Ronny; DE SCHUTTER, Geert. Why is fresh self-compacting concrete shear thickening?. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v.39, n. 6, p. 510-523, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.03.004>. Acesso em: 5 dez 2022.

FRENCH, A.D. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. **Cellulose**, New York, v. 21, p. 885–896, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>. Acesso em: 2 out 2023.

HACKLEY, Vincent A.; FERRARIS, Chiara F.; **The use of nomenclature in dispersion science and technology**. Washington, National Institute of Standards and Technology, 2001.

FU, Tengfei; MONTES, Francisco; SURANENI, Prannoy; YOUNGBLOOD, Jeffrey P. The influence of cellulose nanocrystals on the hydration and flexural strength of Portland cement pastes. **Polymers**. Basel, v.9, n.9, 2017. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/9/9/424>. Acesso em: 3 fev 2024

GHAHARI, SeyedAli; ASSI, Lateef N.; ALSALMAN, Ali; ALYAMAÇ; Kürsat E. Fracture properties evaluation of cellulose nanocrystals cement paste. **Materials**. Basel, v. 13, n.11, p. 2507, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13112507>. Acesso em: 30 jan 2024.

GHODDOUSI, Parviz; JAVID, Ali Akbar Shirzadi; SOBHANI, Jafar. Effects of particle packing density on the stability and rheology of self-consolidating concrete containing mineral admixtures. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 53, p. 102-109, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.076>. Acesso em: 2 mai 2023.

GOLASZEWSKI, Jacek; SZWABOWSKI, Janusz. Influence of super plasticizers on rheological behavior of fresh cement mortars. **Cement and Concrete Research**; Amsterdam, v.34, p. 235-248, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.07.002>. Acesso em: 7 mai 2023.

GUO, A.; SUN, Z.; SATHITSUKSANOH, N.; FENG, H. A review on the application of nanocellulose in cementitious materials. **Nanomaterials**, Basel, v. 10, n. 12, n. 2476, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/12/2476>. Acesso em: 2 fev. 2023.

HAN, Fanghui; PU, Shaochang; ZHOU, Yu; ZHANG, Hongbo; ZHANG, Zengqi. Effect of ultrafine mineral admixtures on the rheological properties of fresh cement paste: A review, **Journal of Building Engineering**, Amsterdam, v. 51, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2022.104313>. Acesso em: 12 abr 2023.

HAKAMY, A.; SHAIKH, F.U.A.; LOW, I.M. Characteristics of nanoclay and calcined nanoclay-cement nanocomposites. **Composites Part B: Engineering**, Amsterdam, v. 78, p. 174 - 184, 2015, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.074>. Acesso em: 24 ago 2023.

HAQUE, Muhammad Intesarul; ASHRAF, Warda; KHAN, Rakibul I.; SHAH, Surendra. A comparative investigation on the effects of nanocellulose from bacteria and plant-based sources for cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdam, v. 125, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104316>. Acesso em 4 set 2023.

HISSEINE, O. A.; WILSON, W.; SORELLI, L.; TOLNAI, B.; TAGNIT-HAMOU, A. Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 206, p. 84-96, 2019. Disponível

em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S095006181930337X>. Acesso em: 12 dez. 2022.

HORSZCZARUK, Elż bieta; LUKOWSKI, Paweł; SEUL, Cyprian. Influence of Dispersing Method on the Quality of Nano-Admixtures Homogenization in Cement Matrix. **Materials**, Basel, v. 13, n. 21, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13214865>. Acesso em 3 jun 2023.

ISFAHANI, Forood Torabian; LI, Weiwen; REDAELLI, Elena. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes and its effects on the properties of cement composites. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdam, v. 74, p. 154-163, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.09.007>. Acesso em: 10 mai 2023.

ISOGAI, Akira. Cellulose nanofibers: recent progress and future prospects. **Journal of Fiber Science and Technology**, v. 76, n. 10, p. 310-326, 2020. Disponível em: https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiberst/76/10/76_2020-0039/_article/-char/ja. Acesso em: 10 fev. 2023.

JAISHANKAR, P.; KARTHIKEYAN, C. Characteristics of cement concrete with nanoalumina particles. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 80, 2017. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1755-1315/80/1/012005>. Acesso em 18 mai 2023.

