



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**MARLLON VICTOR SOARES CABRAL**

**SOLUÇÕES AQUOSAS DE CELULOSE MICROCRISTALINA TRATADA  
SUPERFICIALMENTE (TMCC) PARA DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS  
CIMENTÍCIOS COM MELHOR DESEMPENHO MECÂNICO**

Caruaru  
2020

MARLLON VICTOR SOARES CABRAL

**SOLUÇÕES AQUOSAS DE CELULOSE MICROCRISTALINA TRATADA  
SUPERFICIALMENTE (TMCC) PARA DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS  
CIMENTÍCIOS COM MELHOR DESEMPENHO MECÂNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Área de concentração: Estruturas e Materiais.

Orientadora: Dr<sup>a</sup>. Sc. Ana Cecília Vieira da Nóbrega

Caruaru  
2020

Catlogação na fonte:  
Bibliotecária – Maria Regina Borba - CRB/4 - 2013

C117s

Cabral, Marllon Victor Soares.

Soluções aquosas de celulose microcristalina tratada superficialmente (TMCC) para desenvolvimento de compósitos cimentícios com melhor desempenho mecânico. / Marllon Victor Soares Cabral – 2020.  
107 f.; il.: 30 cm.

Orientadora: Ana Cecília Vieira da Nóbrega.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA,  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, 2020.  
Inclui Referências.

1. Cimento - Materiais compostos. 2. Nanocompósitos (Materiais) - Celulose. 3. Ultrassom. 4. Mecânica aplicada. I. Nóbrega, Ana Cecília Vieira da (Orientadora). II. Título.

CDD 620 (23. ed.)

UFPE (CAA 2020-77)

MARLLON VICTOR SOARES CABRAL

**SOLUÇÕES AQUOSAS DE CELULOSE MICROCRISTALINA TRATADA  
SUPERFICIALMENTE (TMCC) PARA DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS  
CIMENTÍCIOS COM MELHOR DESEMPENHO MECÂNICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil e Ambiental.

Aprovada em: 13/02/2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Cecília Vieira da Nóbrega (Orientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Érika Pinto Marinho (Examinadora Interna)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Arnaldo Manoel Pereira Carneiro (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus, por ser essencial em minha vida, pois sem ele não teria forças para essa longa jornada. E, aos meus pais, pelo cuidado e dedicação, que em alguns momentos, deram a esperança para seguir.

## AGRADECIMENTOS

A Deus que permitiu que tudo isto acontecesse, ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como universitário. E por ter me ensinado o melhor modo de usufruir a vida.

À minha mãe, Marluce Cabral, heroína que me deu amor, carinho, apoio, incentivo nas horas difíceis, de desânimo e cansaço. Além disso, por ter colocado na minha vida a educação como prioridade.

Ao meu pai, Nazareno Cabral, pelo apoio que para mim foi muito importante.

Ao meu irmão, Matheus Cabral, pelo incentivo e apoio incondicional.

À minha namorada, Fernanda Silva, por sempre está ao meu lado em todos os momentos, sendo compreensiva, incentivadora e amorosa.

À universidade, seu corpo docente do PPGECAM, por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação de caráter e ética no processo de formação profissional.

À minha orientadora, Dr.<sup>a</sup> Ana Cecília Vieira da Nóbrega, pela amizade, orientação, incentivo, paciência e dedicação durante o desenvolvimento de todas as etapas deste trabalho.

À professora Dr.<sup>a</sup> Érika Pinto Marinho, pelos seus ensinamentos sobre ciências dos materiais e contribuições para este trabalho.

À minha prima, Juliana Cabral, pela amizade e apoio durante o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos meus amigos do mestrado (Humberto, Marcelo, Jonatércio e Rodrigo), companheiros de trabalhos que fizeram parte da minha formação e vão continuar presentes em minha vida.

Aos técnicos, Fabíola e Everton, pela ajuda para a realização de diversos ensaios no Laboratório de Construção Civil - LCC.

Aos químicos, Henrique e Agilson, por terem me ajudado com todos os ensaios no Laboratório de Química - LQ.

À secretaria do Programa de pós-graduação, nas pessoas de Marcelo e Euclécia por sempre resolverem os problemas burocráticos, com toda a paciência e boa vontade.

A minha família e amigos, por compreenderem minha ausência durante esse período de aprendizagem.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, meu muito obrigado.

A maior lição que já aprendi é a extraordinária importância daquilo que pensamos. Se eu souber o que você pensa, saberei o que você é, pois os seus pensamentos fazem de você aquilo que você é. Transformando nossos pensamentos, podemos transformar nossas vidas.

(CARNEGIE, 2018, pág. 25)

## RESUMO

Este trabalho relata a primeira tentativa de preparar soluções aquosas de celulose microcristalina (MCC) modificada com ortossilicato de tetraetila (TMCC), com auxílio da energia de ultrassom para dispersão homogênea, como aditivo mineral na fabricação de compósitos cimentícios, realizando a caracterização dos materiais, o estudo das propriedades no estado fresco e análise das propriedades mecânicas em pastas e argamassas. Em busca de melhoria da ligação interfacial MCC/cimento e mitigar a sua degradação em função da alta alcalinidade da matriz, a MCC foi tratada superficialmente com o uso de um modificador à base de silano (TEOS), que minimiza a absorção de água e atua como uma pozolana, podendo resultar em ligações adicionais de hidratos de silicato de cálcio (CSH). Ademais, visando um aperfeiçoamento na dispersão de TMCC na matriz cimentícia a fim de garantir o benefício dos tamanhos pequenos de suas partículas e da sua alta área de superfície. Após o tratamento, a TMCC foi dispersa homogeneamente em água, utilizando o surfactante Pluronic F-127 com auxílio do processo de ultrassom. Vale ressaltar, que devido à maximização do tratamento, optou-se por utilizar uma MCC com propriedades físico-químicas inferiores e de baixo custo, quando comparada com as utilizadas na literatura, visto que, demanda-se um alto volume de aditivo em aplicações cimentícias. O melhor desempenho mecânico foi do traço com adição de 0,15% de TMCC (em relação ao peso de cimento), obteve uma melhora de 34% na resistência à compressão da pasta e, de 69% e 35%, na resistência à compressão e resistência à flexão da argamassa, respectivamente. Desse modo, torna-se uma abordagem promissora no desenvolvimento de compósitos cimentícios, com melhores propriedades mecânicas e, com possíveis vantagens em relação a sustentabilidade, ao custo e qualidade final, quando comparado aos que utilizam as fibras convencionais.

Palavras-chave: Compósitos cimentícios. Celulose microcristalina. Aditivo mineral. Ultrassom.

## ABSTRACT

This work reports the first attempt to prepare aqueous solutions of microcrystalline cellulose (MCC) modified with tetraethyl orthosilicate (TMCC), with the aid of ultrasound energy for homogeneous dispersion, as a mineral additive in the manufacture of cementitious composites, performing the characterization of the materials, the study of properties in the fresh state and analysis of mechanical properties in pastes and mortars. In order to improve the MCC / cement interfacial bond and mitigate its degradation due to the high alkalinity of the matrix, MCC was treated superficially with the use of a silane-based modifier (TEOS), which minimizes water absorption and acts as a pozzolan, which may result in additional calcium silicate hydrate (CSH) bonds. Furthermore, in order to improve the dispersion of TMCC in the cementitious matrix in order to guarantee the benefit of the small sizes of its particles and its high surface area. After treatment, TMCC was homogeneously dispersed in water, using the surfactant Pluronic F-127 with the aid of the ultrasound process. It is worth mentioning that, due to the maximization of the treatment, it was decided to use an MCC with lower physical and chemical properties and of low cost, when compared to those used in the literature, since, a high volume of additive is required in cementitious applications. The best mechanical performance was of the mix with the addition of 0.15% TMCC (in relation to the cement weight), obtained a 34% improvement in the compressive strength of the paste and, of 69% and 35%, in the compressive strength and flexural strength of the mortar, respectively. Thus, it becomes a promising approach in the development of cementitious composites, with better mechanical properties and, with possible advantages in relation to sustainability, cost and final quality, when compared to those using conventional fibers.

Keywords: Cementitious composites. Microcrystalline cellulose. Mineral additive. Ultrasound.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Classificação dos compósitos com relação ao tipo de reforço.....	23
Figura 2-	Classificação das fibras de reforço com relação à composição.....	24
Figura 3-	Esquema de mecanismos de reforço de fibra com base no comprimento da fibra (a) macrofibras e (b) microfibras.....	25
Figura 4-	Materiais no concreto, relação entre tamanho de partícula e área superficial específica.....	27
Figura 5-	Ponte de trincas observada em compósitos de CNT/cimento hidratado.....	28
Figura 6-	Estrutura da celulose: (a) estrutura química, (b) regiões cristalinas e amorfas e (c) nanocristais de celulose.....	31
Figura 7-	Esquema de obtenção de nanocelulose.....	32
Figura 8-	(a) Mecanismo de hidrólise ácida; (b) Esterificação da superfície de CNC....	33
Figura 9-	Síntese de etapa única e funcionalização do CNC através da esterificação de Fischer.....	35
Figura 10-	Esquema para funcionalização de CNC com FITC.....	36
Figura 11-	Modelo explicando a funcionalização do silano do CNC em: (a) DS baixo mostrando o início da funcionalização da superfície, (b) DS moderado mostrando a funcionalização da superfície e (c) DS alto mostrando a ruptura do núcleo do CNC.....	37
Figura 12-	Esquema da oxidação do CNC mediada por TEMPO.....	38
Figura 13-	Curvas típicas de deflexão de tensão de compósitos de cimento reforçados com fibra de celulose com várias adições de fibra de celulose.....	40
Figura 14-	Imagem MEV de compósitos cimento (tipo V) – CNC (1,5%) com 7 dias de idade.....	43
Figura 15-	Estresse de pastas de cimento CNC com diferentes concentrações.....	45
Figura 16-	Uma ilustração esquemática da difusão de “curto-circuito” (a) pasta de cimento simples e (b) compósitos de cimento-CNC.....	46
Figura 17-	Metodologia experimental.....	47
Figura 18-	Processo de tratamento superficial da MCC.....	51
Figura 19-	Banho ultrassônico das soluções aquosas de TMCC com Pluronic F-127.....	54
Figura 20-	Viscosímetro rotativo de eixos coaxiais Fann 35A.....	59
Figura 21-	Ensaio de tempo de pega da pasta cimentícia.....	61

Figura 22-	Ensaio de consistência (flow table) da argamassa.....	62
Figura 23-	Ensaio de resistência à compressão da pasta cimentícia.....	63
Figura 24-	Ensaio de resistência à flexão da argamassa.....	64
Figura 25-	Suspensão aquosa de TMCC com Pluronic F-127.....	72
Figura 26-	Micrografias óticas das suspensões aquosas de TMCC: (a) 0,3% TMCC (b) 0,5% TMCC (c) 0,7% TMCC (d) 1,0% TMCC.....	74
Figura 27-	Resultado do ensaio flow table da argamassa AREF com 0% SP.....	84
Figura 28-	Resultado do ensaio flow table da argamassa AREF com 0,10% SP.....	85
Figura 29-	Resultado do ensaio flow table da argamassa A0,15%TMCC com 0,10%SP.....	86
Figura 30-	Resultado do ensaio flow table da argamassa A0,25%TMCC com 0,10%SP.....	86

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1-	Curva granulométrica do agregado miúdo.....	66
Gráfico 2-	Fases cristalinas do cimento.....	67
Gráfico 3-	Fases cristalinas da MCC e TMCC.....	68
Gráfico 4-	Curva TGA e DTG da MCC.....	70
Gráfico 5-	Curva TGA e DTG da TMCC.....	70
Gráfico 6-	Espectros da FTIR da MCC e TMCC.....	71
Gráfico 7-	Curva de calibração para medir a concentração de TMCC em suspensões aquosas.....	73
Gráfico 8-	Curva de fluxo das pastas cimentícias com TMCC.....	77
Gráfico 9-	Ajuste de dados experimentais pelo modelo Herschell Buckley.....	79
Gráfico 10-	$\tau$ modelo x $\tau$ experimental - PREF.....	80
Gráfico 11-	$\tau$ modelo x $\tau$ experimental – P0,15%TMCC.....	80
Gráfico 12-	$\tau$ modelo x $\tau$ experimental – P0,25%TMCC.....	81
Gráfico 13-	Curva de viscosidade das pastas cimentícias com TMCC.....	81
Gráfico 14-	Tempos de início de pega das pastas de cimento com TMCC.....	82
Gráfico 15-	Tempos de fim de pega das pastas de cimento com TMCC.....	83
Gráfico 16-	Resultados de consistências das argamassas-TMCC com 0,10%SP.....	87
Gráfico 17-	Resultados de consistências das argamassas-TMCC com 0,10%SP sem Pluronic.....	88
Gráfico 18-	Resultados de resistências à compressão das pastas cimentícias aos 3, 7 e 28 dias.....	89
Gráfico 19-	Resultados de resistências à compressão das argamassas aos 3, 7 e 28 dias.....	91
Gráfico 20-	Resultados de resistências à flexão das argamassas aos 3, 7 e 28 dias.....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Propriedades das fibras usadas como reforço em compósitos em cimentos	26
Tabela 2-	Quantidade dos componentes de alguns vegetais.....	30
Tabela 3-	Principais descobertas dos compósitos cimento-celulose.....	39
Tabela 4-	Propriedades físicas do cimento CPV-ARI.....	48
Tabela 5-	Propriedades químicas do cimento CPV-ARI.....	49
Tabela 6-	Especificações do aditivo superplastificante.....	50
Tabela 7-	Especificações da MCC e do Pluronic F-127.....	50
Tabela 8-	Sequência de mistura da pasta cimentícia.....	56
Tabela 9-	Sequência de mistura da argamassa.....	57
Tabela 10-	Massa unitária dos materiais.....	65
Tabela 11-	Massa específica real dos materiais.....	66
Tabela 12-	MF e $D_{\text{máx}}$ do agregado miúdo utilizado.....	67
Tabela 13-	Análise química por FRX da MCC e TMCC.....	69
Tabela 14-	Influência da concentração de TMCC na extratabilidade.....	72
Tabela 15-	Matriz experimental para pastas de cimento-TMCC com $a/c=0,40$ .....	75
Tabela 16-	Dados do ensaio reológico das pastas de cimento-TMCC com $a/c = 0,40$ .....	76
Tabela 17-	Matriz experimental para pastas de cimento-TMCC com $a/c=0,50$ .....	76
Tabela 18-	Resultados do ensaio reológico das pastas de cimento-TMCC com $a/c=0,50$	76
Tabela 19-	Parâmetros reológicos das pastas de cimento com TMCC pelo modelo Herschell Buckley.....	78
Tabela 20-	Resultados de consistência da argamassa AREF com 0% SP.....	84
Tabela 21-	Resultados de consistência da argamassa AREF com 0,10% SP.....	84
Tabela 22-	Matriz experimental para argamassas de cimento-TMCC com $a/c=0,50$ .....	85

## LISTA DE SIGLAS

$\gamma$	Taxa de cisalhamento
$\mu$	Viscosidade
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BC	Celulose bacteriana
CAA	Centro Acadêmico do Agreste
CMF	Celulose nanofibrilada
CNC	Nanocristais de celulose
CNF	Nanofibras de carbono
CNT	Nanotubos de carbono
CSH	Hidrato de silicato de cálcio
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
DOH	Grau de hidratação
DRX	Difração de raios-X
DS	Grau de substituição
EPTMAC	Cloreto de epoxipropiltrimetilamônio
FRX	Fluorescência de raios-X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
$G_0$	Gel inicial
$G_{10}$	Gel final
HCl	Ácido clorídrico
HDTMA	Brometo de hexadeciltrimetilamônio
LCC	Laboratório de Construção Civil – UFPE/CAA
LE	Limite de escoamento
LEA	Laboratório de Engenharia Ambiental – UFPE/CAA
LQ	Laboratório de Química – UFPE/CAA
N	Velocidade de rotação
n	Índice de comportamento
nano- $Al_2O_3$	Nano óxido de alumínio
nano- $Fe_2O_3$	Nano óxido férrico ou hematita
nano- $SiO_2$	Nano-sílica
nano- $TiO_2$	Nano dióxido de titânio

$\Theta$	Deflexão lida
PCA	Associação de Cimento Portland
SP	Superplastificante
SCC	Concreto auto adensável
TEOS	Ortossilicato de tetraetila
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetra-hidrifurano
TMCC	Celulose microcristalina tratada com TEOS
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
VA	Viscosidade aparente
VP	Viscosidade plástica
$\tau$	Tensão de cisalhamento
$\tau_0$	Tensão de corte inicial

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1</b>	<b>Problemática e justificativa.....</b>	<b>20</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos.....</b>	<b>21</b>
1.2.1	Objetivo geral.....	21
1.2.2	Objetivos específicos.....	22
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>23</b>
<b>2.1</b>	<b>Compósitos cimentícios reforçados com fibras.....</b>	<b>23</b>
<b>2.2</b>	<b>A nanotecnologia e os compósitos cimentícios.....</b>	<b>26</b>
<b>2.3</b>	<b>Fibras de celulose e nanocelulose.....</b>	<b>29</b>
<b>2.4</b>	<b>Modificação química da nanocelulose.....</b>	<b>34</b>
<b>2.5</b>	<b>Compósitos de cimento-celulose.....</b>	<b>38</b>
2.5.1	Compósitos cimentícios com fibras de celulose.....	40
2.5.2	Compósitos cimentícios com celulose microcristalina (MCC).....	41
2.5.3	Compósitos cimentícios com nanocristais de celulose (CNC).....	42
<b>2.6</b>	<b>Mecanismos potenciais das partículas celulósicas em compósitos cimentícios.....</b>	<b>43</b>
2.6.1	Interações com partículas.....	43
2.6.2	Modificação reológica.....	44
2.6.3	Difusão de “curto-circuito”.....	45
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>47</b>
<b>3.1</b>	<b>Seleção dos materiais.....</b>	<b>48</b>
3.1.1	Cimento.....	48
3.1.2	Agregado miúdo.....	49
3.1.3	Água.....	49
3.1.4	Superplastificante.....	49
3.1.5	MCC.....	50
<b>3.2</b>	<b>Tratamento da MCC com TEOS.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3</b>	<b>Caracterização dos materiais.....</b>	<b>52</b>
3.3.1	Massa unitária.....	52
3.3.2	Massa específica real.....	52
3.3.3	Distribuição granulométrica.....	52

3.3.4	Difração de raios-X (DRX).....	52
3.3.5	Fluorescência de raios-X (FRX).....	53
3.3.6	Análise termogravimétrica (TGA).....	53
3.3.7	Espectroscopia de FTIR.....	53
<b>3.4</b>	<b>Preparação da solução de TMCC com Pluronic F-127.....</b>	<b>53</b>
3.4.1	Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por inspeção visual.....	54
3.4.2	Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por espectroscopia de UV-Vis.....	54
3.4.3	Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por microscopia ótica.....	55
<b>3.5</b>	<b>Formulação do traço e produção dos compósitos cimentícios.....</b>	<b>55</b>
3.5.1	Determinação do traço da pasta cimentícia.....	55
3.5.2	Determinação do traço da argamassa.....	56
3.5.3	Produção dos compósitos cimentícios.....	56
<b>3.6</b>	<b>Caracterização dos compósitos cimentícios no estado fresco.....</b>	<b>57</b>
3.6.1	Pasta cimentícia.....	57
3.6.1.1	<i>Ensaio e análise das propriedades reológicas.....</i>	<i>57</i>
3.6.1.2	<i>Ensaio de tempos de pega por penetração mecânica.....</i>	<i>61</i>
3.6.2	Argamassa.....	62
3.6.2.1	<i>Ensaio de consistência (flow table).....</i>	<i>62</i>
<b>3.7</b>	<b>Caracterização dos compósitos cimentícios no estado endurecido.....</b>	<b>63</b>
3.7.1	Pasta cimentícia.....	63
3.7.2	Argamassa.....	63
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>65</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização dos materiais.....</b>	<b>65</b>
4.1.1	Massa unitária.....	65
4.1.2	Massa específica real.....	65
4.1.3	Distribuição granulométrica.....	66
4.1.4	Difração de raios-X (DRX).....	67
4.1.5	Fluorescência de raios-X (FRX).....	68
4.1.6	Análise termogravimétrica (TGA).....	69
4.1.7	Espectroscopia de FTIR.....	71
<b>4.2</b>	<b>Caracterização da solução de TMCC com Pluronic F-127.....</b>	<b>71</b>
4.2.1	Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por inspeção visual.....	71

4.2.2	Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por espectroscopia de UV-Vis.....	72
4.2.3	Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por microscopia ótica.....	74
<b>4.3</b>	<b>Caracterização dos compósitos cimentícios no estado fresco.....</b>	<b>75</b>
4.3.1	Pasta cimentícia.....	75
4.3.1.1	<i>Análise das propriedades reológicas.....</i>	<i>75</i>
4.3.1.2	<i>Análise de tempos de pega por penetração mecânica.....</i>	<i>82</i>
4.3.2	Argamassa.....	83
4.3.2.1	<i>Ensaio de consistência (flow table).....</i>	<i>83</i>
<b>4.4</b>	<b>Caracterização dos compósitos cimentícios no estado endurecido.....</b>	<b>89</b>
4.4.1	Pasta cimentícia.....	89
4.4.2	Argamassa.....	90
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>93</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>95</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais cimentícios abrangem uma área muito ampla de aplicações na construção civil, pois possuem propriedades que os tornam mais viáveis em relação a outros materiais. Esse fato, inclusive, se confirma pela produção anual de cimento em torno de 4 (quatro) bilhões de toneladas (PCA, 2015).

Os compósitos cimentícios possuem algumas desvantagens, tais como, baixa resistência à fissura, baixa resistência à tração e baixa capacidade de deformação. Como solução, várias manipulações nas propriedades dos compósitos de cimento com misturas, materiais cimentícios suplementares e fibras estão sendo estudadas pela comunidade acadêmica (CHUAH *et al.*, 2014).

Há décadas, a adição de fibras, como reforços em compósitos cimentícios, vem sendo praticada, entre elas, fibra de aço, fibra de vidro e fibra sintética (FU *et al.*, 2017). Geralmente, a incorporação das fibras tem como por objetivo: melhorar a resistência à flexão, a tenacidade e diminuir a propagação de fissuras nos materiais cimentícios (MÁRMOL *et al.*, 2013; FU *et al.*, 2017).

Nos últimos anos, a nanotecnologia é o foco de estudo de vários pesquisadores, devido ao seu enorme potencial e a grande possibilidade de aplicações em diversos setores (VIANA, 2013). As microfibras, nanofibras ou nanopartículas possuem propriedades únicas, quando comparadas com outras morfologias, devido à sua elevada área específica superficial em relação ao peso, alto volume e pequena dimensão dos poros. Porém, o alto custo relacionado ao processo produtivo dessas nanofibras torna-as inviáveis para algumas aplicações (KRIEGEL *et al.*, 2008).

A adição de microfibras ou nanofibras em compósitos cimentícios, especificamente, nanotubos de carbono, nanofibras de vidro e poliméricas, melhora a microestrutura da matriz, tornando-a mais densa. Além do mais, aumenta consideravelmente as propriedades mecânicas, como a resistência à flexão, resistência à compressão, ductilidade e absorção de impactos (HARSH *et al.*, 2011).

Devido ao grande interesse em desenvolver materiais construtivos, de baixo custo e sustentáveis, a utilização de fibras naturais, como reforço em materiais cimentícios, vem sendo crescente, entre elas: fibras de coco e sisal (AGOPYAN, 1991), bambu (SUBRAHMANYAN, 1984), linho (COUTTS, 1995) e eucalipto (SALVASTANO JR *et al.*, 2000). Isso se dá ao fato dessas fibras serem renováveis, econômicas e abundantes, quando comparadas as fibras comumente usadas, além de serem benéficas como agentes de cura internos (MEZENCEVOVA

*et al.*, 2011), bem como para controle de fissuras por encolhimento (BETTERMAN *et al.*, 1995).

As fibras naturais são microfibrilas de celulose, composta por duas partes: as regiões amorfas, que possuem flexibilidade, e regiões cristalinas, que contribuem para a resistência específica das fibras. Em busca de uma melhor dispersão dessas fibras em matrizes ligantes, a literatura avançou para uso de fibras curtas, de tamanho micrométrico, através de um tratamento químico com ácido, reduzindo ou eliminando maior parte da parte amorfa da fibra longa (ANJU *et al.*, 2016).

As fibras vegetais, em nano e microescala, como a celulose microcristalina (MCC) e nanocristais de celulose (CNC), possuem inúmeras aplicações em indústrias de alimentos, cosméticos, produtos médicos e de higiene. Por possuírem altas propriedades mecânicas e alta área superficial são, portanto, considerados potenciais reforços para compósitos cimentícios (PARVEEN *et al.*, 2017).

As microceluloses ou nanoceluloses, quando incorporadas nesses materiais, alteram a reologia (CAO *et al.*, 2015), os tempos de pega (CAO *et al.*, 2015) e as propriedades mecânicas (CAO *et al.*, 2015; CAO *et al.*, 2016). Além disso, aumentam o grau de hidratação, devido aos mecanismos da estabilização eletrostática e da difusão de “curto-circuito”, sendo este último mecanismo mais efetivo que o primeiro (CAO *et al.*, 2015), bem como retardam a propagação de fissuras (HOYOS *et al.*, 2013).

Todavia, a fragilidade da incorporação dessas fibras em compósitos cimentícios está na degradação em função da alta alcalinidade da matriz cimentícia; na sua dispersão no compósito, podendo influenciar no desempenho mecânico; e na sua alta capacidade de retenção de água, podendo diminuir a trabalhabilidade (ARDANUY *et al.*, 2011; TOLEDO FILHO *et al.*, 2000; FU *et al.*, 2017). Para superar essas desvantagens, a comunidade científica avançou no entendimento dos pré-tratamentos dessas fibras, entres eles: a modificação superficial, tais como carboxílico, éster, silano, acetilo e entre outros (MERKLEY *et al.*, 2004; CHO, *et al.*, 2013; RELVAS, *et al.*, 2015); e, a dispersão por meio de soluções aquosas (PARVEEN *et al.*, 2017).

As microfibras celulósicas possuem alta capacidade de retenção reversível de água, boa característica de um agente de cura interno. Porém, em contrapartida, ocorrem variações em seu volume (ARDANUY *et al.*, 2011; TOLEDO FILHO *et al.*, 2000). Para superar essas desvantagens e a degradação das fibras pela alta alcalinidade, a solução encontrada fora diminuir a absorção de água da microfibras de celulose através de modificação superficial adequada, assegurando que a mesma não seja tocada pela matriz enquanto sua superfície não

esteja adequada para uma boa ligação interfacial com o cimento (MERKLEY *et al.*, 2004). Como alternativa de reforço para compósito cimentício, a superfície do MCC foi modificada com ortossilicato de tetraetila (TEOS), resultando em uma melhor dispersão da MCC na matriz cimentícia e maior resistência à compressão e resistência à flexão (ANJU *et al.*, 2016).

Uma outra chave para o sucesso das microfibras de celulose como reforço em compósitos cimentícios é a dispersão. Para garantir melhores resultados, deve-se implementar uma metodologia adequada de dispersão a fim de garantir o benefício dos tamanhos pequenos das partículas e da alta área de superfície (PARVEEN *et al.*, 2017). Uma nova abordagem de preparação de suspensões aquosas de MCC, utilizando o surfactante Pluronic F-127 com auxílio do processo de ultrassom, foi minuciosamente estudada como uma técnica de dispersão para fabricação de compósitos, no qual obteve-se melhorias no módulo de flexão, resistência à flexão e resistência à compressão, como também, melhorias significativas na densidade e hidratação dos compósitos, devido a uma melhor dispersão do MCC, bem como à estabilidade da dispersão (PARVEEN *et al.*, 2017).

Nesse cenário, o presente trabalho propõe avaliar a possibilidade de incorporação de MCC, tratadas superficialmente com TEOS (TMCC) por meio de soluções aquosas preparadas com o surfactante Pluronic F-127 e ultrassom, em compósitos cimentícios, realizando a caracterização dos materiais, o estudo das propriedades no estado fresco e análise das propriedades mecânicas.

### **1.1. Problemática e justificativa**

Com o avanço das tecnologias construtivas e o surgimento de novas tendências, a construção civil vem requerendo cada vez mais dos materiais empregados. Assim, despertando o interesse do corpo discente e docente para novas pesquisas, resultando em novos materiais e novas técnicas construtivas, aliando segurança e custos otimizados.

Neste cenário surge a nanotecnologia, prometendo avanços em materiais construtivos, tais como, compósitos cimentícios adaptados, multifuncionais e com melhores desempenhos mecânicos, maior durabilidade, menor porosidade e, portanto, a prevenção de fissuras. Além do mais, possuindo baixa resistividade elétrica, capacidade de auto monitoramento, autolimpeza, auto cura, alta ductilidade e autocontrole de fissuras (SANCHEZ *et al.*, 2010).

Geralmente os compósitos de matriz cimentícia são reforçados com nanotubos de carbono, pelo fato do elemento resistente apresentar as seguintes características: ótima resistência mecânica e rigidez; bom comportamento à fadiga; resistência à ataques químicos;

estabilidade térmica e reológica; e, extrema leveza (MACHADO, 2010). Porém, o fator limitante da incorporação dessas nanofibras em compósitos é o seu alto custo de produção, que varia do nível de purificação (BATISTON, 2007).

O interesse das pesquisas pelo uso de materiais de construção sustentáveis, entres eles, os compósitos cimentícios reforçados com fibras, microfibras e nanofibras de celulose, tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Isso se dá pelo fato das fibras de celulose possuírem um grande potencial de aplicações e serem obtidas de fontes renováveis (MILANEZ, 2011).

A utilização de micro ou nanoceluloses como reforço de compósitos deve-se a elevada rigidez e resistência dos cristais de celulose (LEE *et al.*, 2014). Umas das fibras curtas mais utilizadas como reforço de matrizes ligantes são as celuloses microcristalinas (MCC), compostas principalmente por regiões cristalinas e possuem módulo elástico de cerca de 150 GPa, que é superior às fibras de vidro (85 GPa) e fibras de aramida (65 GPa) (AZUBUIKE *et al.*, 2012). O uso do MCC como aditivo mineral oferece melhor distribuição, maior área de superfície e reatividade e, melhor desempenho mecânico (MOHAMED *et al.*, 2010; PARVEEN, *et al.* 2017). Além disso, as microfibras celulósicas possuem alta capacidade de retenção reversível de água, boa característica de um agente de cura interno (ARDANUY *et al.*, 2011).

Assim, a incorporação de MCC em compósitos cimentícios pode retardar a propagação de fissuras por retração autógena, melhorar as propriedades mecânicas, como por exemplo, resistência à compressão, resistência à flexão, dureza e tenacidade, aumentar no grau de hidratação, reduzir a densidade e porosidade, com possíveis vantagens em relação à sustentabilidade, ao custo e qualidade final da obra, quando comparado aos que utilizam as fibras convencionais.

