

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL – Mestrado

LÍVIA FERNANDA SILVA

**ESTUDO DO EFEITO DA MICROCELULOSE SOBRE O DESEMPENHO DE
MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ CIMENTÍCIA**

MARINGÁ
2016

LÍVIA FERNANDA SILVA

**ESTUDO DO EFEITO DA MICROCELULOSE SOBRE O DESEMPENHO DE
MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ CIMENTÍCIA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Dr. Romel Dias Vanderlei
Co-Orientador: Prof. Dr. Raul Fanguero

MARINGÁ
2016

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá – PR., Brasil)

S586e Silva, Livia Fernanda
Estudo do efeito da microcelulose sobre o desempenho de materiais compósitos de matriz cimentícia / Livia Fernanda Silva. -- Maringá, 2016. 63 f. : il. col., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Romel Dias Vanderlei.
Co-orientador: Prof. Dr. Raul Fangueiro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2016

1. Impactos ambientais. 2. Nanotecnologia. 3. Compósitos cimentícios. I. Vanderlei, Romel Dias, orient. II. Fangueiro, Raul, co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. IV. Título.

CDD 21.ed. 624

MN

LÍVIA FERNANDA SILVA

**ESTUDO DO EFEITO DA MICROCELULOSE SOBRE O
DESEMPENHO DE MATERIAIS COMPÓSITOS DE MATRIZ
CIMENTÍCIA**

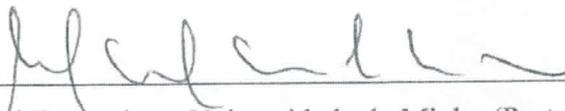
Dissertação apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Estadual de Maringá.

Aprovada em 17/08/2016

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Romel Dias Vanderlei -UEM



Prof. Dr. Raul Figueiro – Universidade do Minho (Portugal)



Prof. Dr. Vladimir José Ferrari - UEM

A Deus porque sem Ele não seria possível.
Aos meus pais Fernando e Léia, e minhas irmãs
Lauriê e Lara, pelo incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por mais esta oportunidade de crescimento e aprendizado e porque através Dele são possíveis todas as coisas.

Aos meus pais, Fernando e Léia, e minhas irmãs, Lauriê e Lara, primordiais nesta conquista, pelo apoio dado em diversas maneiras, possibilitando, assim, a realização deste trabalho. Quero que saibam que essa conquista também é de vocês e para vocês.

Ao meu namorado, André Luiz, pela paciência nos dias em que fui ausente, pela ajuda no laboratório nos finais de semana, e, sobretudo pelo amor sincero e apoio nas horas mais difíceis, não só neste projeto, mas em todos os momentos de nossas vidas.

Ao meu orientador Professor Dr. Romel Dias Vanderlei, pela dedicação e incentivo, contribuindo não somente com sua sabedoria, mas de forma especial e amigável, sendo além de orientador, um exemplo de profissional e pessoa a se seguir.

Ao meu co-orientador, Professor Dr. Raul Fangueiro, pelo profissionalismo e contribuição técnica, por ter a todo o momento, mesmo que a distância, sendo presente e ajudado nesta pesquisa, incentivando o meu crescimento e aprimorando os resultados.

Ao parceiro e doutorando Aloysio Filho, pela ajuda nesta pesquisa, me auxiliando nos ensaios e discussões, por sua prestabilidade, através de incentivos e colaboração, tornando-se desta forma um amigo.

As amigas e parceiras de pesquisa, Amanda Zottis e Katherine Kaneda Moraes, que não mediram esforços para ajudarem no desenvolvimento desta pesquisa, pelas idas ao laboratório, pela ajuda nos ensaios e pela amizade, obrigada meninas.

A doutoranda Shama Parveen, me auxiliando com seu conhecimento técnico mesmo a distância, sendo dedicada aos esclarecimentos e dúvidas dos quais sem seu auxílio, não seriam sanadas.

Ao amigo, André Monge, pela colaboração e conhecimento técnico no desenvolvimento deste trabalho, não tendo medido esforços para me auxiliar quando precisei.

As amigas Maria Luise Tonin e Marluce Ester Puglia, dividindo comigo as dúvidas e comemorando as conquistas, presentes com conselhos e troca de experiências, tornando a caminhada menos árdua e mais prazerosa.

Ao laboratório de Materiais de Construção, pela disponibilidade de espaço e materiais.

Ao técnico de laboratório Valter, por ter sido excepcional na concepção deste trabalho, se disponibilizando aos finais de semana, em suas férias, com carinho e dedicação. Aos técnicos de laboratório, Celso, Cipriano e Aparecido, por toda ajuda prestada.

Ao laboratório de Saneamento, pela disponibilidade de uso de espaço e materiais. Em especial a Teresa Souza, Etel Regina de Souza e Claudinei Pereira por serem solícitos e generosos em todos os atendimentos.

A técnica Estela Pieri Troiani, que abdicou seu tempo para que eu pudesse ser ajudada nos ensaios, e por ter ido além de uma profissional, contagiando com seu amor pela pesquisa e seus conselhos sobre a vida.

Ao Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa, COMCAP, pelo espaço e uso de equipamentos. A Andressa Pelozo, Rosimar Marques, Suzana de Paiva e Renan Aida, por todo auxílio nas análises realizadas, e por toda colaboração de forma profissional e amiga neste projeto de pesquisa.

Ao laboratório de Física, pelo espaço e uso de equipamento. Ao técnico Fernando Enz pela ajuda e esclarecimento nas análises.

Ao laboratório de Química, pela ajuda através de doação para análises. Em especial ao auxílio de Bruna Pereira, por sua generosidade prestada através de seu conhecimento.

A todos os companheiros e amigos do mestrado. As amigas, Talita Marchiosi e Juliana Neves, pelo companheirismo no mestrado, dividindo as responsabilidades e compartilhando as conquistas. Obrigada por todo o apoio.

Ao secretário Juarez Antônio dos Santos (DEC-UEM), pela sua competência profissional, generosidade, e prestação de serviços a UEM, atendendo a todos de forma eficiente e com amor.

A secretária Marli Silveira (PCV-UEM), pela ajuda e carinho a todos os colegas e professores do mestrado.

A todos os professores do departamento de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Maringá e do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil (PCV), por todos os conhecimentos compartilhados e enriquecimento profissional adquirido.

Se não puder se destacar pelo talento, vença pelo
esforço.

Dave Weinbaum

RESUMO

A nanotecnologia tem sido uma das possibilidades de promover melhores desempenhos em materiais utilizados na construção civil. Materiais em escala nano e micro oferecem novas possibilidades para compósitos cimentícios com melhor desempenho mecânico. Os tamanhos reduzidos permitem interações entre a celulose e o sistema de cimento, contribuindo de forma potencial para o combate das microfissuras e aumento da resistência do concreto. A metodologia da pesquisa seguiu um roteiro com três fases. Sendo a primeira fase, composta pela caracterização da microcelulose cristalina (MCC), onde foram feitos os seguintes ensaios: espectroscopia de infravermelho (FTIR) em que a MCC foi submetida à degradação alcalina a fim de comparar com seu estado sem a degradação, microscopia eletrônica de varredura (MEV) para caracterização morfológica, calorimetria exploratória diferencial (DSC) em que foi realizada a análise de propriedade relativa às mudanças de fase sem haver variação de massa, análise termogravimétrica (TGA) – análise de perda de massa em relação à temperatura e por fim, captura de imagens. Na segunda fase a MCC foi inserida em água destilada, e a mistura agitada em diferentes tempos a fim de analisar o comportamento em relação a sua dispersão, e após isto foram levadas ao microscópio eletrônico para capturas de imagens e análise morfológica. Na terceira fase foram realizados ensaios com argamassa confeccionadas contendo diferentes dosagens de MCC em relação à massa de cimento, em seu estado fresco e endurecido, onde foram realizados ensaio de índice de consistência, resistência à compressão, resistência à flexão, absorção e por último, coletada amostras em estado endurecido e levadas ao MEV a fim de caracterizá-la morfológicamente. Observou-se através dos resultados que a MCC se apresenta com estrutura morfológica irregular e rugosa. Em ensaios de TGA viu-se que a perda de massa inicial da MCC começa a partir de 60 °C que ocorre através da evaporação de água, e que a partir de 350 °C a MCC apresenta taxa de decomposição, tornando este, um aspecto positivo para sua aplicação em regiões com temperaturas altas. Em ensaio de índice de consistência observou-se que à medida que se aumentam as taxas de MCC nos compósitos cimentícios há um decaimento progressivo da consistência (mm). Em relação às resistências à compressão observou-se aumento de resistência em todas as idades, com inserção da MCC em 0,2% de adição. Em relação à resistência à flexão há um aumento progressivo até a porcentagem de 0,6% de MCC, sendo esta que deteve o pico máximo de resistência de 7,67 MPa.

Palavras-chave: Impactos ambientais. Nanotecnologia. Compósitos cimentícios.

ABSTRACT

Nanotechnology has been one of the ways of promoting better performance in materials used in construction. Materials in nano and micro scale offer new possibilities for cementitious composites with better mechanical performance. The reduced sizes allow interactions between cellulose and cement system, contributing potential way to combat the microcracks and increase strength of concrete. The research methodology followed a script with three phases. As the first phase, consisting of the characterization of crystalline microcellulose (MCC), where the following tests were made: infrared spectroscopy (FTIR), wherein the MCC was subjected to alkaline degradation in order to compare their state without degradation, electron microscopy (SEM) for morphological, differential scanning calorimetry (DSC) analysis of relative property to phase changes with no weight change, thermogravimetric analysis (TGA) - mass loss analysis in relation to temperature and image capture. In the second stage the MCC was inserted into distilled water, and the mixture agitated at different times in order to analyze the behavior in relation to their dispersion, and after that were brought to the electron microscope to image capture and morphological analysis. In the third phase tests were carried out with prepared mortar containing different dosages of MCC in relation to the cement mass in its fresh and hardened state, being performed consistency index test, compressive strength, flexural strength, absorption, and finally, collected samples in the hardened state and taken to the SEM to it morphologically characterized. It was observed from the results that the MCC presents an irregular and rough morphological structure. TGA tests it was seen that the loss of MCC initial mass starts from 60 ° C which occurs through water evaporation, and that from 350 ° C to MCC presents decomposition rate, making this one aspect positive for its application in regions with high temperatures. In consistency index test it was observed that as it increases the MCC rates in cementitious composites there is a progressive decay of consistency (mm) . Regarding compressive strength was observed increased resistance at all ages , with the insertion MCC in 0.2% addition. Regarding flexural strength there is a progressive increase to the percentage of 0.6 % of MCC , which is what stopped the peak strength of 7.67 MPa .

Key-words: Environmental impacts. Nanotechnology . Cementitious composites

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01	MICROGRAFIAS (a) CIMENTO PORTLAND E (b) NANOTUBOS DE CARBONO	8
FIGURA 02	CADEIA DA CELULOSE	10
FIGURA 03	FIBRAS DA MADEIRA	11
FIGURA 04	REPRESENTAÇÃO DA CADEIA DA MCC	14
FIGURA 05	MCC EM PÓ	14
FIGURA 06	MCC NO BECHER EM PÓ	17
FIGURA 07	ESPECIFICAÇÕES DA MCC	17
FIGURA 08	MCC EM EMBALAGEM	18
FIGURA 09	FASES DA METODOLOGIA DA PESQUISA	20
FIGURA 10	MCC IMERSA EM SOLUÇÃO DE NAOH	22
FIGURA 11	LAVAGEM DA MCC EM BOMBA A VÁCUO	23
FIGURA 12	MCC APÓS LAVAGEM A VÁCUO E ESTUFA	23
FIGURA 13	APARELHO FTIR	24
FIGURA 14	MCC SUBMERSA EM ÁGUA DESTILADA	26
FIGURA 15	MCC EM AGITADOR MAGNÉTICO	26
FIGURA 16	PROCEDIMENTO DE PREPARO DA MCC PARA INSERÇÃO NO TRAÇO 1:3	27
FIGURA 17	PROCEDIMENTO DE ENSAIO DO TRAÇO 1:3 COM MCC	28
FIGURA 18	PROCEDIMENTO DE ENSAIO DE INDICE DE CONSISTÊNCIA	30
FIGURA 19	PROCEDIMENTO DE ENSAIO DE COMPRESSÃO	31
FIGURA 20	PROCEDIMENTO DE ENSAIO DE FLEXÃO	32
FIGURA 21	PROCEDIMENTO DE ENSAIO DE ABSORÇÃO	33
FIGURA 22	PREPARO DA AMOSTRA PARA O MEV	34
FIGURA 23	ESPECTROS DE FTIR DA MCC SEM TRATAMENTO E COM TRATAMENTO	37
FIGURA 24	MEV DA MCC EM PÓ	38
FIGURA 25	CURVAS TÍPICAS DE TGA E DSC DA MCC	40
FIGURA 26	CAPTURE DE IMAGEM DA MCC	42

FIGURA 27	GRÁFICO ÍNDICE DE CONSISTÊNCIA DAS TAXAS DE MCC NOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	44
FIGURA 28	GRÁFICO DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO X IDADE	46
FIGURA 29	GRÁFICO DE RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO X TAXAS (%)	47
FIGURA 30	GRÁFICO DE RESISTÊNCIA A FLEXÃO AOS 56 DIAS X TAXAS DA MCC	48
FIGURA 31	GRÁFICO ABSORÇÃO (%) EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM E SEM MCC	50
FIGURA 32	GRÁFICO ÍNDICE DE VAZIOS (%) DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM E SEM MCC	51
FIGURA 33	IMAGENS DO MEV DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM E SEM MCC	52

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	01
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	01
1.2	JUSTIFICATIVA DO TRABALHO	02
1.3	OBJETIVO GERAL	04
1.3.1	Objetivos específicos	04
1.4	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	05
2	REVISAO DE LITERATURA	06
2.1	A NANOTECNOLOGIA E OS MATERIAIS A BASE DE CIMENTO	06
2.1.1	Aplicações da nanotecnologia em matrizes cimentícias	06
2.1.2	Nanotubos de carbono em matrizes cimentícias	07
2.1.3	Fibras e Nanocelulose em matrizes	10
2.1.4	Microcelulose cristalina	13
3	MATERIAIS	15
3.1	CIMENTO	15
3.2	AREIA	16
3.3	MICROCELULOSE CRISTALINA	17
3.4	ÁGUA	18
3.5	METODOLOGIA	19
3.6	CARACTERIZAÇÃO DA MICROCELULOSE – FASE I	21
3.6.1	Degradação alcalina da microcelulose cristalina (MCC) - FTIR	22
3.6.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da MCC	24
3.6.3	Calorimetria experimental de varredura (DSC) da MCC	25
3.6.4	Análise termogravimétrica (TGA) da MCC	25
3.6.5	Captura de imagem da MCC	25
3.7	DISPERSÃO DA MCC PELO ENSAIO DE CAPTURA DE IMAGEM COM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO – FASE II	26
3.7.1	Captura de imagem em diferentes tempos com a solução contendo MCC	27
3.8	ENSAIOS NOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM E SEM MCC – FASE III	27
3.8.1	Preparo da MCC para inserção nos compósitos cimentícios	27

3.8.2	Preparo do traço contendo MCC	28
3.8.3	Ensaio em estado fresco do compósito com e sem MCC	29
3.8.3.1	Índice de consistência	29
3.8.4	Ensaio em estado endurecido do compósito com e sem MCC	31
3.8.4.1	Resistência a compressão de argamassas	31
3.8.4.2	Resistência a tração na flexão de argamassas	32
3.8.4.3	Absorção de água em argamassas	32
3.8.4.4	Microscopia eletrônica de varredura – MEV em compósitos cimentícios com e sem MCC	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA MICROCELULOSE – FASE I	35
4.1.1	Espectroscopia de infravermelho (FTIR) da MCC	35
4.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da MCC	38
4.1.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) da MCC	39
4.2	ANÁLISE DA DISPERSÃO DA MCC EM ÁGUA DESTILADA POR CAPTURA DE IMAGEM EM DIFERENTES TEMPOS – FASE II	41
4.3	ENSAIOS DOS COMPOSITOS COM E SEM MCC – FASE III	44
4.3.1	Ensaio da MCC em estado fresco	44
4.3.1.1	Índice de consistência	44
4.3.2	Ensaio da MCC em estado endurecido	46
4.3.2.1	Resistência à compressão do compósito cimentício com e sem MCC	46
4.3.2.2	Resistência à tração a flexão do compósito cimentício com e sem MCC	48
4.3.2.3	Ensaio de absorção do compósito cimentício com e sem MCC	50
4.3.2.4	MEV do compósito cimentício com e sem MCC	52
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	54
6	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os desafios enfrentados pela construção civil abrangem diversos setores, desde a utilização de materiais e sua relação com as questões ambientais ao desempenho das respectivas edificações. A necessidade de desenvolvimento e inovação fez com que surgisse através da nanotecnologia, melhoria de desempenho de materiais tradicionais na construção civil tais como concreto, aço, revestimentos entre outros.

O cimento Portland é um dos elementos mais empregado na indústria da construção civil e um dos componentes importantes para fabricação do concreto. O concreto é composto de agregados miúdos e graúdos mantidos juntos por um ligante de cimento hidratado, é um dos materiais de construção mais importantes e é utilizado em diversas áreas do projeto incluindo fundações, componentes estruturais, estradas e barragens.

No entanto, a principal desvantagem do concreto é a sua natureza frágil o que é atribuído à sua fraca resistência à formação de fissuras, baixa resistência à tração e capacidade de deformação. Muitas tentativas têm sido direcionadas para melhorar o desempenho dos materiais com base no cimento, manipulando as propriedades dos compósitos de cimento com misturas, materiais cimentícios suplementares, e fibras (CHUAH et al., 2014, p. 113).

A nanotecnologia, ciência que se utiliza da matéria em nível atômico e molecular para a construção de novos produtos, tem despertado a atenção de pesquisadores das mais diversas áreas no mundo devido ao seu enorme potencial ainda não totalmente explorado e a grande possibilidade de aplicações nos mais variados setores (VIANA, 2013, p. 14).

A adição de nanopartículas permite que o concreto se torne mais denso e com uma melhor microestrutura, tornando-o mais durável e resistente à degradação ambiental (HARSH; ALI; PAHUJA, 2011).

Materiais em forma de nano e microfibras apresentam propriedades únicas quando comparadas com outras morfologias, principalmente devido à elevada relação de área de superfície em relação ao peso, alto volume e pequena dimensão dos poros (KRIEGEL et. al., 2008).

Na engenharia civil, diversas áreas podem ser beneficiadas com a nanotecnologia, incluindo a concepção e processos de construção, tais como novos materiais estruturais com

propriedades únicas, compósitos mais leves e fortes (BHUVANESHWARI; SASMAL; R.IYER, 2011).

1.2 JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

A nanotecnologia promete grandes avanços em materiais e manufatura, nas áreas de eletrônica, medicina e saúde, energia, biotecnologia, tecnologia da informação, segurança nacional, entre outras (SANCHEZ ; SOBOLEV, 2010, p. 2061).

Os nanomateriais apresentam elevada área superficial específica, possibilitam melhorar as propriedades mecânicas, durabilidade e módulo de elasticidade, diminuindo a porosidade e portanto a prevenção de iniciação de fissuras (RAKI, 2010).

A nanoengenharia abrange as técnicas de manipulação da estrutura à escala nanométrica para desenvolver uma nova geração de compósitos de cimentos adaptados, multifuncionais, e com o desempenho mecânico e durabilidade superiores tendo potencialmente uma gama de novas propriedades, tais como: baixa resistividade elétrica, capacidade de auto monitoramento, autolimpeza, auto cura, alta ductilidade, e autocontrole de fissuras (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010, p. 2061).

O refino da estrutura dos materiais ou a incorporação de nano-objetos permite o aumento das superfícies de contato e a reatividade o que gera várias vantagens em termos de reforço e de eficiência. Isto abre grandes perspectivas a respeito da fabricação de materiais de síntese com propriedades atípicas (BATISTON, 2007, p. 1).

Atualmente, há maiores investimentos em relação aos estudos sobre produção de nano materiais tais como nano sílica, óxido de nano titânio, óxido de grafeno e, em especial, os nanotubos de carbono (CNT), isto graças ao fato de que os nano materiais são estimados por suas grandes áreas superficiais que podem ser exploradas para reação com a pasta de cimento, já que as pequenas partículas são capazes de preencher os poros (CHUAH et al. 2014, p. 113).