JIAO, Dengwu; DE SCHRYVER, Robin; SHI, Caijun; DE SCHUTTER, Geert. Thixotropic structural build-up of cement-based materials: A state-of-the-art review. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdam, v. 122, 2021. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104152>. Acesso em: 2 jun 2023.

JIAO, Li; SU, Ming; CHEN, Liao; WANG, Yuangang; ZHU, Hongli; DAI, Hongqi. Natural cellulose nanofibers as sustainable enhancers in construction cement. **PLoS ONE**. Xangai, v.11, n.12, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0168422>. Acesso em: 2 mai 2024.

KAUSHIK, S.; SONEBI, M.; AMATO, G.; PERROT, A.; DAS, U. K. Influence of nanoclay on the fresh and rheological behaviour of 3D printing mortar. **Materials Today: Proceedings**, London, v. 58, p. 1063-1068, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785322001365>. Acesso em: 20 jan. 2023.

KARGARZADEH, H.; MARIANO, M.; GOPAKUMAR, D.; AHMAD, I.; THOMAS, S.; DUFRESNE, A.; HUANG, J.; LIN, N. Advances in cellulose nanomaterials. Nova Iorque, **Cellulose**, v. 25 p. 2151–2189, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1723-5>. Acesso em 2 nov 2022.

KAWASHIMA, Shiho; WANG, Kejin; FERRON, Raissa Douglas; KIM, Jae Hong; TREGGER, Nathan; SHAH, Surendra. A review of the effect of nanoclays on the fresh and hardened properties of cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v. 147, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106502>. Acesso em: 21 jul 2023.

KIM, Du-Yeong; LEE, Byoung-Min; KOO, Dong Hyun; KANG, Phil-Hyun; JEUN, Joon-Pyo. Preparation of nanocellulose from a kenaf core using E-beam irradiation and acid hydrolysis. **Celulose**, v. 23, p. 3039-3049, 2016.

KLEMM, D.; CRANSTON, E. D.; FISCHER, D.; GAMA, M., KEDZIOR, S. A.; KRALISCH, D.; RAUCHFUB, F. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. **Materials Today**, v. 21, n. 7, p. 720-748, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369702117307307>. Acesso em: 20 jan. 2023.

KWAN, Albert K. H.; CHEN, Jia-Jian; FUNG, Wilson W. S.. **Advances in Cement Research**, Leeds, v. 24, n.3, p. 125-137, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/adcr.10.00020>. Acesso em 4 abr 2023.

LI, M.C.; WU, Q.; MOON, R. J.; HUBBE, M. A.; BORTNER, M. J. Rheological Aspects of Cellulose Nanomaterials: Governing Factors and Emerging Applications. **Advanced Materials**, Hoboken, v.33, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adma.202006052>. Acesso em 18 jul 2023.

LI, Wengui; LI, Xiangyu; CHEN, Shu; LONG, Guangcheng; LIU, Yan; DUAN, Wen. Effects of Nanoalumina and Graphene Oxide on Early -Age Hydration and Mechanical Properties of Cement Paste. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Reston, 2017. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/316066964_Effects_of_Nanoalumina_and_Graphene_Oxide_on_Early_Age_Hydration_and_Mechanical_Properties_of_Cement_Paste. Acesso em: 17 jun 2023.

LING G.; SHUI, Z.; SUN, T.; GAO, X.; WANG, Y.; SUN Y, WANG G, LI Z. Rheological Behavior and Microstructure Characteristics of SCC Incorporating Metakaolin and Silica Fume. **Materials**, Basel, v. 11, n.12, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/11/12/2576>. Acesso em: 6 mai 2023.

LIU, Guoming; CHENG, Weimin; CHEN, Lianjun; PAN, Gang; LIU, Zhaoxia. Rheological properties of fresh concrete and its application on shotcrete. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 243, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118180>. Acesso em: 1 jun 2023.

LONG, Wu-Jian; TAO, Jie-Lin; LIN, Can; GU, Yu-cun; MEI, Liu; DUAN, Hua-Bo; XING, Feng. Rheology and buildability of sustainable cement-based composites containing micro-crystalline cellulose for 3D-printing. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 239, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118054>. Acesso em 20 fev 2023.