## **1.2.Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo geral**

O estudo tem por objetivo geral analisar a influência da incorporação de MCC, tratadas superficialmente com TEOS (TMCC) por meio de soluções aquosas preparadas com o surfactante Pluronic F-127 e ultrassom, em compósitos cimentícios.

### 1.2.2. Objetivos específicos

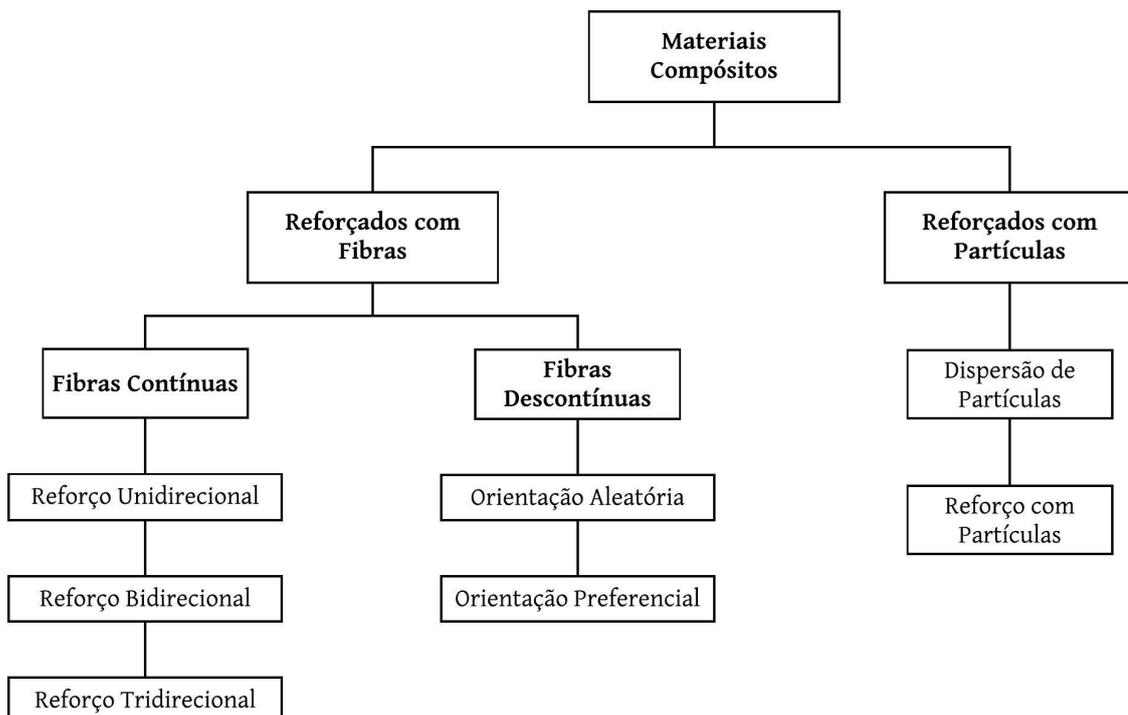
- Realizar a caracterização física e química da matéria-prima e das adições, identificando a interferência destas características nas propriedades dos compósitos cimentícios;
- Realizar a caracterização microestrutural das soluções de TMCC, avaliando a concentração e dispersão do TMCC suspenso;
- Realizar avaliação das propriedades no estado fresco dos compósitos produzidos com a solução de TMCC, sobre o não reforçado;
- Realizar a caracterização mecânica, avaliando a eficácia da adição de TMCC, no comportamento à flexão e à compressão dos compósitos reforçados com microfibras sobre o não reforçado;

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1. Compósitos cimentícios reforçados com fibras

Os materiais compósitos são formados por duas fases: a contínua e a dispersa (CALLISTER, 2008). A fase contínua, denominada matriz, é responsável por assegurar a posição e orientação da fase dispersa, distribuir as tensões resultantes das cargas externas, absorver a energia e reduzir a concentração de tensões, além de proteger o reforço dos efeitos agressivos do meio ambiente. A mesma pode ser de origem cimentícia, cerâmica, polimérica e metálica (COUTINHO, 1988; CALLISTER, 2008). A fase dispersa, ou reforço, constitui a parte que atribui as propriedades necessárias do aglomerado, que geralmente são fibras ou partículas, conforme Figura 1. Geralmente, as fibras são utilizadas com o escopo de aumentar a resistência mecânica, bem como a tenacidade, e diminuir a propagação de fissuras desses materiais. Por outro lado, as partículas são usadas para melhorar a rigidez, condutividade térmica e elétrica, resistência à temperatura ou à abrasão, tal como a dureza e estabilidade (COUTINHO, 1988; CALLISTER, 2008).

Figura 1 - Classificação dos compósitos com relação ao tipo de reforço

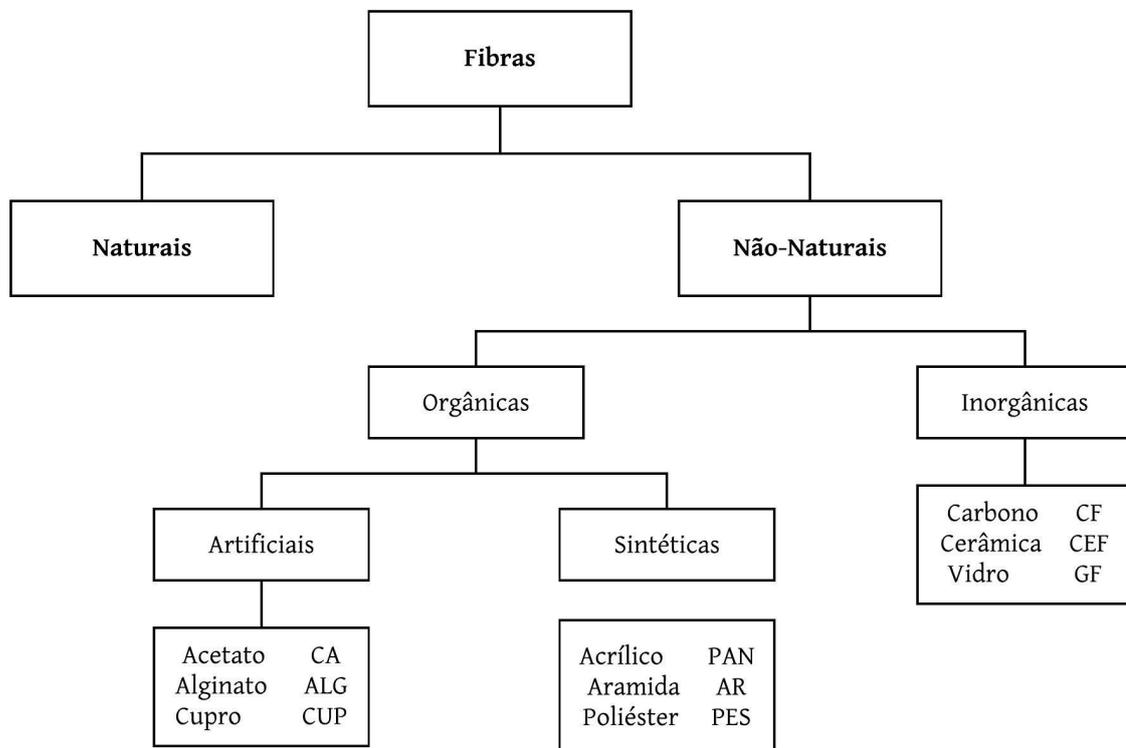


Fonte: CALLISTER (2008)

Os compósitos cimentícios reforçados com fibras são bastantes utilizados na indústria da construção civil. Isso se dá pelo fato de possuírem melhores propriedades mecânicas quando comparados aos compósitos cimentícios mais comuns (JUVANDES, 2002; BENTUR *et al.*, 1990; BALAGARU *et al.*, 1992). Buscando melhorar cada vez mais o desempenho desses materiais, várias combinações fibra/matriz atreladas com inúmeras técnicas de produção vem sendo estudadas pela comunidade acadêmica, tornando-os mais vantajosos nas atividades da engenharia civil (JUVANDES, 2002).

As fibras de reforço são classificadas de acordo com sua composição e seu tamanho (JUVANDES, 2002; BETTERMAN *et al.*, 1995). Com relação a sua composição, as fibras são classificadas em naturais e não-naturais. Contudo, as não-naturais dividem-se em dois grupos: as orgânicas e as inorgânicas, conforme Figura 2.

Figura 2 - Classificação das fibras de reforço com relação à composição

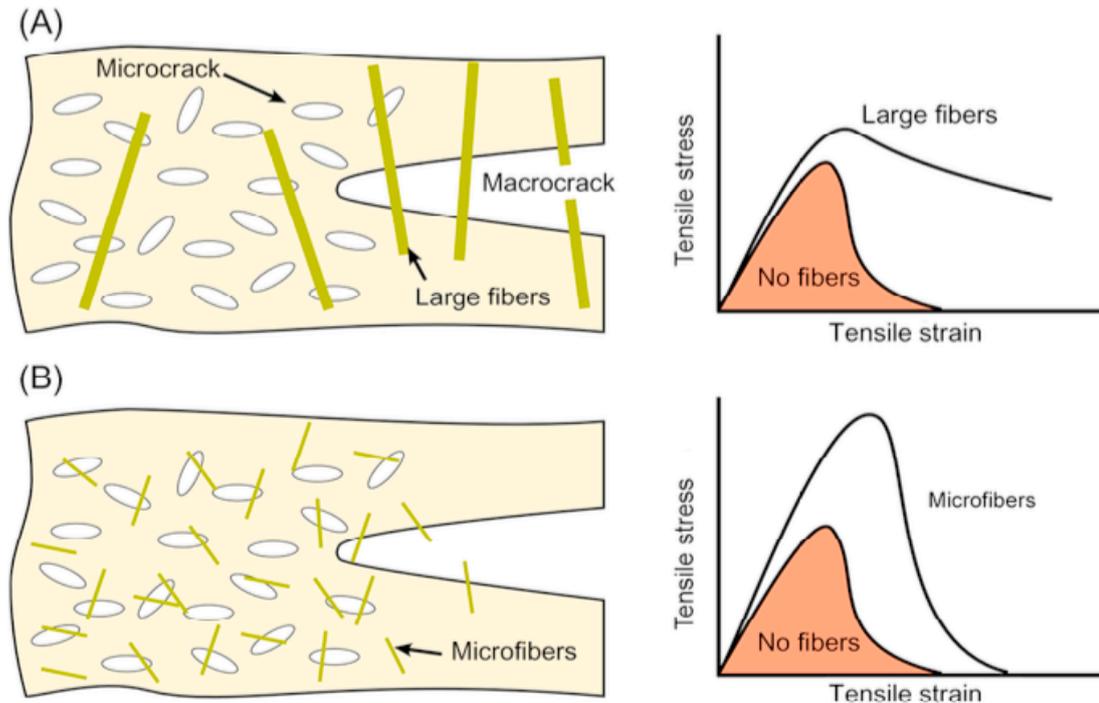


Fonte: *The International Bureau for the standardisation of man-made fibers.* (2006)

No que concerne ao tamanho, as fibras são classificadas em duas formas: as macrofibras, que atravessam as fendas macroscópicas, impedindo o crescimento de fissuras, além de absorverem energia através de deformação plástica, atrito e extração para aumentar a tenacidade

do compósito (Figura 3-A); e as microfibras, que são mais eficientes com relação as microtrincas, impedindo que se transforme em macrotrincas, gerando uma maior resistência à flexão e tenacidade (Figura 3-B).

Figura 3 – Esquema de mecanismos de reforço de fibra com base no comprimento da fibra (a) macrofibras e (b) microfibras



Fonte: BETTERMAN *et al.*, (1995)

Várias fibras são utilizadas como reforços em compósitos cimentícios, entre elas, fibras de aço, fibras de vidro, fibras de carbono e fibras sintéticas (BENTUR *et al.*, 1990; BALAGURU *et al.*, 1992; MATEUS, 2013), como podemos ver na Tabela 1. Porém, o alto custo de obtenção dessas fibras, devido aos equipamentos e processos de fabricação, é um obstáculo ao seu uso destas nos materiais de construção (FERREIRA, 2016). Daí, surge um interesse pelo uso de fibras naturais, como reforço alternativo e sustentável (BENTUR e MINDESS, 2007; AKERS *et al.*, 1989; BENTUR e AKERS, 1990), entre elas: fibras de coco e sisal (AGOPYAN, 1991), bambu (SUBRAHMANYAN, 1984), linho (COUTTS, 1995), eucalipto (SALVASTANO JR, 2000) e fibras provenientes de resíduos, como saco de cimento de papel kraft e papel jornal (MÁRMOL *et al.*, 2013).

Tabela 1 – Propriedades das fibras usadas como reforço em compósitos em cimentícios

Tipo de Fibra	Diâmetro Equivalente (mm)	Densidade Específica (kg/m <sup>3</sup> )	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Extensão (%)
Acrílico	0,02 à 0,35	1100	200 à 400	2	1,1
Algodão	0,2 à 0,6	1500	400 à 700	4,8	3,0 à 10
Vidro	0,005 à 0,15	2500	1000 à 2600	70 à 80	1,5 à 3,5
Grafite	0,008 à 0,009	1900	1000 à 2600	230 à 415	0,5 à 1,0
Aramida	0,01	1450	3500 à 3600	65 à 133	2,1 à 4,0
Nylon	0,02 à 0,4	1100	760 à 820	4,1	16 à 20
Poliéster	0,02 à 0,4	1400	720 à 860	8,3	11 à 13
Polipropileno (PP)	0,02 à 1,0	900 à 950	200 à 760	3,5 à 15	5,0 à 25
Álcool Polivinílico (PVA)	0,027 à 0,66	1300	900 à 1600	23 à 40	7 à 8
Carbono	----	1400	4000	230 à 240	1,4 à 1,8
Seda	0,02 à 0,38	1500	400 à 600	6,9	10 à 25
Basalto	0,0106	2593	990	7,6	2,56
Polietileno	0,025 à 1,0	960	200 à 300	5,0	3,0
Sisal	0,08 à 0,3	760 à 1100	228 à 800	11 à 27	2,1 à 4,2
Coco	0,11 à 0,53	680 à 1020	108 à 250	2,5 à 4,5	14 à 41
Juta	0,1 à 0,2	1030	250 à 350	26 à 32	1,5 à 1,9
Aço	0,15 à 1,0	7840	345 à 3000	200	4 à 10

Fonte: MATEUS (2013)

## 2.2.A nanotecnologia e os compósitos cimentícios

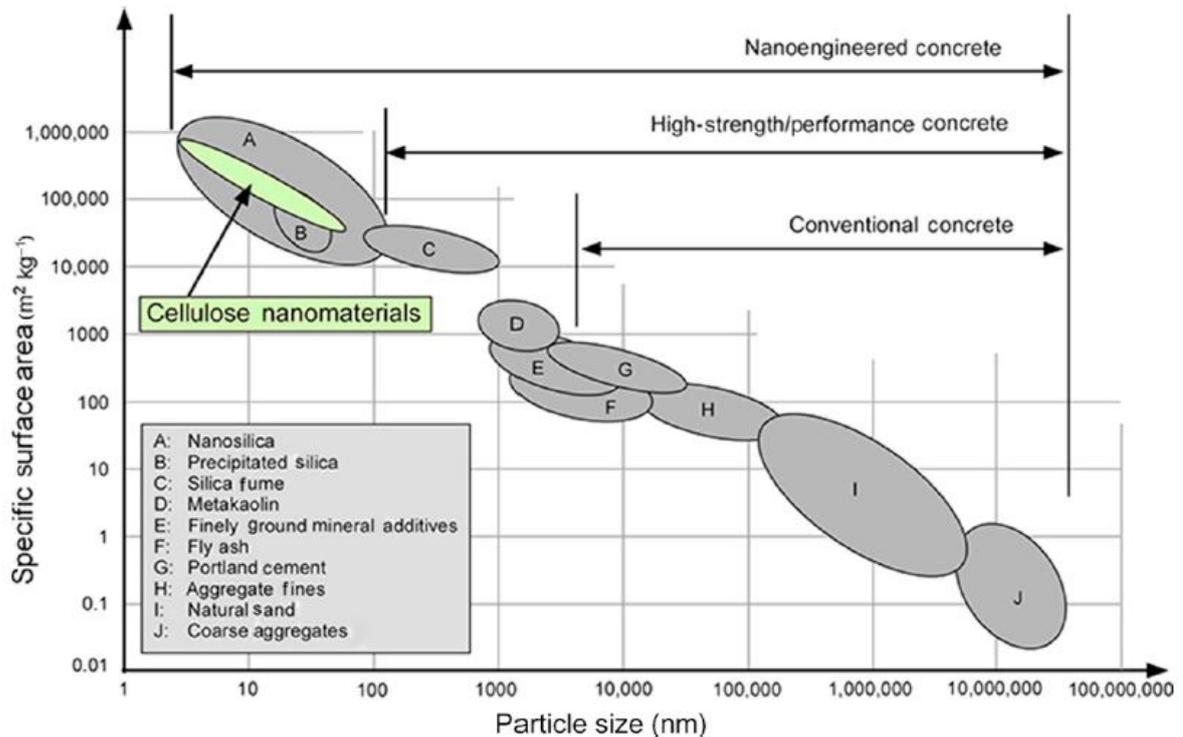
“As nanociências e a nanotecnologia deram origem às nanofibras, sendo atualmente um dos principais focos de atividades de investigação, desenvolvimento e inovação, onde os investimentos têm sido significativos.” (FIBRENAMICS, 2013).

A manipulação de materiais em nanoescala é um tema muito inovador na comunidade acadêmica, inclusive no ramo da construção civil. As nanopartículas ou nanoestruturas possuem alta área superficial específica, alta resistência à tração, alto módulo de tensão e alta tensão elástica. Por isso, são ideais como nanoreforço em materiais cimentícios (SANCHEZ *et al.*, 2010).

Na hidratação do cimento, a nanotecnologia permite uma melhoria nas reações químicas, devido a sua alta área superficial específica, conforme podemos verificar na Figura 4. Além do mais, a qualidade e a densidade de nanoestruturas formadas pelo cimento são aprimoradas, reduzindo imperfeições no cimento endurecido e melhorando a ligação entre a matriz e o agregado (BASF, 2005; SANCHEZ *et al.*, 2010).

Vários materiais nanométricos são adicionados em compósitos cimentícios, entre eles: nano-sílica, nano-óxido de titânio, nano-ferro, nano-alumina, nano-argila, nanotubos e nanofibras (SANCHEZ *et al.*, 2010; PARVEEN *et al.*, 2013; JI, 2005; SOBOLEV *et al.*, 2009).

Figura 4 – Materiais no concreto, relação entre tamanho de partícula e área superficial específica.



Fonte: SOBOLEV *et al.* (2005)

A nano-sílica (nano-SiO<sub>2</sub>), ao ser adicionada em materiais cimentícios, melhora as propriedades mecânicas (SOBOLEV *et al.*, 2009) e a impermeabilidade (JI, 2005) devido à sua superfície altamente reativa e por aumentar a densidade da micro e nanoestrutura. Além disso, aumenta a zona de transição interfacial, funcionando como um nanofilador. Sobolev *et al.* (2009) ao adicionar 0,25% de nano-sílica conseguiu um aumento de 10% de resistência à compressão e 25% de resistência à flexão aos 28 dias.

A incorporação de nano-TiO<sub>2</sub> (dióxido de titânio) em compósitos cimentícios acelera as reações de hidratação do cimento e melhora as propriedades mecânicas, tais como, resistência à flexão e resistência à abrasão. Particularmente, a incorporação dessa nanopartícula no concreto é muito eficaz para sua autolimpeza, entretanto, o envelhecimento devido à carbonatação pode resultar na perda de eficiência catalítica (BHUVANESHARI *et al.*, 2011).

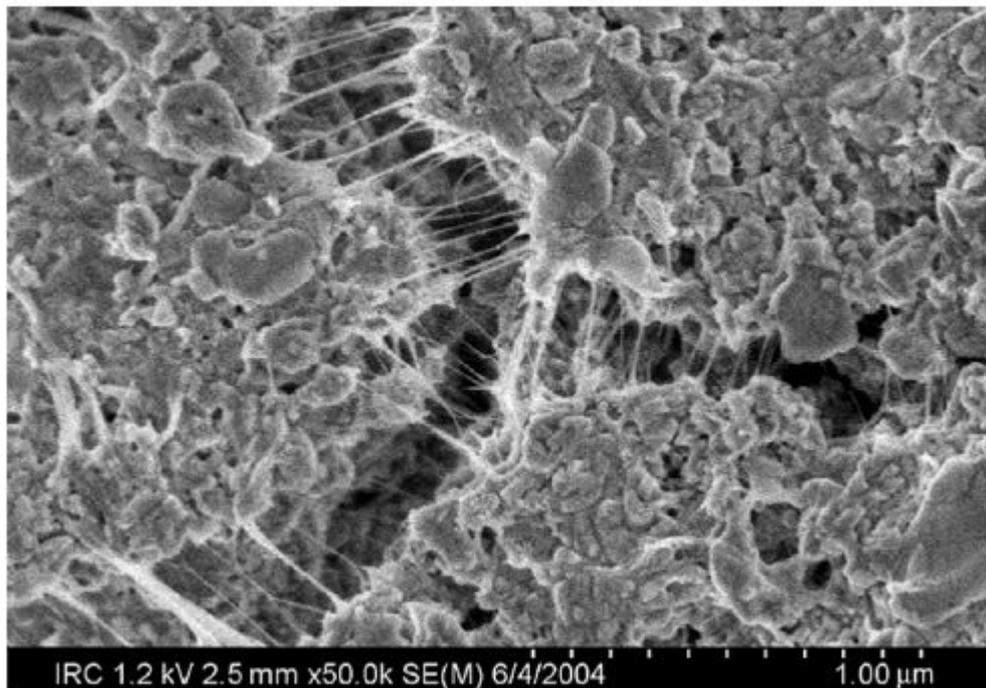
A capacidade de auto sensoriamento foi identificada na incorporação de nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido férrico ou hematita), porém é inestimável para em tempo real, faz-se necessário fazer o monitoramento da integridade estrutural e para as construções de estruturas inteligentes. Além do mais, melhora as resistências à compressão e flexão (SANCHEZ *et al.*, 2010).

Pesquisas mostraram que o nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (óxido de alumínio) aumenta significativamente o módulo de elasticidade de materiais cimentícios, porém tem-se um efeito limitado sob a resistência à compressão (SANCHEZ *et al.*, 2010). Mas, especificamente, relatou-se que ao incorporar 5% de nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  se conseguiu um aumento de 143% no módulo de elasticidade.

As partículas de nano-argila se destacam como nanoreforço para concretos auto-adensáveis, melhorando o desempenho mecânico e reduzindo a permeabilidade e o encolhimento autógeno (SANCHEZ *et al.*, 2010).

Devido ao considerável módulo de elasticidade superior a 200 MPa e a resistência à tração de 3,5 GPa, juntamente com altas proporções, os nanotubos de carbono (CNTs) e as nanofibras de carbono (CNFs) são bastante utilizadas na indústria da construção civil (CHUAH *et al.*, 2014). Em matrizes de cimento atuam como fibras, todavia, em uma escala manométrica, redistribuem os esforços impostos a sua estrutura, contribuindo assim, para um aumento da resistência à tração e diminuindo a fissuração provocada por retração autógena (BATISTON, 2007). Na Figura 5 é mostrada uma imagem MEV de uma ponte de trinca observada em compósitos cimentícios com incorporação de CNTs.

Figura 5 – Ponte de trinca observada em compósitos de CNT/cimento hidratado



Fonte: RAKI *et al.* (2010)

A adição de pequenas quantidades de CNTs em materiais cimentícios apresenta vários benefícios aos compósitos, tais como: melhoria na microestrutura, tornando-a mais densa

(PARVEEN *et al.*, 2013; NOCHAIYA *et al.*, 2011); diminuição da porosidade (PARVEEN *et al.*, 2013; NOCHAIYA *et al.*, 2011); aumento da resistência à compressão e flexão (PATEL *et al.*, 2013); e aumento da mudança de resistividade (KONSTA-GDOUTOS *et al.*, 2014).

Devido as nanopartículas tenderem a se auto aglomerar, a chave para o sucesso do uso desses nanomateriais é a dispersão pois, nos pontos de aglomeração, podem induzir concentrações de tensão sob condições de carga (FU *et al.*, 2017). A comunidade acadêmica investiga vários agentes e procedimentos de dispersão para garantir as vantagens desses materiais, entre elas, o tamanho das partículas e a alta área de superfície. Parveen *et al.* (2013) observou que a adição de CNTs funcionalizados com o dispersante Pluronic F-127 mostraram um aumento gradual na flexão com o tempo de hidratação, em torno de 17% aos 56 dias, além de não ter ocorrido influência significativa na trabalhabilidade da argamassa.

Outro fator relevante, com relação ao sucesso comercial dos nanomateriais de construção, é a capacidade de fabricação em larga escala a um custo razoável com relação ao efeito global (SOBOLEV *et al.*, 2006). Vários tipos de nanopartículas à base de celulose, entre elas, celulose microcristalina (MCC) e os nanocristais de celulose (CNCs), estão sendo cada vez mais utilizadas como reforços em materiais cimentícios por serem renováveis, econômicas e abundantes (AZUBUIKE *et al.*, 2012; HOYOS *et al.*, 2013; CAO *et al.*, 2016).

### **2.3.Fibras de celulose e nanocelulose**

A celulose é um bio-polímero natural existente na natureza, podendo ser encontrada nos troncos, folhas, raízes ou sementes, bem como em alguns fungos, animais e bactérias (WEGNER *et al.*, 2010; DUFRESNE, 2013; PENG *et al.*, 2011; REBOUILLAT *et al.*, 2013). Devido à sua abundância, biodegradabilidade, sustentabilidade e excelentes propriedades físicas e mecânicas, a celulose passou a ser um material atraente para diversos estudos por sua grande potencialidade para indústrias de papel, têxtil, cosméticos e construção (DUFRESNE, 2013; PENG *et al.*, 2011; REBOUILLAT *et al.*, 2013).

Os principais constituintes dos vegetais são a celulose, a lignina e a hemicelulose. A quantidade de cada componente varia em cada espécie e depende da fibra vegetal em questão, conforme Tabela 2. Os três compósitos poliméricos tridimensionais são responsáveis pelas propriedades estruturais do tecido vegetal, que ao ser comparado com o concreto, a celulose, a lignina e a hemicelulose, corresponderiam, respectivamente, ao aço, ao cimento e a areia (DUFRESNE, 2013).

Tabela 2 – Quantidade dos componentes de alguns vegetais

Fibra	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lignina (%)
Algodão	90	3-6	-
Juta	45-63	12-15	12-15
Rami	69	13	0,7
Sisal	50-64	10-14	10-12
Bambu	30-45	15-25	20-30
Cânhamo	60-77	10-17	3-10

Fonte: TAIPINA (2012)

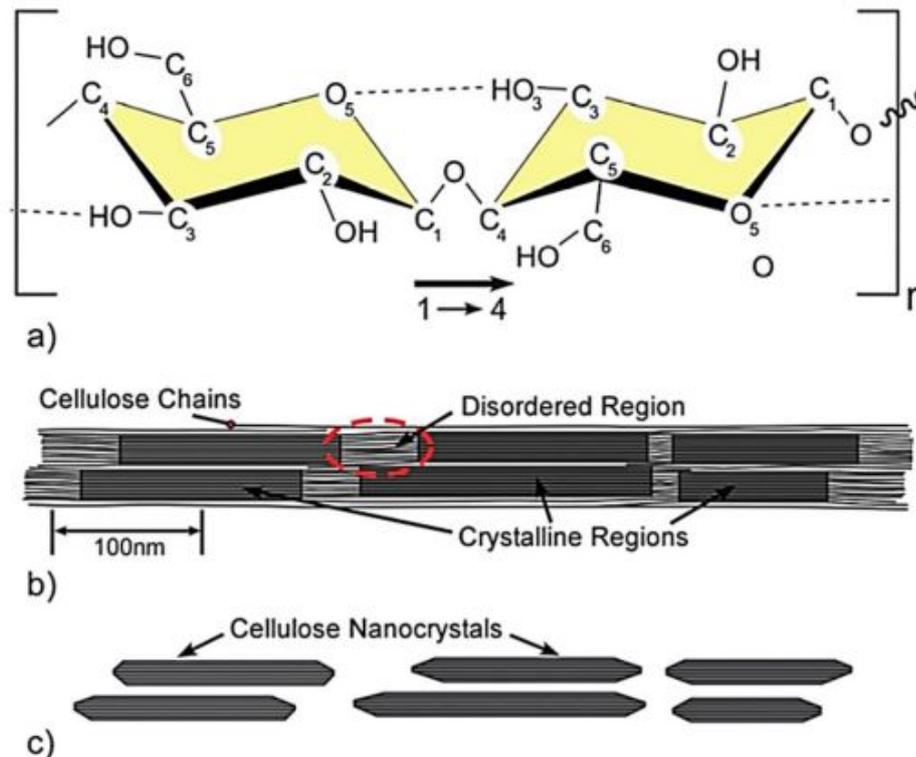
A celulose é um dos recursos mais abundantes, classificado como carboidrato, visto que sua composição possui os seguintes elementos químicos: carbono, hidrogênio e oxigênio. Conforme Figura 6, a estrutura da celulose é formada por unidades repetidas de D-anidroglicose, nas quais as unidades de glicose são compostas por anéis de 6 membros, denominados como piranoses. A ligação glicosídica  $\beta$ 1-4 é formada por meio da junção do anel de piranose C1 com o C4 de outro anel, o que proporciona a estabilidade da celulose, bem como estrutura estendida, tipo fita. Os anéis de piranose alternados são ligados uns aos outros, através de giros de  $180^\circ$ , e formam as ligações de hidrogênio entre os monômeros das mesmas fibrilas e de fibrilas vizinhas. A formação das microfibrilas com diâmetro de 5-50nm são formadas pelo empilhamento paralelo das cadeias de celulose, através das forças de Van der Waals e as ligações intermoleculares de hidrogênio entre os grupos hidroxila e o oxigênio dos monômeros. A estrutura das fibrilas de celulose é composta de uma parte cristalina e uma amorfa. O arranjo ordenado das cadeias de celulose é responsável pela formação da região cristalina, por outro lado, o arranjo desordenado forma a região amorfa (REBOUILLAT *et al.*, 2013; LAM *et al.*, 2012; BECK *et al.*, 2012).

A Lignina, constituinte estrutural polifenólico dos vegetais, é a maior fração não-carboidratada da lignocelulose e, com relação a matéria seca do recurso natural corresponde de 15% a 25% da matéria total. A mesma não deve ser utilizada em processos de fermentação (MOUNIKA *et al.*, 2015).

A Hemicelulose é um polímero curto e altamente ramificado de açúcares de cinco carbonos (C5) e seis carbonos (C6) e corresponde de 20% a 40% da matéria total. Estritamente, a composição da hemicelulose contém xilose e arabinose (açúcares C5) e, galactose, glicose e manose (açúcares C6). Devido a sua natureza ramificada e amorfa, a hemicelulose é

imediatamente hidrolisada quando comparada a celulose e, tem como produto a xilose de açúcar C5 (MOUNIKA *et al.*, 2015).