A microestrutura complexa dos hidratos de cimento torna seu comportamento muito variável. Utilizando métodos de manipulação na escala nanométrica será possível controlar e induzir características e comportamentos na matriz da pasta de cimento. Esse controle é de grande interesse da indústria ligada à construção pela possibilidade de redução de custos de produção (BATISTON, 2007, p. 4).

Normalmente os sistemas compostos estruturados que utilizam as fibras de carbono como elemento resistente apresentam as seguintes características: extraordinária resistência mecânica e rigidez; bom comportamento à fadiga e à atuação de cargas cíclicas; elevada resistência a ataques químicos diversos; não são afetados pela corrosão por se tratar de um produto inerte; estabilidade térmica e reológica; extrema leveza, devido ao baixo peso específico do sistema (da ordem de $1,6\text{g/cm}^3$ a $1,9\text{g/cm}^3$, cerca de 5 vezes menor do que o do aço estrutural) chegando-se ao ponto de não se considerar o seu peso próprio nos reforços (MACHADO, 2010, p. 7).

A capacidade de programar a difusão progressiva dos aditivos químicos em concretos e argamassas permitirá tornar mais eficientes as operações no canteiro, e a utilização de ligantes reforçados com fibras e armaduras de diâmetro nanométrico permitirá obter produtos cimentícios mais resistentes, impedindo a formação e a propagação de fissuras (IRC; 2002).

Desde a sua descoberta por Iijima em 1991, os nanotubos de carbono, NTC, vem despertando o interesse de cientistas de várias áreas, desde a física até as engenharias. Sua utilização como reforço em materiais é interessante devido ao seu alto módulo de elasticidade, que pode ser até 10 vezes maior que o do aço, possibilitando um ganho de resistência em materiais compósitos (BATISTON, 2007, p. 5).

Um fator limitante da aplicação de incorporações de nanotubos de carbono é seu custo, que variava entre US\$ 0,5/g a US\$ 2.000/g dependendo do nível de purificação (BATISTON, 2007, p. 5).

A dispersão homogênea na matriz é um dos obstáculos a serem superados no processo de incorporação de nanotubos de carbono. Devido às suas características físicas e químicas os nanotubos apresentam grande tendência a se aglutinarem e decantarem, tornando-se necessário um pré-tratamento para que se obtenha uma boa dispersão na matriz (MARSHALL, 2006).

Segundo Milanez (2011), a nanocelulose é um dos materiais que tem recebido crescente atenção mundial pelo seu grande potencial de aplicações e pela celulose possuir forte apelo sustentável por ser obtida a partir de fontes renováveis e, também, por ser biodegradável.

As pesquisas e desenvolvimentos em nanocelulose têm aumentado consideravelmente nos últimos anos, com a entrada de novas empresas, instituições e grupos de pesquisas, buscando novos conhecimentos, processos, composições e aplicações (MILANEZ, 2011).

O conceito de utilização de nanocelulose como reforço foi originado a partir da possibilidade de explorar a elevada rigidez e resistência dos cristais de celulose em aplicações compostas (LEE et al., 2014, p.16).

Contudo, vê-se que, devido à necessidade de novas tecnologias aplicadas que além de inovação em compósitos cimentícios, promovam ganho de resistência, melhores desempenhos em edificações e que possibilitem a utilização de fontes renováveis, fazendo com que se torne possível a relação entre tecnologia e meio sustentável.

1.3 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo analisar a influência da microcelulose cristalina (MCC) em compósitos cimentícios, visando contribuir com a tecnologia do concreto e gerar novos compósitos cimentícios com melhores propriedades.

1.3.1 Objetivos específicos

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Caracterizar a microcelulose cristalina, a fim de conhecer as suas propriedades físicas e químicas.
- Conhecer como a microcelulose cristalina se dispersa em água.
- Avaliar a influência da microcelulose cristalina nas propriedades mecânicas de compósitos cimentícios quanto a: resistência à compressão, resistência à flexão e absorção de água.
- Avaliar por imagens micrográficas as características morfológicas de compósitos cimentícios com microcelulose cristalina.

1.4 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

No **Capítulo 1** foi retratada a introdução, a justificativa, os objetivos e a estrutura do trabalho a fim de proporcionar ao leitor maior compreensão em relação à proposta de estudo da pesquisa.

No **Capítulo 2** estruturou-se a fundamentação teórica dos conceitos relacionados com o tema da pesquisa. Realizou-se busca e informações de trabalhos técnicos sobre nanotecnologia, aplicações de MCC (microcelulose cristalina) em argamassas e metodologias utilizadas.

No **Capítulo 3** foram expostos os materiais e a metodologia aplicada para o desenvolvimento da pesquisa.

No **Capítulo 4** foram apresentados os resultados e as discussões da pesquisa.

No **Capítulo 5** foi realizada a conclusão e algumas recomendações para trabalhos futuros.

Por fim, o **Capítulo 6** apresenta as bibliografias utilizadas para a consolidação do embasamento do trabalho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

O levantamento teórico no qual está fundamentado o desenvolvimento desta pesquisa são abordados neste capítulo. São apresentadas as características da microcelulose cristalina, as vantagens, desvantagens e sua composição. Apresentadas também informações relacionadas aos compósitos cimentícios e seus elementos constituintes.

2.1 A NANOTECNOLOGIA E OS MATERIAIS A BASE DE CIMENTO

2.1.1 Aplicações da nanotecnologia em matrizes cimentícias

Pode-se dizer que o concreto utiliza nanotecnologia porque contém nano-partículas como ingredientes, incluindo partículas de nano-água e ar como vazios, mas não é aplicação da nanotecnologia. O concreto é, afinal, uma constituição de macro materiais fortemente influenciados por suas propriedades e estudá-lo pode fornecer os caminhos para a melhoria da resistência e durabilidade (BHUVANESHWARI; SASMAL; R.IYER, 2011, p. 231).

Quantidades relativamente pequenas de materiais são suficientes para melhorar o desempenho de nanocompósitos. No entanto, o sucesso comercial de nanomateriais depende da capacidade para fabricar esses materiais em grandes quantidades a um custo razoável em relação ao efeito global (SOBOLEV, 2006, p. 95).

Na hidratação do cimento a nanotecnologia permite a melhora da qualidade e densidade de nanoestruturas formadas no cimento, reduzindo defeitos no cimento endurecido e melhorando a ligação entre a matriz de cimento e o agregado, e, a argamassa de cimento com o substrato (BASF, 2005, p. 9).

Em termos ambientais, segundo Lamb et. al. (2012) a nanotecnologia poderia reduzir a emissão de CO₂ produzidas pelas indústrias produtoras de cimento.

Diversas nanopartículas ou nanoestruturas são adicionadas em compósitos cimentícios, tais como: nano-sílica, nano-óxido de titânio, nano-ferro, nano-alumina, nano-argila, nanotubos ou nanofibras.

Um dos avanços feitos pelo estudo de concreto a nanoescala são as partículas no concreto que podem ser melhoradas pela utilização de nano-sílica levando a uma densificação

da micro e nanoestrutura, resultando em propriedades mecânicas melhoradas (PATEL; RATHOD; NEERAJ, 2013).

Estudos estão sendo conduzidos sobre os tipos de nanopartículas em vários ligantes e sua eficácia em propriedades relacionadas com a deterioração do concreto. Relata-se que um solvente contendo uma resina de epóxi de baixo peso molecular e partículas nano-argila têm mostrado resultados promissores (BHUVANESHWARI; SASMAL; R.IYER, 2011).

Pesquisas mostraram que nano-TiO₂ (dióxido de titânio) tem provado ser muito eficaz para a autolimpeza do concreto. O nano-TiO₂ pode também acelerar a hidratação do Cimento Portland, melhorar a compressão à flexão, e aumentar a resistência à abrasão do concreto. No entanto, constatou-se também que o envelhecimento devido à carbonatação pode resultar em perda de eficiência catalítica (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010, p. 2065).

A aplicação de Nano-Fe₂O₃ (óxido férrico, também conhecido como hematita) demonstrou capacidade de auto sensoriamento, bem como a melhora da resistência à compressão e flexão. Tais capacidades de detecção são inestimáveis para em tempo real, é necessário fazer o monitoramento da integridade estrutural e para a construção de estruturas inteligentes (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010, p. 2065).

O Nano-Al₂O₃ (óxido de alumínio) mostrou aumentar significativamente o módulo de elasticidade (até 143% a uma dosagem de 5%), mas tem um limitado efeito sobre a resistência à compressão (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010, p. 2066). Já as partículas de nano-argila têm mostrado promissoras no desempenho mecânico, na resistência à penetração de cloreto, e nas propriedades auto adensáveis de concreto e na redução da permeabilidade e encolhimento.

Em termos gerais, o uso da nanotecnologia é suscetível a avanços tecnológicos do cimento e concreto, sendo que sua melhor compreensão e engenharia permitirá uma estrutura suscetível a avanços tecnológicos do cimento e concreto com melhor desempenho, durabilidade, trabalhabilidade e economia (GRAEFF, 2012).

2.1.2 Nanotubos de carbono em matrizes cimentícias

A fibra de carbono é atualmente usada na indústria da construção para reforço posterior a estruturas de concreto devido ao seu considerável módulo de elasticidade superior a 200 MPa e a resistência à tração de 3,5 GPa (CHUAH et al., 2014, p. 115).

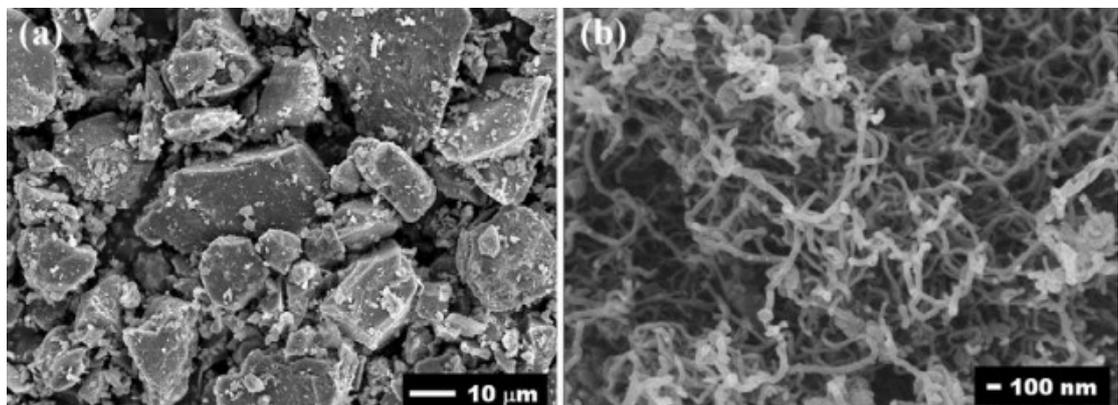
Em matrizes de cimento, os nanotubos de carbono podem atuar como fibras, entretanto, em uma escala nanométrica conferindo à pasta de cimento uma redistribuição dos

esforços impostos a sua estrutura. Esta redistribuição poderá contribuir para um aumento da resistência à tração e diminuição da retração autógena reduzindo também a fissuração causada por esses fenômenos (BATISTON, 2007, p. 5).

Os nanotubos de carbono foram descobertos pelo cientista japonês Sumio Iijima em 1991. Estes tubos formavam estruturas de multicamadas. Uma única camada de nanotubo foi sintetizada em 1993 por metais acrescentando tais como o cobalto e grafite (SALES, 2013).

Em 1996, o grupo de Smalley no Texas, EUA desenvolveu um método que resultou em alto rendimento de tubos de parede simples com diâmetros invulgarmente uniformes. Estes tubos uniformes tinha uma tendência para formar feixes alinhados (Figura 1). (BALAGARU; CHON, 2006).

Figura 1 – Micrografias (a) Cimento Portland e (b) Nanotubos de carbono



Fonte: Nochaiya e Chaipanich (2010)

Parveen, Rana e Fanguero (2013, p.1) desenvolvem trabalhos com nanocompósitos de cimento reforçados com nanotubos de carbono (CNT), para melhorar a microestrutura e o desempenho mecânico. Os resultados mostraram que a adição de CNT melhorou significativamente a microestrutura dos compósitos de cimento, apresentando menor porosidade, em comparação com amostras de compósitos simples. Além disso, houve uma melhora considerável nas propriedades de compressão e flexão. Entretanto, ensaios e análises detalhadas estão atualmente em curso.

Nanotubos de carbono adicionados ao concreto podem resultar em benefícios como o fortalecimento e monitoramento. A adição de pequenas quantidades melhora as propriedades mecânicas das amostras. Em ensaios com a adição de 1% de nanotubos de carbono pode-se observar aumento na resistência à compressão (+ 25 N/mm²) e resistência à flexão (+ 8 N/mm²) (PATEL; RATHOD; NEERAJ, 2013).

A incorporação de nanotubos de carbono em materiais a base de cimento pode melhorar a resistência à flexão. Esta melhora na resistência está ligada à possibilidade de

reforço da estrutura da pasta de cimento, através de pontes formadas entre as partículas de material hidratado pelos nanotubos de carbono o que permitiria dificultar a propagação das micro-fissuras (BATISTON, 2007, p. 6).

Em seu artigo Nochaiya e Chaipanich (2010), observou que nos resultados da análise de porosidade de cimento Portland com e sem nanotubos de carbono, houve redução de volume quando se aumentou a percentagem de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em pastas de cimento Portland.

Além disso, micrografias mostraram uma boa interação entre os nanotubos de carbono de paredes múltiplas e hidratação de pastas de cimento Portland. Isto resultou em uma microestrutura densa e uma resistência mais elevada quando comparada com o cimento Portland sem adições (NOCHAIYA; CHAIPANICH, 2010).

Bhuvaneshwari; Sasmal; R.Yer, (2011) observaram que alumino-silicatos misturados com nanotubos de carbono podem produzir pastas fortes, duráveis e condutoras. Os tamanhos de alumino-silicatos (50 a 100 nm) podem ser reduzidos para 5 a 10 nm.

Konsta-Gdoutos e Aza (2014, p.162) estudou também as propriedades de autosensoamento de compósitos cimentícios reforçados com nanotubos de carbono e nanofibras de carbono (CNF) para avaliação em tempo real de danos em estruturas inteligentes. Os resultados confirmam que nanocompósitos, reforçados com 0,1% em nanotubos de carbono e CNFs, apresentaram um aumento da mudança de resistividade, o que é indicativo da sensibilidade amplificada do material em detecção de tensão.

Embora os nanotubos de carbono (CNT) possuam propriedades físicas e químicas excepcionais, Parveen, Rana e Figueiro (2013) relatam que o sucesso da transferência dessas propriedades para materiais compósitos é fortemente dependente do estado de dispersão do CNT dentro da matriz. Devido à sua forte tendência de aglomeração, é extremamente difícil obter uma dispersão homogênea, pré-requisito para a utilização com sucesso. Além disso, os nanotubos de carbono são extremamente caros.

Parveen, et. al, (2015), em seu estudo sobre microscopia e propriedades mecânicas dos nanotubos de carbono em compósitos cimentícios, observou que em adição de nanotubos de carbono com a utilização do dispersante Pluronic F-127, não houve influência significativa sobre a trabalhabilidade da argamassa, e que os nanotubos de carbono funcionalizados no compósito cimentício mostraram aumento gradual na flexão com o tempo de hidratação, sendo que em houve um aumento de 17% aos 56 dias.

2.1.3 Fibras e nanocelulose em matrizes

Atualmente, há uma pressão crescente para produtos que incluam materiais feitos a partir de recursos renováveis e sustentáveis. Além disso, existe um objetivo de minimizar a utilização de carbono em materiais de infraestrutura, o que leva ao interesse em matérias biodegradáveis com baixo impacto ambiental (CAO et. al., 2013, p.135).

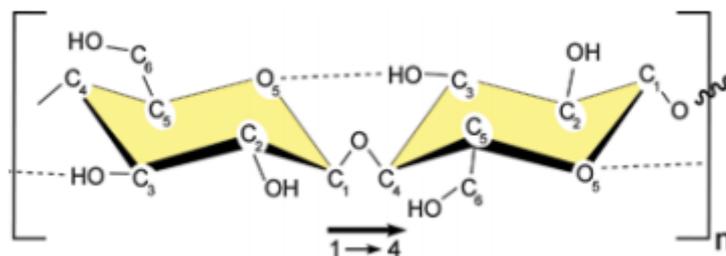
O termo nanocelulose é uma forma abrangente de material, que se refere à celulose que apresenta pelo menos uma dimensão na escala nano. A palavra nanocelulose pode estar se referindo as nanofibras, nanowhiskers (nanocristais), celulose microfibrilada (CMF), ou ainda, nanoesferas (GRAEFF, 2012).

Pela crescente demanda em desenvolver uma nova geração de materiais de alto desempenho e multifuncionais, com materiais renováveis, novas tecnologias são buscadas, a exemplo da nanocelulose.

A estrutura ordenada da celulose pode conferir não somente alta resistência, mas também contribuir com mudanças significativas em algumas propriedades importantes dos materiais, tais como elétricas, ótica, magnética, ferromagnética e dielétrica (GRAEFF, 2012).

A nanocelulose é derivada da celulose, o polímero orgânico mais abundante da Terra, presente, por exemplo, nos troncos de árvores e algodão, o que representa cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas de produção total anual de biomassa. A celulose consiste de ligações de glicose dispostas em cadeias lineares, onde C-1 de cada unidade de glicose está ligado a C-4 da próxima molécula de glicose, como mostrado na Figura 2 (WEGNER et al., 2013, p.3).

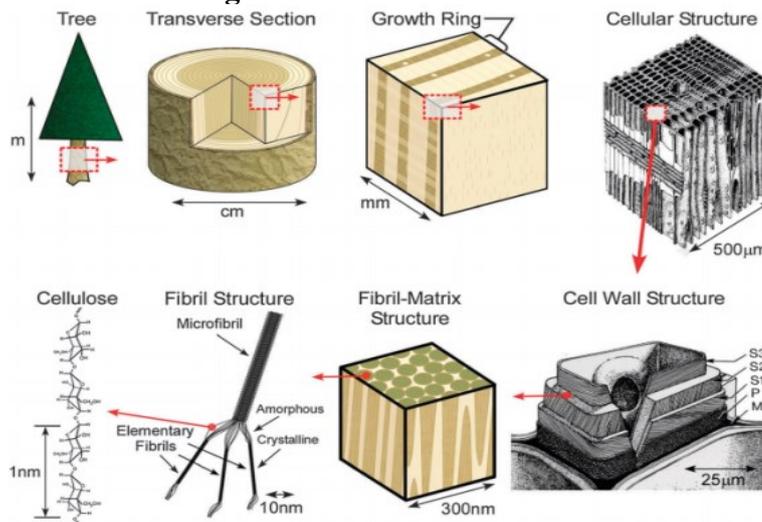
Figura 2 – Cadeia da celulose



Fonte: Wegner – 2013

Essas cadeias agregam ao longo da direção da cadeia com intermoleculares ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas. Eles formam estruturas fibrosas chamadas nanofibrilas de 2 a 20 nm de largura, dependendo das espécies biológicas. Estas nanofibras compõem a estrutura de todas as plantas, bem como alguns fungos, animais, bactérias, conforme Figura 3. (WEGNER et al., 2013, p.3).

Figura 3 – Fibras da madeira



Fonte: Futurelab – 2015

A principal razão para utilizar nanofibras de celulose em materiais compósitos é porque se pode explorar o potencial de alta rigidez dos cristais de celulose como reforço. Para se produzir os nanocristais, deve-se quebrar a estrutura hierárquica da planta em nanofibras individualizadas de alta cristalinidade, removendo a celulose amorfa presente (GRAEFF, 2012).

As fibras celulósicas (fibras de madeira ou de plantas) têm sido usadas em matrizes cimentícias para, absorção de som, ou para reduzir o peso e aumentar a utilidade do compósito acabado, no entanto, eles geralmente não mostram melhorias na resistência (PACHECO; JALALI, 2011).

Para Taylor (1994) o maior potencial do reforço com fibras em materiais cimentícios está no comportamento pós-fissuração, quando estas atuam de forma efetiva na absorção da energia e melhoram a resistência à tração do material.

Geralmente, a resistência à tração e ao módulo de elasticidade de fibras aumenta com o aumento da quantidade de celulose presente, que por sua vez depende do vegetal do qual a fibra foi extraída. Isso implica que para cada tipo de fonte vegetal poderão ser obtidas fibras com características e aplicações diferenciadas (GRAEFF, 2012).

Segundo Tonoli et al. (2009), a principal desvantagem associada com fibras de celulose é a sua durabilidade na matriz de cimento. A alta alcalinidade da água nos poros da matriz cimentícia enfraquece as fibras de celulose, induz a sua mineralização e, conseqüentemente, a produtividade.