MA, Baoguo; PENG, Yi; TAN, Hongbo; JIAN, Shouwei; ZHI, Zhenzhen; GUO, Yulin; QI, Huahui; ZHANG, Ting; HE, Xingyang. Effect of hydroxypropyl-methyl cellulose ether on rheology of cement paste plasticized by polycarboxylate superplasticizer, **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 160, p. 341-350, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.010>. Acesso em: 22 mai 2023.

MAKAR, J. M.; BEAUDOIN, J. J. Carbon nanotubes and their application in the construction industry. **The 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction**, Paisley, Scotland, p. 331-341, 22-25 de Junho, 2003. Disponível em: <https://nrc-publications.canada.ca/eng/view/accepted/?id=7b41d22e-bc84-4113-b834-b4922ad8f490>. Acesso em 15 mai 2023.

MANDAL, Romio; PANDA, Sarat Kumar; NAYAK, Sanket. Rheology of Concrete: Critical Review, recent Advancements, and future prospectives. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 392, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132007>. Acesso em: 25 abr 2023.

MARCHON, Delphine; KAWASHIMA, Shiho; BESSAIES-BEY, Hela; Mantellato, SARA; NG, Serina. Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v. 112, p. 96-110, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.014>. Acesso em: 1 mar 2024.

MONTES, Francisco; FU, Tengfei; YOUNGBLOOD, Jeffrey P.; WEISS, Jason. Rheological impact of using cellulose nanocrystals (CNC) in cement paste. **Construction and Building Materials**. Amsterdam, v. 238, n. 28, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117497>. Acesso em: 3 fev 2024.

NASSIRI, Somayeh; CHEN, Zhen; JIAN, Guoqing; ZHONG, Tuhua; HAIDER, Md Mostofa; LI, Hui; FERNANDEZ, Carlos; SINCLAIR, Michael; VARGA, Tamas; FIFIELD, Leonard S.; WOLCOTT, Michael. Comparison of unique effects of two contrasting types of cellulose nanomaterials on setting time, rheology, and compressive strength of cement paste. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdam, v. 123, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104201>. Acesso em 1 fev 2023.

NORHASRI, M.S. Muhd; HAMIDAH, M.S.; FADZIL, A. Mohd. Applications of using nano material in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 133, p. 91-97, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.005>. Acesso em: 5 jun 2023.

OMRAN, Abdoulhdi A. Borhana; ABDULRAHMAN, A. B. A. Mohammed; SAPUAN, S. M.; ILYAIS, R. A.; ASYRAF, M. R. M; SEYED, Saeid Rahimian Kolor; PETRU, Michal. Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review. **Polymers**, Basel, v. 13, n 2, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym13020231>. Acesso em 11 nov 2023.

PHANTHONG, Patchiya; REUBROYCHAROEN, Prasert; XAO, Xiaogang; XU, Guangwen; ABUDULA, Abuliti; GUAN, Guoqing. Nanocellulose: Extraction and application. **Carbon Resources Conversion**, Beijing, v.1, n.1, p.32-43, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>. Acesso em: 28 mar 2023.

PARVEEN, Shama; RANA, Soheli; FANGUEIRO, Raul. A Review on Nanomaterial Dispersion, Microstructure, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and

Nanofiber Reinforced Cementitious Composites. **Journal of Nanomaterials**, Cairo, v. 2013, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2013/710175>. Acesso em 15 mai 2023.

POCHAPSKI, Daniel José; DOS SANTOS, Caio Carvalho; LEITE, Gabriel Wosiak; PULCINELLI, Sandra Helena; SANTILLI, Celso Valentim. Zeta Potential and Colloidal Stability Predictions for Inorganic Nanoparticle Dispersions: Effects of Experimental Conditions and Electrokinetic Models on the Interpretation of Results. **Langmuir**, Washington, v. 37, n.45, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02056>. Acesso em 9 ago 2023.

RANA, Ashvinder K.; THAKUR, Manju Kumari; GUPTA, Vijay Kumar; THAKUR, Vijay Kumar. Exploring the role of nanocellulose as potential sustainable material for enhanced oil recovery: New paradigm for a circular economy. **Process Safety and Environmental Protection**. Amsterdam, v. 183, p. 1198-1222, 2024.