Figura 6 – Estrutura da celulose: (a) estrutura química, (b) regiões cristalinas e amorfas e (c) nanocristais de celulose



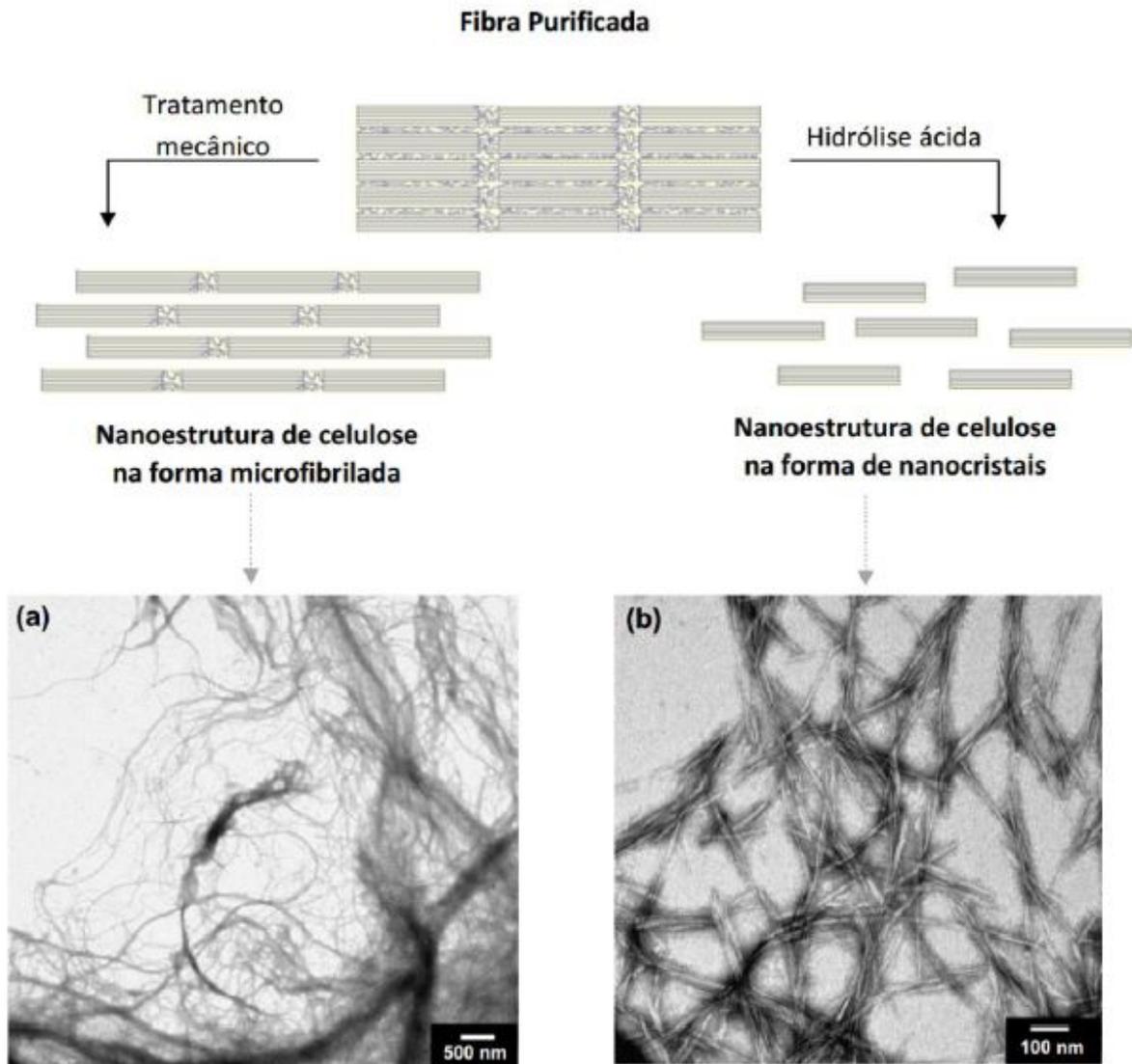
Fonte: LIN *et al.* (2012)

Para aproveitar eficientemente as diferentes propriedades químicas e físicas de cada componente da fibra natural, a comunidade acadêmica entende que deve extraí-los separadamente. Daí surge o termo nanocelulose, abrangendo o material celulósico de escala nano, tais como, celulose microcristalina (MCC), celulose nanofibrilada (CMF) e os nanocristais de celulose (CNC) (GRAEFF, 2012).

O processo de extração do material celulósico das fibras vegetais possui duas etapas: a primeira envolve os pré-tratamentos e a segunda relacionada ao isolamento do material celulósico. Os pré-tratamentos, tais como, extração de ceras, branqueamentos e tratamentos alcalinos, são processos que tem como escopo remover os componentes não celulósicos das fibras naturais, assim obtendo as fibras purificadas. Já o isolamento do material celulósico pode ser obtido da forma microfibrilada, através de tratamento mecânico e, da forma cristalina, pelo tratamento de hidrólise ácida ou enzimática (FERREIRA, 2016). Esses dois materiais

celulósicos possuem estruturas diferentes, uma vez que, os cristais celulósicos são pequenos elementos em formato de agulhas das nanofibras celulósicas, conforme Figura 7.

Figura 7 – Esquema de obtenção de nanocelulose



Fonte: TAIPINA (2012)

Com o intuito de reduzir os gastos referentes ao consumo de energia para obtenção da nanofibra de celulose ou microfibrilada, tratamentos mecânicos usando moedores, refinadores e homogeneizadores à alta pressão são utilizados. Sucessivamente, após a hidrólise ácida, obtém-se fibras longas e finas de celulose, com diâmetro variando de 20 a 40nm e vários micrômetros de comprimento (FERREIRA, 2016).

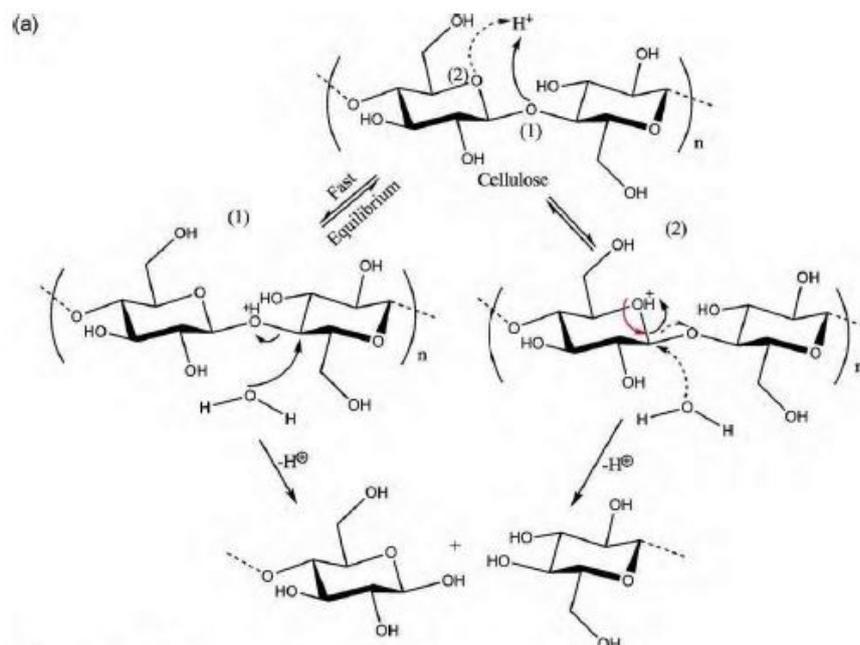
A obtenção dos nanocristais de celulose (MCC e CNC) é dada pela hidrólise ácida das microfibras de celulose, visto que a parte amorfa das microfibras é suscetível a reações químicas

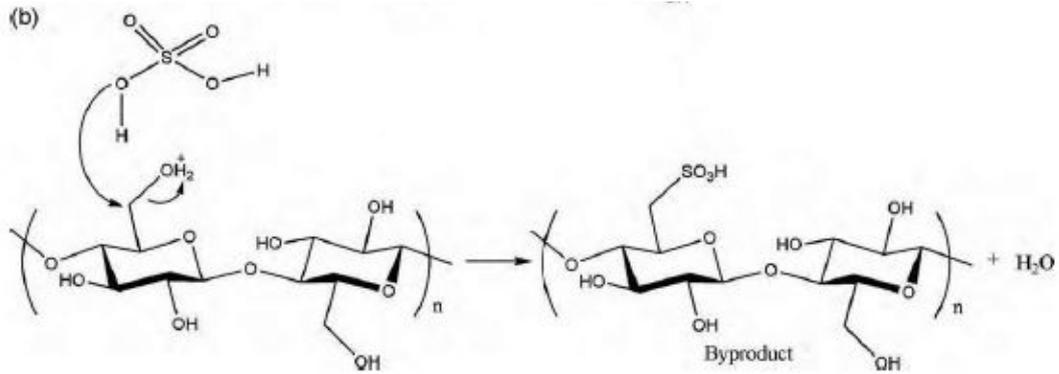
e, quando essa região é tratada com ácido, libera a região cristalina (LU *et al.*, 2010). Esse processo possui duas etapas: a difusão de ácido na região amorfa e a clivagem de ligações glicosídicas. Essa última etapa inicia-se pela protonação rápida de oxigênio glicosídico ou protonação rápida do oxigênio cíclico, seguido pela adição de água para quebrar as ligações glicosídicas. A Figura 8.a mostra o mecanismo de hidrólise ácida das microfibras de celulose (LU *et al.*, 2010).

A concentração e espécie do ácido, a temperatura, o tempo da reação e a relação ácido/matéria-prima são as variáveis principais do método de obtenção dos nanocristais de celulose. Geralmente, utiliza-se o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico ou a mistura de ambos na hidrólise ácida de nanofibras de celulose (BONDESON *et al.*, 2006; LU *et al.*, 2010; CAO *et al.*, 2008).

Várias pesquisas investigaram a concentração ótima do ácido sulfúrico, o tempo de reação e o período de ultrassom necessário para obter os nanocristais de celulose. Normalmente, os pesquisadores preferiram uma concentração de 65% de ácido sulfúrico, mantendo a temperatura de reação entre 20 °C e 70 °C e o período de reação de 30 min à 60 min. A hidrólise ácida com ácido sulfúrico tem como produto a formação de éster de sulfato, conforme Figura 8.b (BONDESON *et al.*, 2006; LU *et al.*, 2010; CAO *et al.*, 2008; DONG *et al.*, 1998; JACKSON *et al.*, 2011).

Figura 8 – (a) Mecanismo de hidrólise ácida; (b) Esterificação da superfície de CNC





Fonte: LU *et al.*, (2010)

## 2.4. Modificação química da nanocelulose

Para aumentar a compatibilidade da nanocelulose com matrizes hidrofóbicas e solventes não polares são realizadas modificações químicas em suas superfícies. O grupo hidroxila primário na 6ª posição dessas nanofibras é mais propenso a qualquer tipo de tratamento químico. As técnicas de modificação superficial podem ser classificadas em não covalentes e covalentes (ROY *et al.*, 2009).

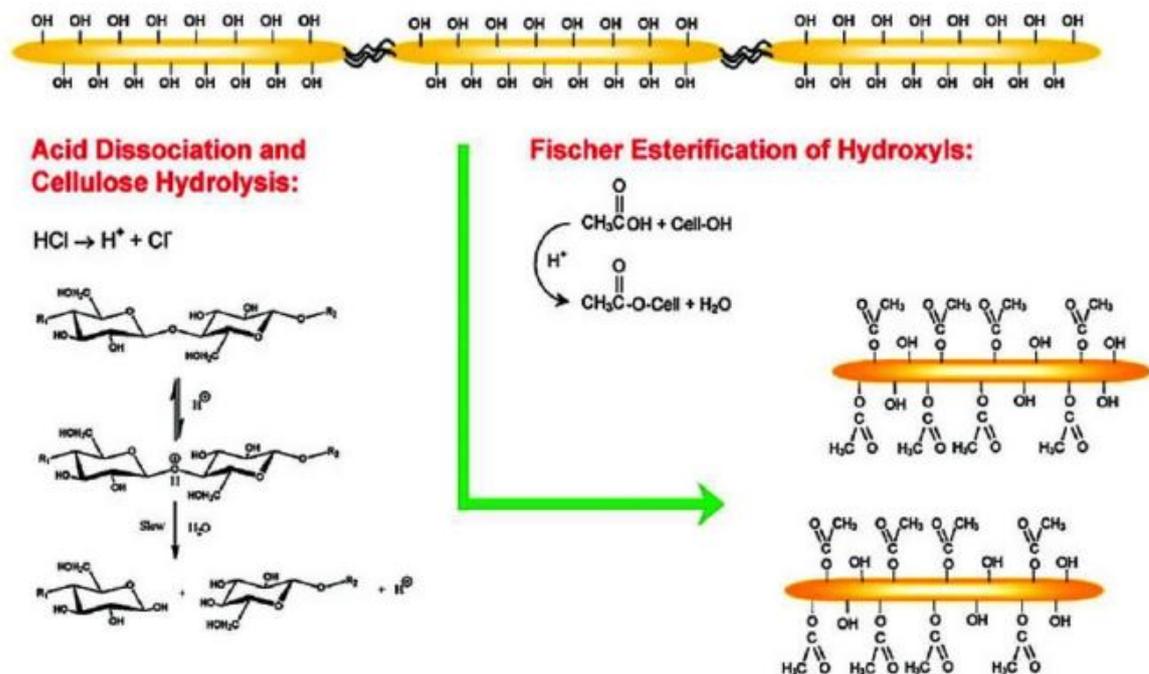
As modificações não covalentes utilizam em seu processo surfactantes ou revestimento de polímero. Esses são adsorvidos na superfície da nanocelulose e não alteram a morfologia química, mantendo a integridade e resistências dessas nanofibras (ROY *et al.*, 2009). Heux *et al.* (2000), pela primeira vez, conseguiu dispersar facilmente o MCC em suspensão aquosa com o auxílio do surfactante aniônico (éster de fosfato ácido de etoxilato de alquilfenol), utilizando a energia de ultrassom. Outros pesquisadores utilizaram os surfactantes catiônicos, tais como: o brometo de hexadeciltrimetilamônio – HDTMA, surfactante de amônio quaternário, para preparar dispersões estáveis de CNC em solventes orgânicos (KABOORANI *et al.*, 2015; SALAJKOVÁ *et al.*, 2012); o tetra-hidrifurano – THF para dispersar facilmente os CNC's em solventes polares baixos; e o brometo de cetiltrimetilamônio - CTAB, outro surfactante de amônio quaternário, devido à sua boa adsorção na superfície do CNC (BEAUPRÉ *et al.*, 2012). Recentemente, o uso de Pluronic (L61 e L121), surfactante não iônico, obteve uma melhor dispersão e interação interfacial do CNC/matriz (EMAMI *et al.*, 2015).

As covalentes são as técnicas de modificação superficial que alteram a estrutura química das nanoceluloses. A comunidade acadêmica estudou vários desses procedimentos para ampliar a aplicação dessas nanofibras naturais em várias matrizes e solventes, entre eles, a acetilação, a

esterificação, a cationização, a funcionalização com silanos e a oxidação mediada por TEMPO (ROY *et al.*, 2009).

Numerosos métodos de acetilação e esterificação foram usados para modificação de superfícies de nanoceluloses. O tratamento de acetilação de CNC fibroso e homogêneo com anidrido acético e ácido acético ocorreu apenas nas cadeias de celulose presentes na superfície, visto que o núcleo não foi alterado (SASSI *et al.*, 1995). Outro método de acetilação consiste em misturar a suspensão de CNC com a emulsão aquosa de anidrido alquênico succínico, com o auxílio de liofilização e aquecimento da reação (YUAN *et al.*, 2006). Conforme Figura 9, através da mistura de ácido acético, HCl e ácidos orgânicos, ocorreu a síntese e a funcionalidade em etapa única do CNC, através da esterificação de Fischer. O regresso do CNC hidrolisado em cloreto de ácido orgânico afetou o seu núcleo cristalino, além disso, resultou no enxerto de CNC com ácidos graxos orgânicos de diferentes comprimentos de cadeia alifática (BRAUN *et al.*, 2008).

Figura 9 – Síntese de etapa única e funcionalização do CNC através da esterificação de Fischer



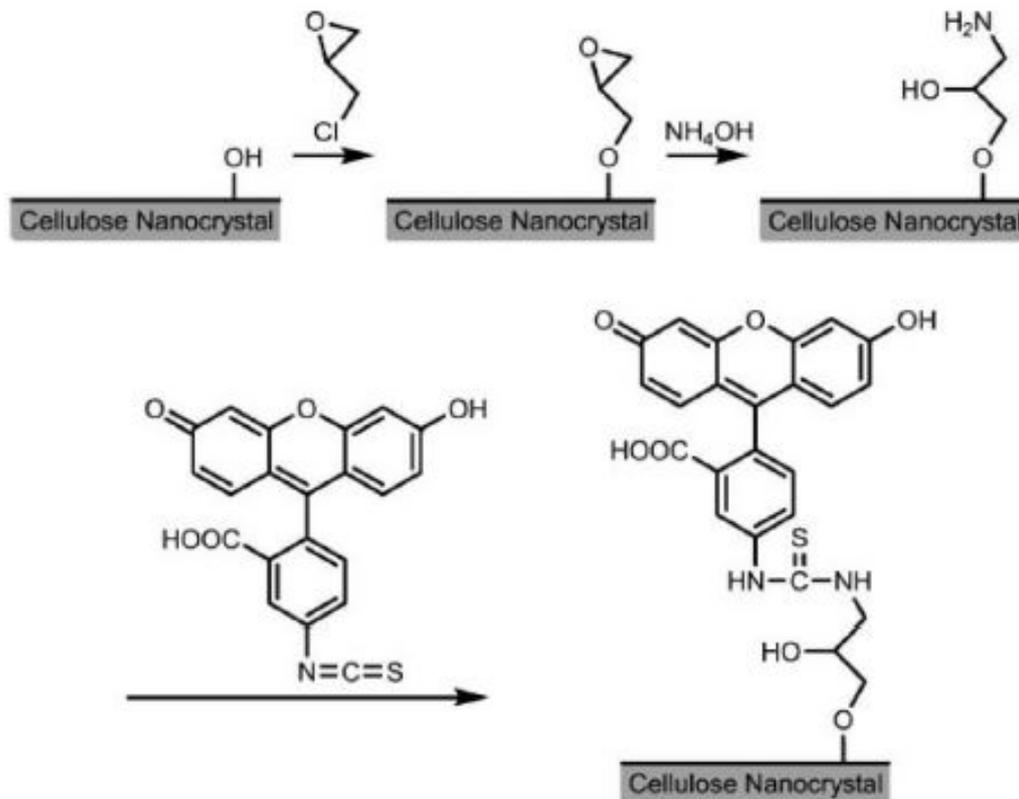
Fonte: BRAUN *et al.*, (2008)

A cationização da superfície de CNC com enxerto do cloreto de epoxipropiltrimetilamônio – EPTMAC alterou a carga superficial da nanocelulose de negativa para positiva, obtendo-se uma suspensão aquosa estável. A realização do enxerto deve-se à

reação de adição nucleofílica de grupos hidroxila alcalinos ativados por CNC ao grupo epóxi de EPTMAC (HASANI *et al.*, 2008).

A reação de funcionalização da superfície de CNC com isotiocianato de fluorescência (FITC) ocorre em três etapas, conforme Figura 10. A primeira etapa consiste na funcionalização da superfície com grupos funcionais de epóxi através da reação com epícloridrina. Após isso, os grupos amino primários são introduzidos pela abertura dos anéis epóxi por meio da reação com o hidróxido de amônio. Por último, a ligação covalente de FITC com CNC é alcançada através da reação de grupos amino primários de CNC com grupos isotiocianato presentes no FITC (DONG *et al.*, 2007).

Figura 10 – Esquema para funcionalização de CNC com FITC

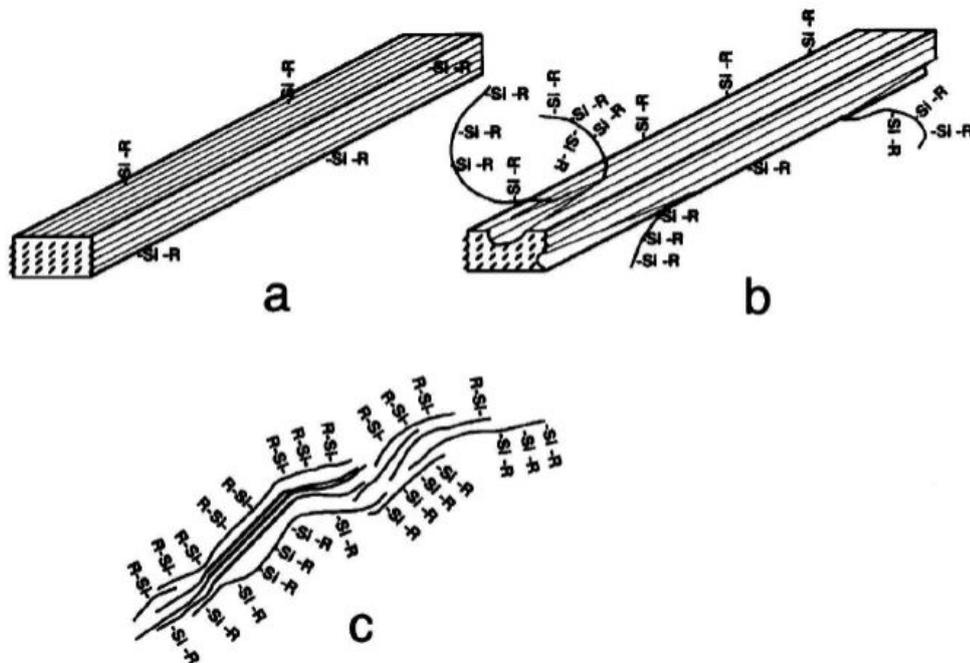


Fonte: DONG *et al.*, (2007)

Vários grupos de pesquisa realizaram a técnica de acoplamento de Silano na superfície de nanoceluloses usando uma série de alquildimetilclorossilanos contendo grupos aquil variando de isopropil a n-butil, n-octil e n-dodecil (DONG *et al.*, 2007). De acordo com a Figura 11, o modelo desenvolvido pelos pesquisadores mostra que quando o grau de substituição (DS) é baixo (menor que 0,6), não ocorre nenhuma mudança na morfologia ou estrutura cristalina,

ou seja, o CNC silificado mantém sua integridade estrutural e continua sendo hidrofílico. Quando o DS é moderado (entre 0,6 e 1,0), a superfície dos CNC's silificados se torna hidrofóbica e são dispersos com facilidade em solventes de média polaridade como acetona e tetrahidrofurano (THF). Porém, quando o DS é alto (maior que 1,0), a integridade do CNC é interrompida devido a solubilização das cadeias superficiais e o progresso da silificação para o núcleo da nanocelulose (GRUNERT *et al.*, 2002).

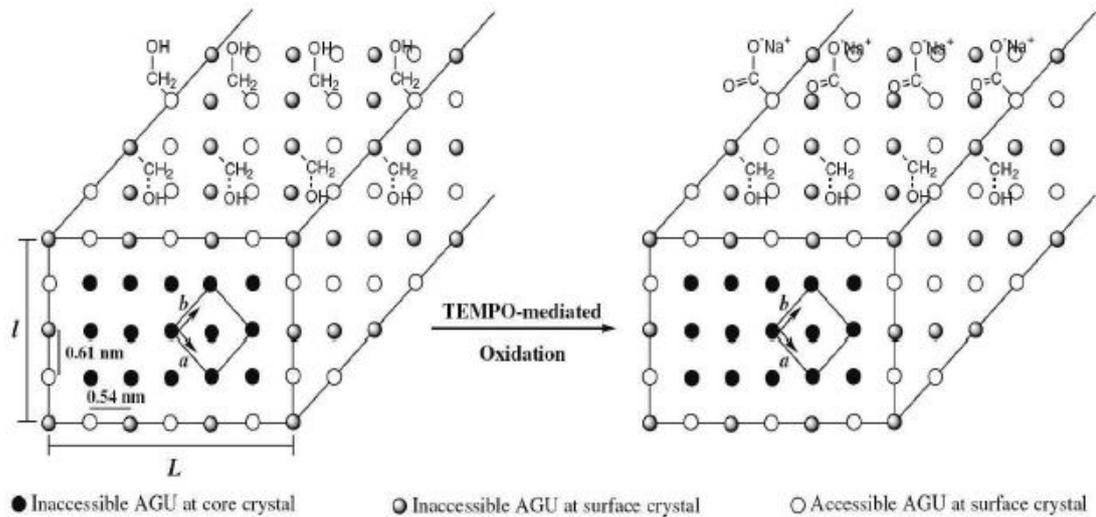
Figura 11 – Modelo explicando a funcionalização do silano do CNC em: (a) DS baixo mostrando o início da funcionalização da superfície, (b) DS moderado mostrando a funcionalização da superfície e (c) DS alto mostrando a ruptura do núcleo do CNC.



Fonte: GRUNERT *et al.*, (2002)

A oxidação mediada por TEMPO, mostrada na Figura 12, tem sido utilizada para funcionalizar as nanoceluloses com grupos carboxílicos. A reação dessa técnica é realizada com o reagente TEMPO sob um ambiente de NaBr e NaOCl, oxidando apenas 50% dos grupos de hidroximetil de superfície e mantendo a integridade dos grupos hidroximetil secundários. Essa modificação superficial resulta em uma melhor dispersão de nanofibras naturais em meio aquoso, por causa da repulsão eletrostática entre os grupos carboxílicos e a suspensão resultante possuir um comportamento análogo ao cristal líquido (LI *et al.*, 2015; SAITO *et al.*, 2004; SAITO *et al.*, 2010).

Figura 12 – Esquema da oxidação do CNC mediada por TEMPO



Fonte: HABIBI *et al.*, (2006)

## 2.5. Compósitos de cimento-celulose

Devido ao grande interesse em desenvolver materiais construtivos sustentáveis, a utilização de fibras e microfibras naturais, como reforço em materiais cimentícios, vem sendo crescente. As fibras de celulose, as microfibrilas de celulose (CMF), a celulose microcristalina (MCC), os nanocristais de celulose (CNC) e a celulose bacteriana (BC) estão sendo cada vez mais utilizadas como reforços em materiais cimentícios por serem renováveis, econômicas e abundantes, mesmo que tenham uma menor eficiência quando comparadas as fibras convencionais (FU *et al.*, 2017).

Os estudos de grupos de pesquisas quanto ao desenvolvimento de novos materiais com partículas de celulose estão estimulando um aumento na taxa de pedido de registros de patentes (CHARREAU *et al.*, 2013). Considerando as aplicações em materiais cimentícios, temos: placas de fibrocimento – nestas, as fibras são adicionadas para facilitar a fabricação da placa e fornecer uma maior resistência ao impacto; concreto – aumentam as resistências mecânicas, ductilidade e tenacidade, atuam como agente de estabilização de CAA, aumentam o grau de hidratação das misturas, reduz a porosidade bem como o craqueamento pela retração autógena, entre outras melhorias (MOHAMED *et al.*, 2010).

Apesar dos avanços nas pesquisas do uso de fibras celulósicas em várias aplicações industriais, existem várias limitações antes da aceitação pelas indústrias, entre elas: a maior produção desses materiais em micro e nano escala; desenvolvimento de padrões, códigos e apoio; e superar a resistência do mercado. Em compósitos cimentícios, a fragilidade na

introdução dessas fibras está na sua degradação em função da alta alcalinidade das matrizes cimentícias e na dispersão da matriz (FU *et al.*, 2017). A modificação física e/ou química (covalente ou não-covalente) das fibras naturais foi a estratégia encontrada pela literatura para mitigar as desvantagens de utilizar essas fibras como um reforço alternativo de compósitos cimentícios (ANJU *et al.*, 2016; PARVEEN *et al.*, 2017). A Tabela 3 reúne os principais achados nos trabalhos acadêmicos publicados.

Tabela 3 – Principais descobertas dos compósitos cimento-celulose

Tipo de materiais celulósicos	Rota de dispersão	Principais descobertas	Referência
CNC obtido por hidrólise ácida	Nenhum. As suspensões da hidrólise ácida foram diretamente misturadas com pasta de cimento	Aumento de 30% na resistência à flexão	Cao <i>et al.</i> (2015)
CNC obtido por hidrólise ácida	A suspensão CNC da hidrólise ácida foi sonicada por 10 minutos e misturada com pasta de cimento	42-45% de aumento na resistência à compressão	Mazlan <i>et al.</i> (2016)
CMF obtida por hidrólise ácida e homogeneização	Nenhum. As suspensões CMF foram misturadas diretamente com a pasta OWC	20,7% de melhora na resistência à flexão	Sun <i>et al.</i> (2017)
Suspensão CMF obtida por oxidação mediada por TEMPO	Nenhum. As suspensões de CMF foram misturadas diretamente com pasta de cimento	15% e 20% de melhorias nas resistências de flexão e compressão	Jiao <i>et al.</i> (2016)
Celulose Bacteriana (BC) obtida por fermentação	Nenhum. BC foi revestido na superfície da fibra	Melhoria na interface fibra/cimento e redução na mineralização da fibra	Kazemi <i>et al.</i> (2015)
Pó MCC disponível no mercado	Nenhum. Saturado com água e misturado com pasta de cimento	Nenhuma melhoria no desempenho mecânico	Hoyos <i>et al.</i> (2013)
MCC, superfície modificada com ortossilicato de tetraetil (TEOS)	Nenhum. Misturado diretamente com pasta de cimento	60% de melhoria na resistência à flexão e 45% na resistência à compressão	Anju <i>et al.</i> (2016)
Pó MCC disponível no mercado	Dispersos em água usando o surfactante Pluronic F-127 através do processo de ultra-som e depois misturados com pasta de cimento	Módulo de flexão, resistência à flexão e resistência à compressão melhoraram 106%, 31% e 66%, respectivamente.	Parveen <i>et al.</i> (2017a,b,c)
Pó MCC disponível no mercado	Dispersado em água usando o processo de ultra-som otimizado e depois misturado com pasta de cimento	96%, 19,2% e 51,4% de melhorias no módulo de flexão, resistência à flexão e resistência à compressão	Parveen <i>et al.</i> (2018)

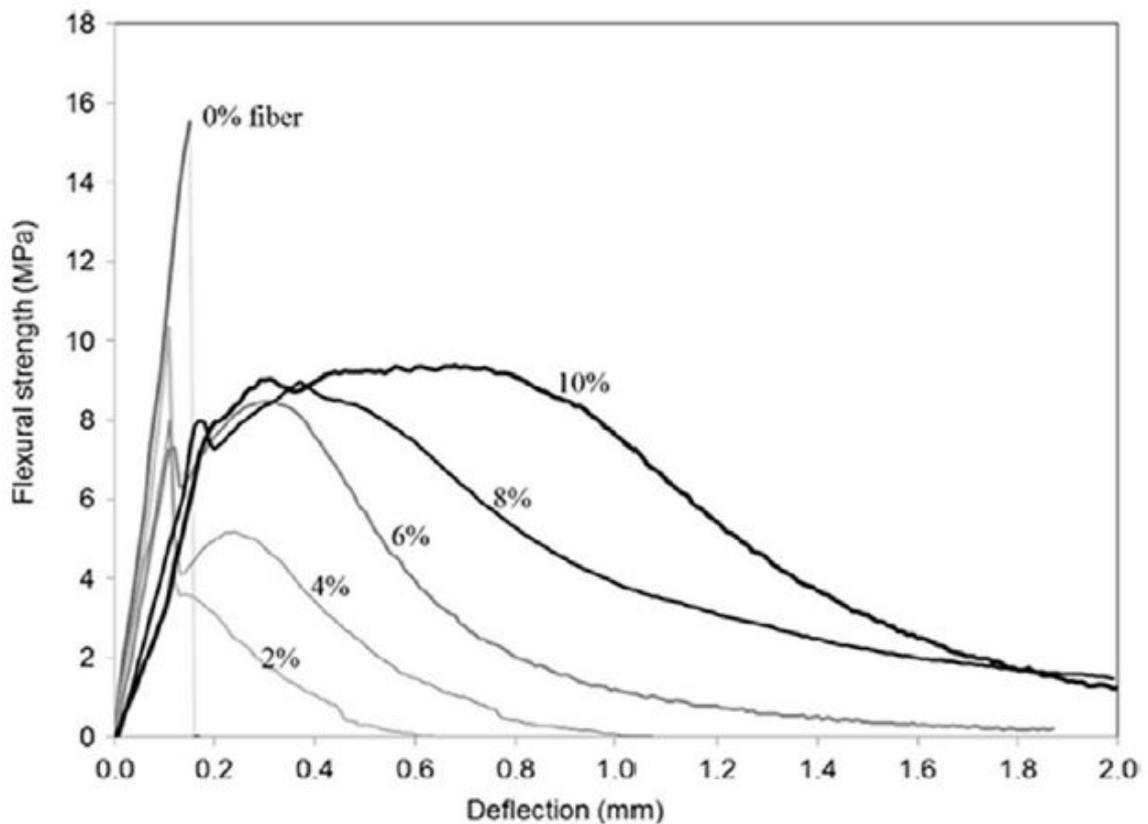
Fonte: PARVEEN *et al.* (2018)

### 2.5.1. Compósitos cimentícios com fibras de celulose

As fibras vegetais são compostas principalmente por celulose, possuem baixa cristalinidade, em torno de 43% a 65%, e variam em comprimento de 10  $\mu\text{m}$  a alguns mm. Quando purificadas dispuserem de características que aumentaram o interesse em seu uso como reforços em compósitos cimentícios (BENTUR *et al.*, 1990; BALAGURU *et al.*, 1992). A maioria relatou melhoria nas propriedades mecânicas com baixa densidade, entre elas: maior resistência à flexão, tenacidade, ductilidade e resistências à rachaduras (CLARAMUNT *et al.*, 2013).