A nanocelulose é leve, possui fibras muito pequenas e é uma nova tecnologia que pretende revolucionar muitos setores da economia. As pesquisas estão em um ritmo acelerado, não apenas por suas propriedades tentadoras, mas também porque é um material com custo baixo.

Portanto, a nanocelulose tem despertado o interesse tanto pela riqueza de fontes, quanto pela aplicabilidade na área de compósitos, que incluem: efeitos ópticos em displays de cristal líquido, filmes de barreira nas indústrias de papel e embalagens, condutores elétricos, medicina (tecidos e liberação controlada de fármacos), propriedades magnéticas (baterias e cartões magnéticos), fabricação de cerâmicas com nanoporos, entre outros (Kalia, et al., 2011; Hubbe et al., 2008, apud Pereira, 2013, p. 15).

O conceito de utilização de nanocelulose como reforço foi originado a partir da possibilidade de explorar a elevada rigidez e resistência dos cristais de celulose em aplicações compostas (LEE et al. 2014).

A nanocelulose oferece novas possibilidades para compósitos cimentícios com melhor desempenho mecânico. O seu tamanho reduzido pode permitir menor espaçamento entre fibras e mais interações entre a celulose e o sistema de cimento, e, como resultado, ter um maior potencial para combater microfissuras e aumentar a resistência do sistema (CAO et. al., 2013).

Atualmente há um projeto de pesquisa na Escola de Engenharia Civil da Purdue University (EUA) centrado no desenvolvimento de materiais cimentícios à base de nanocristais e nanofibras de celulose para aumentar a resistência. Cao et al. (2013, p. 135) afirma que este é o primeiro estudo a investigar nanocristais de celulose em cimentos.

Os primeiros resultados da pesquisa já comprovaram o efeito dos nanocristais de celulose nas propriedades mecânicas. Os nanocristais de celulose (CNCs) puderam ser uniformemente misturados nas pastas de cimento, apresentando, portanto uma melhor dispersão que os nanotubos de carbono. Os resultados preliminares mostram que a adição de nanocristais de celulose (CNC) nas pastas de cimento pode alterar o grau de hidratação e pode aumentar a resistência à flexão. Aos 28 dias, houve um aumento de aproximadamente 20% da força à flexão em comparação com as pastas de cimento puro (Cao, Y. et al. (2013, p. 136).

Portanto, o uso de nanocelulose em matrizes cimentíceas é área promissora a ser explorada, merecendo mais investigações.

Contudo é importante que os novos avanços da nanotecnologia sejam concretizados com esforços destinados à pesquisa, desenvolvimento e implantação liderados pelo governo e

indústria em conjunto com as universidades para o desenvolvimento de novos materiais em cumprimento as exigências globais de materiais avançados com baixo custo e com um reduzido impacto ambiental.

2.1.4 Microcelulose cristalina

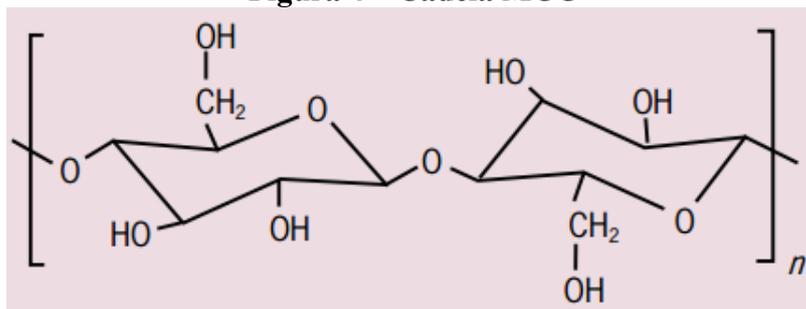
A celulose microcristalina é listada como ingrediente nas principais organizações mundiais que regulam e/ou controlam a produção e o consumo de alimentos, não havendo qualquer restrição relativa à toxicidade, bem como indicação de consumo diário. As principais funções da celulose microcristalina são estabilizar espumas e emulsões, substituir óleos e gorduras, melhorar a adesão em molhos, controlar a cristalização, sinérese e viscosidade e, devido as suas propriedades tixotrópicas, manter partículas em suspensão e formar géis termoestáveis (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013, p.42).

A microcelulose cristalina (MCC) é preparada a partir da celulose natural, após purificação.

Através da hidrólise ácida da polpa de madeira purificada sob condições controladas a MCC é obtida. No primeiro estágio, a polpa é tratada com uma solução mineral ácida e diluída em meio aquoso. Durante a hidrólise, as moléculas ácidas penetram nas regiões amorfas e decompõem as ligações β -1,4 entre as unidades de glicopiranoses celulósicas (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013, p.39).

A molécula de MCC tem um arranjo linear de unidades de D-glicose conectadas por ligação β -1,4: $[C_6H_{10}O_5]_n$ e possui muitos grupos hidroxílicos disponíveis para participarem no encadeamento de hidrogênio entre as cadeias moleculares de celulose adjacente. As fortes ligações de hidrogênio produzem um conjunto de cadeias moleculares de celulose chamadas microfibrilas - Figura 4. (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013, p.39)

Figura 4 – Cadeia MCC



Fonte: Food Ingredients Brasil

Existem três tipos de produtos de MCC comercializados: MCC em pó - Avicel® FD e Ceolus® ST ; MCC coloidal - Avicel® RC e Ceolus® SC; MCC em pasta - Ceolus® Cream FP.

A MMC em pó é refinada é misturada com água e a pasta resultante é neutralizada e desidratada as partículas secas têm alta fluidez e uma elevada porosidade, visto que são um agregado de muitos materiais ligados, compostos por partículas de MCC primária, as quais são unidas fortemente por pontes de hidrogênio, o que impede a sua liberação de maneira individual Figura 5 (FOOD INGREDIENTS BRASIL, 2013, p.39).

Figura 5 – MCC em pó



Fonte: Food Ingredients Brasil

3 MATERIAIS

A caracterização dos materiais desta pesquisa foi desenvolvida com contribuição dos seguintes laboratórios: Concretos Especiais, Materiais de Construção, Saneamento, Física, Química e Complexo de Centrais de Apoio a Pesquisa, todos da Universidade Estadual de Maringá.

Inicialmente, na fase I realizou-se a caracterização da microcelulose cristalina (MCC). Utilizou-se para o desenvolvimento dos compósitos cimentícios desta pesquisa os seguintes materiais: cimento, areia, microcelulose cristalina (MCC) e água.

3.1. CIMENTO

O cimento utilizado nos ensaios foi o CPV-ARI (Cimento Portland de Alta resistência Inicial) da marca Cauê – InterCement Brasil.

A Tabela 1 apresenta as características físicas e mecânicas do cimento, de acordo com os dados fornecido pelo fabricante e segundo critérios da Norma ABNT NBR 5733:1991.

Tabela 1 – Exigências físicas e mecânicas do cimento CPV- ARI NBR 5733:1991

Características e Propriedades	Unidades	Limites
FINURA		
Resíduo na peneira 75 µm	%	6,0
Área específica	m ² /kg	300
RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO		
1 dia de idade	MPa	14,0
3 dias de idade	MPa	24,0
7 dias de idade	MPa	34,0

Fonte: NBR 5733:1991

3.2 AREIA

Foi utilizada a areia normal, padronizada conforme a norma ABNT NBR 7214:1982. As quatro granulometrias da areia utilizadas (grossa, média grossa, média fina e fina) e suas respectivas quantidades foram fornecidas pelo IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas) de modo padronizado de acordo com a Tabela 2 e Tabela 3.

Tabela 2 – Frações granulométricas de acordo com NBR 7214:1982

Material retido entre as peneiras de abertura nominal de	Denominação de fração (ABNT)	Denominação
2,4 mm e 1,2 mm	16	Grossa
1,2 mm e 0,6 mm	30	Média grossa
0,6 mm e 0,3 mm	50	Média fina
0,3 mm e 0,15 mm	100	Fina

Fonte: NBR 7214:1982

Tabela 3 – Quantidades de cada granulometria da areia de acordo com NBR 7215:1996 para traço 1:3

Material retido entre as peneiras de abertura nominal de	Denominação de fração (ABNT)	Denominação	Massa para mistura (g)
2,4 mm e 1,2 mm	16	Grossa	468 ± 0,3
1,2 mm e 0,6 mm	30	Média grossa	468 ± 0,3
0,6 mm e 0,3 mm	50	Média fina	468 ± 0,3
0,3 mm e 0,15 mm	100	Fina	468 ± 0,3

Fonte: NBR 7215: 1996

3.3 MICROCELULOSE CRISTALINA

A microcelulose cristalina utilizada nos ensaios foi adquirida pelo laboratório Sigma – Aldrich Corporation e possui coloração branca, formato em pó - Figura 6.

Figura 6 – MCC no bécher em pó



Com um pH de 4,5 a 7,5 , densidade de 0,6 g/ml e com especificações técnicas conforme dados do fabricante Figura 7.

Figura 7 – Especificações da MCC

MICROCELULOSE CRISTALINA - MCC	
LABORATÓRIO: SIGMA ALDRICH CORPORATION	
ANÁLISE	ESPECIFICAÇÃO
Aparência (Cor)	Branca ou praticamente branca
Aparência (Forma)	Pó
Resíduo na ignição	≤0,1%
Metais pesados	≤0,001%
Ph	4,5 - 7,5
Densidade (g/ml)	0,6
Tamanho da Partícula (+60 mesh)	≤10%
Tamanho da Partícula (+200 mesh)	≥40%
Perda na secagem	≤7%
Tamanho da partícula	51 µm
Cheiro	Inodora

Fonte: Sigma Aldrich

A MCC foi adquirida em vasilhame de 500 g conforme Figura 8.

Figura 8 – MCC em embalagem



Fonte: Sigma Aldrich

3.4 ÁGUA

Foi utilizada água da rede pública de abastecimento (SANEPAR) da cidade de Maringá-Paraná na quantidade definida pela NBR 7215:1996 de $300 \text{ g} \pm 0,2$ para cada traço de 1:3.

3.5 METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia que foi seguida para caracterização da MCC para o desenvolvimento dos traços de compósitos cimentícios, com uso da MCC e sem a MCC. A metodologia desta pesquisa foi desenvolvida no Departamento de Engenharia Civil da Universidade Estadual de Maringá (UEM) estado do Paraná. Com contribuições dos seguintes laboratórios: Laboratório de Concretos Especiais, Laboratório de Materiais de Construção, Laboratório de Mecânica dos Solos, Laboratório de Saneamento, Laboratório de Química e Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa.

São apresentadas na Figura 9 as fases da Metodologia, composta por:

1. Fase I – caracterização da MCC: nesta fase serão realizados ensaios a fim de caracterizar a MCC (microcelulose cristalina), para isto, os ensaios foram escolhidos de acordo com sua disponibilidade nos laboratórios da UEM (Universidade Estadual de Maringá) e, os seus respectivos resultados. A espectroscopia de infravermelho – FTIR foi realizada a fim de se obter a análise gráfica de degradação alcalina em função do tempo.
2. Fase I – microscopia eletrônica de varredura – MEV, onde são capturadas imagens da MCC (microcelulose cristalina) em distâncias focais diferentes, a fim de possibilitar sua análise morfológica.
3. Fase I – calorimetria exploratória diferencial – DSC, obtendo-se informações sobre a variação de massa e entalpia e/ou calor específico da amostra da MCC (microcelulose cristalina),
4. Fase I – análise termogravimétrica – TGA, onde serão analisados os resultados de perda de massa em função do aumento de temperatura da MCC (microcelulose cristalina) em atmosfera com gás Nitrogênio,
5. Fase I – realizado o experimento de captura de imagem por microscopia eletrônica para análise morfológica.

Na fase II, a MCC (microcelulose cristalina) será colocada em um bécher com água destilada, a mistura será agitada em diferentes tempos a fim de analisar o comportamento da MCC (microcelulose cristalina) em relação a sua dispersão, serão realizadas capturas de imagens a fim de analisar morfológicamente a dispersão da MCC em solução. Para isto, foi elaborado um roteiro contendo diferentes tempos de agitação, que teve como base metodologias empregadas para a análise de dispersão dos nanotubos de carbono, publicadas

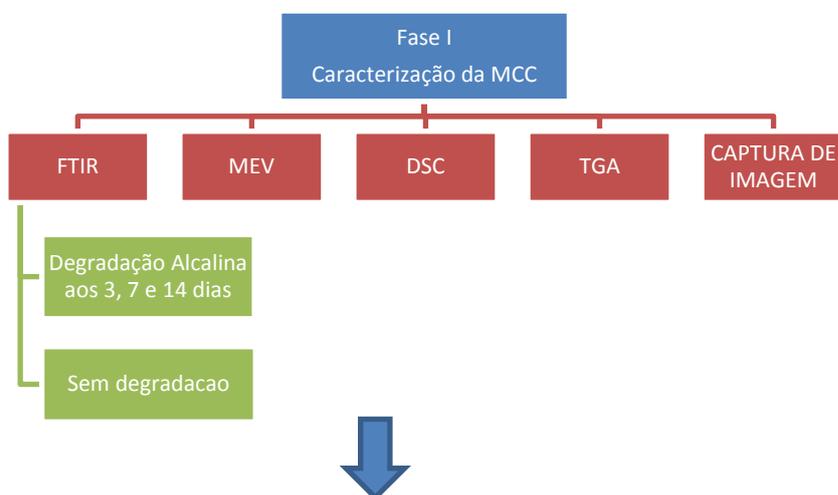
recentemente em revistas conceituadas através de artigos científicos, tais como: Microestrutura e propriedades mecânicas de nanotubos de carbono em compósitos cimentícios desenvolvida usando uma técnica de dispersão (PARVEEN, et. al, 2015), e A influência de adição de nanocristais de celulose em pasta de cimento (CAO, et. al, 2015).

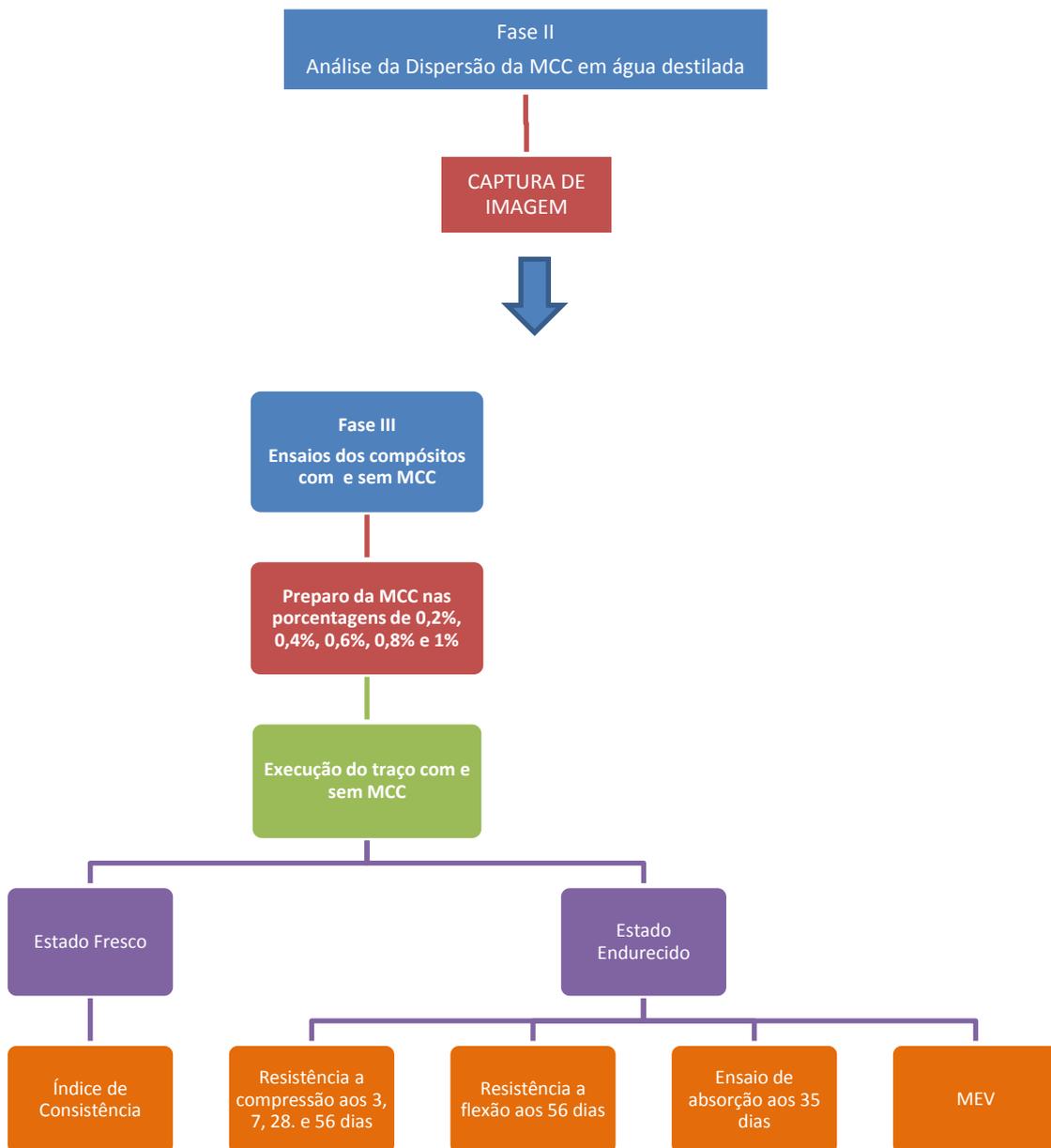
Na fase III serão realizados ensaios com argamassas confeccionadas contendo diferentes dosagens de MCC (microcelulose cristalina), 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1% em relação à massa de cimento, em seu estado fresco e endurecido, sendo composta pelas seguintes etapas:

1. Fase III- estado fresco- ensaio de índice de consistência com todas as porcentagens de MCC em argamassa;
2. Fase III – estado endurecido – ensaio de resistência à compressão com todas as argamassas e suas respectivas porcentagens de MCC em diferentes idades: 3, 7, 28 e 56 dias;
3. Fase III – estado endurecido – ensaio de resistência à flexão em todas as argamassas e suas respectivas porcentagens de MCC na idade de 56 dias.
4. Fase III – estado endurecido – ensaio de absorção em todas as argamassas e suas respectivas porcentagens de MCC na idade de 35 dias;
5. Fase III – estado endurecido – será realizada a MEV (microscopia eletrônica de varredura) em todas as argamassas confeccionadas com suas respectivas porcentagens de MCC a fim de caracterizá-la morfologicamente.

As taxas de MCC foram adotadas com base na metodologia adotada por Cao, et al, 2015, em seu artigo: A influência de adição de nanocristais de celulose em pasta de cimento.

Figura 9 – Fases da Metodologia da Pesquisa





Fonte: Autoria própria

3.6 CARACTERIZAÇÃO DA MICROCELULOSE – FASE I

Esta seção irá discorrer sobre os ensaios que a MCC foi submetida para se obter as suas caracterizações. Os ensaios realizados foram os de espectroscopia de infravermelho – FTIR, microscopia eletrônica de varredura – MEV, captura de imagem por microscopia eletrônica, calorimetria exploratória diferencial – DSC e análise termogravimétrica – TGA.

3.6.1 Degradação alcalina da microcelulose cristalina (MCC) – FTIR

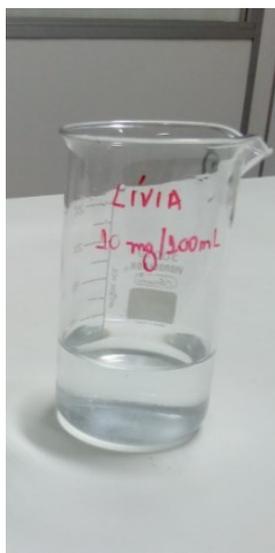
A metodologia adotada para o estudo da degradação alcalina foi desenvolvida na Universidade do Minho, através do auxílio da pesquisadora Shama Parveen, do grupo Fibredynamics, sendo baseada em artigos científicos já publicados, tais como: Efeito do tratamento alcalino na microestrutura e nas propriedades mecânicas de fibras de coco, Compósitos poliméricos reforçados com fibra de coco e compósitos cimentícios reforçados com fibra de coco (YAN, et. al, 2016) e Materiais cimentícios reforçados com fibras vegetais: uma revisão (TORGAL; JALALI, 2011).