REHMAN, Atta Ur, KIM, Jung-Hoon. 3D Concrete Printing: A Systematic Review of Rheology, Mix Designs, Mechanical, Microstructural, and Durability Characteristics. **Materials**, Basel, v. 14, n.14, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma14143800>. Acesso em 6 jun 2023.

RICHARDSON, I. G. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. **Cement and Concrete Composites**. Amsterdam, v.22, n. 2, p. 97-113, 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0958-9465\(99\)00036-0](https://doi.org/10.1016/S0958-9465(99)00036-0). Acesso em: 19 abr 2024.

ROUSSEL, N.; BESSAIES-BEY, H.; KAWASHIMA, S.; MARCHON, D.; VASILIC, K.; WOLFFS, R.. Recent advances on yield stress and elasticity of fresh cement-based materials, **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v.124, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105798>. Acesso em: 5 fev 2023.

SAFIUDDIN, Md.; GONZALES, Marcelo; CAO, Jingwen; TIGHE, Susan L.. State-of-the-art report on use of nano-materials in concrete. **International Journal of Pavement Engineering**, London, v.15, p. 940-949, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10298436.2014.893327>. Acesso em 2 fev 2023.

SANCHEZ, Florence; SOBOLEV, Konstantin. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 24, n.11, p. 2060-2071, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014>. Acesso em: 4 jun 2023.

SCHWARTZENTRUBER, L. D'Aloia; LE ROY, R.; CORDIN, J. Rheological behaviour of fresh cement pastes formulated from a Self Compacting Concrete (SCC). **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v.36, n.7, p. 1203-1213, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.10.036>. Acesso em: 10 mai 2023.

SCRIVENER, Karen L.; NONAT, André. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v.41, n. 7, p. 651-665.

Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.026>. Acesso em: 3 fev 2024.

SHIH, Jeng-Ywan; CHANG, Ta-Peng; HSIAO, Tien-Chin. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. **Materials Science and Engineering: A**, Amsterdam, v. 424, n. 1–2, p.266-274, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.03.010>. Acesso em: 4 abr 2023.

SILVESTRO, Laura; RUVIARO, Artur Spat; LIMA Geannina; TAMBARA JÚNIOR, Luís Urbano Durlo; FEYS, Dimitri; KIRCHHEIM, Ana Paula. Rotational rheometry test of Portland cement-based materials – A systematic literature review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 432, n. 136667, 2024. Disponível em: https://scholarsmine.mst.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=3856&context=civarc_enven_g_facwork. Acesso em: 1 jul. 2024.

SIKORA, Pawel; CHUNG, Sang-Yeop; LIARD, Maxime; LOOTENS, Didier; DORN, Tobias; KAMM, Paul H.; STEPHAN, Dietmar; ELRAHMAN, Mohamed Abd. The effects of nanosilica on the fresh and hardened properties of 3D printable mortars. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 281, n. 122574, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821003342>. Acesso em: 30 set. 2022.

SNELLINGS, R.; CHWAST, J.; Cizer, Ö. *et al.* RILEM TC-238 SCM recommendation on hydration stoppage by solvent exchange for the study of hydrate assemblages. **Materials and Structures**, New York, v. 51, n. 172, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1298-5>. Acesso em: 10 out. 2023

SOBOLEV, Konstantin; VIVIAN, Ismael Flores; HERMOSILLIO, Roman; TORRES-MARTÍNEZ, Leticia. Nanomaterials and Nanotechnology for High-Performance Cement Composites. **ACI Materials Journal**, Michigan, v. 254, 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/233953458_Nanomaterials_and_Nanotechnology_for_High-Performance_Cement_Composites. Acesso em: 3 mar 2023.

SOUZA, Marcelo Tramontin; FERREIRA, Igor Maia; DE MORAES, Elisângela Guzi; SENFF, Luciano; OLIVEIRA, Antonio Pedro Novaes. 3D printed concrete for large-scale buildings: An overview of rheology, printing parameters, chemical admixtures, reinforcements, and economic and environmental prospects. **Journal of Building Engineering**, Amsterdam, v. 32, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101833>. Acesso em: 3 mai 2023.