Especificamente, como mostra a Figura 13, a dureza e a ductilidade do compósito cimentício aumentaram significativamente com adição de 4% em peso de fibra celulose, de acordo com o teste de flexão de 3 pontos (CLARAMUNT *et al.*, 2013).

Figura 13 – Curvas típicas de deflexão de tensão de compósitos de cimento reforçados com fibra de celulose com várias adições de fibra de celulose.



Fonte: ARDANUY *et al.*, (2015)

Por possuírem uma alta capacidade de absorção de água, as fibras, ao serem introduzidas na pasta de cimento, podem fornecer água adicional para as reações de hidratação, atuando como agentes de cura interno, podendo reduzir significativamente a retração autógena (MEZENECVOVA *et al.*, 2011).

Todavia, a fragilidade da incorporação dessas fibras está relacionada as seguintes questões: degradação em função da alta alcalinidade das matrizes cimentícias, que pode ser mitigada com a modificação física ou química das fibras e/ou reduzir a portlandita, adicionando compostos pozolânicos (ARDANUY *et al.*, 2011); e a dispersão da matriz, que pode ser alcançada pelo uso de superplastificante.

### 2.5.2. Compósitos cimentícios com celulose microcristalina (MCC)

A MCC, insumo de aplicações nas indústrias farmacêuticas e alimentícias, compõe-se principalmente de cadeias de celulose cristalina, preparadas através por hidrólise ácida da fibra vegetal, seguida de uma neutralização reversa com álcali e secagem por pulverização. As partículas de MCC são altamente hidrofílicas e possuem alta cristalinidade (80%-85%), alta capacidade de retenção de água e excelentes propriedades mecânicas (AZUBUIKE *et al.*, 2012).

Poucos trabalhos estudaram a influência do MCC na metodologia de mistura, trabalhabilidade, propriedades mecânicas, evolução de calor e grau de hidratação nos compósitos cimentícios.

A redução de rachaduras induzidas pelo calor é uma das características do composto MCC-cimento, devido à sua menor MOE e menor geração de calor durante a hidratação (HOYOS *et al.*, 2013). A MCC também foi avaliada como reforço do SCC com relação à trabalhabilidade e as propriedades mecânicas. Os resultados mostraram melhorias na resistência à compressão e a redução da porosidade (MOHAMED *et al.*, 2010).

Com o escopo de mitigar a degradação do MCC devido à alta alcalinidade da matriz e melhorar sua dispersão, Anju *et al.* (2016) modificou a superfície da celulose microcristalina com ortossilicato de tetraetila (TEOS), derivada da fibra do algodão. O modificador de superfície à base de Silano minimiza a absorção de água e atua como uma pozolana, que resulta em ligações adicionais de hidratos de silicato de cálcio (CSH). Ao ser adicionado em compósitos cimentícios de argamassa observou um aumento de duas vezes na resistência à flexão e 45% na compressão.

Uma nova abordagem para o desenvolvimento de compósitos cimentícios reforçados com MCC foi desenvolvida por pesquisadores. Parveen *et al.* (2017) preparou suspensões aquosas utilizando o surfactante Pluronic F-127 com o auxílio do processo de ultrassom e introduziu em compósitos de argamassa, resultando em melhora de 106%, 31% e 66% no módulo de flexão, resistência à flexão e resistência à compressão, respectivamente. Além disso, obteve um compósito cimentício com microestrutura aprimorada. Os bons resultados devem-se à melhoria da dispersão dos MCC na matriz.

O primeiro estudo detalhado do tempo de ultrassonicação para preparação de soluções aquosas de MCC como aditivo de compósitos cimentícios foi realizado por Parveen *et al.* (2018). Resultados experimentais sugeriram que o tratamento ultrassônico de 30 min garante uma boa dispersão de MCC com baixas áreas aglomeradas e alta capacidade de extração. Com a otimização da energia de ultrassom e adição de 1% de MCC, obteve-se melhorias máximas de 96% no módulo de flexão, 19,2% na resistência à flexão e 51,4% na resistência à compressão. Além do mais, resultou em uma melhoria na hidratação do cimento e redução no tamanho dos poros dos compósitos.

Silva *et al.* (2018) desenvolveu uma técnica de dispersão física de baixa intensidade e menos energia. O pesquisador preparou soluções aquosas de MCC, variando entre 0,4% e 2% em peso, com o auxílio de agitação magnética por 45 min. Notou-se que ao aumentar o teor do MCC, o fluxo da pasta de argamassa diminuiu significativamente. Com relação as propriedades mecânicas, aumentou 20,5% na resistência à flexão, 19,8% na resistência à compressão, 100% no módulo de flexão e 27,2% na energia de fratura aos 28 dias de idade.

### 2.5.3. Compósitos cimentícios com nanocristais de celulose (CNC)

Os CNCs são nanofibras, tipo haste, que permanecem após a hidrólise ácida das fibras, possuem 100% de celulose na composição, alta cristalinidade e têm grupos de hidroxila em sua superfície que podem ser modificados quimicamente para obter melhores funcionalidades. Ao ser introduzida em compósitos cimentícios, observou-se: um aumento do grau de hidratação (DOH); aumento da resistência à flexão, em torno de 20% a 30%; e melhora nas propriedades reológicas. Dois mecanismos são responsáveis pelas melhorias citadas, quais sejam, estabilização estérica e difusão “curto-circuito” (CAO *et al.*, 2015).

A chave de sucesso para aplicação de nanomateriais é a dispersão. Em estudo realizado para a introdução de CNCs dispersos com ultrassom, em solução simulada de poros de cimento,

obteve-se um aumento de 50% na resistência à flexão, devido a melhor dispersão dos CNCs (CAO *et al.*, 2016).

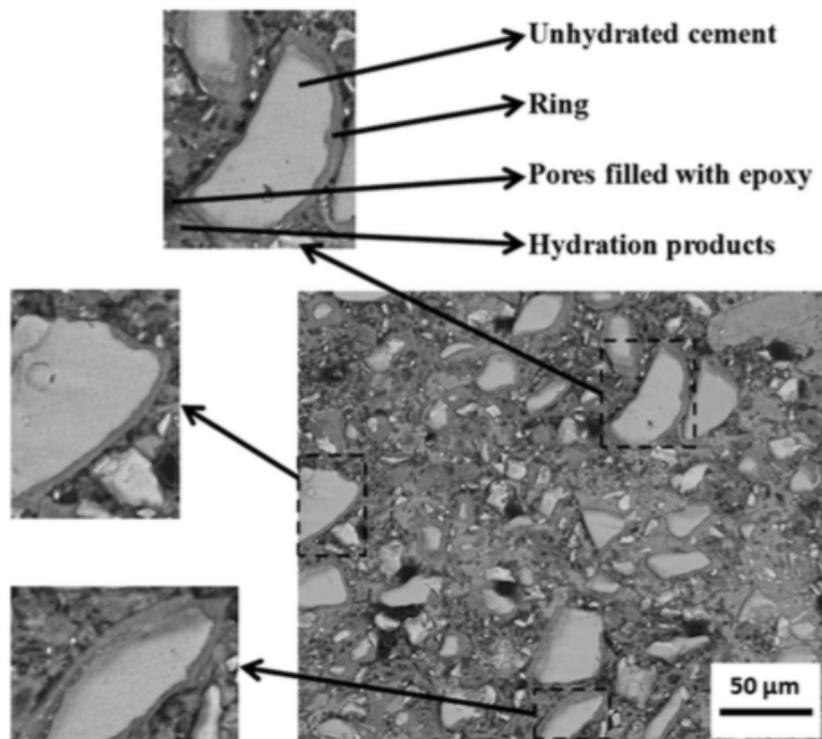
## 2.6. Mecanismos potenciais das partículas celulósicas em compósitos cimentícios

As partículas de celulose, em micro/nanoescala, possuem mecanismos potenciais ao serem incorporadas em compósitos cimentícios, quanto a interação com as partículas, a reologia e grau de hidratação.

### 2.6.1. Interações com partículas

Sabe-se que no primeiro contato das partículas de água e cimento estas se atraem, aprisionando água entre elas, devido às forças de *van der Waals*. Os superplastificantes podem ser utilizados para reduzir essa aglomeração, através de forças repulsivas eletrostáticas e estéricas entre as partículas. Os CNCs possuem o mesmo mecanismo dos superplastificantes, pois possuem uma área superficial específica alta, são ricos em grupos hidroxila reativos e exibem altas cargas eletro-estéricas em solução (CAO *et al.*, 2015).

Figura 14 – Imagem SEM de compósitos cimento (tipo V) – CNC (1,5%) com 7 dias de idade.



Fonte: CAO *et al.* (2015)

Ao incorporar CNCs em compósitos cimentícios, foi identificado que os mesmos tendem a aderir à superfície das partículas de cimento, em vez de se aglomerarem. Além disso, os CNCs obtiveram melhores resultados que os compósitos com superplastificantes, obtendo um maior DOH sem uma significativa segregação no carregamento mais alto (CAO *et al.*, 2015).

Na Figura 14 observa-se partículas de CNCs, ao redor da estrutura de partículas de cimento não-hidratado, o que confirma um atraso na hidratação inicial, devido aos CNCs bloquearem o acesso à água nas primeiras idades. Além disso, a alta propriedade hidrofílica e a alta reatividade dos grupos hidroxila são propriedades responsáveis pelo aumento das interações entre partículas de celulose, partículas de cimento e produtos de hidratação do cimento (CAO *et al.*, 2015).

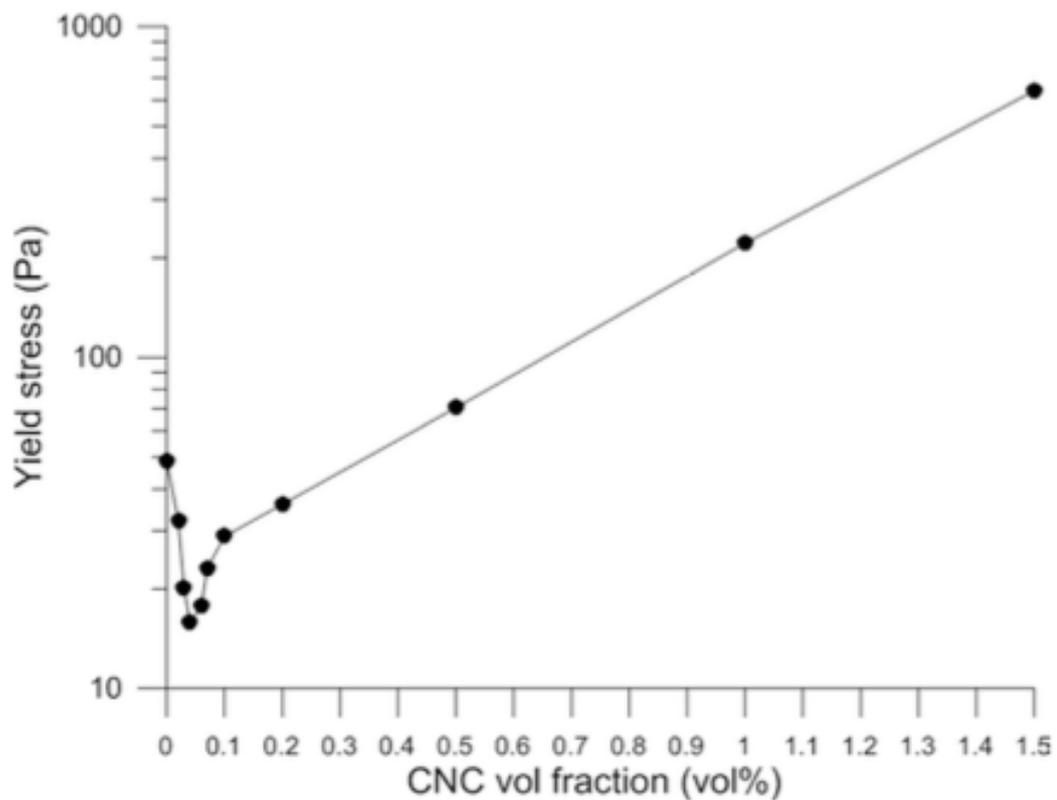
#### 2.6.2. Modificação reológica

Devido a interação de micropartículas de celulose com as partículas de cimento pode ocorrer uma alteração na tensão de escoamento e viscosidade da mistura cimentícia. Conforme Figura 15, observa-se que, para pequenas cargas de CNCs, ocorreu a liberação de água retida enquanto diminuía a tensão de escoamento, devido à estabilização eletrostática. Por outro lado, para cargas altas de CNCs, a tensão de escoamento aumenta linearmente, provavelmente devido a aglomeração do CNC na solução de poros, que necessita de maiores forças para romper (CAO *et al.*, 2015).

A modificação reológica foi citada por outros pesquisadores. O teste de *mini slump* e teste de estresse de rendimento foi utilizado para avaliar a reologia de compósitos cimento-CNC, e obteve como resultado um abatimento ligeiramente reduzido, enquanto o limite de elasticidade aparente foi maior em torno de 2,6 vezes do que o compósito sem CNCs (HOYOS *et al.*, 2013). Para relatar a influência da MCC na reologia do CAA, utilizaram os seguintes testes: o de cone de *Abrams*, o *L-box*, o funil V e o teste do anel-J. Os resultados mostraram que a MCC reduziu a demanda do superplastificante para alcançar a trabalhabilidade necessária (MOHAMED *et al.*, 2010).

Vale ressaltar que o efeito da modificação da reologia, pelas micropartículas de celulose, é mais vantajoso em relação aos nanotubos de carbono e nanofibras de carbono, devido a dispersão desses últimos serem um obstáculo, pois possuem alta hidrofobicidade e forte auto-atração. Além disso, são mais seguros com relação a efeitos adversos em saúde e no meio ambiente (ROMAN, 2015).

Figura 15 – Estresse de pastas de cimento CNC com diferentes concentrações

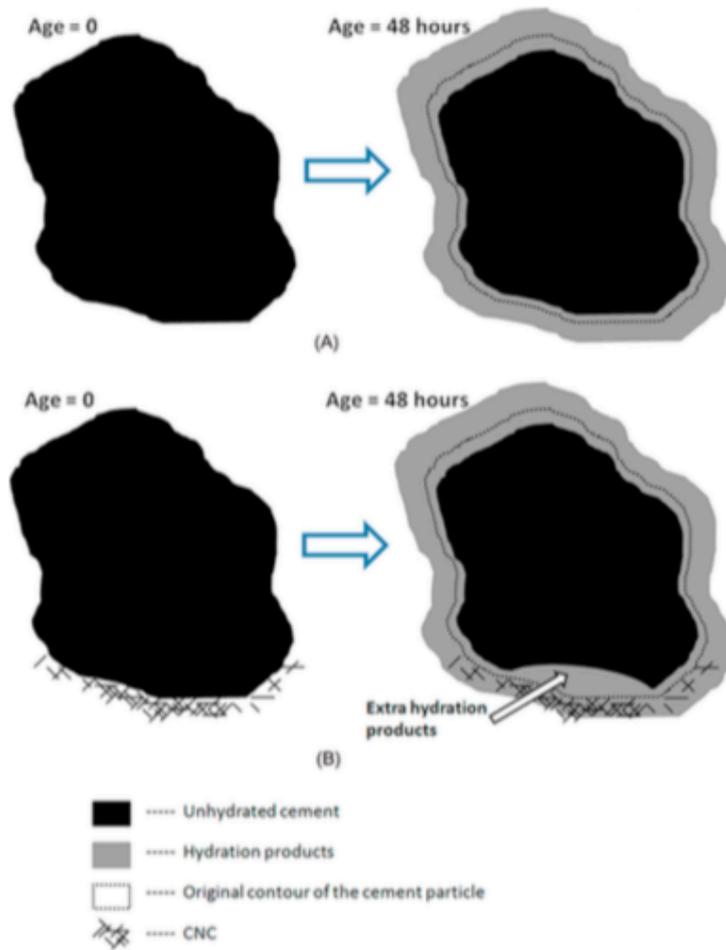


Fonte: CAO *et al.* (2015)

### 2.6.3. Difusão de “curto-circuito”

A hipótese de difusão de “curto-circuito” foi proposta para explicar o aumento de DOH nos compósitos cimentícios incorporados com CNC. Consta que uma densa camada de produtos de hidratação se forma ao redor de partículas de cimento não-hidratado, retardando a reação de hidratação e limitando o acesso de água nas primeiras idades no processo de hidratação. Então, conforme Figura 16, os produtos de hidratação se formam em torno da rede de CNC, que parece permitir que as moléculas de água se propaguem através do produto de hidratação para atingir as partículas de cimento não hidratada (CAO *et al.*, 2015).

Figura 16 – Uma ilustração esquemática da difusão de “curto-circuito” (a) pasta de cimento simples e (b) compósitos de cimento-CNC

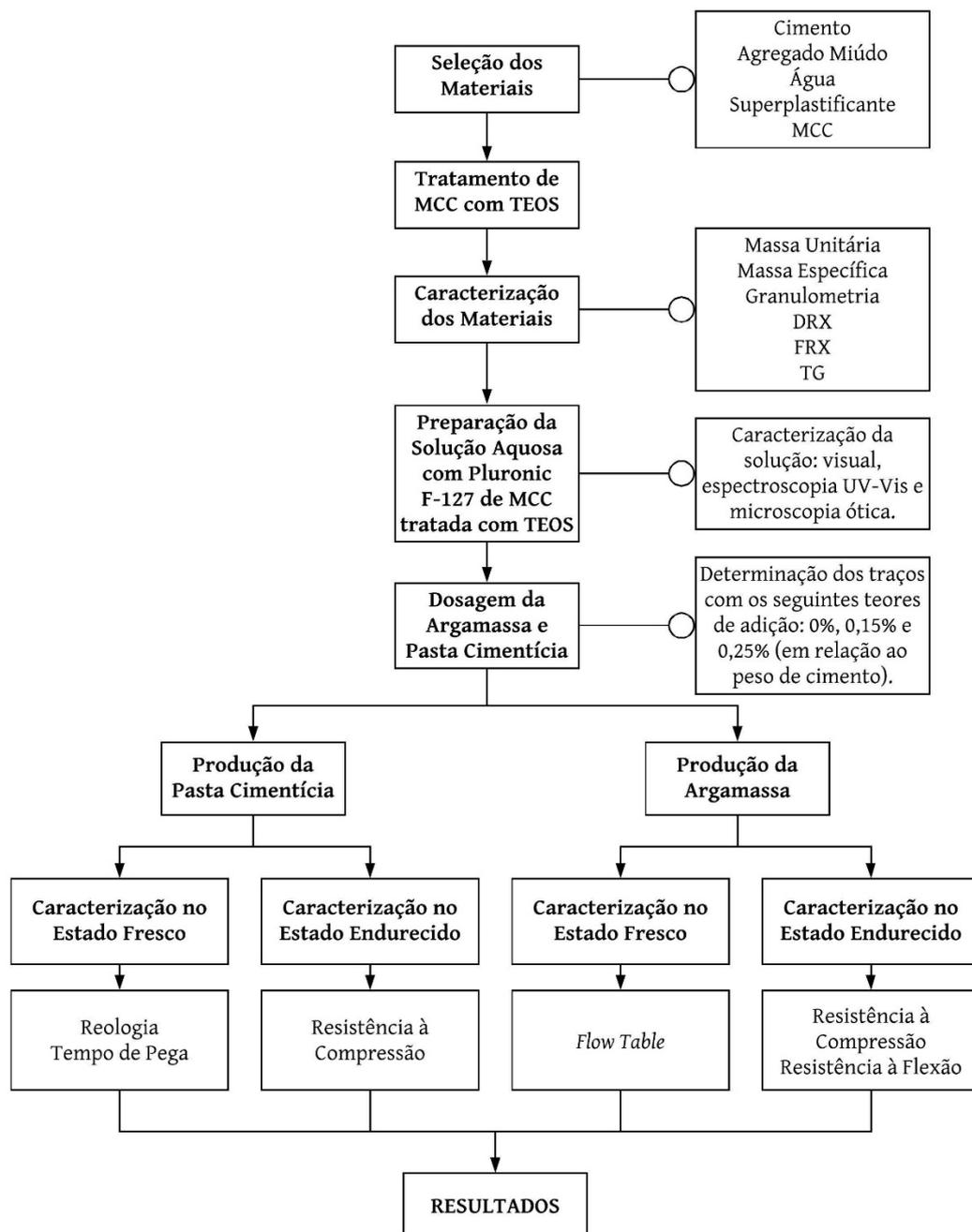


Fonte: CAO *et al.* (2015)

### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia experimental deste trabalho, que visa avaliar a influência da incorporação de TMCC em solução aquosa com Pluronic F-127 em compósitos cimentícios, foi elaborada com base nos objetivos geral e específicos tendo por escopo comparar seu desempenho no estado fresco e no estado endurecido com os compósitos não-fibrosos. A Figura 17, abaixo, mostra o fluxo da pesquisa.

Figura 17 – Metodologia experimental



A caracterização do agregado miúdo, a produção das pastas cimentícias e argamassas, a caracterização no estado fresco e a caracterização no estado endurecido foram realizadas no Laboratório de Construção Civil (LCC) do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco/Centro Acadêmico do Agreste (UFPE/CAA). Além disso, a etapa de caracterização da MCC, da TMCC e a preparação das soluções aquosas com Pluronic F-127 de TMCC, foram realizadas no Laboratório de Química (LQ) da UFPE/CAA. Por sua vez, a caracterização das soluções aquosas de TMCC realizou-se no Laboratório de Engenharia Ambiental (LEA) da UFPE/CAA.

As etapas do programa experimental foram embasadas nas instruções da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), por meio dos seus textos normativos (NBR), bem como em consultas a artigos científicos.

### 3.1. Seleção dos materiais

#### 3.1.1. Cimento

O cimento CPV-ARI, da marca Nacional, foi adotado na produção das pastas cimentícias e argamassas pelo fato de, entre os cimentos do mercado, ser o que possui a menor finura e, conseqüentemente, maior superfície específica, propiciando maior viscosidade elástica à mistura. Além disto, chama atenção o fato de proporcionar elevadas resistências nas primeiras idades. A Tabela 4 e 5 apresenta as propriedades físicas e químicas do cimento utilizado, respectivamente.

Tabela 4 – Propriedades físicas do cimento CPV-ARI

Determinação		CPV-ARI	
Caracterização Física	Composição	Clínquer	98,50%
		Calcário	0 a 10%
	Densidade	g/cm <sup>3</sup>	3,09
	Finura	Resíduo na peneira 75mm (%)	≤ 0,22
		Área específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	≥ 4,692
	Tempo de pega	Início (min)	≥ 95
		Fim (min)	≤ 180
	Expansibilidade	À quente (mm)	≤ 2
	Resistência à compressão	1 dia (MPa)	≥ 17,48
		3 dias (MPa)	≥ 27,00
7 dias (MPa)		≥ 36,00	

Fonte: FABRICANTE (2020)

Tabela 5 – Propriedades químicas do cimento CPV-ARI

	<b>Determinação</b>	<b>CPV-ARI</b>
Caracterização Química	Resíduo insolúvel (%)	≤ 1
	Perda ao fogo (%)	≤ 4,37
	SiO <sub>2</sub> (%)	20,43
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4,9
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,83
	CaO (%)	65,4
	SO <sub>3</sub> (%)	3,6
	MgO (%)	1,06
	K <sub>2</sub> O (%)	0,27

Fonte: FABRICANTE (2020)

### 3.1.2. Agregado miúdo

Como agregado miúdo foi utilizada uma areia média lavada de rio, comumente obtida e comercializada na região. Para aplicação nesse estudo, a areia média passou pelo processo de secagem em estufa à temperatura de 105 °C durante 24 horas, com a finalidade da retirada da umidade. Após esse processo, a areia foi peneirada na peneira de abertura de 2,36mm com o escopo de remover as partículas grosseiras indesejadas e atender a faixa granulométrica utilizada por Anju *et al.* (2016). Por fim, a mesma foi acondicionada em tonéis protegidos de intempéries.

### 3.1.3. Água

Na presente pesquisa foi utilizada uma água destilada, com pH em torno de 6 a 7, devido ao campus Agreste da UFPE possuir abastecimento de água através de carros pipa, não apresentando um controle de qualidade adequado conforme estabelecido pela norma NM137 (ABNT, 1997), podendo ocorrer problemas com queda de resistência, alteração do tempo de pega, entre outros. Para esse procedimento foi utilizado o destilador do Laboratório de Química (LQ) da UFPE/CAA.

### 3.1.4. Superplastificante

Como aditivo químico foi empregado o superplastificante MasterGlenium 51, do tipo 3ª geração, baseado em uma cadeia de éter policarboxílico modificado, da marca BASF, cuja especificação técnica é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Especificações do aditivo superplastificante

<b>Especificações Técnicas</b>	
Aparência (visual)	Líquido branco turvo
pH	5-7
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,067-1,107
Sólidos (%)	28,5-31,5
Viscosidade (cps)	< 150

Fonte: FABRICANTE (2020)

### 3.1.5. MCC

A MCC U.S.P. adquirida pela QuimiSulSC foi incorporada na matriz. A mesma foi submetida a um tratamento de superfície com o ortossilicato de tetraetila (TEOS), adquirido igualmente pela Sigma Aldrich, com intuito de diminuir a absorção de água e resistir ao ataque alcalino da matriz ao longo do tempo. Para melhorar a dispersão da MCC, quando incorporada na matriz, foram preparadas soluções aquosas de MCC com o auxílio do surfactante biocompatível não iônico Pluronic F-127, também fornecido pela Sigma Aldrich. Para evitar a formação de espumas devido a presença do Pluronic F-127, foi utilizado anti-espumante fosfato de tri-butilo (1/2 peso de agente tensioativo), adquirido pela Sigma Aldrich. A Tabela 7 lista as propriedades importantes da MCC e do Pluronic F-127.

Tabela 7 – Especificações da MCC e do Pluronic F-127

<b>Propriedades de Matérias Primas</b>		
MCC	Tamanho da partícula (µm)	2-44
	Teor de umidade (%)	~3
	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,54
	Forma das partículas	Hastes fibrosas maiores para cubóides irregulares menores
Pluronic F-127	Peso molecular médio	12,500
	Concentração crítica micelar (ppm)	950 - 1000

Fonte: FABRICANTE (2020)

### 3.2. Tratamento da MCC com TEOS

O procedimento utilizado para a modificação da superfície do MCC com TEOS, como agente de acoplamento de silano, é fundamentado na metodologia proposta por Abdeimouleh *et al.* (2002). Neste trabalho foi adicionado 5 (w/w) % de TEOS a uma suspensão de MCC numa mistura de etanol/água a 80/20 (v/v). Com a razão de peso MCC:TEOS de 1:1, por obter melhores resultados no desempenho térmico e mecânico conforme Anju *et al.* (2016). Após isso, a amônia foi adicionada na mistura acima até o pH ser de cerca de 12. A mistura foi mantida na temperatura ambiente durante 2h, com agitação magnética constante. Com isso, a mistura foi centrifugada durante 20 min para recolher o sedimento. Após a centrifugação, a amostra úmida foi submetida a cura por aquecimento a 120 °C durante 2 horas. O processo de do tratamento superficial de acoplamento de silano realizado no presente trabalho é demonstrado na Figura 18.

Figura 18 – Processo de tratamento superficial da MCC



Fonte: AUTOR (2020)

### **3.3.Caracterização dos materiais**

As propriedades químicas e físicas possuem uma estreita ligação com os diferentes aspectos quanto a composição e a estrutura dos materiais. Para melhor compreendê-los, fez-se necessário a caracterização química e física desses materiais.

#### **3.3.1. Massa unitária**

Para determinar a massa unitária do cimento, agregado miúdo, MCC e TMCC, foi utilizada a metodologia estabelecida pela NM 45 (ABNT, 2006).

#### **3.3.2. Massa específica real**

A massa específica real do cimento, MCC e TMCC, foram determinadas conforme o método descrito na NBR 16605 (ABNT, 2017). Já o agregado miúdo utilizou-se dos métodos da norma NM 52 (ABNT, 2009).

#### **3.3.3. Distribuição granulométrica**

A determinação da distribuição granulométrica do agregado miúdo seguiu o procedimento da NM 248 (ABNT, 2003), obtendo assim os seguintes resultados: composição granulométrica, diâmetro máximo e módulo de finura.