Para a análise de degradação alcalina, utilizou-se quatro amostras com e sem tratamento. Devido ao compósito cimentício ter em seu interior um pH altamente alcalino, a fim de estudar a degradação da MCC neste meio, foi feita uma solução de 0,01M de NaOH com pH 12 e, em cada 100 ml; pesou-se 10 mg de MCC e adicionou-se em um bécher (Figura 10). As amostras tratadas foram submetidas à degradação em três idades diferentes: três, sete e quatorze dias.

As soluções com MCC foram levadas a estufa com temperatura controlada de 25 °C durante o tempo de 3 dias, 7 dias e 14 dias.

Após este procedimento, as amostras de microcelulose cristalina (MCC) pesadas anteriormente foram colocadas em um filtro acoplado a uma bomba a vácuo e lavada com água destilada para se obter a leitura e retornarem ao pH inicial após serem submetidas a solução de NaOH (Figura 11).

Figura 10 – MCC imersa em solução de NaOH



Fonte: Autoria própria

Figura 11 – Lavagem da MCC em bomba a vácuo



Fonte: Autoria própria

Finalmente, para que se pudessem observar alterações nos grupos funcionais da MCC após a degradação em solução alcalina as amostras lavadas em filtro foram levadas a estufa a temperatura de 35 °C por 8 horas (Figura 12). Após isto, nas amostras tratadas e em uma amostra sem tratamento foram obtidos os espectros no FTIR em modo de transmissão .

Figura 12 – MCC após lavagem a vácuo e estufa



Fonte: Autoria própria

Para realizar o ensaio no FTIR foi necessário realizar o preparo das amostras:

Procedimento de preparo de amostras com KBr:

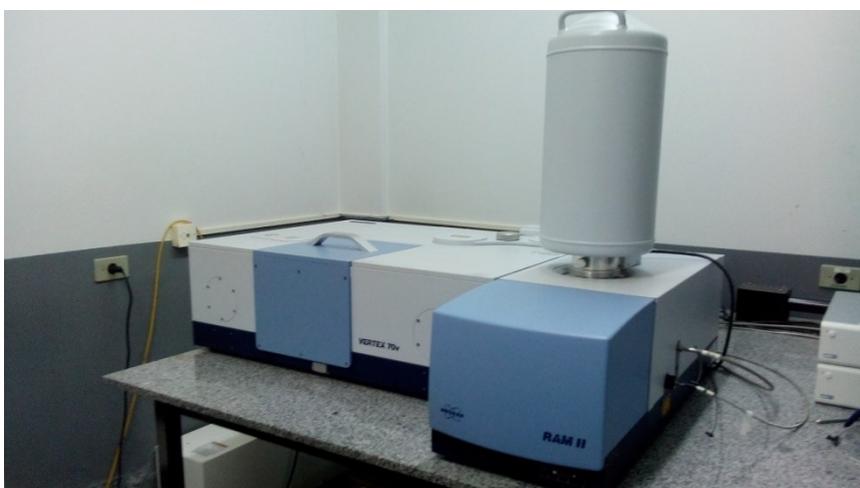
1. Colocou-se 2 mg de KBr em um almofariz e moeu-se até obtenção de um pó fino e

homogêneo, de tamanho igual ou menor a 2,5 μm .

2. Após moagem, misturou-se a MCC com o pó de KBr até obtenção de uma solução sólida homogênea.
3. Montou-se o molde conforme descrito no manual (Instruction manual for KBr tablet die, 206-96470K).
4. O molde com a mistura foi pressionado por cerca de 5-10 minutos, utilizando prensa hidráulica, a fim de formar a pastilha. Em geral, aplica-se uma pressão de 8 toneladas.
5. Por fim, o molde foi desmontado e retirado cuidadosamente sendo obtido uma pastilha em forma disco com KBr, evitando sua quebra e colocando-o imediatamente no suporte para o ensaio.

Em seguida, as amostras foram levadas em um FT-IR VERTEX 70/70v da marca Bruker (Figura 13). No ensaio obtiveram-se quatro exames, um para a microcelulose sem sofrer degradação alcalina (sem ser submetida ao tratamento) e outros referentes às idades de degradação: 3, 7 e 14 dias. Ao longo de cada amostra o ensaio foi realizado com comprimento de onda de 600-4000 cm^{-1} .

Figura 13 – Aparelho FTIR



Fonte: Autoria própria

3.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da MCC

Para se obter as características morfológicas e dimensões da MCC na triagem por microscopia eletrônica, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL-JSM-6060 foi usado.

Para realizar a análise por micrografia, primeiramente a amostra de MCC foi colocada em estufa com temperatura controlada de 40°C durante 24 horas. Em seguida a amostra foi revestida com ouro.

A amostra de MCC banhada a ouro foi introduzida no MEV sendo geradas e registradas imagens na faixa de 15-20 kv com ampliações fotográficas de 40x, 100x, 120x, 150x, 240x, 300x, 350x, 400x, 450x, 500x, 700x e 1000x.

3.6.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) da MCC

Foi realizada a calorimetria diferencial de varredura da MCC para analisar a propriedade relativa as mudanças de fase sem que haja variação de massa que passariam despercebidas puramente por TGA, como mudanças estruturais, reações e transições sólido-sólido, cristalização, fusão, polimerização e reações catalíticas. Medições de DSC foram realizadas num instrumento TA Q2000 . As amostras foram varridas desde a temperatura de 0°C até 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C / min , sob atmosfera de N₂ .

3.6.4 Analise Termogravimétrica (TGA) da MCC

Realizou-se a análise termogravimétrica para analisar as características de degradação térmica da MCC através da perda de massa. A estabilidade térmica da amostra foi determinada usando um instrumento TA Q2000. O peso da amostra foi de cerca de 15 mg , e a taxa de aquecimento foi de 10 ° C / min , enquanto a temperatura era gama 0-600 ° C em atmosfera de N₂ .

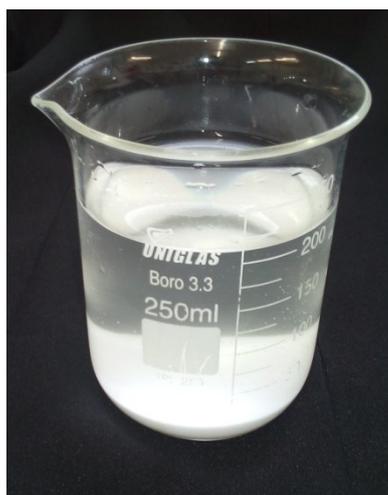
3.6.5 Captura de imagem da MCC

A fim de caracterizar a MCC em dimensões e morfologias, a amostra foi primeiramente, levada a estufa a 40 ° C durante 24 horas. Após isto, foi colocada em lâmina e no microscópio eletrônico para que imagens fossem capturadas em ampliações fotográficas de 5x, 10x, 20x e 40x.

3.7 DISPERSÃO DA MCC PELO ENSAIO DE CAPTURA DE IMAGEM COM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO – FASE II

Para a análise de dispersão foram pesadas 6,25 g de MCC que correspondem à taxa adotada de 1% em relação à massa de cimento utilizada no traço 1:3. A MCC pesada foi então imersa em 225 ml de água destilada por 48 horas (Figura 14).

Figura 14 – MCC submersa em água destilada



Em um bécher a solução com MCC foi agitada através de agitador magnético durante 40 minutos (Figura 15), onde amostras foram coletadas a cada 10 minutos para análise microscópica e verificação da dispersão visual em relação a cada tempo.

Figura 15 – MCC em agitador magnético



3.7.1 Captura de imagem em diferentes tempos com a solução contendo MCC

A fim de observar se houve ou não dispersão em relação ao tempo, a solução de água destilada com MCC e seus respectivos tempos foram colocadas em lâminas e levadas para a captura de imagem, para que imagens fossem capturadas em ampliações fotográficas de 5x, 10x, 20x e 40x.

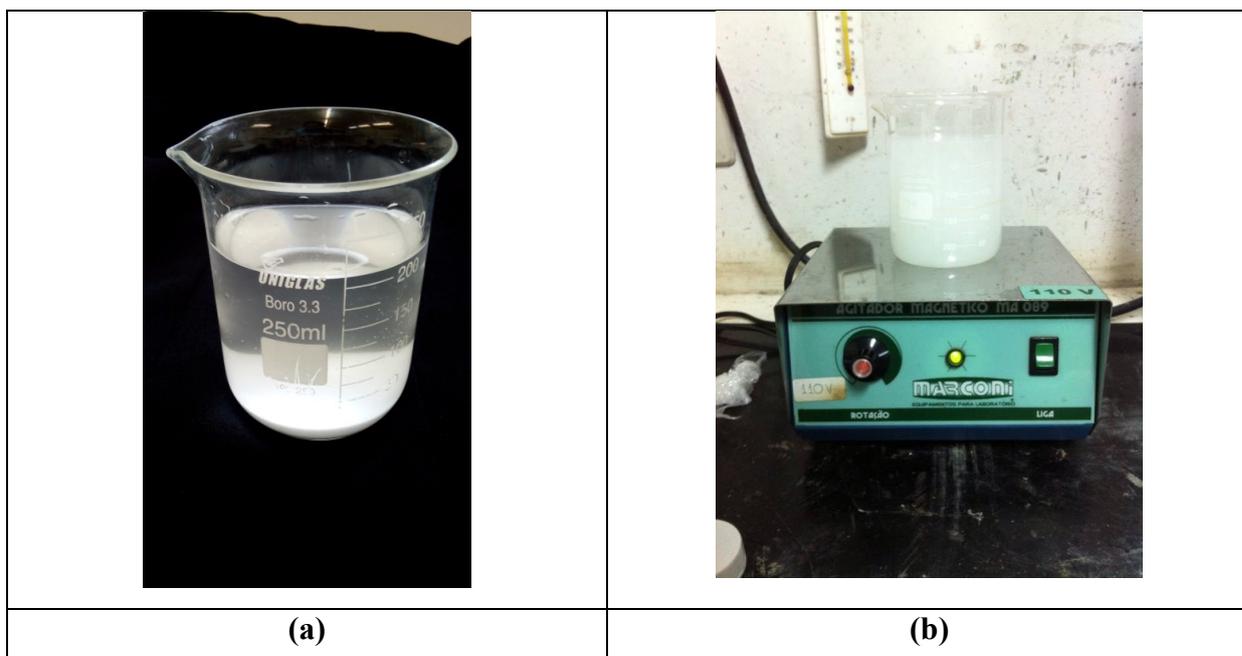
3.8 ENSAIOS NOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS COM E SEM MCC – FASE III

Para os ensaios nos compósitos foi definido o traço padrão de 1:3 descrito pela NBR 7215:1996.

3.8.1 Preparo da MCC para inserção nos compósitos cimentícios

Para a execução do traço a microcelulose cristalina MCC foi pesada nas taxas de 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1%, em relação à massa de cimento. Após foram colocadas em bécher com 225 ml de água durante o período de 48h para sua total saturação. A amostra então foi levada ao agitador magnético durante 45 minutos a fim de mantê-la suspensa em água para a execução do traço (Figura 16).

Figura 16 – Procedimento de preparo da MCC para inserção no traço 1:3



Fonte: Autoria própria

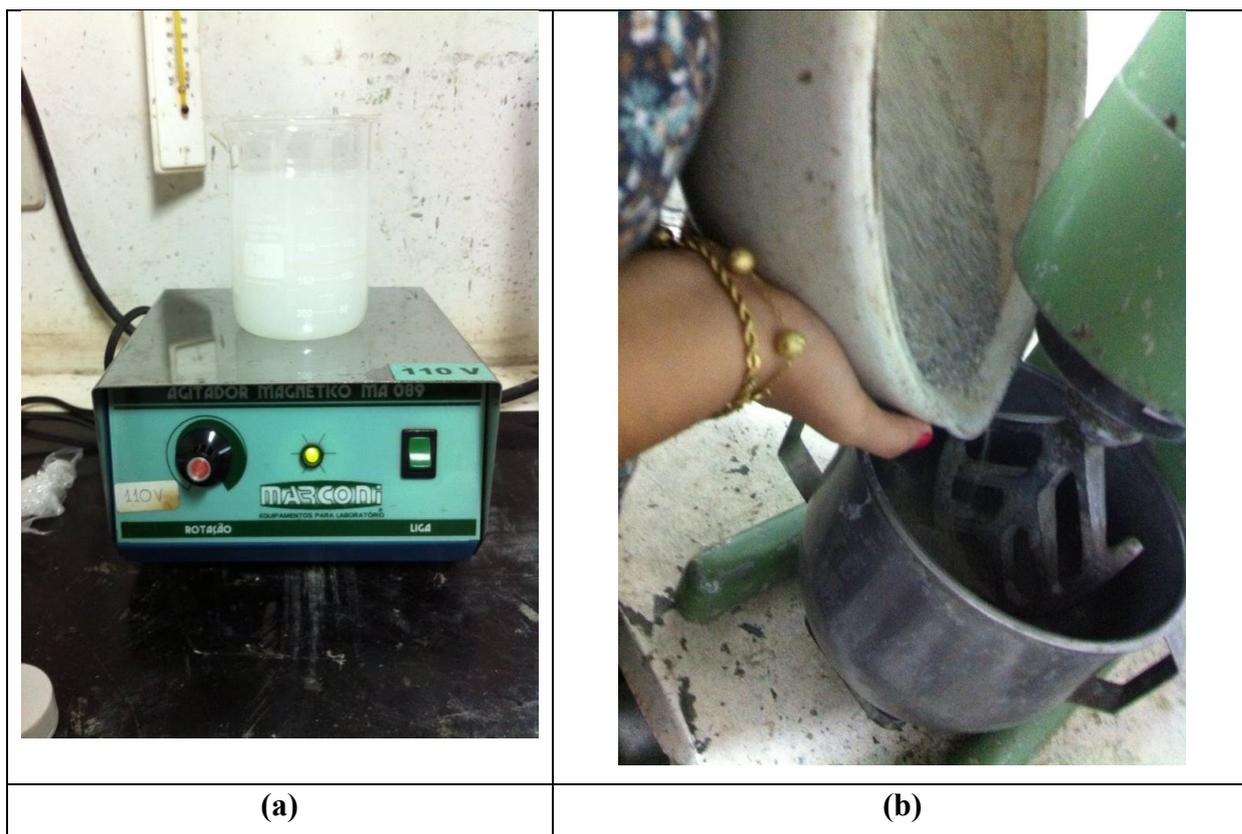
(a) MCC em solução com 225 ml **(b)** MCC agitada por 45 min em agitador magnético

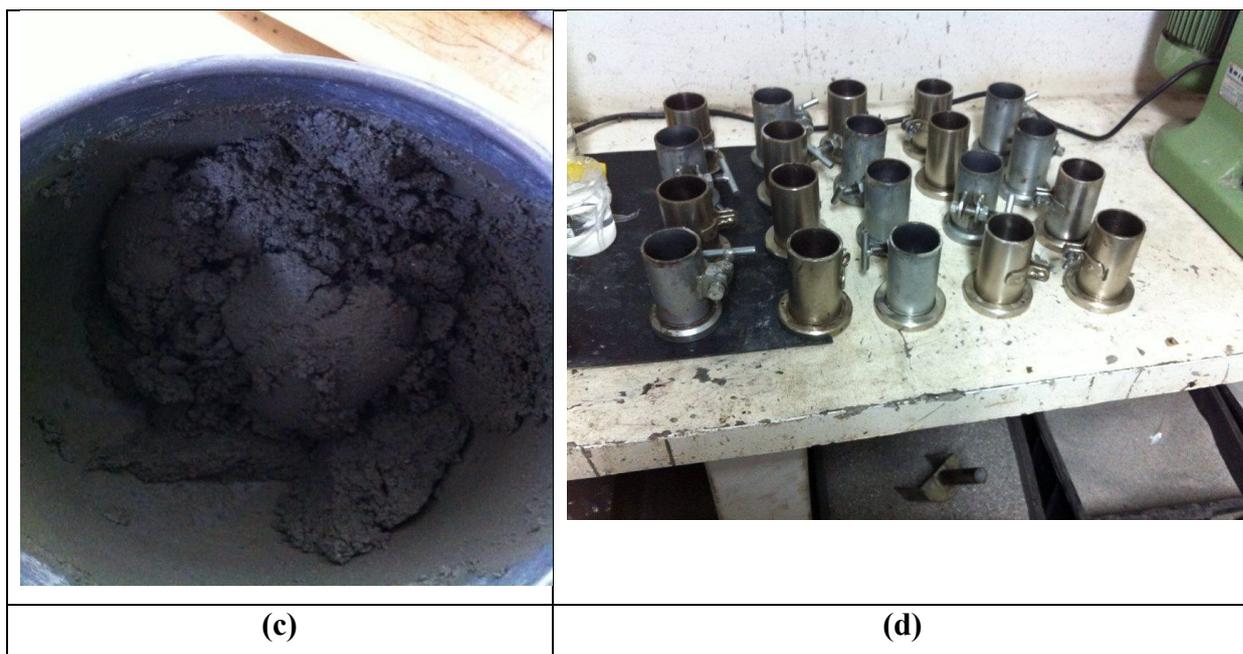
3.8.2 Preparo do traço contendo MCC

O traço padrão de 1:3 foi definido pela NBR 7215:1996 e seguiu os seguintes passos para seu procedimento (Figura 17):

1. Pesou-se 624 g de cimento e 468 g de cada parte da areia normal (grossa, média grossa, média fina e fina);
2. Misturou-se o cimento com as 4 partes de areia;
3. Agitou-se a mistura de cimento e areia em velocidade baixa por 30 s no misturador mecânico para argamassa;
4. Sequencialmente e sem parar o cronômetro, acrescentou-se a água com microcelulose (225 ml) e completou-se com os 75 ml restantes durante 30 s;
5. Após isto a mistura foi colocada a velocidade alta por 30 s;
6. Desligou-se o misturador e deixou-se a mistura descansar por 1 min. e 30 s;
7. Por último, ligou-se em velocidade alta por 1 min.

Figura 17 – Procedimento do ensaio do traço 1:3 com MCC





Fonte: Autoria própria

- (a)** MCC em solução com 225 ml sendo agitada **(b)** Mistura de areia e cimento sendo colocada no misturador mecânico de argamassa **(c)** Compósito com MCC em descanso **(d)** Corpos de prova cilíndricos a serem moldados

3.8.3 Ensaio em estado fresco do compósito com e sem MCC

3.8.3.1 Índice de consistência

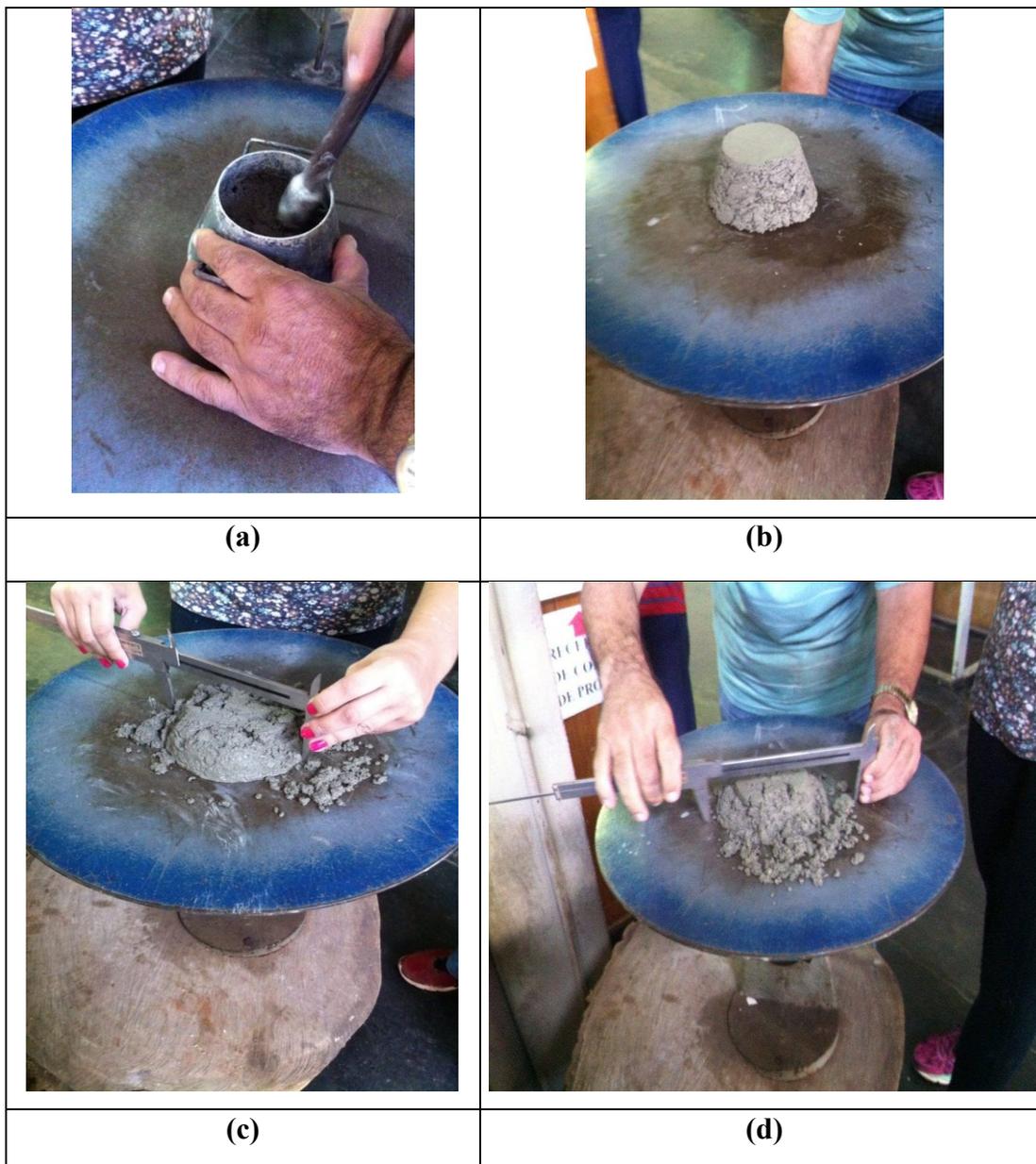
Foi desenvolvida uma argamassa de referência composta de cimento, areia e água, tendo como característica índice de consistência de $180 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$. O ensaio seguiu procedimento da NBR 13276:2005 (Figura 18). Após a preparação da argamassa, encheu-se o molde tronco-cônico, onde foi colocado sobre a mesa para índice de consistência.