SZAFRANIEC, Małgorzata; GRABIAS-BLICHAZ, Ewelina; BARNAT- HUNEK, Danuta; LANDIS, Eric N. A Critical Review on Modification Methods of Cement Composites with Nanocellulose and Reaction Conditions during Nanocellulose Production. **Materials**, Basel, v.15, n. 21, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma15217706>. Acesso em 2 jun 2023.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Londres: Thomas Telford Publishing, 2a ed., 1997.

TINOCO, Matheus Pimentel; GOUVÊA, Lucas; MARTINS, Karenn de Cássia Magalhães; TOLEDO FILHO, Romildo Dias; REALES, Oscar Aurelio Mendoza. The use of rice husk particles to adjust the rheological properties of 3D printable cementitious composites through water sorption. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 365, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.130046>. Acesso em: 18 set 2023.

TRACHE, Djalal; HUSSIN, M. Hazwan; CHUIN, Caryn Tan Hui; SABAR, Sumiyyah. FAZITA, M.R. Nurul; TAIWO, Owolabi F.A.; HASSAN, T.M.; HAAFIZ, M.K. Mohamad. Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application — A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, Amsterdam, v. 93, parte A, p. 789-804, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.09.056>. Acesso em: 5 ago 2023.

TRACHE, Djalal; FOUZI, Tarchoun Ahmed; MEHDI, Derradji; HAMIDON, Tuan Sherwyn; NANANG, Masruchin; NICOLAS, Brosse; HAZWAN, Hussin M. Nanocellulose: From Fundamentals to Advanced Applications. **Frontiers in Chemistry**, Lausanne, v.8, 2020. Disponível em: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2020.00392>. Acesso em 8 out 2022.

WALLEWIK, Olafur H; FEYS, Dimitri; WALLEWIK, Jon E; KHAYAT, Kamal H. Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, Amsterdam, v. 78, p.100-109, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.05.003>. Acesso em: 10 ago 2023.

WANG, Jiabin; NIU, Ditao; ZHANG, Yongli. Mechanical properties, permeability and durability of accelerated shotcrete. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 95, p. 312-328, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.148>. Acesso em: 6 jun 2023.

XIAO, Huigang; ZHANG, Fengling; LIU, Rui; ZHANG, Rongling; LIU, Zhiguo; LIU, Hongxia. Effects of pozzolanic and non-pozzolanic nanomaterials on cement-based materials. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 213, p. 1-9, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.057>. Acesso em: 6 abr 2023.

YI, Tan; ZHAO, Hanyu; MO, Qi; PAN, Donglei; LIU, Yang; HUANG, Lijie; XU, Hao; HU, Bao; SONG, Hainong; From Cellulose to Cellulose Nanofibrils—A Comprehensive Review of the Preparation and Modification of Cellulose Nanofibrils. **Materials**, Basel, v.13, n. 22, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13225062>. Acesso em 8 out 2022.

YUAN, Q.; LI, Z.; ZHOU, D.; HUANG, I.; HUANG, H.; JIAO, D.; SHI, C. A feasible method for measuring the buildability of fresh 3D printing mortar. **Construction and Building Materials**, London, v. 227, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.326>. Acesso em: 25 out. 2022.

YUAN, Qiang; SHI, Caijun; JIAO, Dengwu. **Rheology of Fresh Cement-Based Materials** : fundamentals, measurements, and applications. Oxon: Crc Press, 2023.

ZHANG, C.; NERELLA, V. N.; KRISHNA, A.; WANG, S.; ZHANG, Y.; MECHTCHERINE, V.; BANTHIA, N. Mix design concepts for 3D printable concrete: A review. **Cement and Concrete Composites**, Amsterdam, v. 122, n. 104155, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0958946521002237>. Acesso em: 25 nov. 2022

ZHAO, Zhifang; QI, Tianqi; ZHOU, Wei; HUI, David; XIAO, Cong; QI, Jieyi; ZHENG, Zhihong; ZHAO, Zhigang. A review on the properties, reinforcing effects, and commercialization of nanomaterials for cement-based materials. **Nanotechnology Reviews**, v. 9, n. 1, pp. 303-322, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0023>. Acesso em: 2 jun 2023.