#### **3.3.4. Difração de raios-X (DRX)**

Para determinar as fases cristalográficas presentes nas amostras foram realizadas as DRX do cimento, MCC e TMCC, com um difratômetro de raio-X modelo CRD-6000 da Rigaku, pelo método convencional (pó seco). As condições de operação foram fixadas em: radiação de  $\text{CuK}\alpha$  (30kV/30mA), leitura de  $2\theta$ , variando de  $5^\circ$  a  $70^\circ$ , com passo de 0,05 a cada 0,5 segundos.

### 3.3.5. Fluorescência de raios-X (FRX)

A análise de fluorescência de raios-X, que determina a composição química de um material, foi realizada para a MCC e a TMCC. Para isso, utilizou-se o equipamento EDX 720 da Shimadzu em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>).

### 3.3.6. Análise termogravimétrica (TGA)

Para verificar a variação da massa, em função da temperatura, foi realizada a análise térmica (TG) da MCC e TMCC. Para essa análise foi utilizada a termobalança analítica modelo STA 2500 Regulus, da Netzsch. O ensaio foi realizado em um cadinho de alumina, sem tampa, atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>), com vazão de 100ml/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min entre 30°C e 900°C.

### 3.3.7. Espectroscopia de FTIR

Para caracterizar, em termos de identificação e/ou determinação das características estruturais da MCC e da TMCC foi realizada a análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

## **3.4.Preparação da solução de TMCC com Pluronic F-127**

Para a preparação de suspensões aquosas de TMCC foi utilizado o procedimento proposto por Parveen *et al.* (2017). Inicialmente, a TMCC foi misturada em água com o auxílio de um agitador magnético por 10 min. Após isso, as suspensões foram armazenadas por 2 dias para imersão e, subsequentemente, foi adicionado o surfactante Pluronic F-127, através de agitação magnética no período de 5 min. As suspensões foram mantidas em banho ultrassônico, com frequência de 45 kHz e potência de 80 W, por 15 min, conforme Figura 19. Foi utilizado anti-espumante, fosfato de tri-butilo (1/2 peso de agente tensioativo), para suprimir a formação de espumas. Para a preparação das suspensões com boa dispersão das partículas foi utilizada uma razão de peso Pluronic:TMCC de 1:5, conforme recomendado para aplicações comerciais (PARVEEN *et al.*, 2017).

Figura 19 – Banho ultrassônico das soluções aquosas de TMCC com Pluronic F-127



Fonte: AUTOR (2020)

#### 3.4.1. Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por inspeção visual

As suspensões aquosas de TMCC, preparadas com Pluronic F-127, foram caracterizadas macroscopicamente quanto à concentração de TMCC suspenso na solução por inspeção visual. Para esse propósito, foram preparadas soluções variando a concentração de TMCC em 0,3% e 1,0% em peso. Com isso, em um período de 24h de sua preparação, avaliou-se a sedimentação das TMCCs no recipiente.

#### 3.4.2. Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por espectroscopia de UV-Vis

As suspensões aquosas de TMCC, preparadas com Pluronic, foram caracterizadas microestruturalmente por espectroscopia UV-Vis (dentro de 24 h de sua preparação) para mensurar a concentração de TMCC suspenso na solução. As suspensões apresentando menor absorção indicam menor concentração de TMCC na solução por causa da menor estabilidade e sedimentação. Para realizar a caracterização das soluções por UV-Vis, uma curva de calibração absorvância x concentração foi construída pela primeira vez, medindo a absorvância de diferentes suspensões de TMCC com concentrações conhecidas (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1,0%). Para construir essa curva de calibração necessitou-se aferir a absorção de UV do TMCC a 300nm em uma cubeta de quartzo. As suspensões preparadas com concentração conhecida de TMCC (0,3% à 1,2% em peso) foram avaliadas por espectroscopia de UV-Vis e calculadas as

concentrações de TMCC suspenso na solução. Posteriormente, foram utilizadas no cálculo da capacidade de extração (PARVEEN *et al.*, 2017) usando a Equação 1.

$$\text{Capacidade de Extração (\%)} = \frac{\text{Conc. de TMCC disperso}}{\text{Conc. Original de TMCC adicionada}} \times 100\% \quad (1)$$

A capacidade de extração representa a porcentagem de TMCC que poderia ser dispersa em suspensão aquosa utilizando o processo de ultrassom e, por conseguinte, uma medição indireta de TMCC aglomerado e a qualidade de sua dispersão. Portanto, quanto maior a capacidade de extração das suspensões, melhor é a qualidade da dispersão da MCC (PARVEEN *et al.*, 2017).

#### 3.4.3. Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por microscopia ótica

As suspensões preparadas com Pluronic F-127 e TMCC, utilizando a energia de ultrassom, foram caracterizadas microestruturalmente quanto à homogeneidade de dispersão e aglomerados por microscopia ótica (dentro de 24h de sua preparação). As amostras foram preparadas colocando uma gota de suspensão em uma lâmina de vidro e coberta por uma lamínula de vidro com o intuito de evitar qualquer derrame e eliminar as bolhas de ar. As análises foram realizadas em diferentes ampliações e localizações, a fim de obter uma ideia clara sobre a qualidade da dispersão da TMCC na solução. Além do mais, foi avaliada e comparada a homogeneidade geral, presença de TMCC disperso individualmente e TMCC aglomerado, para as diferentes suspensões.

### 3.5. Formulação do traço e produção dos compósitos cimentícios

#### 3.5.1. Determinação do traço da pasta cimentícia

Para formulação do traço, primeiramente, foi desenvolvido um estudo dos traços desenvolvidos na literatura existente, com o intuito de desenvolver uma pasta cimentícia com um alto desempenho mecânico. Baseado nos trabalhos de Cao *et al.* (2015) e Cao *et al.* (2016), as amostras de pasta cimentícia para teste de compressão foram preparadas misturando-se a suspensão aquosa de TMCC com o cimento CPV-ARI usando um misturador padrão. As quantidades de TMCC adicionadas à mistura de cimento foram de 0%, 0,15% e 0,25% (em

relação ao peso do cimento). A relação cimento: água foi mantida em 0,40 para todas as amostras.

### 3.5.2. Determinação do traço da argamassa

Baseado nas publicações de Hoyos *et al.* (2013), Anju *et al.* (2016), Mazlan *et al.* (2016), Parveen *et al.* (2017), Parveen *et al.* (2018) e Silva *et al.* (2018), as amostras de argamassa para teste de flexão e compressão foram preparadas misturando-se a suspensão aquosa de TMCC com cimento e areia, usando um misturador padrão. As quantidades de TMCC adicionadas à mistura de cimento foram de 0%, 0,15% e 0,25% (em relação ao peso do cimento). As relações cimento:água e cimento:areia foram mantidas para todas amostras em 0,5 e 3, respectivamente. Para definir a quantidade de superplastificante no traço de todas as misturas, a quantidade do mesmo foi progressivamente aumentada no traço padrão para atingir os valores de fluxo e fluidez necessários para misturas de argamassas (o valor do fluxo-alvo foi de  $180\text{mm} \pm 10\text{mm}$ , de acordo com a norma EM 1015-3).

### 3.5.3. Produção dos compósitos cimentícios

A produção da pasta cimentícia foi realizada no misturador mecânico para argamassa do Laboratório de Construção Civil da UFPE/CAA, regida por uma adaptação da metodologia apresentada por Cao *et al.* (2016), que determina a sequência apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Sequência de mistura da pasta cimentícia

<b>Etapas</b>	<b>Tempo de Mistura</b>
1- Agitar o cimento em velocidade baixa no misturador mecânico para argamassa.	30 seg
2 - Sequencialmente e sem parar o cronômetro, acrescentar a solução de TMCC e completar com a água restante.	30 seg
3 - Após isto, a mistura será colocada a velocidade alta.	30 seg
4 - Desligar o misturador e deixar a mistura descansar.	1 min e 30 seg
5- Por último, ligar o misturador mecânico em velocidade alta.	1 min

Com relação a produção da argamassa, o processo de mistura foi uma adequação do procedimento elaborado por Parveen *et al.* (2017), exposto na Tabela 9.

Tabela 9 – Sequência de mistura da argamassa

<b>Etapa</b>	<b>Tempo de Mistura</b>
1- Misturar o cimento e areia em velocidade baixa por 30s no misturador mecânico.	30 seg
2 - Sequencialmente e sem parar o cronômetro, acrescentar a solução de TMCC e completar com a água restante.	30 seg
3 - Colocar a mistura em velocidade alta.	30 seg
4 - Desligar o misturador e deixar a mistura descansar.	1 min e 30 seg
5- Por último, ligar o misturador mecânico em velocidade alta.	1 min

Fonte: PARVEEN *et al.*, (2017) Adaptada pelo autor

### **3.6.Caracterização dos compósitos cimentícios no estado fresco**

#### 3.6.1. Pasta cimentícia

##### *3.6.1.1.Ensaio e análise das propriedades reológicas*

Para avaliar a influência da TMCC na tensão de escoamento das pastas cimentícias foi utilizado um viscosímetro rotativo de eixos coaxiais Fann 35A, conforme Figura 20. O ensaio reológico baseou-se na metodologia da norma N-2605 (PETROBRÁS, 1998) apresentada a seguir:

1. Colocar o “bob” no interior do cilindro externo (rotor), empurrando-o para cima e ao mesmo tempo girando-o no sentido horário;
2. Verificar se a leitura no mostrador, localizado na parte superior do instrumento, encontra-se zerada. Se não, realizar pequenos ajustes no “bob” até que se obtenha a leitura na marca zero;
3. Colocar o fluido para o ensaio no copo reservatório metálico até a quantidade marcada (cerca de 350 cm<sup>3</sup>);

4. Colocar o copo reservatório na plataforma móvel elevando-o até que o fluido alcance a marca localizada na parte superior do rotor, imergindo assim o rotor e o “bob” na profundidade apropriada;

5. Após 2 minutos, a partir do ligamento do aparelho, a velocidade de 600 rpm é lida com o valor de  $\theta_{600}$ , isto é, a deflexão a 600 rpm;

6. Altera-se a velocidade de rotação para 300 rpm e, após 15 segundos, é lido o valor de  $\theta_{300}$ ;

7. A velocidade é então reduzida a 200 rpm e espera-se estabilizar para efetuar a leitura de  $\theta_{200}$ . O mesmo procedimento foi utilizado para as velocidades de 100 rpm, 6 rpm e 3 rpm nas obtenções dos valores de  $\theta_{100}$ ,  $\theta_6$ ,  $\theta_3$ .

Consoante a mesma norma, a determinação das viscosidades aparente (VA), viscosidades plásticas (VP) e o limite de escoamento (LE) são possíveis a partir dos valores dos ângulos de deflexão lidos:

1. A viscosidade aparente, em cP, corresponde ao valor medido na leitura a 600 rpm dividido por 2;

2. A viscosidade plástica, em cP, é a diferença das leituras obtidas a 600 e a 300 rpm;

3. O limite de escoamento, em  $N/m^2$ , é calculado como sendo a diferença entre a leitura à 300 rpm e a viscosidade plástica.

Além do mais, é possível a obtenção dos valores de forças géis, parâmetros de natureza reológica, que indica o grau de geleificação, conforme o seguinte procedimento:

1. Manter o fluido à velocidade de 600 rpm durante 15 segundos;

2. Manter em repouso em 10 segundos;

3. Alterar a velocidade para 3 rpm e realizar a leitura registrando a maior deflexão do indicador como gel inicial ( $G_0$ ) em  $lbf/100pé^2$ ;

4. Manter o fluido em repouso em 10 segundos;

5. Alterar a velocidade para 3 rpm e realizar a leitura registrando a maior deflexão do indicador como gel final ( $G_{10}$ ) em  $lbf/100pé^2$ ;

A força gel é calculada pela diferença entre as forças final  $G_{10}$ , que mede a resistência do fluido para reiniciar o fluido, quando o mesmo fica certo tempo em repouso, e a inicial  $G_0$ , que mede a resistência inicial para colocar o fluxo em fluido (DARLEY *et al.*, 1985; MACHADO, 2002).

Figura 20 – Viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais Fann 35A



Fonte: AUTOR (2020)

Através das deflexões lidas ( $\theta$ ) foi possível calcular a tensão cisalhante, a taxa de cisalhamento e a viscosidade aparente. A partir disso, plotou-se as curvas de escoamento para o tratamento de dados de forma a caracterizar o comportamento reológico do fluido. O valor da tensão de cisalhamento ( $\tau$ ), em Pascal, foi obtido pela Equação 2 (SHIROMA, 2012):

$$\tau = 0,51 \times \theta \quad (2)$$

Os valores de taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ) em  $s^{-1}$  foram obtidos conforme a Equação 3 (SHIROMA, 2012):

$$\gamma = 1,703 \times N \quad (3)$$

Onde,

N = Velocidade de rotação.

Após estes cálculos, plotou-se um gráfico com os valores obtidos para ( $\tau$ ) e os valores de ( $\gamma$ ), em escala log-log. Através da melhor reta ajustada pelo método dos mínimos quadrados determinou-se o coeficiente linear (b) e o coeficiente angular que representa o índice de comportamento ( $n_c$ ).

O valor da viscosidade ( $\mu$ ) em cP foi calculado segundo a Equação 4 (SHIROMA, 2012):

$$\mu = 300 \times \frac{\tau}{N} \quad (4)$$

Os modelos reológicos mais utilizados para simular o comportamento reológico das pastas cimentícias são os de Bingham e de Herschell Bulkley, sendo o último o mais completo, dado que engloba três parâmetros: tensão de corte, índice de comportamento e índice de consistência (FERRARIS, 1999). O Modelo de Herschell- Buckley foi utilizado para representar os dados experimentais, obtidos conforme procedimentos citados acima (BENNETT *et al.*, 1982), descrito pela Equação 5:

$$\tau = K \times \gamma^n + \tau_0 \quad (5)$$

Onde,

K= índice de consistência;

n= índice de comportamento;

$\tau_0$ = tensão de corte inicial.

Os parâmetros K (Equação 6) e n (Equação 7) do modelo utilizado foram determinados a partir do intervalo convencional 300 e 600 rpm, nas medidas convencionais citadas na norma N-2605 (PETROBRÁS, 1998):

$$K = \frac{(\tau - \tau_0)}{\gamma^n} \quad (6)$$

$$n = \frac{\log(\tau_{600} - \tau_{300} / \tau_{300} - \tau_0)}{\log(\gamma_{600} / \gamma_{300})} \quad (7)$$

O valor de  $\tau_0$  (tensão inicial de corte) foi definido pela extrapolação do gráfico tensão ( $\tau$ ) x taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ).

### 3.6.1.2. Ensaio de tempos de pega por penetração mecânica

Para analisar a influência da adição da TMCC no tempo de início e fim de pega das pastas cimentícias foi realizado o procedimento do ensaio de penetração mecânica com o aparelho de Vicat, prescrito pela NM 65 (ABNT, 2003) e demonstrado na Figura 21. Os ensaios de pastas de consistência normal foram realizados em câmara com temperatura de  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ . De acordo com a mesma norma, o tempo de início de pega, em condições de ensaio normalizadas, é o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat penetra na pasta de consistência normal até uma distância de  $4 \pm 1$  mm da placa base. Já o tempo de fim de pega é o intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat penetra 0,5 mm na parte superior da pasta.

Figura 21 – Ensaio de tempo de pega da pasta cimentícia



Fonte: AUTOR (2020)

### 3.6.2. Argamassa

#### 3.6.2.1. Ensaio de consistência (*flow table*)

Para avaliar a interferência da incorporação da TMCC na consistência da argamassa no estado fresco foi realizado o ensaio da mesa de consistência (*flow table*), normatizado pela NBR 13276 (ABNT, 2005) e demonstrado na Figura 22, seguindo as etapas descritas a seguir:

1. Após a preparação da argamassa, o molde tronco-cônico foi preenchido em três camadas com alturas aproximadas e foram aplicados em cada camada 15, 10 e 5 golpes, respectivamente, com o auxílio de um soquete, de modo que os golpes fossem distribuídos uniformemente;
2. Em seguida, foi realizado o rasamento da argamassa passando a régua metálica com movimentos de vai-e-vem ao longo de toda a superfície;
3. Depois de retirado o molde, a manivela da mesa para índice de consistência foi acionada por 30 vezes, de modo que a mesa caísse e subisse 30 vezes em 30 segundos.

Figura 22 – Ensaio de consistência (*flow table*) da argamassa



Fonte: AUTOR (2020)

### 3.7. Caracterização dos compósitos cimentícios no estado endurecido

#### 3.7.1. Pasta cimentícia

Para a caracterização da pasta cimentícia no estado endurecido foi realizado o ensaio de resistência à compressão NBR 16738 (ABNT, 2019), para idades de 3, 7 e 28 dias. Para a moldagem dos corpos de prova foi utilizado os moldes prismáticos de 5 cm x 5 cm x 5cm (largura x comprimento x altura) e a cura foi por imersão em água em tanques a temperatura ambiente. O ensaio de resistência à compressão das pastas cimentícias com adição de soluções de TMCC com Pluronic F-127 é demonstrado na Figura 23.

Figura 23 – Ensaio de resistência à compressão da pasta cimentícia



Fonte: AUTOR (2020)

#### 3.7.2. Argamassa

Com relação a caracterização da argamassa no estado endurecido, foram realizados ensaios para idades de 3, 7 e 28 dias. A moldagem dos corpos de prova foi executada em moldes prismáticos retangulares de 4 cm x 4 cm x 16 cm para o ensaio de resistência à flexão e em moldes cilíndricos de 5 cm x 10 cm (diâmetro x altura) para o ensaio de resistência à

compressão. A cura dos corpos de prova foi executada por imersão em água em tanques a temperatura ambiente. Os ensaios que foram realizados e sua respectiva norma estão citados abaixo:

- Ensaio de resistência à compressão: NBR 7215 (ABNT, 1996);
- Ensaio de resistência à tração na flexão: NBR 13279 (ABNT, 2005).

O ensaio de resistência à flexão das argamassas com adição de soluções de TMCC com Pluronic F-127 é demonstrado na Figura 24.

Figura 24 – Ensaio de resistência à flexão da argamassa



Fonte: AUTOR (2020)

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Caracterização dos materiais

#### 4.1.1. Massa unitária

Os valores obtidos da massa unitária dos materiais utilizados encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Massa unitária dos materiais

<b>Material</b>	<b>Massa Unitária (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Cimento	1,05
Agregado miúdo (areia)	1,39
MCC	0,31
TMCC	0,37

Fonte: AUTOR (2020)

De acordo com os dados, observa-se que o cimento, como esperado, possui uma massa unitária menor que o agregado miúdo. Com relação à MCC, a mesma possui uma massa unitária 70,48% inferior à do cimento. Com o tratamento superficial da MCC com TEOS, a MCC tratada (TMCC) possui uma massa unitária 19,35% superior à da MCC e 64,76% inferior à do cimento.

#### 4.1.2. Massa específica real

O resultado da massa específica real do cimento, agregado miúdo, MCC e TMCC estão listados na Tabela 11.

Dentre os materiais, o cimento possui a maior massa específica real e o agregado miúdo possui valor intermediário. Em contrapartida, a MCC possui a menor massa específica real, sendo 51,10% menor que a do cimento. Com relação à TMCC, a mesma possui uma massa específica real 20% maior que a MCC pura. Segundo Anju *et al.* (2016), o aumento na massa específica real da TMCC deve-se ao acoplamento de silano na superfície da MCC através do tratamento com TEOS.

Tabela 11 – Massa específica real dos materiais

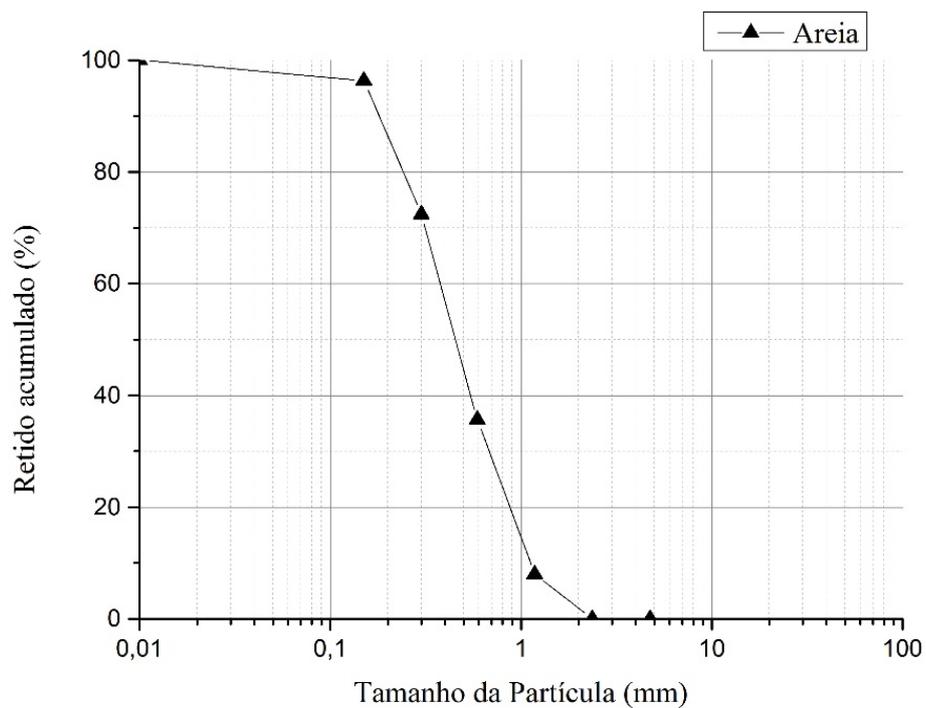
Material	Massa Específica Real (g/cm <sup>3</sup> )
Cimento	3,15
Agregado miúdo (areia)	2,57
MCC	1,55
TMCC	1,86

Fonte: AUTOR (2020)

#### 4.1.3. Distribuição granulométrica

A curva granulométrica do agregado miúdo, obtida através do ensaio de granulometria em peneiras de série normal, é mostrada no Gráfico 1.

Gráfico 1 – Curva granulométrica do agregado miúdo



Fonte: AUTOR (2020)

O módulo de finura (MF) e a dimensão máxima ( $D_{\text{máx}}$ ) do agregado miúdo utilizado, listados na Tabela 12, foram determinados conforme a norma NM 248 (ABNT, 2003).

Tabela 12 – MF e  $D_{\text{máx}}$  do agregado miúdo utilizado

Agregado	MF	$D_{\text{máx}}$
Agregado miúdo (areia)	3,12	2,36

Fonte: AUTOR (2020)

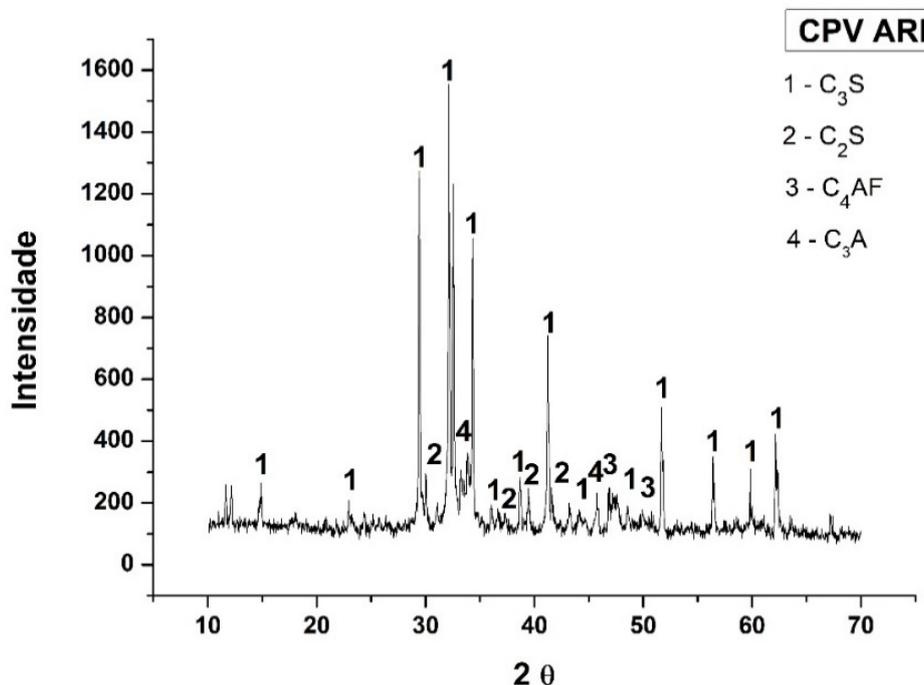
Em concordância com a norma NBR 7211 (ABNT, 2009), a areia utilizada é classificada como média e se encontra no limite da zona utilizável superior.

#### 4.1.4. Difração de raios-X (DRX)

Os padrões de difração de raio-X do cimento, MCC e MCC modificado com TEOS são mostrados nos Gráficos 2 e 3, respectivamente.

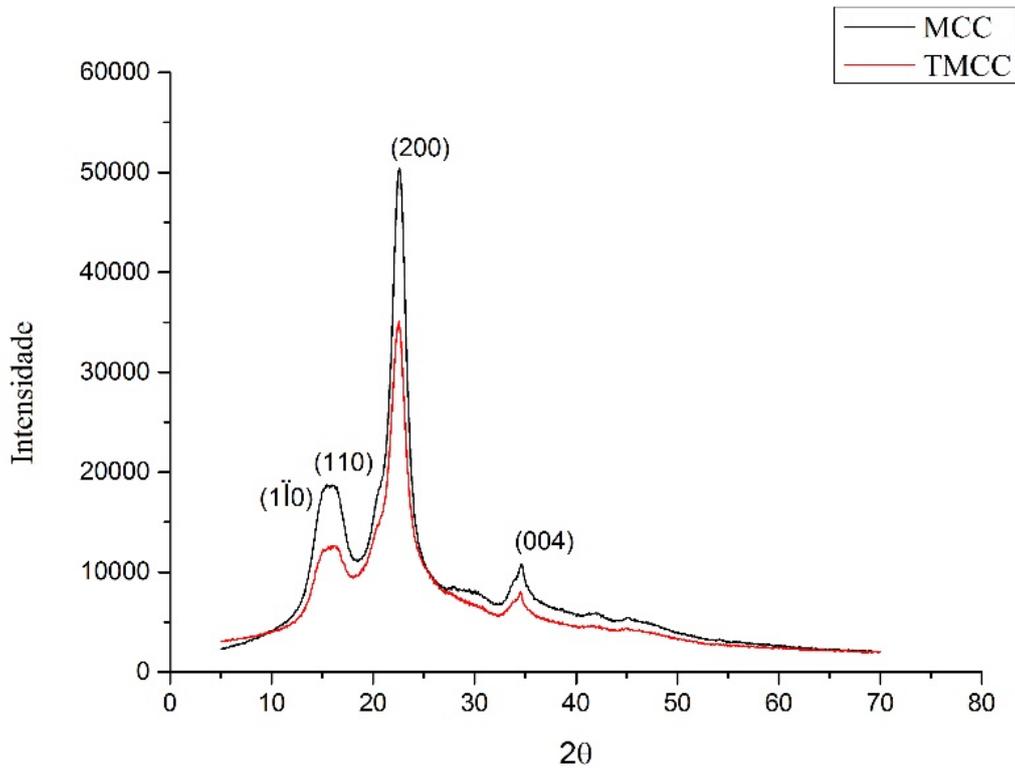
No Gráfico 2 observa-se a presença de fases anidras comuns ao cimento CPV-ARI, entre elas: Alita ( $C_3S$ ), localizada no pico  $32^\circ$ , Belita ( $C_2S$ ), Ferrita ( $C_4AF$ ) e Aluminato ( $C_3A$ ). Além do mais, constata-se a redução de intensidade dos picos de  $C_2S$  que, segundo Nascimento (2014), é característica que ratifica a classificação do cimento como CPV-ARI.

Gráfico 2 – Fases cristalinas do cimento



Fonte: AUTOR (2020)

Gráfico 3 – Fases cristalinas da MCC e TMCC



Fonte: AUTOR (2020)

Com relação ao difratograma de raios-X da MCC representado no Gráfico 3, verifica-se as seguintes reflexões típicas, correspondentes às fases cristalinas da celulose:  $1\bar{1}0$  em  $14.8^\circ$ ,  $110$  em  $16.3^\circ$ ,  $200$  em  $22.4^\circ$  e  $004$  em  $34.8^\circ$ . Além do mais, são observados picos mais amplos indicando a presença de um halo amorfo de celulose-I.

O padrão de difração de raios-X da TMCC, também representado no Gráfico 3, mostra os mesmos picos característicos de fases cristalinas da celulose observados no da MCC, entretanto, os picos são mais amplos, sugerindo a presença de regiões amorfas que surgem com o tratamento superficial de acoplamento de silano com o TEOS, resultado semelhante à pesquisa de ANJU *et al.* (2016).

#### 4.1.5. Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição química da MCC e TMCC, listada na Tabela 13, foi determinada através da análise de fluorescência de raios-X, conforme metodologia.

Tabela 13 – Análise química por FRX da MCC e TMCC

Celulose	Elementos (%)							
	Orgânico	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	K <sub>2</sub> O	CaO	Ag <sub>2</sub> O
MCC	88,41	1,18	5,74	0,22	0,24	0,78	0,00	3,43
TMCC	71,01	0,06	28,82	0,00	0,02	0,06	0,04	0,00

Fonte: AUTOR (2020)

Como previsto, as amostras de MCC e TMCC, utilizadas para o ensaio, apresentaram altos teores de elementos orgânicos. O aumento de SiO<sub>2</sub> na amostra de TMCC, quando comparada à de MCC, é oriundo do modificador de superfície à base de silano (TEOS), pois, segundo ANJU *et al.* (2016), o mesmo atua como uma pozolana, que pode resultar em ligações adicionais de hidratos de silicato de cálcio (CSH) e minimizar absorção de água da nanocelulose, refletindo no aprimoramento das propriedades mecânicas dos compósitos cimentícios.

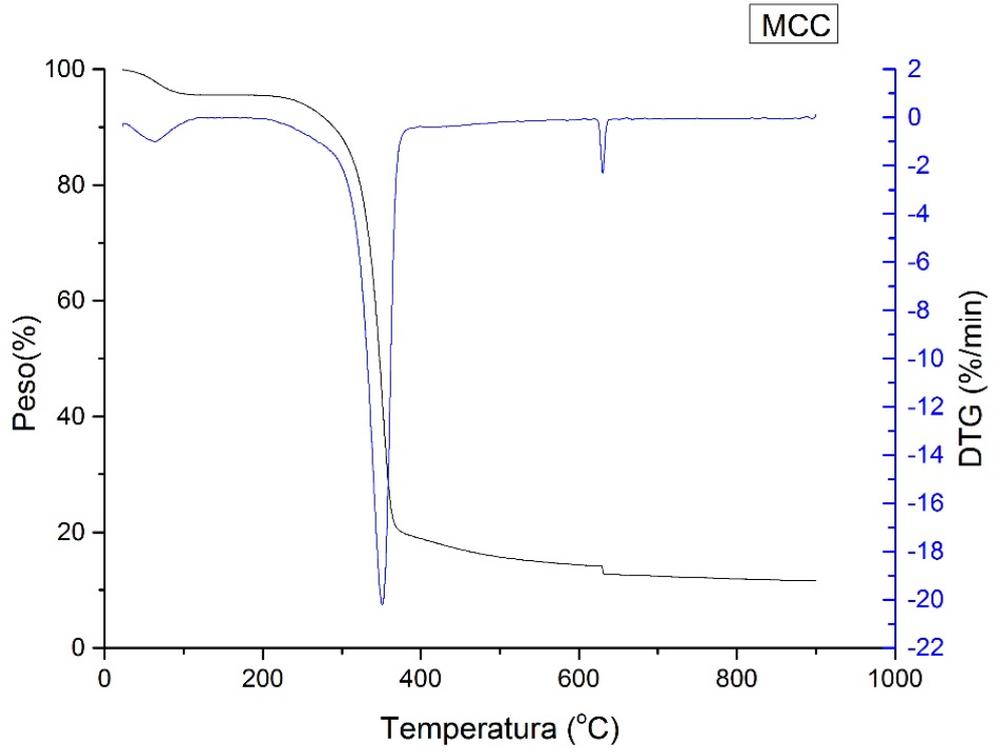
#### 4.1.6. Análise termogravimétrica (TGA)

A curva termogravimétrica (TGA) e a termogravimétrica derivada (DTG) da MCC e da TMCC são representadas no Gráfico 4 e Gráfico 5, respectivamente.