Encheu-se o molde em três camadas sucessivas, com alturas aproximadamente iguais, e por fim aplicou-se em cada uma delas, respectivamente, 15, 10 e 5 golpes com o soquete, de maneira a distribuí-las uniformemente.

Em seguida, gira-se a manivela da mesa para que a mesma caia 30 vezes em 30 s de maneira uniforme (utilizou-se um cronômetro para auxílio). Imediatamente após a última queda da mesa, mediu-se com o paquímetro o espalhamento da argamassa.

As medidas foram realizadas em três diâmetros tomados em pares de pontos uniformemente distribuídos ao longo do perímetro.

Figura 18 – Procedimento do ensaio de índice de consistência



Fonte: Autoria própria

(a)Aplicação dos golpes na argamassa para modelagem no tronco-cônico **(b)** argamassa moldada de forma tronco-cônica antes da queda da mesa **(c)** e **(d)** argamassa após a queda da mesa e sua medição com o paquímetro.

3.8.4 Ensaios em estado endurecido do compósito com e sem MCC

3.8.4.1 Resistência à compressão de argamassas

Foi desenvolvida uma argamassa de referência com o traço 1:3 definido pela NBR 7215:1996– Cimento Portland – Determinação da Resistência a Compressão. Composta de cimento, areia e água, tendo como característica índice de consistência de $180 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$.

A quantidade adotada de cimento foi a de $624 \pm 0,4$ em gramas definida pela mesma norma.

Os quatro tipos de granulometrias da areia foram as definidas pela NBR 7214:1982 (Tabela 2), e suas respectivas quantidades das quatro frações de areia foi inserida no traço definido pela NBR 7215: 1996.

Esta argamassa serviu de referência para adicionar microcelulose, e verificar as variações ocorridas nas resistências à compressão e à tração na flexão.

Tomando como base a argamassa de referência, foram criadas mais 5 argamassas onde foram adicionadas, em massa, a microcelulose cristalina nas taxas de 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1%, em relação a massa de cimento.

A resistência à compressão foi avaliada nas idades de 3, 7, 28 e 56 dias, em corpos-de-prova cilíndricos, de tamanho 5cm x 10cm, sendo 4 amostras por idade, que foram comprimidos axialmente até a ruptura conforme procedimentos de ensaio da ABNT NBR 5739:2007 (Figura 19).

Figura 19 – Procedimento do ensaio de compressão



Fonte: A autoria própria

3.8.4.2 Resistência à tração na flexão de argamassas

A influência da microcelulose na resistência à tração na flexão das argamassas com e sem microcelulose cristalina, foi avaliada pelo ensaio de corpos-de-prova prismáticos, de tamanho 4 cm x 4 cm x 16 cm, na idade de 56 dias, que foram rompidos à flexão em três pontos, conforme procedimentos de ensaio da C 348 – 14 (Figura 20).

Figura 20 – Procedimento do ensaio de flexão



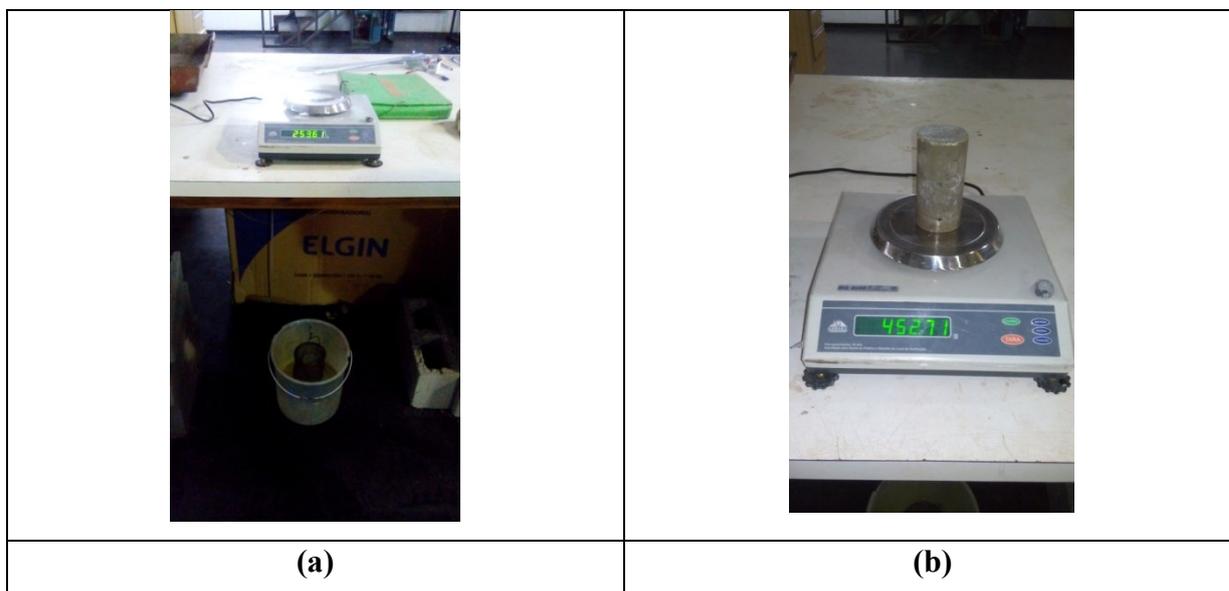
Fonte: Autoria própria

3.8.4.3 Absorção de água em argamassas

A influência da microcelulose cristalina na absorção de água em argamassas foi avaliada em corpos-de-prova cilíndricos, de tamanho 5 cm x 10 cm, na idade de 35 dias, conforme procedimentos de ensaio da ABNT NBR 9778:2009.

Para o ensaio de absorção, os corpos de prova com e sem MCC foram levados à estufa por 72 h e após isto pesados, obtendo-se sua massa seca. Em seguida, foram imersos em água por 72 h e colocados em água fervente por 5 h, (mantendo-se o nível da água). Após a fervura, foram esfriados em temperatura ambiente e pesados imersos (peso hidrostático) e saturados (Figura 21).

Figura 21 – Procedimento do ensaio de absorção



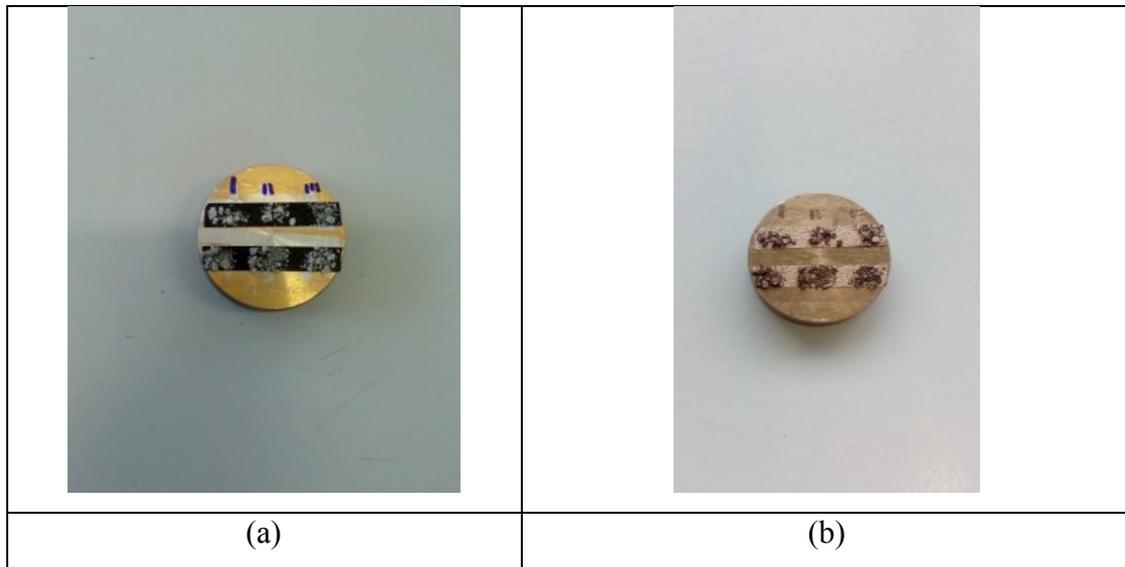
Fonte: Autoria própria

(a) Amostra pesada hidrostáticamente **(b)** Amostra com peso saturado

3.8.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV em compósitos cimentícios com e sem MCC

Após a modelagem e cura dos corpos de prova com e sem MCC, foram extraídas seis amostras sendo uma sem MCC e as outras com MCC nas porcentagens de 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1% (Figura 22). As amostras foram levadas a estufa a temperatura de 40°C durante 24 horas. A fim de se obter as características morfológicas e dimensões da MCC nos compósitos cimentícios na triagem por microscopia eletrônica, o microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL-JSM-6060 foi usado. As amostras foram revestidas com ouro. Imagens na faixa de 15-20 Kv e ampliações fotográficas de 40x, 100x, 120x, 150x, 240x, 300x, 350x, 400x, 450x, 500x, 700x e 1000x foram geradas e registradas.

Figura 22 – Preparo da amostra para o MEV



Fonte: Autoria própria

(a)Preparo das amostras antes do tratamento metálico em ouro **(b)** Amostras metalizadas

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fase de caracterização da microcelulose cristalina (MCC) constitui-se como a primeira etapa da Metodologia, sendo a mesma um dos procedimentos adotados para o desenvolvimento desta pesquisa.

Nesta etapa faz-se a apresentação dos procedimentos de ensaios e análises dos resultados obtidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MICROCELULOSE – FASE 1

Apresentação dos ensaios de caracterização e análise dos resultados da MCC.

4.1.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) da MCC

A composição química da MCC com e sem degradação foi analisada pelo FTIR – Transformada de Fourier de Espectroscopia de Infravermelho.

O FTIR permite a completa caracterização da estrutura química ao identificar os grupos funcionais presentes em cada amostra (GONZALEZ et.al., 2014, p. 54).

FTIR espectrofotometria é uma técnica adequada para estabelecer as variações introduzidas pelos diferentes tratamentos sobre a estrutura química de fibras naturais (GANAN et. al, 2004, p. 1489).

A celulose é composta principalmente de alcanos, aromáticos, ésteres, cetonas e álcoois, com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio (GONZALEZ et.al., 2014, p. 54). Alterações na estrutura química de celulose também podem ser reconhecida pela técnica do FTIR.

Na Figura 23 pode-se observar os espectros de FTIR para a MCC sem tratamento e com a MCC em tratamento referentes aos tempos de 3 dias, 7 dias e 14 dias . Os picos para a vibração dos grupos funcionais característicos da MCC e referentes aos comprimentos de onda são identificados com a numeração correspondente ao comprimento de onda nos espectros.

Os espectros do FTIR com a MCC sem degradação e com as quatro degradações alcalinas indicam similaridades nas estruturas.

Devida a exposição da MCC aos dias de tratamento é possível observar pequenas alterações morfológicas em presença do pH alcalino e a temperatura de 25 °C.

Segundo Alemdar e Sain (2007), os picos de 890 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} são relacionados as forcas de vibração de C-O e ao movimento de vibrações de C-H da celulose. Observa-se que neste pico não houve alteração após o tratamento de degradação alcalina.

O pico localizado em torno de 1300 cm^{-1} representa uma mudança de simetria em comparação a MCC sem tratamento e aos 14 dias de tratamento do grupo C-H (SUN et. Al., 2005, p. 97-106).

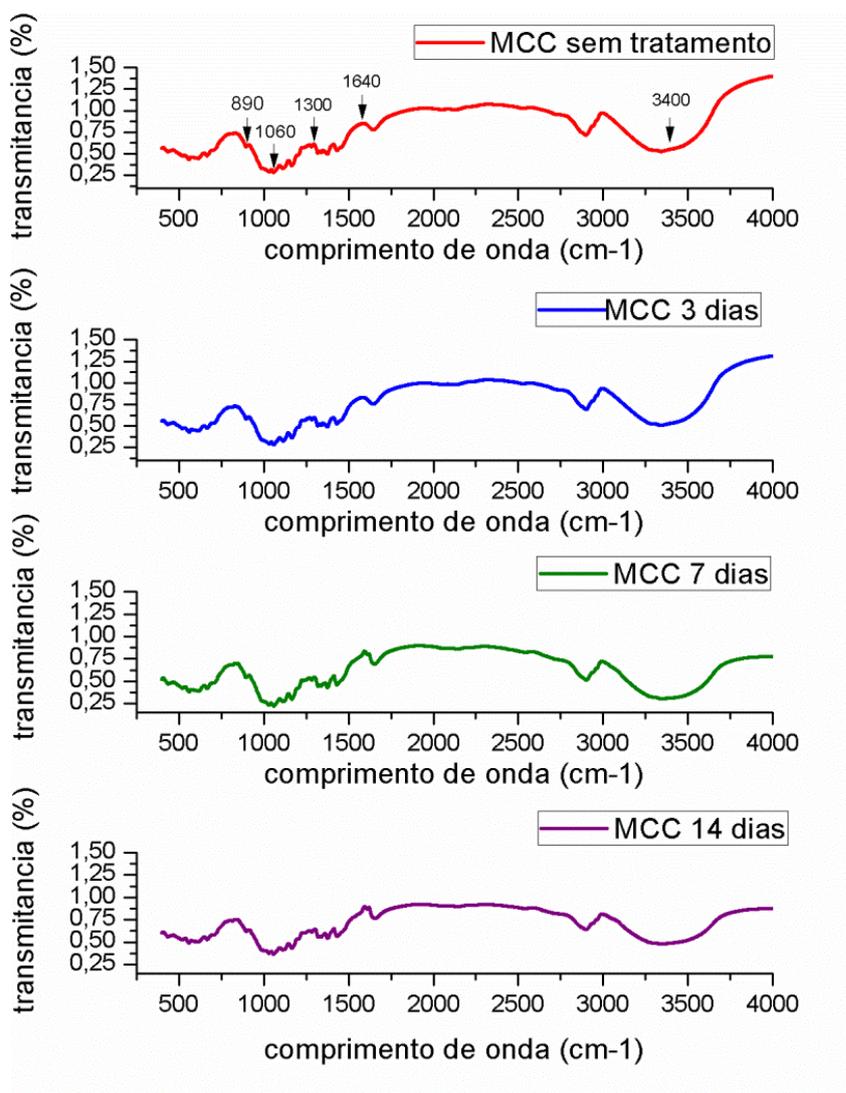
Segundo Haafiz et. Al (2013), o pico relacionado a 1640 cm^{-1} é devido a uma modificação de absorção de água. Observa-se alteração na absorção antes e após a degradação.

O pico em torno de 3400 cm^{-1} é representado por C-H e grupo de O-H. O pico corresponde a ligações de hidrogênio e grupos de hidroxila (OH) da estrutura da MCC. Estes resultados podem indicar que a MCC não foi removida durante o tratamento de degradação alcalina e que sua estrutura é comum em todas as amostras (JOHAR et. al, 2012, p. 93-99).

No pico de 3400 cm^{-1} pode se observar ainda, alteração na estrutura da MCC tratada e sem tratamentos, sendo progressivamente alterado ao longo da exposição alcalina.

Wei et. al, 2016, em seu estudo sobre correlação entre a hidratação do cimento e a durabilidade de compósito de cimento reforçado com fibras naturais, observou que quando a celulose é exposto solução alcalina e do ambiente rico em minerais da matriz de cimento, fibras naturais sofrem degradação devido a dois mecanismos de envelhecimento: hidrólise alcalina e mineralização da parede celular, afetando sua função de reforço em compósitos cimentícios.

Figura 23 – Espectros de FTIR da MCC sem tratamento e com tratamento



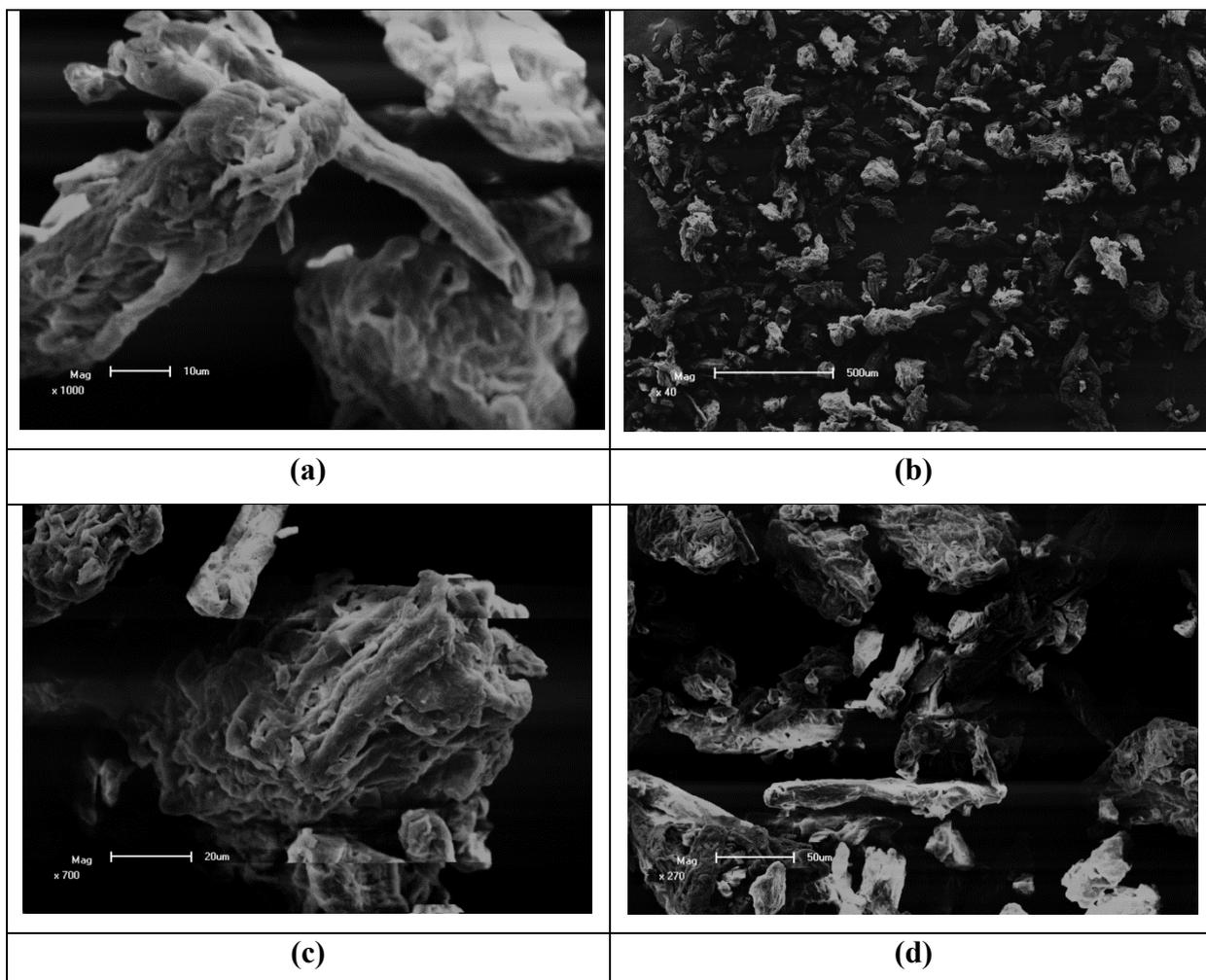
Fonte: Autoria própria

Sendo assim, conclui-se que a exposição ao meio alcalino pela MCC em temperatura de 25°C e em diferentes idades possibilitou pequenas alterações em sua estrutura química. No comprimento de onda de 1640 cm⁻¹ e no comprimento de onda de 3400 cm⁻¹ este efeito pode ser melhor visualizado, e que, pode se constatar que as alterações se tornam mais efetivas quanto maior o tempo de exposição da MCC ao meio alcalino.

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da MCC

A fim de estudar morfologicamente a MCC, imagens de microscopia foram realizadas em sua forma cristalina. Após secagem em estufa por 24 h as amostras foram preparadas e submetidas a uma camada de material condutivo (ouro) e só então levadas para análise no MEV (Figura 24).

Figura 24 – MEV da MCC em pó



Fonte : Autoria própria

(a)MCC em pó na ampliação fotográfica 1000X **(b)** MCC em pó na ampliação fotográfica 40X **(c)** MCC em pó na ampliação fotográfica 700X **(d)** MCC em pó na ampliação fotográfica 270X

Segundo Mathew et. al (2006) , a MCC é derivada da alta qualidade da polpa da madeira por hidrólise ácida para que, assim que se remove as regiões amorfas possibilite os agregados de cristais de celuloses (nanowhiskers).

Nas observações das imagens do MEV é notável a estrutura morfológica irregular e rugosa que a MCC apresenta em sua forma microcristalina e em pó.

Em sua pesquisa, Santos e Tavares (2012) utilizou a MCC em pó e verificou-se pelo ensaio do MEV que as partículas dos materiais apresentam uma grande variedade de tamanhos e formas, sendo a maioria delas de perfil alongado.

De acordo com um estudo anterior por Mathew, Oksman, e Sain (2006), a rugosidade da MCC favorece a produção de nanocristais via hidrólise. Da mesma forma a MCC obtido de diferentes fontes e condições de hidrólise diferem em características gerais, tais como o tamanho da partícula e sua agregação (MENEZES et al, 2009) .

A maior ampliação das imagens revela que muitas dessas partículas são, na realidade, compostas de pequenos feixes de fibras de celulose. Isso ocorre, pois há uma tendência de partículas de celulose microcristalina sofrerem auto agregação em função da presença de grupos hidroxila em sua superfície (SANTOS e TAVARES, 2012).

Contudo, observa-se que de forma geral, a MCC, possui forma irregular e descaracterizada, possibilitando uma variedade de formatos e características em uma mesma amostra.

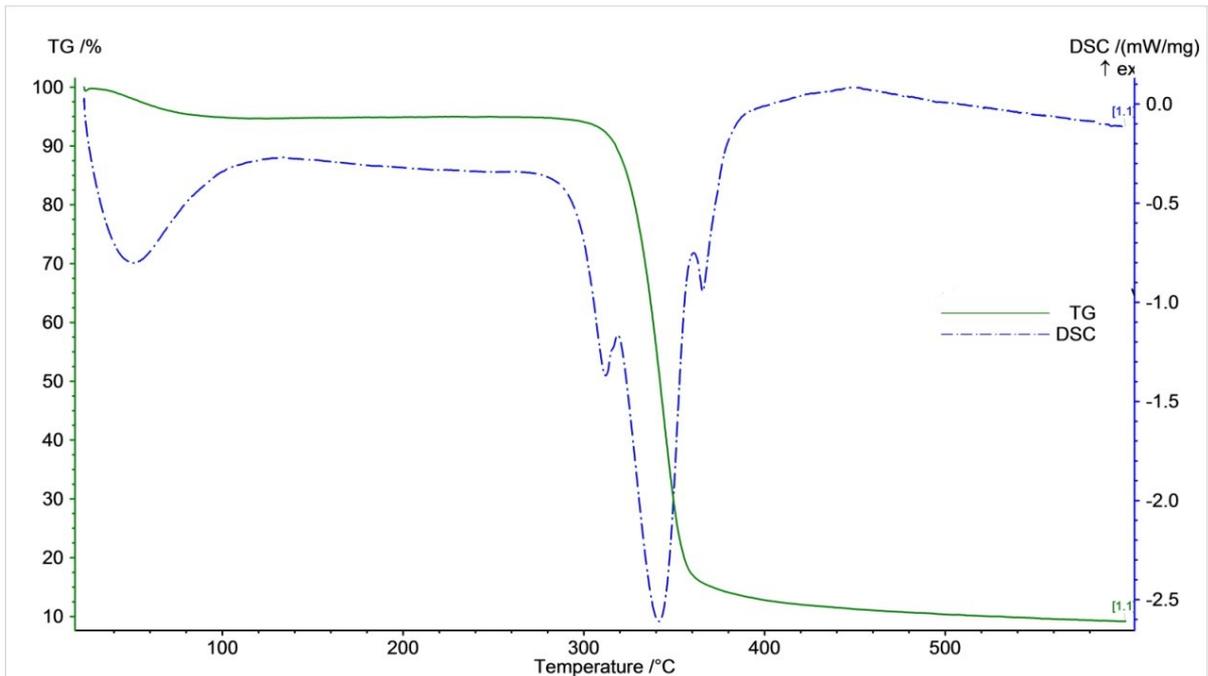
4.1.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA) da MCC

Calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica utilizada que permite medir a temperatura e fluxo de calor de uma amostra associados a um material de referência em uma determinada atmosfera controlada, onde se encontram transições através de curvas que são ocasionadas devido à variação de entalpia – endotérmica ou exotérmica (dando origem a picos). (FILHO, 2014).

A Análise termogravimétrica (TGA) possibilita analisar as mudanças de massa devido à interação com a atmosfera, vaporização e decomposição. (FILHO, 2014)

O gráfico da Figura 25 possibilita observar as curvas gráficas de TGA e DSC para a amostra de MCC (microcelulose cristalina).

Figura 25 – Curvas típicas de TGA e DSC da MCC



Fonte: Autoria própria

A perda de massa inicial da MCC começa a partir de 60 °C que ocorre através da evaporação de água. Em sua pesquisa Li et. al (2008), observou o mesmo comportamento para fibras de celulose extraídas de amoreiras. Moran et. al (2007), observou que na MCC comercial, uma pequena perda de peso foi encontrada na gama de 25-150 °C, devido à evaporação da umidade dos materiais ou de baixo peso molecular dos compostos químicos remanescentes. E ainda que, devido às diferenças nas estruturas químicas entre hemicelulose, celulose e legnina, normalmente a decomposição poderá ocorrer em diferentes temperaturas.

Em torno de 300 °C é possível observar o início de uma perda de peso acentuada da MCC, que é pirolisada a 600 °C, restando uma massa residual de menos que 10 wt.%. Moran et. al (2007), observou o início de perda de peso em celulose comercial em 305 °C. Yang et. al (2007), em estudo de caracterização da celulose observou em análise térmica que a decomposição da mesma iniciava a 315 °C e se estendia até 400 °C.

A partir de aproximadamente 360 °C tem-se um pico acentuado com uma taxa máxima de decomposição. Moran et. al (2007) observou para celulose comercial o pico de taxa máxima de decomposição a 348 °C. Para Yang et. al (2007), a decomposição completa de celulose pode ser atribuído à reação rápida da desvolatilização, que conduzem a muito poucos resíduos sólidos restantes.

Na calorimetria diferencial de varredura (DSC), observa-se na amostra representada pela curva de DSC um pico endotérmico em 30 °C e de -0,8 mW/mg. Segundo Moran et. al (2007) observou-se o mesmo pico em celulose comercial que é devido à evaporação da água.

Em 340 °C observa-se um pico endotérmico acentuado. Em celulose comercial observou-se no estudo um pico endotérmico a 330 °C, correspondendo à fusão de sua parte cristalina (MORAN et. al, 2007, p.149-159).

A partir de temperaturas maiores que 400 °C a curva de DSC de celulose mostrou uma tendência inversa; valores de DSC observados foram positivos. Para Yang et. al, (2007) esse comportamento indica propriedades exotérmicas de reações relacionadas na pirólise de celulose.

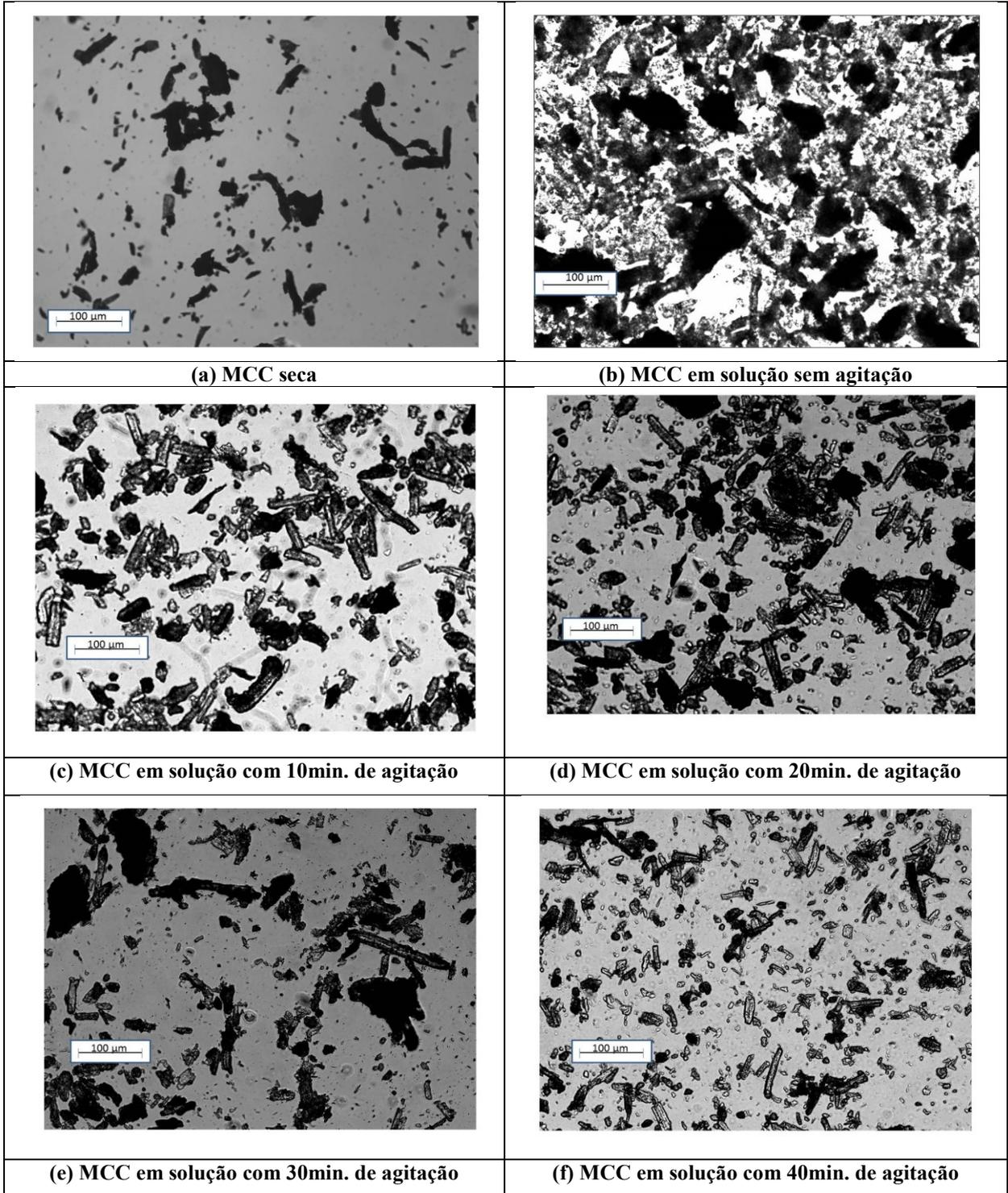
A partir de 500 °C a 600 °C, curva de DSC de celulose permanece estável. Em estudos relacionados a celulose, Yang et. al (2007) observou um elevado aumento após 700 °C que foi atribuído ao craqueamento de alguns grupos funcionais relativos ao resíduo de celulose.

Observe-se que, se tratando da curva de TGA, a MCC (microcelulose cristalina) apresenta taxa de decomposição acima de 350 °C sendo que em cerca de 600 °C há a completa desvolatilização. Em relação ao DSC, observa-se o pico de entalpia em torno de 340°C característico pela reação endotérmica, ou seja, onde há maior quantidade de absorção de energia da MCC.

4.2 ANÁLISE DA DISPERSÃO DA MCC EM ÁGUA DESTILADA POR CAPTURA DE IMAGEM EM DIFERENTES TEMPOS– FASE II

A fim de estudar a dispersão da MCC, imagens de captura por microscopia eletrônica foram realizadas. A MCC foi pesada em 6,25 g e colocada em um bécher com 225 ml de água destilada. A MCC ficou em imersão por 48 horas e após isto foi levada a um agitador magnético por 40 minutos. Amostras foram recolhidas do tempo zero e no intervalo de 10 minutos e colocadas em uma lâmina que foi sobreposta por lamínula e levadas ao microscópio eletrônico para que se analisasse a alteração visual da dispersão em relação ao tempo.

Figura 26 – Captura de imagem da MCC



Fonte: Autoria própria

Legenda: (a) MCC em pó na ampliação fotográfica 10X (b) MCC em solução sem agitação magnética na ampliação fotográfica 10X (c) MCC em solução agitada em 10 minutos em ampliação fotográfica 10X (d) MCC em solução agitada em 20 minutos em ampliação fotográfica 10X (e) MCC em solução agitada em 30 minutos em ampliação fotográfica 10X (f) MCC em solução agitada em 40 minutos em ampliação fotográfica 10X

Na Figura 26 (b) a MCC apresentou aglomerações individuais que podem ser vistas com facilidade, na Figura 26 (c) com 10 minutos de dispersão em água destilada há uma boa dispersão da MCC refletindo a sua boa capacidade de dispersão.

A celulose e seus cristais são de natureza hidrofílica isto causa dificuldades em misturar seus cristais com polímeros hidrofóbicos e, sua utilização tem sido limitada em polímeros hidrofílicos. Ampliar seu campo de aplicação exigiria o desenvolvimento de diferentes graus de hidrofobicidade da superfície (KABOORANI et. al., 2012).

Na Figura 26, observa - se visualmente diferentes tipos de interação entre os cristais de celulose ao decorrer do tempo, há um inchaço dos cristais e conseqüentemente um aumento de sua superfície.

Segundo Sabapathi, (2015) isto se justifica devido ao fato de que os cristais de celulose terem uma área de superfície elevada em relação ao volume, o que significa que tem uma superfície altamente reativa e fácil para funcionalizar.

Observa-se ainda, que, na Figura 26 (e), com 30 minutos de agitação, há aglomerações da MCC. Neste caso, uma possibilidade para melhorar a dispersão é a utilização de tensoativos consistindo de mono - e di- ésteres de ácido fosfórico alquilfenol. O uso demonstrou que as superfícies revestidas com tensoativos foram eficazes em melhorar a dispersão da celulose em solventes orgânicos e poli (propileno) (HEUX, CHAUVE e BONINI, 2000).

Kaboorani e Redl (2015), em seu estudo de dispersão de cristais de celulose utilizando um agente tensoativo catiônico, de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA) brometo , para modificar a superfície de celulose, observou que houve melhoras na capacidade de dispersão de em solventes com polaridade baixa e que não houve mudança em sua estrutura cristalina.

E importante ressaltar que em todas as funcionalizações de cristais têm sido conduzidas para, introduzir cargas eletrostáticas estaveis negativas ou positivas sobre a superfície para obter melhor dispersão e, segundo, ajustar as suas características da energia superficial para melhorar a compatibilidade, especialmente quando utilizado em conjunto com as matrizes não polares ou hidrófobas em nano-compósitos (EICHHORN, 2011).

4.3 ENSAIOS DOS COMPÓSITOS COM E SEM MCC – FASE III

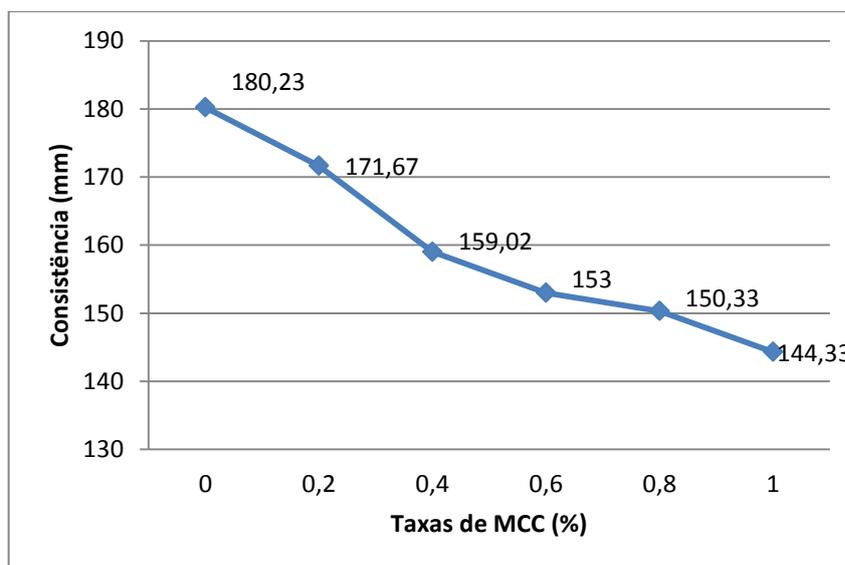
Apresentação dos ensaios da MCC em compósitos cimentícios em estado fresco e em estado endurecido.

4.3.1 Ensaio da MCC em Estado Fresco

4.3.1.1 Índice de Consistência

Com os resultados obtidos através da variação do índice de consistência (mm) em decorrência do aumento de taxas de MCC (microcelulose cristalina) nas argamassas confeccionadas, foi possível traçar uma curva – Figura 27.

Figura 27 – Gráfico índice de consistência das taxas da MCC nos compósitos cimentícios



Fonte: Autoria própria

Com o traço de 1:3 e uma taxa de 0% de MCC o índice de consistência foi de 180 mm conforme estabelecido pela NBR 13276:2005. Observa-se pela Figura 27 que à medida que se aumentam as taxas de MCC nos compósitos cimentícios há um decaimento progressivo da consistência (mm), isso se deve ao fato de que a MCC é um composto orgânico, e que por isso nela há um maior teor de retenção de água do substrato.

A capacidade de retenção de água depende da composição de argamassa, e é melhor observada durante a hidratação - processo causado pela absorção através do substrato. Sendo que a retenção de água é uma propriedade fundamental, que afeta a trabalhabilidade em situações de uso, como por exemplo, entre a argamassa e alvenaria. Agentes de retenção de água, também conhecida como aditivos de espessamento ou de aumento de viscosidade, são componentes essenciais na argamassa porque podem reduzir a segregação e melhorar a sua trabalhabilidade (PATURAL et. al, 2011, p.46-55).

Conforme é observado na figura 23, em que, conforme o aumento de taxas, menores são as consistências das argamassas, sendo assim, pode-se dizer que com a presença da MCC em compósitos a pega poderá ter uma velocidade menor, tendo a função de retardador. Uma vez que as argamassas à base de cimento ou gesso necessitam de água para que a pega decorra de forma gradual e completa, a água deve ser retida pela argamassa por um período de tempo mais longo. Estes adjuvantes aprisionam a água até à reação da pega. Os agentes retentores de água são também conhecidos como espessantes, uma vez que aumentam a viscosidade e a coesão dos materiais cimentícios (PAIVA, et al, 2005).

Os éteres de celulose são polímeros solúveis em água derivados de celulose. (CONSTRUCTION CHEMICAL, 2016). Os éteres podem promover a retenção de água em decorrência de dois efeitos. Pourchez, (2006) formulou duas hipóteses: (i) efeito reológico semelhantes àquelas produzidas por outros polissacáridos; (II) um efeito que pode ser inerente a éteres de celulose, tais como um modificação da rede porosa, no estado fresco, pressão por osmose, ou a presença de uma película formada pelo éter de celulose.

Em sua pesquisa, utilizando éteres de celulose e sua influencia no índice de consistência em argamassa, Patural et. al, 2011, observou que as medidas reológicas mostraram um efeito espessante para um teor de 0,27 wt . %. Além disso, houve efeito no peso molecular , na consistência da argamassa e em sua capacidade de retenção de água .