De acordo com o Gráfico 4 a ausência de lignina do MCC é constatada, devido ao peso residual à 300-400°C ser muito baixo, característica já observada no trabalho de Kian *et al.* (2017). No que concerne à curva de DTG, a análise mostrou os dois picos endotérmicos principais, que são: o pico relacionado à remoção da umidade em torno de 100°C e o pico da pirólise de celulose em torno de 355°C. Ademais, inferimos que o pico de 70% de perda de peso da MCC é observado em torno de 357°C e gera um resíduo de ~ 12% à 900°C sob atmosfera de nitrogênio, que pode ser proveniente da formação de subóxido de carbono.

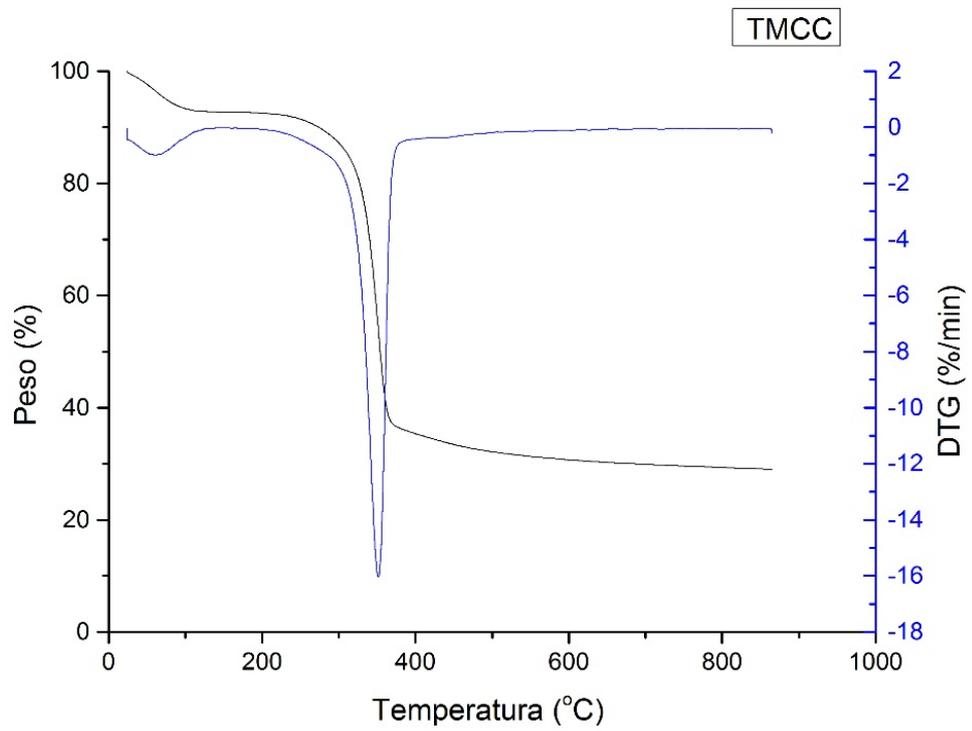
Com relação à TMCC, 50% de perda de seu peso ocorre em torno de 365°C e gera um resíduo de ~29% à 900°C sob condições similares de perda de peso, conforme demonstrado no Gráfico 5. Segundo Anju *et al.* (2016), o aumento de massa de resíduos deu-se em consequência a concentração de TEOS usado para modificação. Além do mais, o deslocamento da temperatura, de 357°C (MCC) para 365°C (TMCC), sugeriu a incorporação de TEOS ao MCC por meio de reação química, mostrando que a TMCC possui melhor resistência térmica quando comparada com a MCC, resultado semelhante à pesquisa de Anju *et al.* (2016).

Gráfico 4 – Curva TGA e DTG da MCC



Fonte: AUTOR (2020)

Gráfico 5 – Curva TGA e DTG da TMCC

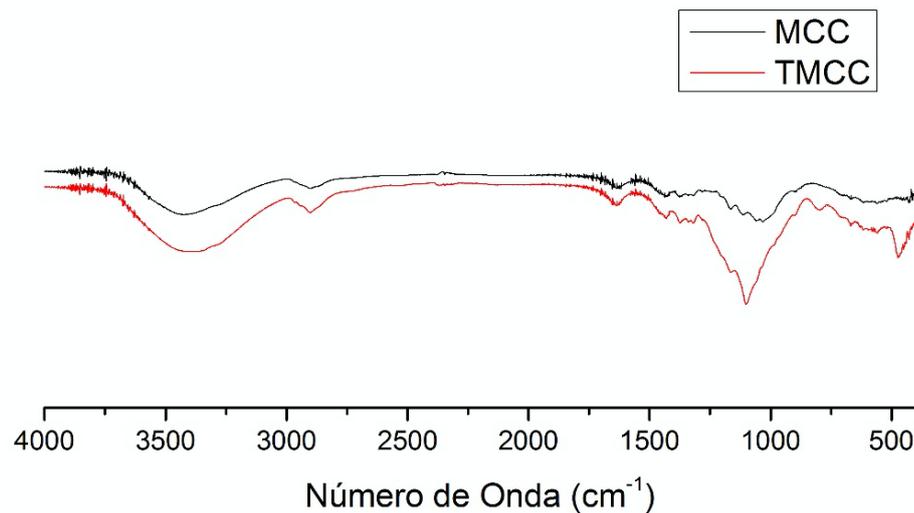


Fonte: AUTOR (2020)

#### 4.1.7. Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR da MCC e TMCC, conforme Gráfico 6, confirmam a modificação da superfície com TEOS, através do pico de vibração de alongamento de Si-O-Si à  $760\text{ cm}^{-1}$  e o pico de vibração de flexão de Si-O-Si à  $480\text{ cm}^{-1}$  (ANJU *et al.*, 2016).

Gráfico 6 – Espectros de FTIR da MCC e TMCC



Fonte: AUTOR (2020)

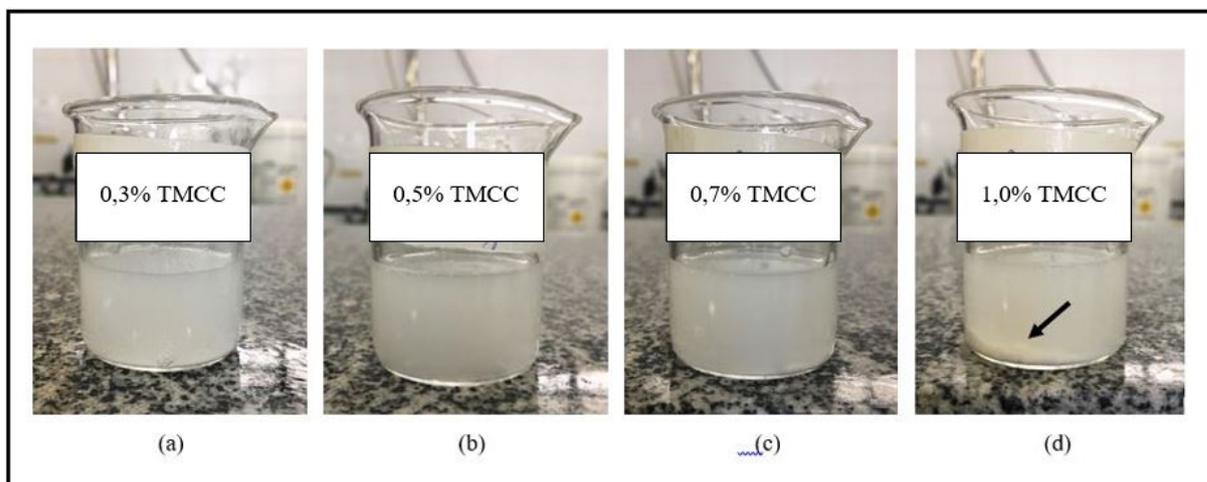
## 4.2. Caracterização de suspensões aquosas de TMCC com Pluronic F-127

### 4.2.1. Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por inspeção visual

O estado das suspensões aquosas de TMCC, preparadas com Pluronic F-127, utilizando a energia de ultrassom, é mostrado na Figura 25. Pode-se observar macroscopicamente que até 0,7% de concentração, as suspensões são claras e não apresentam nenhuma sedimentação no fundo do recipiente. No entanto, para as concentrações de 1,0% ou acima, a sedimentação é apontada claramente, como indicado pela seta. Portanto, para uma relação Pluronic:TMCC de 1:5, o surfactante pode fornecer uma solução estável até 0,7% de TMCC, porém, em concentrações mais elevadas, uma boa dispersão não é alcançada. A boa estabilidade da suspensão vem do uso do surfactante não iônico Pluronic. O mesmo contém segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos de polipropileno óxido (PPO) que podem ser adsorvidos sobre a

MCC e, o óxido de polietileno (PEO), que se estende para água fornecendo estabilização estérica, segundo Parveen *et al.* (2017).

Figura 25 – Suspensão aquosa de TMCC com Pluronic F-127



Fonte: AUTOR (2020)

#### 4.2.2. Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por espectroscopia de UV-Vis

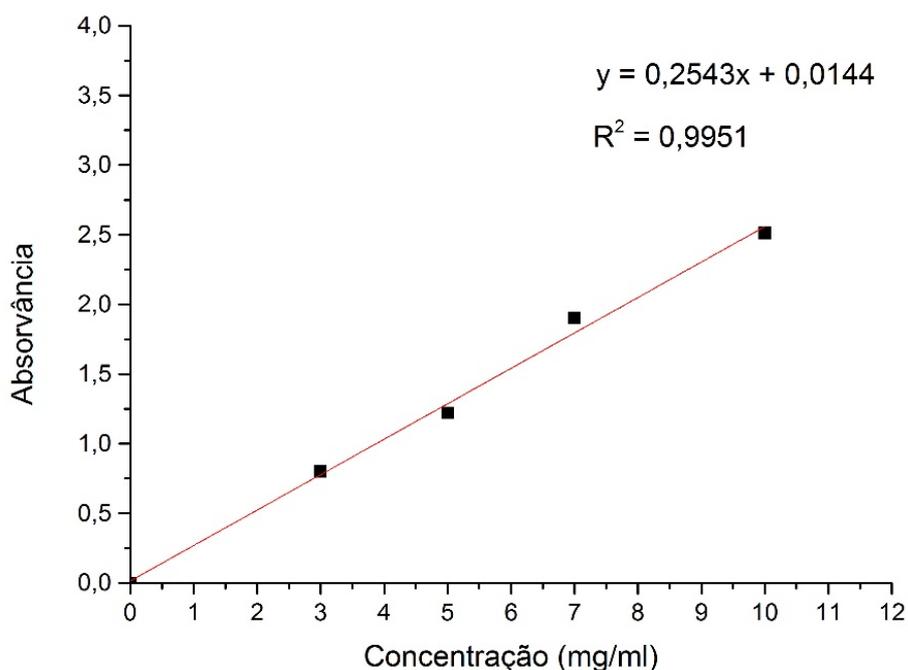
A capacidade de extração ou a porcentagem de TMCC bem disperso das diferentes soluções está listada na Tabela 14, calculada usando a curva de calibração absorvância x concentração, conforme Gráfico 7.

Tabela 14 – Influência da concentração de TMCC na extratibilidade

Concentração Conhecida (mg/ml)	Absorvância	Concentração Calculada (mg/ml)	Extratibilidade
3,00	0,78	2,99	99,70%
4,00	1,03	3,98	99,55%
5,00	1,28	4,98	99,54%
6,00	1,53	5,96	99,33%
7,00	1,78	6,94	99,19%
8,00	1,97	7,69	96,13%
9,00	2,05	8,00	88,94%
10,00	2,08	8,12	81,23%

Fonte: AUTOR (2020)

Gráfico 7 – Curva de calibração para medir a concentração de TMCC em suspensões aquosas



Fonte: AUTOR (2020)

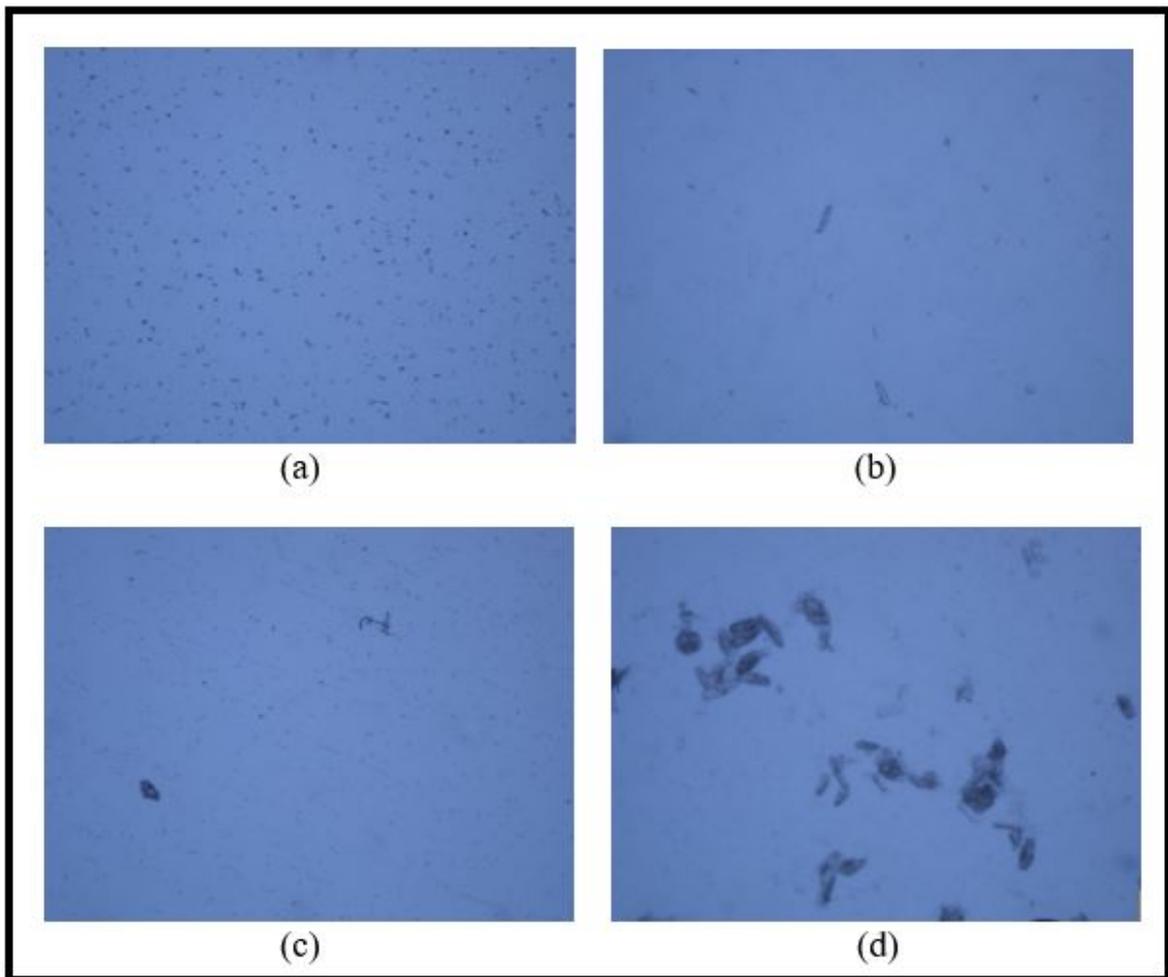
Através da análise microestrutural por espectroscopia UV-Vis das soluções aquosas de TMCC com Pluronic F-127 pode ser observado que, até a concentração de 0,8% de TMCC, as microceluloses estavam bem dispersas. Em concentrações maiores, a extratibilidade diminuiu pelo fato das forças intermoleculares tais como, as ligações de hidrogênio e as forças de Van der Waals, não terem sido superadas com a técnica de dispersão utilizada no presente trabalho. Esse fato é atribuído a sedimentação da TMCC levando a uma diminuição significativa na concentração de TMCC disperso (apenas 81%) na suspensão.

Os resultados obtidos quando comparados à uma pesquisa anterior, realizada pelos autores Parveen *et al.* (2017), mostram que a modificação química da TMCC com TEOS, em conjunto com uso do surfactante Pluronic, melhora a dispersão de TMCC nas soluções, conseguindo manter quase 100% suspenso até uma concentração de 0,8% de TMCC. Em contrapartida, Parveen *et al.* (2017) conseguiu dispersões estáveis apenas até 0,6% de concentração de TMCC. Acredita-se que a redução de absorção de água pela MCC, com a utilização do modificador superficial à base de silano (TEOS), é a principal razão para a melhoria da dispersão de TMCC nas suspensões encontradas nesta pesquisa.

#### 4.2.3. Caracterização de suspensões aquosas de TMCC por microscopia ótica

A situação da dispersão de TMCC em soluções preparadas com Pluronic F-127 pode ser percebida através das micrografias óticas, com aumento em 100 X, apresentadas na Figura 26.

Figura 26 – Micrografias óticas das suspensões aquosas de TMCC: (a) 0,3% TMCC (b) 0,5% TMCC (c) 0,7% TMCC (d) 1,0% TMCC



Fonte: AUTOR (2020)

Com as micrografias óticas pode-se observar que, com aumento da concentração de TMCC, o tamanho e número de aglomerados também aumentaram, resultados semelhantes ao trabalho de Parveen *et al.*, (2017). Especificamente, nota-se que até 0,8% de concentração de TMCC, as microceluloses foram dispersas de forma eficaz e muitos cristais estão dispersos individualmente. Nas concentrações superiores, a Figura 26 mostra que existem diversos cristais dispersos individualmente, juntamente com cristais aglomerados.

A partir dos resultados das análises das soluções definiu-se a concentração de 0,65% de TMCC como padrão para preparação das soluções aquosas de TMCC com Pluronic F-127, para incorporação em compósitos cimentícios desenvolvidos neste trabalho, haja vista esta concentração obter quase 100% dos cristais de TMCCs dispersos individualmente nas suspensões, bem como atender a restrição da relação a/c proposta na metodologia.

### 4.3. Caracterização dos compósitos cimentícios no estado fresco

#### 4.3.1. Pasta cimentícia

##### 4.3.1.1. Análise das propriedades reológicas

Os dados do ensaio reológico dos traços das pastas cimentícias definidos na metodologia (Tabela 15) estão reunidos na Tabela 16.

Para o traço definido na metodologia, o viscosímetro de eixos coaxiais Fann 35A não conseguiu obter leitura da deflexão para velocidade de 100 rpm, como visto na Tabela 16, devido à alta viscosidade das pastas cimento-TMCC com a relação a/c = 0,40, impedindo de calcular os parâmetros reológicos. Com isso, alterou-se a relação a/c das pastas cimentícias para a/c = 0,50 com o intuito de somente avaliar a influência da incorporação das soluções aquosas de TMCC com Pluronic na tensão de escoamento dessas pastas. Os resultados dos parâmetros reológicos das pastas cimentícias definidas na Tabela 17 conforme norma N-2604 (PETROBRÁS, 1998), estão representados na Tabela 18.

Tabela 15 – Matriz experimental para pastas de cimento-TMCC com a/c=0,40

Mistura	Cimento (g)	Solução TMCC (g)	Água (g)
P REF	500,00	-	200,00
P 0,15% TMCC	500,00	(0,75g de TMCC em 115,38 g de solução aquosa)	84,62
P 0,25% TMCC	500,00	(1,25g de TMCC em 192,30 g de solução aquosa)	7,70

Fonte: AUTOR (2020)

Tabela 16 – Dados do ensaio reológico das pastas de cimento-TMCC com  $a/c = 0,40$ 

Velocidade (rpm)	Deflexão lida		
	P REF	P 0,15% TMCC	P 0,25% TMCC
600	196	200	205
300	275	280	287
200	191	195	198
100	>300	>300	>300
3I	33	35	37
3F	28	31	33

Fonte: AUTOR (2020)

Tabela 17 – Matriz experimental para pastas de cimento-TMCC com  $a/c=0,50$ 

Mistura	Cimento (g)	Solução TMCC (g)	Água (g)
P REF	500,00	-	250,00
P 0,15% TMCC	500,00	(0,75g de TMCC em 115,38 g de solução aquosa)	134,62
P 0,25% TMCC	500,00	(1,25g de TMCC em 192,30 g de solução aquosa)	57,70

Fonte: AUTOR (2020)

Tabela 18 – Resultados do ensaio reológico das pastas de cimento-TMCC com  $a/c = 0,50$ 

Parâmetros Reológicos	P REF	P 0,15% TMCC	P 0,25% TMCC
Viscosidade Aparente (cP)	66,00	80,00	85,50
Viscosidade Plástica (cP)	39,00	52,00	53,00
Limite de Escoamento (lbf/100ft <sup>2</sup> )	54,00	56,00	65,00
Força Gel (lbf/100ft <sup>2</sup> )	2,00	6,00	6,00

Fonte: AUTOR (2020)

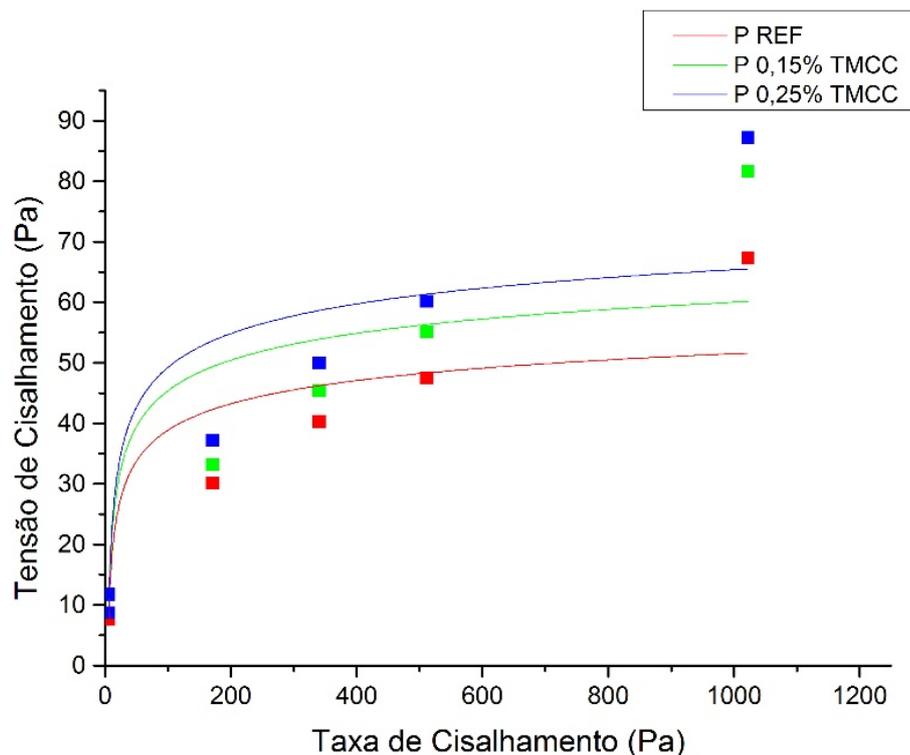
Observa-se que à medida que o teor de adição de TMCC é aumentado, os parâmetros reológicos, tais como, viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel, também elevaram seus valores.

Especificamente, ao comparar os parâmetros reológicos da pasta P0,25%TMCC com a pasta de referência PREF, nota-se um aumento de 29,6%, 35,9%, 20,4% e 200% na viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel, respectivamente.

Segundo Cao *et al.* (2015), esse efeito é devido a aglomeração das nanoceluloses nos poros da pasta de cimento, que determina o limite de elasticidade. Em contrapartida, para concentrações abaixo de 0,03% de nanoceluloses, a tensão de cisalhamento das pastas cimentícias diminui com o aumento do teor dessas nanofibras em consequência da estabilização estérica, mecanismo também constatado com adição de redutores de água (NAWA *et al.*, 2016).

As pastas cimentícias com TMCC possuem o mesmo comportamento dos fluidos pseudoplásticos com tensão de corte inicial, em que sua característica principal é o fato da viscosidade diminuir com o aumento da taxa de cisalhamento (KELESSIDIS *et al.*, 2006), confirmada no Gráfico 8, em que se percebe uma tensão de corte inicial e uma tendência a um comportamento plástico real, resultados semelhantes foram encontrados no trabalho de Cao *et al.* (2015).

Gráfico 8 – Curva de fluxo das pastas cimentícias com TMCC



Fonte: AUTOR (2020)

No presente trabalho, foi realizado um estudo comparativo dos dados obtidos do modelo Herschell Buckley (Tabela 19) com os dados experimentais.

Tabela 19 – Parâmetros reológicos das pastas de cimento com TMCC pelo modelo Herschell Buckley

<b>Parâmetros Reológicos - Modelo Herschell Buckley</b>	<b>P REF</b>	<b>P 0,15% TMCC</b>	<b>P 0,25% TMCC</b>
Tensão de Corte - $T_0$ (Pa)	6,01	7,14	7,19
Índice de Comportamento - $n$	0,56	0,61	0,57
Índice de Consistência - $K$	1,27	1,07	1,52
$R^2$	0,9971	0,9988	0,9981

Fonte: AUTOR (2020)

As pastas cimentícias no estado fresco são compostas por pequenas partículas suspensas interagindo por meio das forças coloidais, como Van der Waals, repulsão eletrostática, impedimento estérico e ligações de hidrogênio, e por partículas maiores que interagem por contato direto. Cao *et al.* (2015), ao adicionar 3% MCC (em relação ao peso do cimento) em pasta cimentícia, obteve um aumento na tensão de escoamento em 2,6 vezes em relação a pasta de referência.

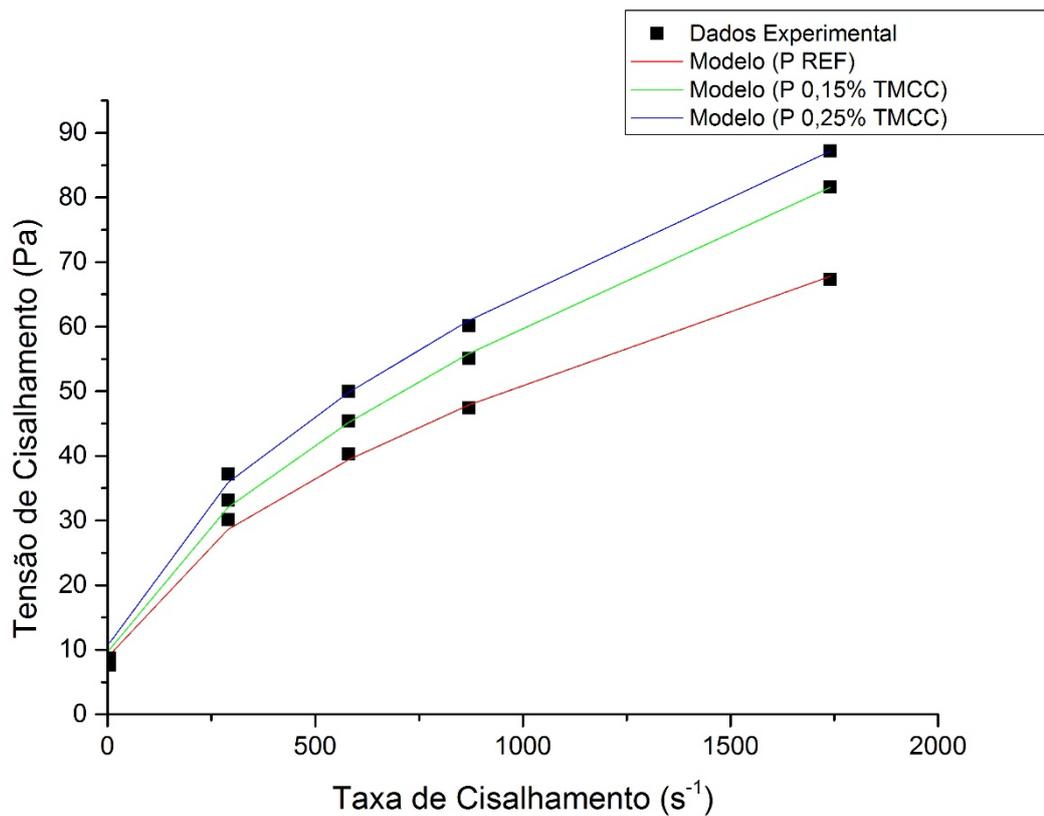
No presente trabalho, ao incorporar um teor de 0,25% de TMCC em pasta cimentícia por meio de soluções preparadas com Pluronic F-127 e ultrassom, aumentou em torno de 19,6% na tensão de corte, quando comparada a pasta de referência, conforme Tabela 19.

Esse aumento deve-se a necessidade de uma tensão maior para quebrar as interações e separar as pequenas partículas, visto que os grupos –OH livres, presentes na MCC, dão a eles a habilidade de interagir através de pontes de hidrogênio com os produtos da hidratação do cimento, que são eles, as partículas de cimento e água, levando a características de fluxo reduzido (ROUSSEL *et al.*, 2005).