Para Ohama, (1998) uma suposição para explicar a capacidade de retenção de água ocasionada pelos éteres de celulose envolve um aumento de viscosidade da argamassa.

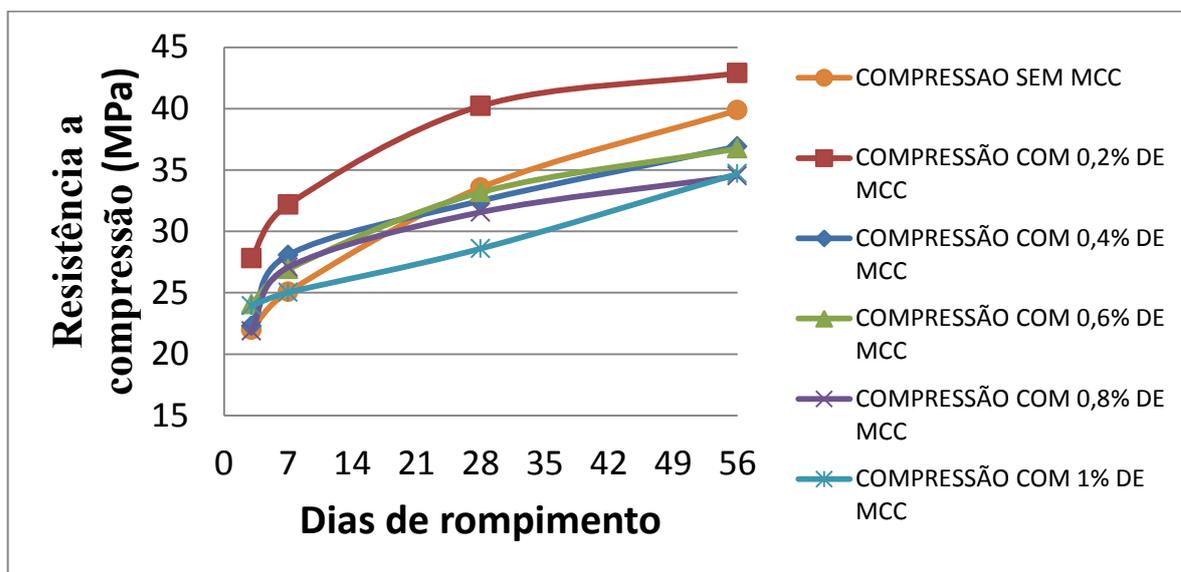
Com isso observa-se que, há diversos aspectos positivos em relação a diminuição do índice de consistência, a primeira seria a de que a MCC pudesse promover diversos aspectos positivos em relação a viscosidade dos compósitos, a segunda a de que contribuísse agindo como um espessante de argamassa, e, por fim, contribuindo e retardando seu tempo de pega.

4.3.2 Ensaio da MCC em Estado Endurecido

4.3.2.1 Resistência à Compressão do Compósito Cimentício com e sem MCC

As resistências à compressão nos compósitos cimentícios com o aumento da taxa da MCC foram medidas em 4 idades diferentes: 3, 7, 28 e 56 dias com corpos-de-prova cilíndricos, de tamanho 5cm x 10cm, sendo 4 amostras por idade, que foram comprimidos axialmente até a ruptura conforme procedimentos de ensaio da ABNT NBR 5739:2007 e os resultados são mostrados na Figura 28.

Figura 28 – Gráfico de resistência à compressão x idade



Fonte: Autoria própria

Na taxa de 0,2% de adição de MCC em compósitos cimentícios em todas as idades observa-se um aumento significativo da resistência, sendo que nas idades de 7 dias e de 28 dias se tem o maior ganho, em torno de 30 % comparado ao compósito sem adição de MCC. Observa-se que conforme são aumentadas as porcentagens de taxa de MCC adicionadas, piores são as resistências adquiridas.

Em seu estudo com cristais de celulose em pasta de cimento, Cao et. al, (2015) conclui que isto pode ser causado por aglomeração da celulose que atuam como concentradores de tensão (ou seja, defeitos) no pasta.

A adição de fibras a matriz de concreto tem sido reconhecido como um caminho para melhorar a capacidade de absorção de energia e resistência do concreto simples. Em seu estudo, Ferro et. al (2014) , adicionou fibras de coco tratadas ao concreto e os resultados da caracterização mecânica demonstraram que a adição aumentou consideravelmente a energia de fraturas do rompimento e a força nominal.

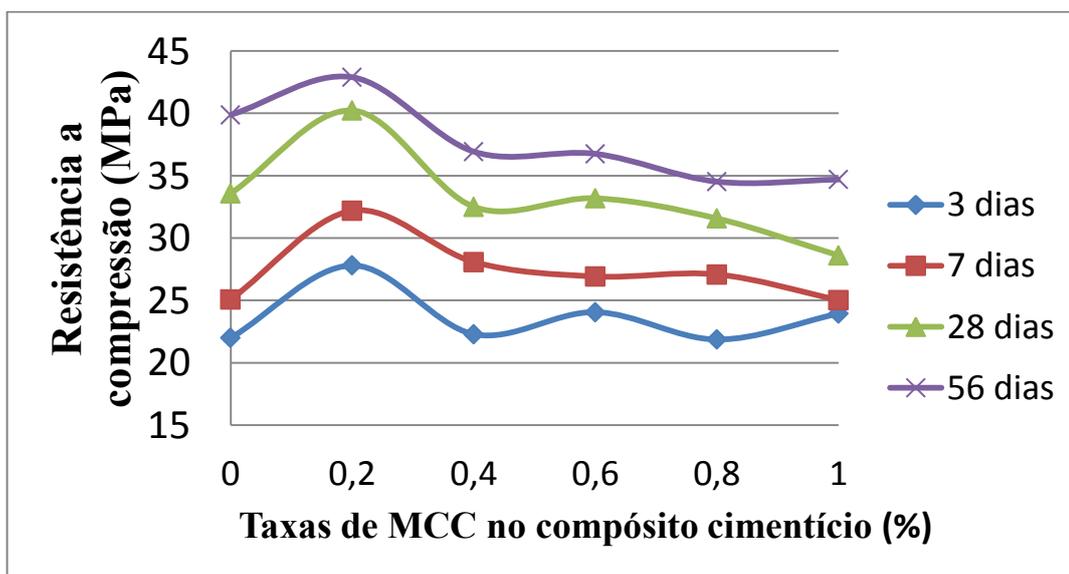
A casca de arroz contém aproximadamente 50% de celulose, 25 e 30% de lignina, e 15 e 20% de sílica (NAIR, et. al, 2008, p. 861). Estudos tem mostrado que a utilização de casca de arroz em concretos permitiu um ganho de resistência de cerca de 30% em idades novas e que em idades posteriores o ganho vai aumentando, devido à natureza altamente pozolânica (BUI, et al., 2005, p.357).

Hao e Alan, 2013, em seu estudo sobre compósitos com inserção de cânhamo, diz que a celulose é basicamente constituída por lignina, e esta é um polímero constituído de unidades de fenilpropano, este é formado por hidrocarbonetos e fornece resistência à compressão além de impedir flambagens sob cargas de compressão.

Na Figura 29, é possível observar que as resistências à compressão em todas as idades de rompimento possuem comportamentos parecidos, sendo observado que em todas elas há um ganho considerável na taxa de 0,2% de MCC e que nas demais porcentagens a resistência se manteve praticamente estável.

E ainda que, nas idades de 3 e 7 dias, nas taxas de 0,2%, 0,4%, 0,6% e 0,8% há aumento de resistência em relação ao compósito sem adição de MCC, sendo que, apenas na adição de 1% não houve acréscimo, nem perda de resistência.

Figura 29 – Gráfico resistência a compressão x taxas (%)



Fonte: Autoria própria

As idades de 7 e 28 dias são as que possuem o maior ganho de resistência em relação ao compósito sem MCC. Conclui-se ainda, que nas adições de MCC nas taxas de 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1% não crescem a resistência porém também não prejudicam as propriedades mecânicas dos compósitos.

4.3.2.2 Resistência à Tração na Flexão do Compósito Cimentício com e sem MCC

As resistências à flexão nos compósitos cimentícios com o aumento da taxa da MCC foram medidas na idade de 56 dias com corpos-de-prova prismáticos, de tamanho 4cm x 4cm x 16cm, rompidos à flexão em três pontos, conforme procedimentos de ensaio da C 348 – 14.

Os valores do cálculo da resistência à flexão (MPa) foram obtidos através da fórmula:

$$\sigma = \frac{3 * F * L}{2 * b^3}$$

Em que:

σ = Tensão na flexão (MPa),

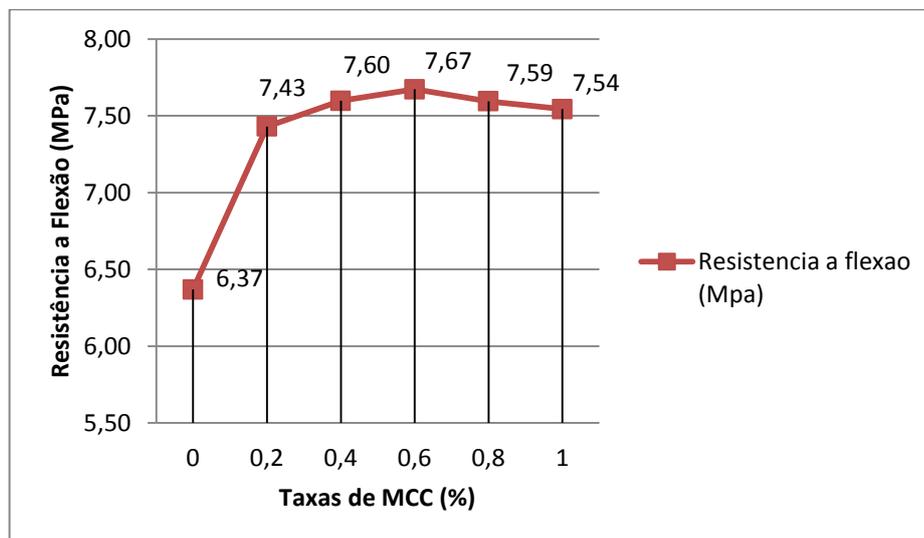
F = Força obtida no ensaio de ruptura à flexão (N),

L = Distancia entre eixos de rompimento no corpo de prova (m),

b= Altura do corpo de prova (m), sendo neste caso de 0,04 m.

Os resultados dos cálculos obtidos em ensaio são mostrados na Figura 26.

Figura 30 – Gráfico de resistência à flexão aos 56 dias x taxas da MCC



Fonte: Autoria própria

Na figura 30 é possível observar que na resistência à flexão há um aumento progressivo até a porcentagem de 0,6% de MCC, sendo esta que deteve o pico máximo de resistência de 7,67 MPa, este aumento foi de cerca de 20% em relação ao compósito sem MCC. Após isto há um decréscimo na resistência em decorrência do aumento das taxas de MCC. Cao et. al, (2015) observou que testes mecânicos mostram um aumento na resistência à flexão de cerca de 30 % com apenas volume de 0,2 % de cristais de nanocelulose em relação ao cimento.

Escamilla et al., (2002), em seu estudo com adição de fibras de celulose como reforço de compósitos cimentícios observou que a resistência à flexão relativa do compósito diminui em cerca de 45% com o aumento da fração de volume de fibras de celulose, e que, isto é uma indicação de fraca aderência entre as fibras com a matriz.

Em relação ao pico máximo de ganho de resistência à flexão ser com taxa de MCC de 0,6% e em resistência à compressão de 0,2% de MCC, Escamilla et. al (2002) explica que em ensaios de tensão à flexão em compósitos com adição de celulose há a tendência ao comportamento de um elastômero em que redistribui tensões no compósito, o que provoca microfendas ou fissuras em muitos locais resultando assim num mecanismo de dissipação de energia mais eficiente.

Hakamy, 2016, em seu estudo sobre inserção de fibras de cânhamo em compósitos cimentícios, observou que, em ensaios a flexão, aos 236 dias houve redução da resistência em comparação com 56 dias, e que isto se deve em parte a uma degradação das fibras pela exposição a matriz cimentícia, e ao fato de que, com a maior exposição ao meio alcalino as fibras foram se tornando mais quebradiças. Uma das explicações é a de que em solução de hidróxido de cálcio a lignina e hemicelulose, partes integrantes da celulose, são dissolvidas enfraquecendo a estrutura da fibra.

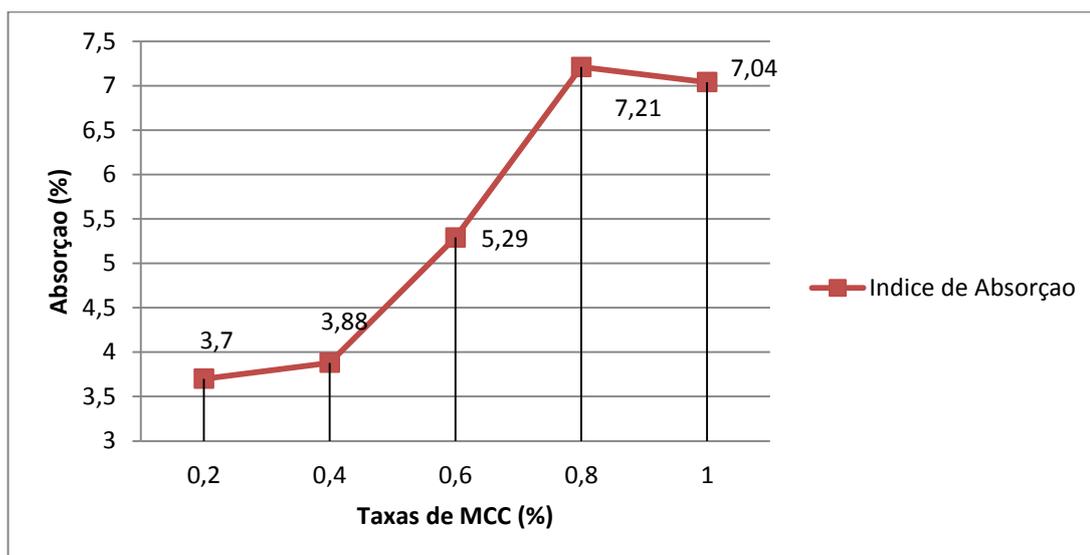
Ainda neste estudo, uma das possibilidades de melhora da degradação seria através da diminuição do hidróxido de cálcio na matriz, para isso, foram inseridas nanoargilas, possibilitando ainda, o preenchimento dos microporos, tornando o compósito mais denso.

Aly, et. al, 2011, em seu estudo sobre o efeito das propriedades da argamassa reforçada com filamentos de linho com inserção de da nano-argila e resíduos de pó de vidro observaram que em ensaios de resistência a flexão nos nanocompósitos houve pequena redução (19%) em comparação com a sua resistência inicial em 28 dias, devido à pequena degradação de fibras de linho, concluiu-se que devido a presença da nanoargila houve redução da degradação das fibras de linho.

4.3.2.3 Ensaio de Absorção do Compósito Cimentício com e sem MCC

As porcentagens de absorção nos compósitos cimentícios com o aumento da taxa da MCC foram medidas na idade de 35 dias com corpos-de-prova cilíndricos, de tamanho 5 cm x 10 cm, sendo 4 amostras por idade, conforme procedimentos de ensaio da ABNT NBR 9778:2009 e os resultados são mostrados na Figura 31.

Figura 31 – Gráfico absorção (%) em compósitos cimentícios com e sem MCC



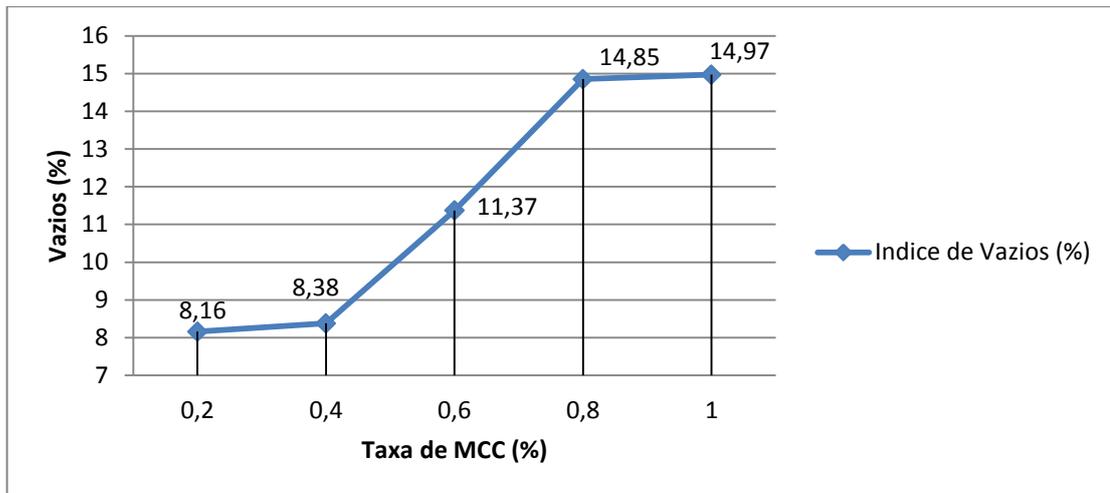
Fonte: Autoria própria

As porcentagens de absorção nos compósitos cimentícios com o aumento da taxa da MCC foram medidas na idade de 35 dias com corpos-de-prova cilíndricos, de tamanho 5 cm x 10 cm, sendo 4 amostras por idade, conforme procedimentos de ensaio da ABNT NBR 9778:2009 e os resultados são mostrados na Figura 31.

Pelo gráfico de absorção x taxa de MCC na Figura 27 é possível observar que quanto maiores foram às taxas de MCC nos compósitos cimentícios maiores foram os índices de absorção, tendo um suave declínio da taxa de 0,8% de MCC a 1% de MMC.

Segundo Coutts (2005), como a celulose é um polímero natural, suas cadeias são formadas por microfibras que são mantidas juntas por hemicelulose e lignina amorfa e que formam pequenas fibras. As pequenas fibras são montadas em várias camadas para construir a estrutura da fibra. Essas características morfológicas permitem grande retenção de água.

Figura 32 – Gráfico índice de vazios (%) dos compósitos cimentícios com e sem MCC



Fonte: Autoria própria

As porcentagens de índice de vazios nos compósitos cimentícios com o aumento da taxa da MCC foram medidas na idade de 35 dias com corpos-de-prova cilíndricos, de tamanho 5 cm x 10 cm, sendo 4 amostras por idade, conforme procedimentos de ensaio da ABNT NBR 9778:2009 e os resultados são mostrados na Figura 32.

Pela Figura 32 observa-se que conforme há o aumento das taxas de MCC nos compósitos cimentícios, maiores são os índices de vazios obtidos.

Uma suposição para o aumento dos índices de vazios nos compósitos cimentícios em decorrência do aumento das taxas são as possíveis degradações que a MCC pode sofrer estando em ambiente altamente alcalino (pH em torno de 12), sendo degradada, a MCC deixaria vazios em seu entorno promovendo maiores números de vazios em decorrências de maiores taxas, isto pode ser melhor observado, nos resultados obtidos nesta pesquisa com a degradação alcalina através do FTIR, em que, há alterações nos picos referentes aos comprimentos de ondas dos elementos químicos que formam a MCC, demonstrando assim, que sua estrutura é modificada em decorrência de sua exposição ao meio alcalino.