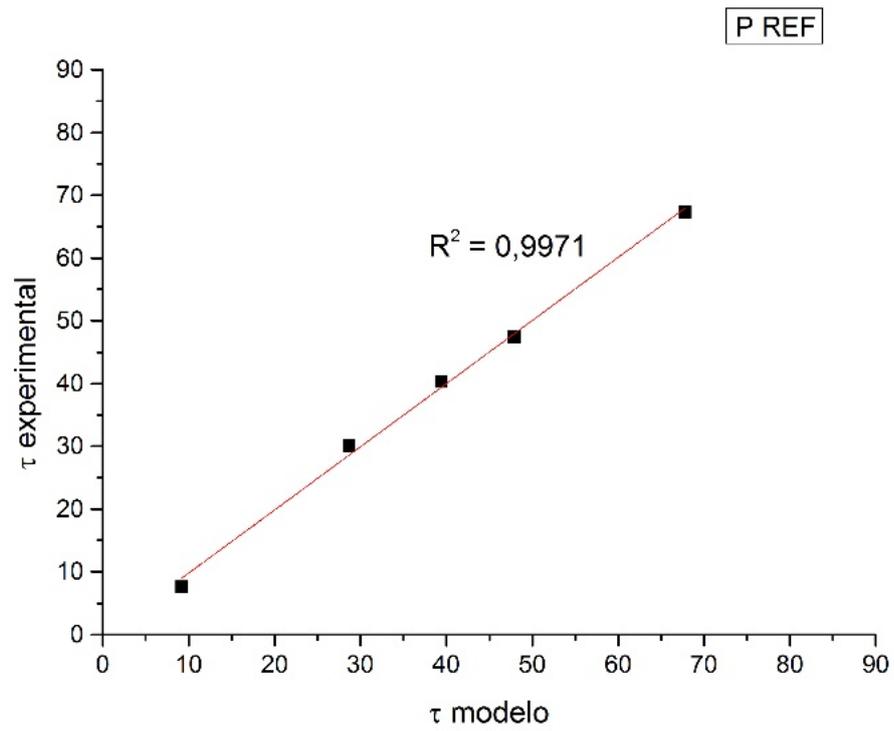
O incremento da tensão de escoamento pela adição de MCC em compósitos cimentícios aumenta o custo de energia na construção civil, seja com relação a necessidade de uma maior energia de compactação seja pela maior potência de bombeamento para o seu transporte. Por outro lado, materiais de cimento com alto valor de tensão de escoamento são úteis para fabricação de peças pré-moldadas e para construção de pavimentos rígidos, visto que durante o processo construtivo ou de fabricação é necessário que o material retenha a forma do molde em estado fresco para que seja removida rapidamente a fôrma.

A sobreposição do modelo com a curva elaborada com os dados experimentais das pastas cimento-TMCC: PREF, P0,15%TMCC e P0,25%TMCC está representada no Gráfico 9. Além disso, por meio do Gráfico 10 (PREF), Gráfico 11 (P0,15%TMCC) e Gráfico 12 (P0,25%TMCC), observa-se que os valores teóricos de tensão de cisalhamento, obtidos pelo modelo reológico utilizado neste trabalho, representam significativamente os resultados das tensões de cisalhamento das pastas cimentícias obtidas experimentalmente.

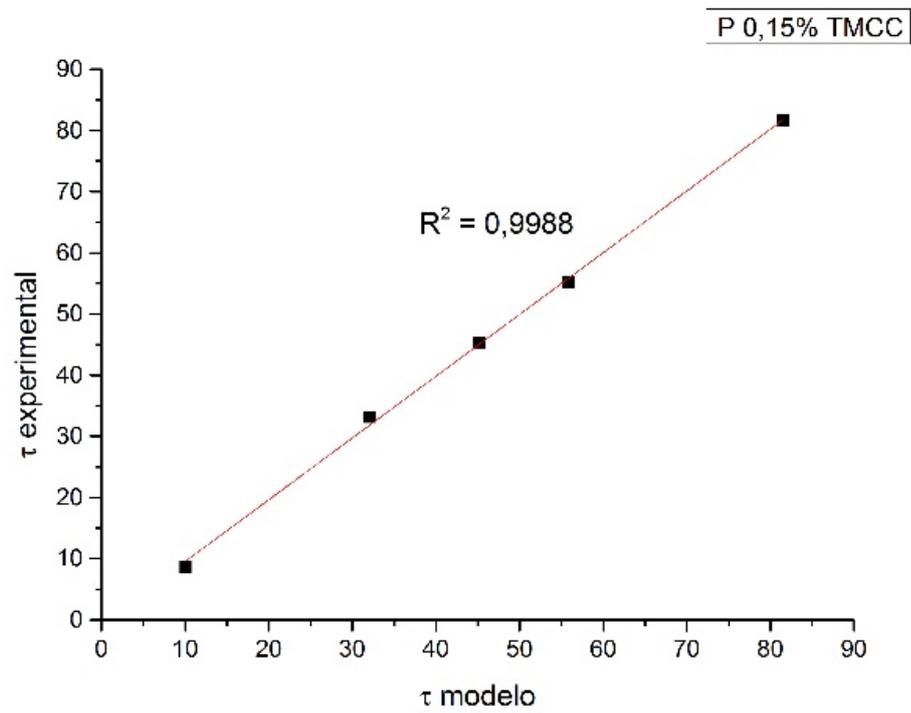
Gráfico 9 – Ajuste de dados experimentais pelo modelo de Herschell Buckley



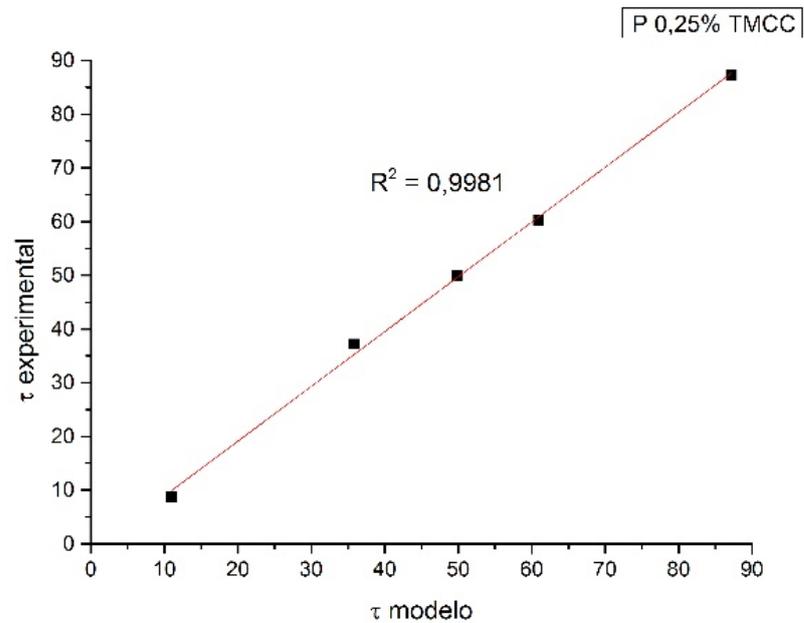
Fonte: AUTOR (2020)

Gráfico 10 –  $\tau$  modelo x  $\tau$  experimental – PREF

Fonte: AUTOR (2020)

Gráfico 11 –  $\tau$  modelo x  $\tau$  experimental – P0,15%TMCC

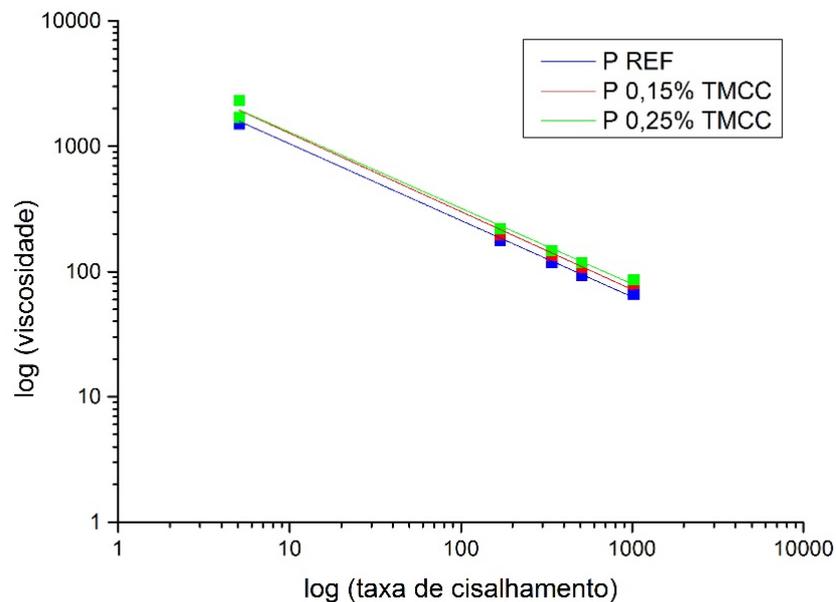
Fonte: AUTOR (2020)

Gráfico 12 –  $\tau$  modelo x  $\tau$  experimental – P0,25%TMCC

Fonte: AUTOR (2020)

No que diz respeito a influência da incorporação das soluções de TMCC com Pluronic na viscosidade das pastas cimentícias, o Gráfico 13 demonstra um decréscimo de viscosidade ao aumentar a taxa de cisalhamento, expondo assim a pseudoplasticidade da pasta, conforme já tinha sido verificado pelo comportamento do gráfico tensão x taxa de cisalhamento. Para mais, quanto maior é o teor de incorporação das TMCCs, maior é a viscosidade da pasta.

Gráfico 13 – Curva de viscosidade das pastas cimentícias com TMCC



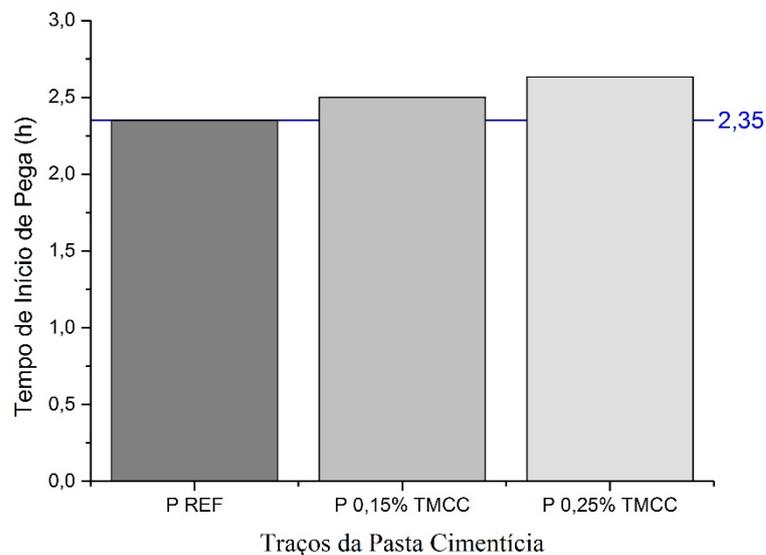
Fonte: AUTOR (2020)

#### 4.3.1.2. Análise dos tempos de pega por penetração mecânica

Os tempos de início e fim de pega são dependentes da temperatura do compósito, visto que essa variável exerce grande influência nas reações de hidratação (MEHTA E MONTEIRO, 2008). De acordo com os Gráficos 14 e 15, a adição das soluções de TMCC com Pluronic em pastas cimentícias não ocasionou alterações expressivas nos tempos de início e fim de pega. Observa-se que à medida que aumentou o teor de TMCC, um efeito retardador no tempo de início de pega foi identificado, entretanto o tempo de fim de pega foi reduzido. Especificamente, a pasta P0,25%TMCC aumentou o tempo de início de pega em 12% e diminuiu o tempo de fim de pega em 10% quando comparada à pasta P REF.

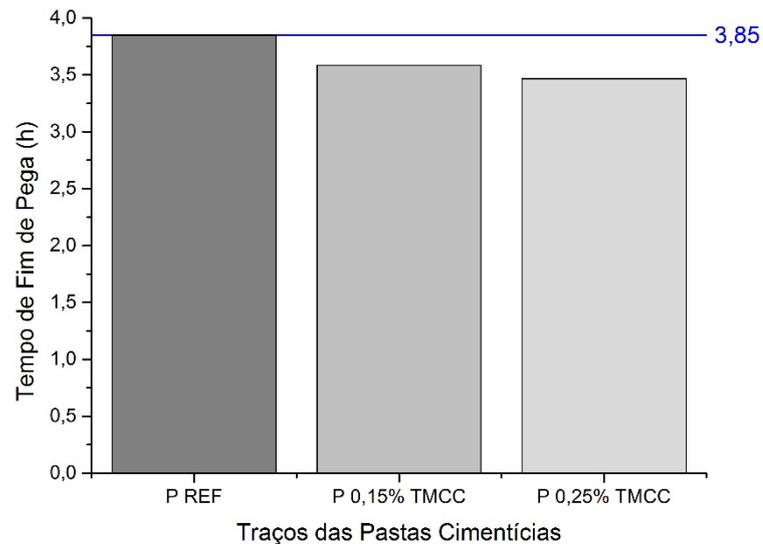
Segundo Cao *et al.* (2015), em compósitos reforçados com nanoceluloses, nas primeiras horas ocorre uma menor liberação de calor. Esse retardo deve-se a aderência dessas nanopartículas naturais nas partículas de cimento e pela redução da área de superfície de reação entre o cimento e água. Por outro lado, as nanoceluloses ajudam as partículas de cimento a reagirem eficientemente com as partículas de água, em consequência do mecanismo da estabilização estérica. Resultados semelhantes são encontrados em algumas pesquisas realizadas em pastas cimentícias com superplastificantes, onde o grau de hidratação (DOH) é melhorado em período longo, enquanto a reação de hidratação é retardada nas primeiras horas (MINDESS *et al.*, 2002).

Gráfico 14 – Tempos de início de pega das pastas de cimento com TMCC



Fonte: AUTOR (2020)

Gráfico 15 – Tempos de fim de pega das pastas de cimento com TMCC



Fonte: AUTOR (2020)

#### 4.3.2. Argamassa

##### 4.3.2.1. Análise de consistência (*flow table*)

Devido as propriedades hidrofílicas das MCCs, a comunidade acadêmica entende, como alternativas, o uso de superplastificantes (SP) e tratamentos superficiais, para colmatar a absorção de água verificada por parte da nanocelulose (ANJU *et al.*, 2016; PARVEEN *et al.*, 2017). A análise de consistência pelo ensaio *flow table* foi realizada para definir o percentual de superplastificante no traço e avaliar a interferência da incorporação de soluções de TMCC com Pluronic nas argamassas.

Para definir o teor de superplastificante no traço de todas as misturas, a quantidade do mesmo foi gradualmente aumentada no traço padrão para atingir o valor de fluxo de  $180\text{mm} \pm 10\text{mm}$ , de acordo com a norma EM 1015-3. Os resultados de consistência da argamassa padrão AREF, definida na metodologia, com adição de 0% de superplastificante, estão elencados na Tabela 20.

Consoante a Figura 27, o comportamento de fluxo da argamassa AREF com adição de 0% de superplastificante é rígido, ou seja, sua trabalhabilidade é considerada pouco ou nada fluída, sendo reprovada no teste de trabalhabilidade *flow table*.

Seguidamente, fez-se um pequeno teste variando o teor de superplastificante na argamassa AREF para atingir o fluxo alvo citado acima. Concluiu-se que a dosagem adequada foi de 0,10% de superplastificante (em relação ao peso de cimento), através dos resultados do ensaio *flow table* (Tabela 21). Ademais, o teste de trabalhabilidade da argamassa AREF com 0,10% SP apresentou boa coesão, conforme a Figura 28. Com isso, os traços das argamassas foram definidos e estão reunidos na Tabela 22.

Tabela 20 – Resultados de consistência da argamassa AREF com 0% SP

Mistura	Diâmetros				Desvio-Padrão
	D1	D2	D3	D méd	
A REF	142,66	145,17	143,39	143,74	1,29

Fonte: AUTOR (2020)

Figura 27 – Resultado do ensaio *flow table* da argamassa AREF com 0% SP

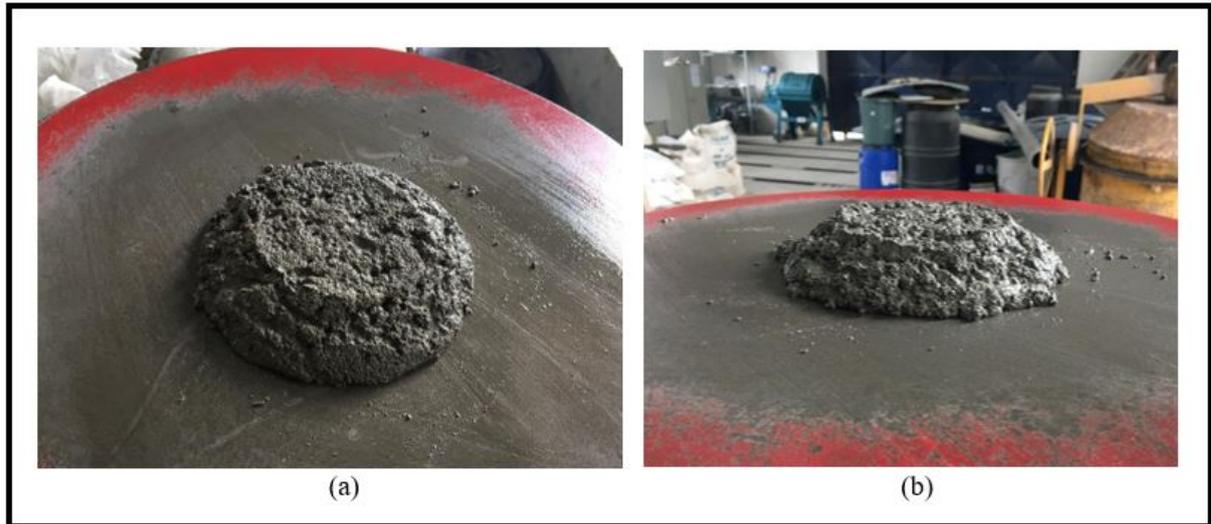


Fonte: AUTOR (2020)

Tabela 21 – Resultados de consistência da argamassa AREF com 0,10% SP

Mistura	Diâmetros				Desvio-Padrão
	D1	D2	D3	D méd	
A REF	182,78	182,32	180,52	181,87	1,19

Fonte: AUTOR (2020)

Figura 28 – Resultado do ensaio *flow table* da argamassa AREF com 0,10% SP

Fonte: AUTOR (2020)

Tabela 22 – Matriz experimental para argamassas de cimento-TMCC com  $a/c=0,50$ 

Mistura	Cimento (g)	Areia (g)	SP (g)	Solução TMCC (g)	Água (g)
P REF	500,00	1500,00	0,50	-	250,00
A 0,15% TMCC	500,00	1500,00	0,50	(0,75g de TMCC em 115,38 g de solução aquosa)	134,62
A 0,25% TMCC	500,00	1500,00	0,50	(1,25g de TMCC em 192,30 g de solução aquosa)	57,70

Fonte: AUTOR (2020)

Com o escopo de avaliar a interferência na trabalhabilidade com a incorporação das soluções de TMCC com Pluronic foram realizados os testes de *flow table* para os traços A0,15%TMCC (Figura 29) e A0,25%TMCC (Figura 30). Os resultados mostrados no Gráfico 16 indicam que a incorporação das soluções de TMCC com Pluronic, juntamente com o teor de superplastificante definido acima, melhoraram a trabalhabilidade das argamassas, tornando-as mais fluídas.

Essa melhoria no comportamento do fluxo das argamassas para um mesmo teor de superplastificante, deve-se ao tratamento superficial com o modificador à base de silano (TEOS), pois o mesmo diminui a absorção de água das MCCs (ANJU *et al.*, 2016). Ademais, o Pluronic possui segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos (PPO e PEO) que, através do mecanismo de estabilização estérica, melhoram a dispersão das TMCCs dentro das matrizes

cimentícias e podendo alcançar uma grande melhoria no desempenho mecânico (PARVEEN *et al.*, 2017).

Figura 29 – Resultado do ensaio *flow table* da argamassa A0,15%TMCC com 0,10% SP



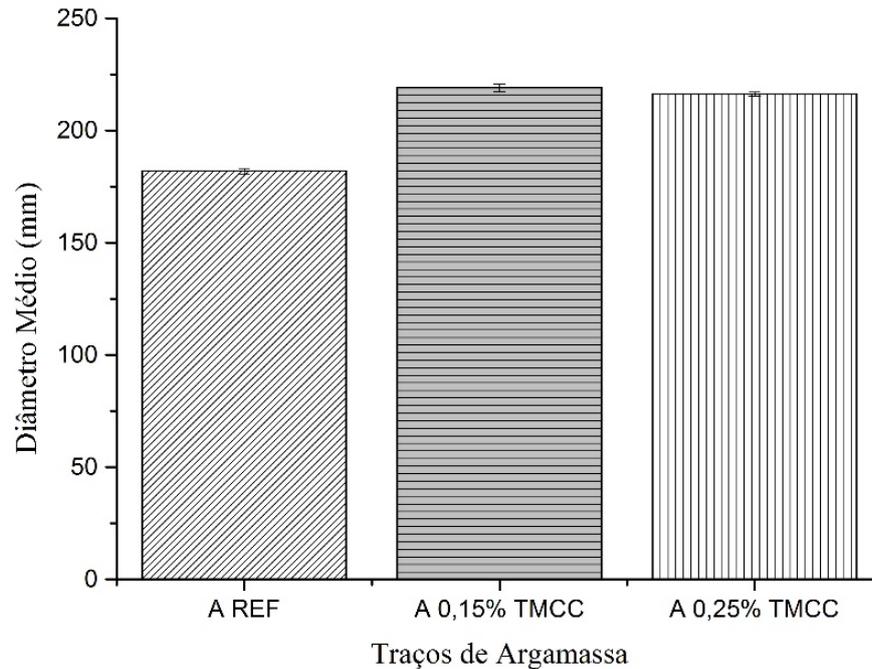
Fonte: AUTOR (2020)

Figura 30 – Resultado do ensaio *flow table* da argamassa A0,25%TMCC com 0,10% SP



Fonte: AUTOR (2020)

Gráfico 16 – Resultados de consistência das argamassas-TMCC com 0,10% SP

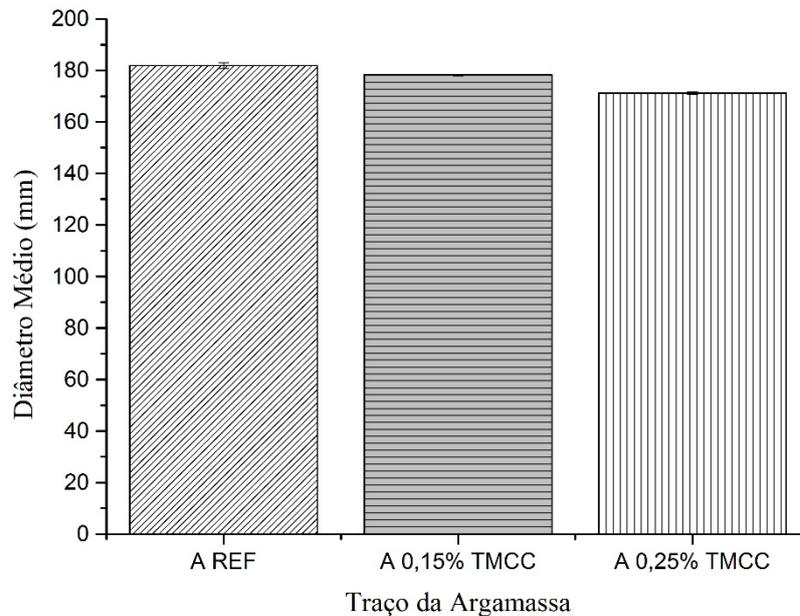


Fonte: AUTOR (2020)

Portanto, a incorporação das soluções de TMCC com Pluronic em compósitos cimentícios pode reduzir o teor de superplastificante. Porém, a concentração de Pluronic na solução deve ser controlada, pois o seu uso excessivo pode ocasionar um aumento excessivo no fluxo das argamassas de cimento (PARVEEN *et al.*, 2017).

Para avaliar o efeito do surfactante Pluronic F-127 no fluxo das argamassas foram preparadas soluções com as mesmas concentrações dos traços A0,15%TMCC e A0,25%TMCC, sem a inclusão do Pluronic. Os resultados mostram que, neste caso, quanto maior for o teor de TMCC incorporado, menor é o fluxo da argamassa, conforme Gráfico 17. Vale ressaltar, contudo, que o tratamento superficial com TEOS foi eficaz, pois foram identificadas diferenças mínimas entre o comportamento do fluxo da argamassa A0,25%TMCC e da AREF (em torno de 5%), devido a menor absorção de água pela MCC.

Gráfico 17 – Resultados de consistência das argamassas-TMCC com 0,10%SP sem Pluronic



Fonte: AUTOR (2020)

Parveen *et al.* (2017), em sua pesquisa, utilizou o Pluronic F-127 na mesma proporção utilizada no presente trabalho para dispersar MCCs em soluções aquosas, como aditivo para argamassas de cimento. Diferentemente dos atuais resultados, para atingir os valores de fluxo adequados para misturar, compactar e moldar as argamassas, necessitou aumentar o teor de superplastificante entre 0 a 1,25% em peso do cimento, devido as MCCs serem altamente hidrofílicas, absorvendo a água do sistema, e diminuindo assim, a trabalhabilidade.

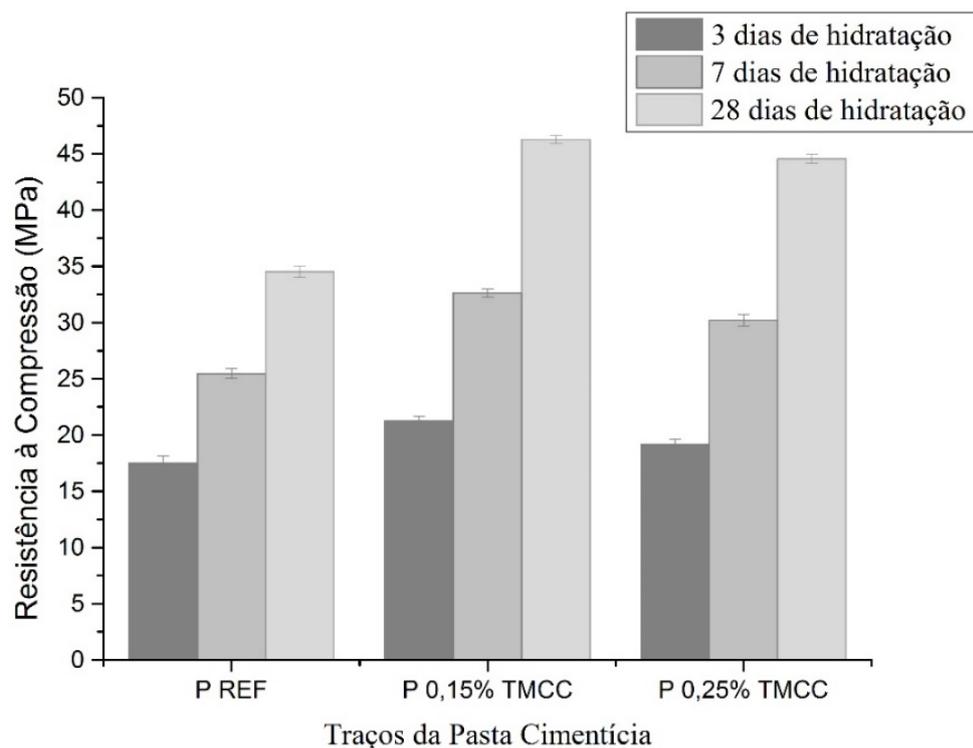
Por conseguinte, a junção do tratamento superficial de acoplamento de silano nas MCCs por meio do TEOS e, a incorporação do surfactante Pluronic na preparação de soluções de TMCCs, torna-se uma técnica promissora para o desenvolvimento de compósitos com melhores comportamentos de fluxo com baixo teor de superplastificante, podendo reduzir o custo do produto final.

#### 4.4. Caracterização dos compósitos cimentícios no estado endurecido

##### 4.4.1. Pasta cimentícia

Os valores médios de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias das pastas cimentícias com incorporação de solução de TMCC com Pluronic e seus respectivos desvios-padrão são apresentados no Gráfico 18.

Gráfico 18 – Resultados de resistência à compressão das pastas cimentícias aos 3, 7 e 28 dias.



Fonte: AUTOR (2020)

O tratamento superficial da MCC com TEOS (TMCC) e o uso do Pluronic na produção de soluções de TMCC como aditivo mineral em pastas cimentícias obteve bons resultados de resistência à compressão para as 3 idades de hidratação. Particularmente, aos 28 dias, a pasta P0,15%TMCC aumentou a resistência à compressão em aproximadamente 34% quando comparada com a pasta de referência PREF.

Além do tratamento superficial por acoplamento de silano e a técnica de dispersão utilizada neste trabalho, a literatura entende que o aumento de resistência à compressão de compósitos cimento-nanocelulose deve-se a adesão das MCCs à superfície da partícula de

cimento, em vez de se aglomerarem (estabilização eletroestérica), e à maior produção dos produtos de hidratação (CSH), em torno da superfície das MCCs (difusão “curto-circuito”), sendo este último mecanismo mais efetivo. Tal aceleração na formação de CSH pode ser explicada pelo fato da MCC agir como centro de nucleação para os hidratos do cimento, devido à presença dos grupos hidroxilas reativos –OH e exibirem altas cargas eletro-estéricas em solução (CAO *et al.*, 2015).

De acordo com Gráfico 18, a pasta P0,25%TMCC aumentou a resistência à compressão em 29% com relação a pasta PREF aos 28 dias de idade. Ao ser comparada com a pasta P0,15%TMCC, ocorreram pequenas alterações, a resistência à compressão diminuiu em aproximadamente 4%, tornando a pasta P0,15%TMCC mais viável em termos técnicos e econômicos. Esse fato é atribuído ao aumento no teor de TMCC na matriz cimentícia (ANJU *et al.*, 2016).

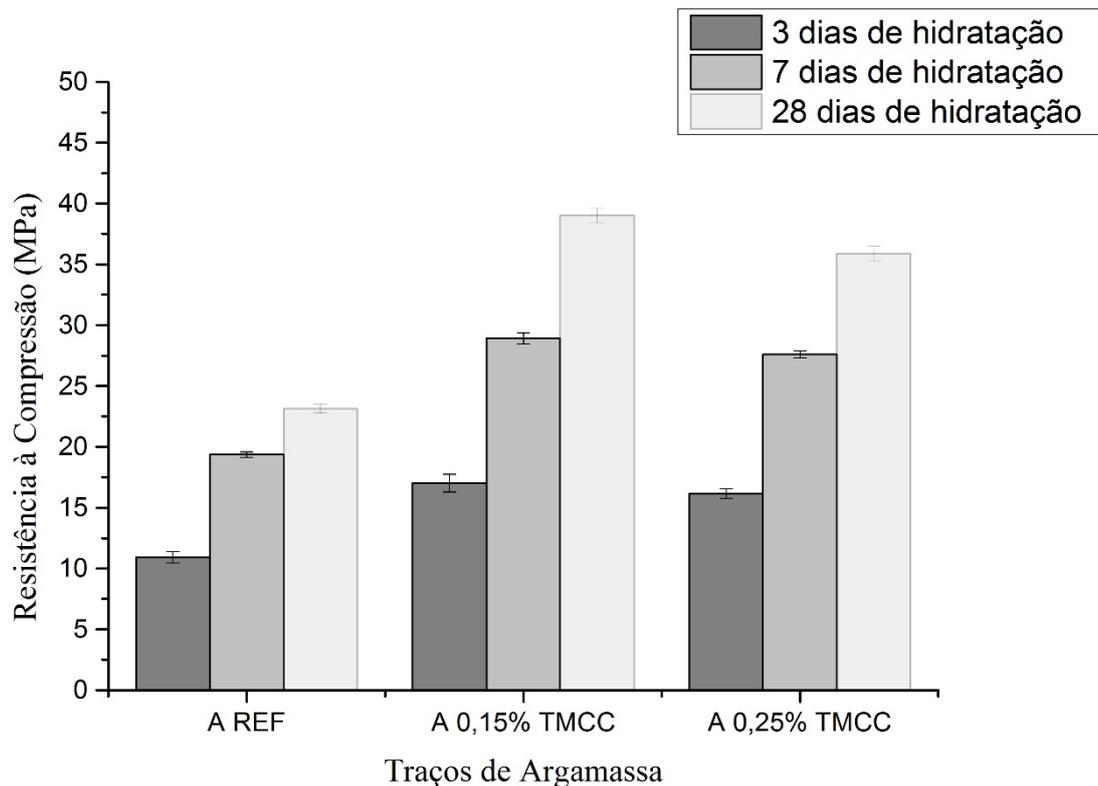
Em baixas concentrações de nanoceluloses, a literatura mostrou que consegue dispersar um grande número de cristais individuais em matrizes cimentícias. Por outro lado, ao incorporar altas concentrações, aumenta o número de aglomeração dessas nanoceluloses nas matrizes cimentícias, levando ao desempenho mecânico inferior (SILVA *et al.*, 2018).

#### 4.4.2. Argamassa

Os valores médios de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias das argamassas com incorporação de solução de TMCC com Pluronic e seus respectivos desvios-padrão são apresentados no Gráfico 19.

As resistências à compressão das argamassas com adição de soluções de TMCC preparadas com Pluronic tiveram o mesmo comportamento das resistências à compressão das pastas desenvolvidas neste trabalho. Diferenciando apenas, com relação ao percentual de aumento de desempenho, visto que, a combinação dessa adição mineral de alta área superficial com superplastificante desenvolveram compósitos com alto desempenho mecânico, devido ao aumento no grau de hidratação dos mesmos (ANJU *et al.*, 2016; PARVEEN *et al.*, 2017).

Gráfico 19 – Resultados de resistência à compressão das argamassas aos 3, 7 e 28 dias.



Fonte: AUTOR (2020)

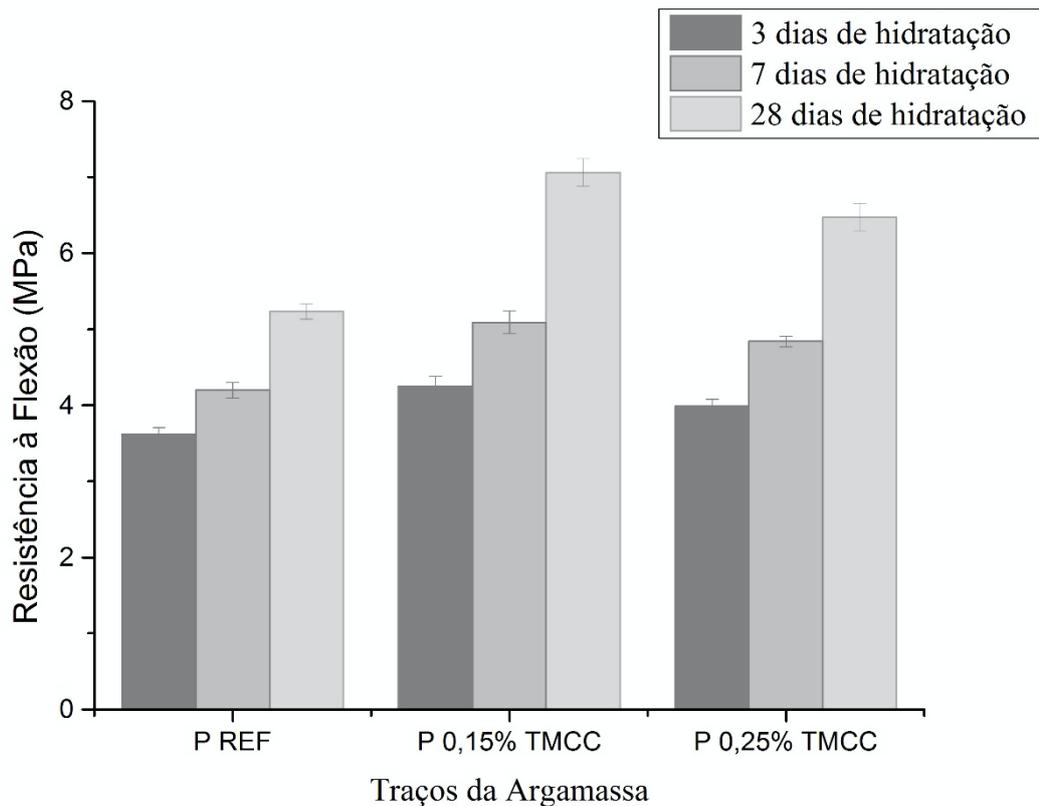
De acordo com o Gráfico 19, nas três idades (3, 7 e 28 dias), as argamassas de cimento-TMMC obtiveram melhores resultados de resistência à compressão. Especificamente, aos 28 dias, a pasta A0,15% TMCC aumentou a resistência à compressão em aproximadamente 69% quando comparada com a pasta de referência AREF.

Provavelmente, o aumento da resistência é devido à natureza fibrosa da TMCC em conjunto com a particularidade de superfície siliciosa que, após a modificação química, torna-se mais propícia a uma boa ligação interfacial com o cimento e redução à absorção de água pela mesma (ANJU *et al.*, 2016). Ademais, o uso do Pluronic na fabricação das soluções de TMCC melhoraram a dispersão das TMCCs na matriz, refletindo na melhoria da microestrutura da matriz e, em consequência, nas propriedades mecânica (PARVEEN *et al.*, 2017).

Os valores médios de resistência à flexão aos 3, 7 e 28 dias das argamassas com adição de solução de TMCC com Pluronic e seus respectivos desvios-padrão são apresentados no Gráfico 20.

Pode-se notar que a resistência à flexão melhorou significativamente através do reforço através das soluções de MCC com superfícies modificadas com TEOS e preparadas com Pluronic. Resultado previsto pela comunidade acadêmica pelo fato da incorporação de microfibras em compósitos cimentícios aumentarem a resistência à flexão e a tenacidade, devido ao fato de as mesmas absorverem energia através de deformação plástica, atrito e extração (FU *et al.*, 2017).

Gráfico 20 – Resultados de resistência à flexão das argamassas aos 3, 7 e 28 dias.



Fonte: AUTOR (2020)

A melhoria máxima de resistência à flexão por volta de 35% ocorreu aos 28 dias, com adição de 0,15% de TMCC (em relação ao peso do cimento). De acordo com o Gráfico 20, ao aumentar o teor de adição para 0,25% de TMCC a resistência à flexão começou a diminuir (em torno de 8% em relação à argamassa A 0,15% TMCC). Essa redução de resistência à flexão pode ser atribuída aos pontos de falha, devido à aglomeração de TMCCs (ANJU *et al.*, 2016).

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho propôs relatar a primeira tentativa de preparar soluções aquosas de celulose microcristalina (MCC) modificada com ortossilicato de tetraetila (TMCC), com auxílio da energia de ultrassom para dispersão homogênea, como aditivo mineral na fabricação de compósitos cimentícios, realizando a caracterização dos materiais, o estudo das propriedades no estado fresco e análise das propriedades mecânicas em pastas e argamassas. As principais conclusões deste trabalho são as seguintes:

- Foi confirmado o tratamento superficial da MCC com o modificador superficial à base de Silano (TEOS), através das seguintes análises: a DRX, mostrou que a TMCC possui os mesmos picos característicos das fases cristalinas da MCC, porém, os picos são mais amplos, sugerindo a presença de regiões amorfas que surgem após a modificação superficial; a FRX, apresentou um teor de SiO<sub>2</sub> maior na TMCC do que na MCC, devido ao acoplamento de Silano na superfície da MCC tratada; a TGA, constatou um maior quantidade de resíduos na análise da TMCC, em consequência da concentração do TEOS e a mesma possui maior resistência térmica quando comparada à MCC; e, a análise FTIR, através de seus espectros confirmou a modificação da superfície da MCC com TEOS por meio dos picos de vibração Si-O-Si.

- A TMCC pode ser bem dispersa em suspensão aquosa até uma concentração de 0,7%, usando uma relação Pluronic:TMCC de 1:5, sem apresentar sedimentações. Por outro lado, para concentração acima de 1,0%, a sedimentação é apontada facilmente por inspeção visual.

- No geral, a TMCC pode ser bem dispersa em suspensão aquosa com maior número de cristais individualizados, menor área de aglomeração e alta extratibilidade (na faixa 80-100%) utilizando uma concentração de até 0,8%. Concentrações superiores, apresentam diversos cristais individuais dispersos, juntamente com vários cristais aglomerados.

- O aumento no teor de TMCC (em relação ao peso de cimento) nas pastas de cimento levou uma diminuição significativa no valor de fluxo e na trabalhabilidade da pasta. Ao comparar a pasta com teor de 0,25% TMCC com a pasta de referência, observou-se um aumento de 29,6%, 35,9%, 20,4% e 200% na viscosidade aparente, viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel, respectivamente.

- Quanto à tensão de corte das pastas com adição das soluções de TMCC com Pluronic, aumentou 19,6% em relação à pasta de referência, sugerindo o uso da pasta de cimento-TMCC para fabricação de peças pré-moldadas e pavimentos rígidos, devido à necessidade que o material retenha a forma do molde no estado fresco.

- As pastas cimentícias estudadas neste trabalho foram classificadas como fluídos pseudoplásticos, por causa do decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. Ademais, o modelo Herschell Buckley mostrou-se satisfatório na representação dos dados experimentais do estudo reológico das mesmas.

- Com relação aos tempos de pega, a incorporação da TMCC, por meio das soluções com Pluronic, não ocasionou alterações expressivas. Observou-se um pequeno efeito retardador no tempo de início de pega, entretanto, o tempo de fim de pega foi reduzido, à medida que o teor de TMCC foi aumentado.

- Para o traço da argamassa de referência sugerido na metodologia deste trabalho, concluiu-se que o teor adequado de superplastificante foi de 0,10% (em relação ao peso de cimento), para atingir o fluxo alvo de  $180 \pm 10$ mm.

- Considerando o teor de superplastificante acima, a incorporação da solução de TMCC com Pluronic aumentaram o fluxo das argamassas, tornando-as mais fluídas. Por outro lado, a incorporação da solução de TMCC sem Pluronic apresentou diferenças mínimas no fluxo das argamassas, diminuindo-o à medida que o teor de TMCC era aumentado, confirmando a menor absorção de água pelas TMCCs.

- A incorporação do aditivo mineral, desenvolvido nesta pesquisa, nas pastas cimentícias, obteve bons resultados de resistência à compressão nas 3 idades de hidratação. Particularmente, aos 28 dias, a pasta com o teor de 0,15% de TMCC incorporado, apresentou um aumento em aproximadamente 34% de resistência à compressão, quando comparada com a pasta de referência.

- O mais alto desempenho mecânico das argamassas foi alcançado com incorporação da solução de 0,15% de TMCC (em relação ao peso de cimento) com Pluronic em combinação com ultrassom e superplastificante. As melhorias máximas nas resistências à compressão e à flexão foram de 69% e 35%, respectivamente, aos 28 dias de hidratação.

Desse modo, essa pesquisa torna-se uma abordagem promissora no desenvolvimento de compósitos cimentícios, com melhores propriedades mecânicas e, com possíveis vantagens em relação a sustentabilidade, ao custo e qualidade final, quando comparado aos que utilizam as fibras convencionais.

## REFERÊNCIAS

ABDELMOULEH M., BOUFI S., BEM SALAH A., BELGACEM M. N., GANDINI. A. **Langmuir** **18** (2002) 3203.

AGOPYAN, V. **Materiais reforçados com fibras para a construção civil nos países em desenvolvimento: o uso de fibras vegetais**. 204 p. Tese (Livre-Docência) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

AKERS S.A.S., STUDINKA J.B., MEIER P., DOBB M. G., JOHNSON D. J., HIKASA J. **Long term durability of PVA reinforcing fibres in a cement matrix**. The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, v.11, n.2, p.79-91, 1989.

ANJU T.R., RAMAMURTHY K., DHAMODHARAN R., **Surface modified microcrystalline cellulose from cotton as a potencial mineral admixture in cement mortar composite**. Cement and Concrete Composites 74(2016) 147-153.

ARDANUY M., CLARAMUNT J., TOLEDO FILHO R.D. **Cellulosic fiber reinforced cement-based composites: a review of recent research**. Constr Build Mater 2015;79:115–28."

ARDANUY M., CLARAMUNT J., GARCÍA-HORTAL J. A., BARRA M. **Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers**. Cellulose 2011;18(2):281–9.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 13276: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Preparo da mistura e determinação do índice de consistência**. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 13279: **Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 16605/2017: **Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica.** Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 16738/2019: **Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova prismáticos.** Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 7211/09: **Agregados para concreto - Especificação.** Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 7215: **Cimento Portland – Determinação da resistência a compressão.** Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR NM 65: **Determinação do tempo de pega.** Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NM 137/1997: **Argamassa e concreto - Água para amassamento e cura de argamassa e concreto de cimento Portland.** Rio de Janeiro, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NM 248/2003: **Agregados - Determinação da composição granulométrica.** Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NM 45/2006: **Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios.** Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NM 52/2009: **Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente.** Rio de Janeiro, 2009.

AZUBUIKE C.P., ESIABA J. **Investigation into some physico-technical and tableting properties of low-crystallinity powdered cellulose prepared from corn residues.** J Pharm Res Opin 2012;2(8):94–8.

BALAGURU P. N., SHAH S. P. **Fiber-reinforced concrete composites**. New York: McGraw-Hill; 1992.

BASF. **Nanotechnology for Simple, Successful Concrete Repair**. A specifiers' guide. Causes of Concrete Deterioration. p. 9, 2005. Disponível em : <<http://www.basf.com/>>. Acesso em fev. 2016.

BATISTON, E. R. **Estudo exploratório dos efeitos de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland**. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Santa Catarina, 2007.

BEAUPRÉ, J. J. **Chemically enhanced water removal in papermaking**, a dissertation submitted in fulfillment of the requirements for the degree in the Doctor of Philosophy (in Chemical Engineering), University of Maine, Orono, ME (May 2012)."

BECK S., BOUCHARD J., BERRY R. **Dispersibility in water of dried nanocrystalline cellulose**. *Biomacromolecules*. 2012;13(5):1486-94.

BENNETT C. O., MEYERS J.E. – **Fenômenos de Transporte: quantidade de movimento, calor e massa**. McGraw- Hill do Brasil- São Paulo, 1982.

BENTUR A., MINDESS S. **Fibre reinforced cementitious composites**. London and New York: Elsevier; 1990.

BENTUR A., MINDESS S. **Fibre reinforced cementitious composites**. London and New York: Modern Concrete Technology Series, 2ed., 2007.

BETTERMAN L. R., OUYANG C., SHAH S. P. **Fiber-matrix interaction in microfiber-reinforced mortar**. *Adv Cem Based Mater* 1995;2(2):53–61.

BHUVANESHWARI B., SASMAL S., RIYER N. **Nanoscience to nanotechnology for civil engineering – proof of concepts**. Recent Researches in Geography, Geology, Energy, Environment, and Biomedicine, India, p. 230-235, 2011.

BONDESON D., MATHEW A., OKSMAN K. **Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis.** Cellulose. 2006;13(2):171-80.

BRAUN B., DORGAN J.R. **Single-step method for the isolation and surface functionalization of cellulosic nanowhiskers.** Biomacromolecules. 2008 Dec 22;10(2):334-41.

BS EN 1015-3:1999 - **Methods of test for mortar for masonry. Determination of consistence of fresh mortar (by flow table).**

CALLISTER W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais.** University of Iowa, USA; 2008.

CAO X., CHEN Y., CHANG P. R., STUMBORG M., HUNEAULT M. A. **Green composites reinforced with hemp nanocrystals in plasticized starch.** Journal of Applied Polymer Science. 2008 Sep 15;109(6):3804-10.

CAO Y., TIAN N., BAHR D., ZAVATTIERI P. D., YOUNGBLOOD J., MOON R.J. **The influence of cellulose nanocrystals on the microstructure of cement paste.** Cem Concr Compos 2016;74:164–73.

CAO Y., ZAVATERI P., YOUNGBLOOD J., MOON R., WEISS J. **The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste.** Cement and Concrete Composites 56(2015) 73-83.

CARNEGIE, D. 1888-1955. **Como falar em público e influenciar pessoas no mundo dos negócios** / Dale Carnegie; revista por Dorothy Carnegie; tradução de Carlos Evaristo M. Costa. – 63ª ed. – Rio de Janeiro: Record, 2019=8.

CHARREAU H., FORESTI M. L., VAZQUEZ A. **Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose.** Recent Pat Nanotechnol 2013;7(1):56–80.

CHO D., et al., 2013. **Surface treatment and characterization of natural fibers: effects on the properties of biocomposites.** In: Thomas, S. (Ed.), *Polymer Composites, Macroand Microcomposites.* Wiley, pp. 133–177.

CHUAH S. P. Z., SANJAYAN J. G., WANG C. M., DUAN W. H. **Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide.** *Construction and Building Materials*, v. 73, p.113–124, 2014.

CLARAMUNT J., ARDANUY M., PARÉS F., VENTURA H. **Mechanical performance of cement mortar composites reinforced with cellulose fibres.** Ninth international conference on Composite Science and Technology. Lancaster: DEStech; 2013. p. 477–84.

COUTINHO S. **Fabrico e Propriedades do Betão.** Vol. 1,2 e 3; LNEC, Lisboa, 1988.

COUTTS R. S. P., NI Y. **Autoclaved bamboo pulp fibre reinforced cement.** *Cem Concr Compos* 1995;17(2):99–106.

DARLEY H.C., H & GRAY G.R. **Composition and Properties of oil well drilling fluids,**p.509,1985.

DONG S., ROMAN M. **Fluorescently labeled cellulose nanocrystals for bioimaging applications.** *Journal of the American Chemical Society.* 2007 Nov 14;129(45):13810-1.

DONG X.M., REVOL J.F., GRAY D.G. **Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose.** *Cellulose.* 1998 Mar 1;5(1):19-32.

DUFRESNE A. **Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial.** *Materials Today.* 2013;16(6):220-7.

EMAMI Z., MENG Q., PIRCHERAGHI G., MANAS-ZLOCZOWER I. **Use of surfactants in cellulose nanowhisker/epoxy nanocomposites: effect on filler dispersion and system properties.** *Cellulose.* 2015 Oct 1;22(5):3161-76.

FERRARIS C. F., GAIDIS J. M. **Connection between the rheology of concrete and rheology of cement paste.** ACI Materials Journal, Detroit, v. 89, n. 4, p. 388-393, July.-Aug. 1992. 17 de abril de 2016.

FERREIRA S. P. C. **Desenvolvimento de compósitos cimentícios reforçados por celulose microcristalina.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho (2016).

FU T., MOON R. J., ZAVATTIERI P., YOUNGBLOOD J., WEISS W. J. **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites.** DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00020-6>.

GRAEFF C. **Nanotecnologia, ciência e engenharia.** 1 ed. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012.

GRUNERT M., WINTER W. T. **Nanocomposites of cellulose acetate butyrate reinforced with cellulose nanocrystals.** Journal of Polymers and the Environment. 2002;10(1-2):27-30.

HABIBI Y., CHANZY H., VIGNON M. R. **TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers.** Cellulose. 2006 Dec 1;13(6):679-87.

HARSH S., ALI M. M., PAHUJA A. **Application of nanotechnology in cement and concrete for greater sustainability.** National Council for Cement and Building Materials Ballabgarh, 12th NCB INTERNATIONAL SEMINAR, New Delhi, 2011.

HASANI M., CRANSTON E.D., WESTMAN G., GRAY D. G. **Cationic surface functionalization of cellulose nanocrystals.** Soft Matter. 2008 Nov 1;4(11):2238-44.

HEUX L., CHAUVE G., BONINI C. **Nonflocculating and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents.** Langmuir. 2000 Oct 17;16(21):8210-2.

HOYOS C. G., CRISTIA E., VÁZQUEZ A. **Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement based composites.** Mater Des 2013;51:810-8.

JACKSON J.K., LETCHFORD K., WASSERMAN B.Z., YE L., HAMAD W.Y., BURT H.M. **The use of nanocrystalline cellulose for the binding and controlled release of drugs.** International journal of nanomedicine. 2011;6:321.

JI T. **Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>.** Cem Concr Res 2005;35(10):1943–7.

JUVANDES P. **Materiais Compósitos Reforçados com Fibras**, FRP; FEUP, Porto; 2002.

KABOORANI A., RIEDL B. **Surface modification of cellulose nanocrystals (CNC) by a cationic surfactant.** Industrial Crops and Products. 2015 Mar;65:45-55.

KELESSIDIS V.C., MAGLIONE R., TSAMANTAKI C., ASPIRTAKIS Y. **Optimal determination of rheological parameters for Herschel-Bulkley drilling fluids and impact on pressure drop, velocity profiles and penetration rates during drilling-** Journal of Petroleum Science and Engineering 53: 203-224, 2006.

KONSTA – GDOUTOS M. S., AZA C. A. **Self sensing carbon nanotube (CNT) and nanofiber (CNF) cementitious composites for real time damage assessment in smart structures.** Cement and Concret Composites, Grécia, v. 53, p. 162-169, 2014.

KRIEGEL C., ARRECHI A., KIT K., MCCLEMENTS D., WEISS J. **Functional nanofibers and their applications.** Cambridge, 2008.

LAM E., MALE K.B., CHONG J.H., LEUNG A.C., LUONG J.H. **Applications of functionalized and nanoparticle-modified nanocrystalline cellulose.** Trends in biotechnology. 2012;30(5):283-90.

LEE K. Y., AITOMAKI Y., BERGLUND L. A., OKSMAN K., BISMARCK, A. **On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites.** Composites Science and Technology, Inglaterra, n. 105, p. 15-27, 2014.

LI B., XU W., KRONLUND D., MÄÄTTÄNEN A., LIU J., SMÅTT J. H., PELTONEN J., WILLFÖR S., MU X., XU C. **Cellulose nanocrystals prepared via formic acid hydrolysis followed by TEMPO-mediated oxidation.** Carbohydrate polymers. 2015 Nov 20;133:605-12.

LIN N., HUANG J., DUFRESNE A. **Preparation, properties and applications of polysaccharide nanocrystals in advanced functional nanomaterials: a review.** Nanoscale. 2012;4(11):3274-94.

LU P., HSIEH Y. L. **Preparation and properties of cellulose nanocrystals: rods, spheres, and network.** Carbohydrate Polymers. 2010;82(2):329-36.

MACHADO A. P. **Manual de Reforço das Estruturas de Concreto Armado com Fibras de Carbono.** Viapol. 120 p, 2010.

MACHADO J. C. **Fundamentos e Classificação de Fluidos Viscosos. Reologia e Escoamento de Fluidos – Ênfase na indústria do petróleo.** Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2002. pg 1-40.

MÁRMOL G., *et al.*, 2013. **Mechanical and physical performance of low alkalinity cementitious composites reinforced with recycled cellulosic fibres pulp from cement kraft bags.** Ind. Crop. Prod. 49, 422–427."

MATEUS P. S. L. **Betão Reforçado por Nanotubos de Carbono.** Universidade do Minho, Guimarães, 2013.

MAZLAN D., MD DIN M. F., TOKORO C., IBRAHIM I. S. **Cellulose Nanocrystals addition effects on cement mortar matrix proprieties,** 2016

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P.J.M., 2008, **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais,** São Paulo: IBRACON, 674 p.

MENDES C. S. F. **Reologia de misturas cimentícias com incorporação de superplastificante.** Dissertação de Mestrado. Universidade do Minho (2013)

MERKLEY D. J., LUO C., **Fiber cement composite materials using sized cellulose fibers**, United State Pat. P.6 (2004) 676e745.

MEZENCEVOVA A., GARAS V., NANKO H., KURTIS K. E. **Influence of thermomechanical pulp fiber compositions on internal curing of cementitious materials**. J Mater Civ Eng 2011;24(8):970–5.

MILANEZ, D. H. **Nanotecnologia: indicadores tecnológicos sobre os avanços em materiais a partir da análise de documentos de patentes**. 2011. 176 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

MINDESS S., YOUNG J.F., DARWIN D. **Concrete**, Pearson Education, Inc, 2002.

MOHAMED M. A. S., GHORBEL E., WARDEH G. **Valorization of micro-cellulose fibers in self- compacting concrete**. Constr Build Mater 2010;24(12):2473–80.

MOUNIKA M, RAVINDRAB DR. K. **Characterization of Nanocomposites Reinforced with Cellulose Whiskers: A Review**. 4th International Conference on Materials Processing and Characterization Materials Today: Proceedings 2 (2015) 3610 – 3618

NASCIMENTO, J. E. M. F. **Avaliação dos efeitos da substituição da cal hidratada por cinzas de algaroba em argamassas de revestimento**. 2014, 99p. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil e Ambiental (PPGECAM), UFPE, Caruaru

NAWA T. **Effect of chemical structure on steric stabilization of polycarboxylatebased superplasticizer**. J Adv Concr Technol 2006;4(2):225–32.

NOCHAIYA T., CHAIPANICH A. **Behavior of multi-walled carbon nanotubes on the porosity and microstructure of cement-based materials**. Applied Surface Science, Tailandia, n. 257, p. 1941-1945, 2011.

PARVEEN S., RANA S., FANGUEIRO R., CONCEIÇÃO PAIVA P. **A novel approach of developing micro crystalline cellulose reinforced cementitious composites with enhanced microstructure and mechanical performance**. Cement and Concrete Composites 78(2017) 146-161.

PARVEEN S., RANA S., FERREIRA S., FILHO A., FANGUEIRO R. **Ultrasonic dispersion of micro crystalline cellulose for developing**. *Industrial Crops & Products* 122 (2018) 156–165 cementitious composites with excellent strength and stiffness.

PARVEEN S., RANA S., FANGUEIRO R. **Micro-Structure and Mechanical Properties Of Carbon Nanotube/Cement Nanocomposites**. *Integrity, Reliability and Failure of Mechanical Systems*. 4th International Conference on Integrity, Reliability and Failure, 2013.

PATEL A. S., RATHOD A. H., NEERAJ, S. **An overview on application of nanotechnology in construction industry**. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, India, v. 2, p. 6094-6098, 2013.

PCA Available from <<http://www.cement.org/news/2015/06/03/global-cement-consumption-on-the-rise>>; June 3, Global cement consumption on the rise. Skokie, IL: Portland Cement Association; 2015.

PENG B. L., DHAR N., LIU H. L., TAM K. C. **Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective**. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2011;89(5):1191-206.

PETROBRAS – **Ensaio de viscosificante para fluido de perfuração à base de água na exploração e produção de petróleo**- Especificação, N-2605, 1998.

RAKI L., BEAUDOIN J., ALIZADEH R., MAKAR J., SATO T. **Cement and concrete nanoscience and nanotechnology**. *Materials* 2010;3(2):918–42.

REBOUILLAT S., FERNAND P. **State of the art manufacturing and engineering of nanocellulose: a review of available data and industrial applications**. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* 4, no. 2 (2013): 165.

RELVAS C., CASTRO G., RANA S., FANGUEIRO R. **Characterization of physical, mechanical and chemical properties of quiscal fibres: the influence of atmospheric DBD plasma treatment**, *Plasma Chem. Plasma Process.* 35 (2015) 863–878, <https://doi.org/10.1007/s11090-015-9630-0>.

ROMAN M. **Toxicity of cellulose nanocrystals: a review.** Ind Biotechnol 2015;11(1): 25–33.

ROUSSEL N., STEFANI C., LEROY R. **From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests.** Cem Concr Res 2005;35(5):817–22.

ROY D., SEMSARILAR M., GUTHRIE J.T., PERRIER S. **Cellulose modification by polymer grafting: a review.** Chemical Society Reviews. 2009;38(7):2046-64.

SAITO T., HIROTA M., TAMURA N., ISOGAI A. **Oxidation of bleached wood pulp by TEMPO/NaClO/NaClO<sub>2</sub> system: effect of the oxidation conditions on carboxylate content and degree of polymerization.** Journal of wood science. 2010 Jun 1;56(3):227-32.

SAITO T., ISOGAI A. TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. **The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions.** Biomacromolecules. 2004 Sep 13;5(5):1983-9.

SALAJKOVÁ M., BERGLUND L.A., ZHOU Q. **Hydrophobic cellulose nanocrystals modified with quaternary ammonium salts.** Journal of Materials Chemistry. 2012;22(37):19798-805.

SANCHEZ F., SOBOLEV K. **Nanotechnology in concrete – A review.** Construction and Building Materials, v. 24, p. 2060–2071, 2010.

SASSI J.F., CHANZY H. **Ultrastructural aspects of the acetylation of cellulose.** Cellulose. 1995 Jun 1;2(2):111-27.

SAVASTANO H., WARDEN P.G., COUTTS R.S.P. **Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites.** Cem Concr Compos 2000;22:379–84.

SHIROMA, H.P. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: influência da concentração de NaCl.** 2012, 114p. Dissertação (mestrado de Engenharia química).Universidade de São Paulo, São Paulo.

SILVA L., PARVEEN S., FILHO A., ZOTTIS A., RANA S., VANDERLEI R., FANGUEIRO R. **A facile approach of developing micro crystalline cellulose reinforced cementitious composites with improved microstructure and mechanical performance.** Powder Technology 338 (2018) 654–663.

SOBOLEV K., FLORES I., TORRES-MARTINEZ L., VALDEZ P., ZARAZUA E., CUELLAR E. **Engineering of SiO<sub>2</sub> nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials.** In: Proceedings of NICOM3. Prague, Czech Republic; 2009.

SOBOLEV K., GUTIÉRREZ M.F. **How nanotechnology can change the concrete world.** Am Ceram Soc Bull 2005;84(10):14–17.

SOBOLEV K., FLORES I., HERMOSILLO R., MARTÍNEZ L.M.T. **Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites.** Proceedings of ACI Session on Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives, Estados Unidos da América, p. 91-118, nov. 2006.

SUBRAHMANYAM, B. V. **Bamboo reinforcement for cement matrices.** In: Concrete technology and Design. V.2, ed RN Swamy, Surrey University Press 1984 p. 141-193

TAIPINA M. O. **Nanocristais de Celulose: Obtenção, Caracterização e Modificação de Superfície.** Dissertação de Mestrado; Campinas, Brasil; 2012"

**The International Bureau for the standardisation of man-made fibers.** “Terminology of man-made fibers”, 2006

TOLEDO FILHO R. D., SCRIVENER K., ENGLAND L., GHAVAMI K. **Durability of alkali- sensitive sisal and coconut fibers in cement mortar composites,** Cem. Conc. Compos 22 (2000) 127e143.

VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa kraft de pinus sp.** 2013. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

WEGNER, T. H.; IRELAND, S.; JONES, J. P. E. **Cellulosic nanomaterials: sustainable materials of choice for the 21 st century.** Production and Application of Cellulose Nanomaterials. Peachtree Corners, USA, p. 3-8, 2010.

[www.web.fibrenamics.com](http://www.web.fibrenamics.com)

YUAN H., NISHIYAMA Y., WADA M., KUGA S. **Surface acylation of cellulose whiskers by drying aqueous emulsion.** Biomacromolecules. 2006 Mar 13;7(3):696-700