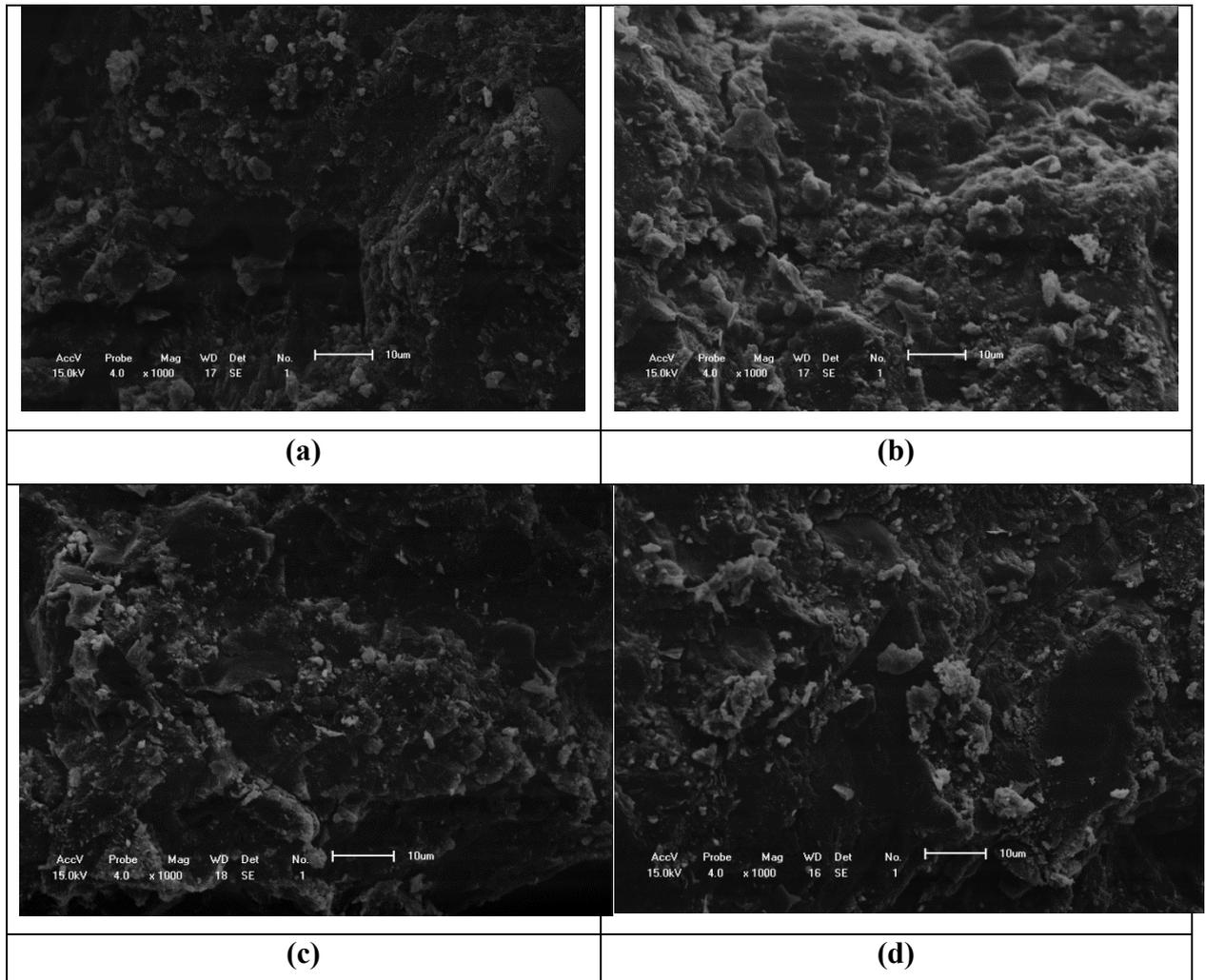
Segundo Ramakrishna e Sundararajan (2005), a hidrólise de moléculas de celulose na matriz de cimento altamente alcalina devido ao teor de hidróxido de cálcio elevado é um mecanismo que permite que as composições químicas das fibras naturais (por exemplo, lignina) sejam susceptíveis de dissolução neste meio alcalino, resultando numa diminuição na resistência à tração destas fibras.

4.3.2.4 MEV do Compósito Cimentício com e sem MCC

A capacidade de interação entre o MCC e os produtos de hidratação como a CSH ou hidróxido de cálcio (CH) é porque a MCC é constituída por várias cadeias ligadas de celulose com três grupos hidroxilo por anidroglicose unidade (FENGEL e WEGENER, 1984). Esses grupos OH livres dá a MCC a capacidade de interagir através de ligações de hidrogênio com outros compostos contendo átomos de hidrogênio em sua estrutura como CSH e CH.

Na Figura 33, a aglomeração de MCC em materiais de cimento não foi observada em análise morfológica da microestrutura, acredita-se que a este fator deve se ao fato de que os compostos químicos predominantes na matriz cimentícia, possibilitam a hidratação do cimento e envolvem a MCC de tal forma, que a torna imperceptível.

Figura 33 – Imagens do MEV dos compósitos cimentícios com e sem MCC



Fonte: Autoria própria

(a) compósito cimentício sem adição de MCC **(b)** compósito cimentício com adição de 0,2% de MCC **(c)** compósito cimentício com adição de 0,4% de MCC **(d)** compósito cimentício com adição de 0,6% de MCC.

Além disso, os cristais da MCC são saturados com água e, portanto, produtos de hidratação do cimento próximo a MCC utilizam água para a sua formação. O tamanho dos cristais e a porosidade de CSH dependem da composição do cimento e especialmente em relação água cimento (W/C) (ZONGJIN, 2011).

Uma das hipóteses, que nao possibilitaram a visualização da MCC na argamassa é a de perfeita interação com o substrato. Os tamanhos micrométricos de MCC torná-os mais reativos do que a polpa de celulose, sendo assim a MCC interagi com os produtos de hidratação de forma mais estreita do que a polpa de celulose. (HOYOS, CRISTIA E VAZQUEZ, 2013, p. 810-818).

Estudos mostram que há interação entre argamassa e subprodutos da MCC pode contribuir com a velocidade de reacao de hidratacao, permitindo um retardo de tempo de pega. Pourchez et al. (2006), estudaram o grau de substituição de éteres de celulose na reação de hidratação em pastas de cimento, ha um grande número de grupos hidroxilas na molécula de celulose que gera interações entre as moléculas de celulose, partículas de cimento e produtos de hidratação, diminuindo a velocidade de reação de hidratação.

Diminuir a velocidade de hidratação se torna um aspecto altamente positivo, devido ao fato de que em estudos com adição de MCC em compósitos cimentícios observou que houve redução de temperatura adiabatica com adição de 3% wt. de MCC em relação ao cimento. (HOYOS, CRISTIA E VAZQUES, 2013). Em estruturas maciças tais como barragens, fundações, ou qualquer elemento de mais de cerca de um metro de espessura, o calor gerado pela hidratação não pode ser facilmente liberado. Se o aumento da temperatura é significativamente elevado o concreto é submetido a uma contração térmica que pode resultar em rachaduras. (ZOGJIN, 2011).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Atualmente, no setor da construção civil há inúmeras tentativas direcionadas para melhorar o desempenho dos materiais com base no cimento, visando melhorias que explorem recursos que não causem impacto ambiental.

Uma das principais desvantagens do concreto é a sua natureza frágil o que é atribuído à sua fraca resistência à formação de fissuras. (CHUAH et al., 2014, p. 113).

A nanotecnologia tem promovido diversas pesquisas sendo esta uma das possibilidades de promover através de pesquisas melhores desempenhos em materiais utilizados na construção civil.

Sabe-se que a adição de materiais nanotecnológicos permite melhorias em se tratando no desempenho do concreto tornando-o mais denso e com uma melhor microestrutura (HARSH; ALI; PAHUJA, 2011).

Observou-se ao longo desta pesquisa que, através da inserção da microcelulose cristalina (MCC) em exposição ao meio alcalino em temperatura de 25°C e em diferentes idades houve pequenas alterações em sua estrutura química. E que, nos respectivos comprimentos de onda de 1640 cm^{-1} de 3400 cm^{-1} este efeito pode ser melhor visualizado. Tornando assim viável nesta temperatura a sua aplicação em compósitos cimentícios.

Em imagens do MEV a MCC se apresenta com estrutura morfológica irregular e rugosa. Esta observação também foi feita por Santos e Tavares (2012), onde se verificou que as partículas dos materiais apresentam uma grande variedade de formato.

Em ensaios de TGA observou-se que a perda de massa inicial da MCC começa a partir de 60 °C que ocorre através da evaporação de água, tornando viável a possibilidade de seu uso em aplicações onde se predomina temperaturas abaixo de 60 °C, sem resultar em perda de massa, viu-se que somente acima de 350 °C a MCC apresenta taxa de decomposição, tornando este, um aspecto positivo para sua aplicação em regiões com temperaturas altas.

Na calorimetria diferencial de varredura (DSC) ,observa-se pela curva de DSC um pico endotérmico em 30 °C e de -0,8 mW/mg. Segundo Moran et. al (2007) observou se o mesmo pico em celulose comercial que é devido à evaporação da água.

Em se tratando de dispersão em água destilada, foi observado que a celulose e seus cristais são de natureza hidrofílica, sendo assim, possuem como característica dificuldade em dispersão, porém como possuem superfície rugosa e irregular, contribuindo para uma alta reatividade e fácil interação.

Uma possibilidade para melhorar a dispersão é a utilização de tensoativos consistindo de mono - e di- ésteres de ácido fosfórico alquilfenol. O uso demonstrou que as superfícies revestidas com tensoativos foram eficazes em melhorar a dispersão da celulose (HEUX, CHAUVE e BONINI, 2000).

Em ensaios com inserção de MCC em argamassa no estado fresco, concluiu-se através do índice de consistência que à medida que se aumentam as taxas de MCC nos compósitos cimentícios há um decaimento progressivo da consistência (mm), isso se deve ao fato de que a MCC é um composto orgânico, onde se observa que com ela há um maior teor de retenção de água do substrato.

Em ensaios com inserção de MCC em argamassa no estado endurecido, em relação as resistências à compressão nos compósitos cimentícios observou-se como taxa 'ótima' da MCC em 0,2% de adição em compósitos cimentícios, e que, em todas as idades verifica-se um aumento significativo da resistência, sendo que nas idades de 7 dias e de 28 dias se tem o maior ganho, em torno de 30 % comparado ao compósito sem adição de MCC.

Na resistência à flexão há um aumento progressivo até a porcentagem de 0,6% de MCC, sendo esta que deteve o pico máximo de resistência de 7,67 MPa, este aumento foi de cerca de 20% em relação ao compósito cimentícios sem adição de MCC, sabe-se que com o decorrer do tempo a resistência tende a decrescer devido a degradação das fibras e, que, uma das possibilidades seria a de inserção de nanoargilas, para que, haja diminuição de NaOH na matriz, protegendo a lignina e hemicelulose – partes constituintes da estruturas das fibras.

Em relação ao ensaio de absorção concluiu-se que quanto maiores foram às taxas de MCC nos compósitos cimentícios maiores foram os índices de absorção, tendo um suave declínio da taxa de 0,8% de MCC a 1% de MMC.

Segundo Coutts (2005), como a celulose é um polímero natural, suas cadeias são formadas por microfibras que são mantidas juntas por hemicelulose e lignina amorfa e que formam pequenas fibras. As pequenas fibras são montadas em várias camadas para construir a estrutura da fibra. Essas características morfológicas permitem grande retenção de água.

Quanto ao ensaio de índice de vazios, observa-se que conforme há o aumento das taxas de MCC nos compósitos cimentícios, maiores são os índices de vazios obtidos.

Uma suposição para o aumento dos índices de vazios nos compósitos cimentícios em decorrência do aumento das taxas são as possíveis degradações que a MCC pode sofrer estando em ambiente altamente alcalino (pH em torno de 12).

Como resultado deste trabalho, a MCC devido ao seu uso promover um considerável aumento de resistência, poderá ser empregada a fim de reduzir o consumo de cimento e minimizar os impactos ambientais gerados devido a sua produção.

Desta forma, este trabalho se faz necessário tanto em relação aos impactos ambientais minimizados quanto aos fatores econômicos que poderá contribuir.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C348: Standard test method for flexural strength of hydraulic-cement mortars. Estados Unidos, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 5733. Cimento Portland com alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

_____. ABNT NBR 5739. Concreto -Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos Rio de Janeiro, 2007.

_____. ABNT NBR 7214. Areia normal para ensaio de cimento. Rio de Janeiro, 1982.

_____. ABNT NBR 7215. Cimento Portland – determinação da resistência a compressão. Rio de Janeiro, 1996.

_____. ABNT NBR 9778. Argamassa e Concreto Endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro, 2009.

_____. 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.

ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, Canada, v.99, p.1664-1671, 2007.

ALY, M.; HASHMI, M. S. J.; OLABI, A.G.; MESSEIRY, M.; HUSSAIN, A.I.; ABADIR, E. F. Effect of nano-clay and waste glass powder on the properties of flax fibre reinforced mortar. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 6, p. 19-28, 2011.

BALAGARU, P. ; CHONG, K. Nanotechnology and concrete: research opportunities. **Proceedings of ACI Session on Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives**, Estados Unidos da América, p. 15-28, nov. 2006.

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.

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

BUI, D.D.; HU, J.; STROEVEN, P. Particle size effect on the strength of rice husk ash blended gap – graded Portland cement concrete. **Cement e Concrete Composites**, v.27, p. 357-366, 2005.

CAO, Y.; WEISS, W.J.; YOUNGBLOOD, J.; MOON R.; ZAVATTIERI, P. Performance-enhanced cementitious materials by cellulose nanocrystal additions. **Production and Application of Cellulose Nanomaterials**. Peachtree Corners, USA, p. 135-136, 2013.

CAO, Y., ZAVATERRI, P., YOUNGBLOOD, J., MOON R., WEISS, J. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste. **Cement e Concrete Composites**, Estados Unidos, v. 56, p. 73-83, 2015.

CONSTRUCTION CHEMICAL. Cellulose ethers – Technical overview and product guide. Disponível em : <http://www.dowconstructionchemicals.com/na/en/pdfs/832-00226.pdf>>. Acesso em : fev. de 2016.

COUTTS, R. S. P. A review of Australian research into natural fibre cement composites . **Cement e Concrete Composites**, v. 27, 2005, p. 518-526.

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.

EICHHORN, S. J. Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications. **The Royal Society of Chemistry**, 2011, v.7, p. 303-315.

HAO, W.; ALAN, K.T.LHemp and hemp-based composites, in: *Green Composites from Natural Resources*, **CRC Press**, pp. 63–94,2013.

ESCAMILLA, G. C.; LAVIADA, J. R.; CAUICH-CUPUL, J.I.; MENDIZABAL, E.; PUIG, J.E; HERRERA- FRANCO, P. J. Flexural, impact and compressive properties of a rigid – thermoplastic matrix/cellulose fiber reinforced composites. **Composites: Part A** **33**, Mexico, v.33, 2002, p. 539-549.

FILHO, L. H. B. Métodos analíticos. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia (Goiás). p.4. 2014.

FERRO, G.; TULLIANI, J. M.; JAGDALE, P.; RESTUCCIA, L. New concepts for next generation of high performance concretes. **Procedia Materials Science** **3**, Italia, v.3, 2014, p. 1760-1766.

FENGEL D, WEGENER G. **Wood—chemistry, ultrastructure, reactions**. 1st ed. Berlin: wiley; 1984. P. 613.

FUTURELAB. **Pesquisadores criam material a partir de resíduos de madeira mais forte, barato e leve que o kevlar**. Disponível em: http://futurelab.com.br/site/futurelab_blog/pesquisadores-criam-material-a-partir-de-residuos-de-madeira-mais-forte-barato-e-leve-que-o-kevlar/. 28 mai. de 2015.

FOOD INGREDIENTS BRASIL. **A celulose microcristalina na indústria alimentícia**. Editora Insumos Ltda. vol. 15, n. 27, 2013.

GAÑAN, P.; CRUZ, J.; GARBIZU, S.; ARBELAIZ, A.; MONDRAGON, I. Stem and brunch banana fibers from cultivation wastes: effect of treatments on physic – chemical behavior. **Wiley InterScience**, Colombia, 2004.

GEORGE, J.; SABAPATHI. Cellulose nanocrystals: synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, Science and Applications**. India, 2015, p. 45-54.

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

GONZALEZ, J. S.; LUDUEÑA, L. N.; PONCE, A.; ALVAREZ, V. A. Poly (vinyl alcohol) / cellulose nanowhiskers nanocomposite hydrogels for potential wound dressings. **Materials Science and Engineering C**, Argentina, v. 34, p. 54-61, 2014.

HAAFIZ, M. K. M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I.M. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, Malaysia, v. 103, p. 119-125, 2014.

HAKAMY, A; SHAIKH, F.U.A; LOW, I. M. Effect of calcined nanoclay on the durability of NaOH treated hemp fabric-reinforced cement nanocomposites. **Materials and Design**, n. 92, p. 659-666, 2016.

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.

HEUX, L.; CHAUVE, G.; BONINI, C. Nonflocculatin and chiral-nematic self-ordering of cellulose microcrystals suspensions in nonpolar solvents. *Langmuir*, France, v. 16, 2000, p. 8210-8212.

HOYOS, C. G.; CRISTIA, E.; VAZQUES, A. Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement based composites. **Materials and Design**, v.51, 2013, p.810-818.

IRC. Innovations em Construction. Institut de recherche en construction, Conseil National de Recherche du Canada. v. 7, n. 4, p. 8, Dezembro de 2002.

J. Pourchez. Aspects physico-chimiques de l'interaction des éthers de cellulose avec la matrice cimentaire. PhD Thesis. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2006), 285 p.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibers and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, Malaysia, v. 37, p. 93-99, 2012.

KABOORANI, A.; RIEDL, B.; BLANCHET, P.; FELLIN, M.; HOSSEINAEI, O.; WANG, S. Nanocrystalline cellulose (NCC) : A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. **European Polymer Journal**, Canada, v.48, 2012, p. 1829-1837.

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

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

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.

LAMB, R. G.; SILVA, S. A. S.; SANOMIA, L. H.; DI DIO, R. Nanotecnologia aplicada ao concreto. **Revista de Ciência Exatas e da Terra UNIGRAN**, v. 1, n.1, p. 62-66, 2012.

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.

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

MATHEW, A. P.; OKSMAN, K.; SAIN, MOHINI. The effect of morphology and chemical characteristics of cellulose reinforcements on the crystallinity of polylactic acid. **Wiley InterScience**, Canada, 2005.

MARSHALL, W.M.; SIMINA P.N.; JOSEPH G. S. Measurement of Functionalised Carbon Nanotube Carboxylic Acid Groups Using a Simple Chemical Process. **Carbon**, v. 44, p 1137-1141, 2006.

MENEZES, A. J. de; SIQUEIRA, G.; CURVELO, A. A. S.; DUFRESNE, A. Extrusion and characterization of functionalized cellulose whiskers reinforced polyethylene nanocomposites. **Polymer**, France, v. 50, p. 4552-4563, 2009.

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.

MORAN, J. I.; ALVAREZ, V. A.; CYRAS, V. P.; VAZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v. 15, p. 149-159, 2008.

NAIR, D. G.; FRAAIJ, A.; KLAASSEN, A. A. K.; KENTGENS, A. P. M. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, 2008, p. 861-869.

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.

OHAMA, Y. Polymer – based admixtures. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, Inglaterra, p. 189-212, 1998.

PACHECO, F; JALALI, S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibers: A review. **Construction and Building Materials**, n. 25, p. 575–581, 2011.

PAIVA, H.; SILVA, L. M.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M. Efeito de adjuvantes sobre a reologia de uma argamassa. **1º Congresso Nacional de Argamassas de Construção – APFAC**, Lisboa, 2005.

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.

PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R.; PAIVA, M. C. Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique. **Cement and Concrete Research**, n 73, p. 215-227, 2015..

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.

PATURAL, L.; MARCHAL, P.; GOVIN, A.; GROSSEAU, P.; RUOT, B.; DEVES, O. Cellulose ether influence on water retention and consistency in cement – based mortars. **Cement and Concrete Research**, Franca, v. 41, p. 46-55, 2011.

PEREIRA, A. L. S. **Nanocompósitos baseados em PVOH e nanocristais de celulose obtidos de pseudocaule de bananeira**. 2013. 74 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

POURCHEZ, J. **Aspects physico – chimiques de l’interaction des ethers de cellulose avec la matrice cimentaire**. Tese de PhD. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (2006), 285 p.

POURCHEZ, J.; GROSSEAU, P.; GUYONNET, R.; RUOT, B. HEC influence on cement hydration measured by conductometry. **Cement and Concrete Research**, v. 36, 2006, p. 1777-1780.

RAMAKRISHNA, G.; SUNDARARAJAN, T. Studies on the durability of natural fibres and the effect of corroded fibres on the strength of mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 27, 2005, p. 575-582.

RAKI, L.; BEAUDOIN, J.; ALIZADEH, R.; MAKAR, J.; SATO, T. Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. **Materials**, n. 3, 918-942, 2010.

RONGJI, L.; JIANMING, F.; YURONG, C.; YUFENG, L.; JIANQIN, F.; JUMING, Y. Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. **Carbohydrate Polymers**, China, v. 76, p. 94-99, 2009.

SALES, R. J. F. **Materiais compósitos reforçados com nanotubos de carbono**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Militar) – Academia Militar, 2013.

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

SANTOS, F. A. dos; TAVARES, M. I. B. Preparo e caracterização de filmes obtidos a partir de Poli (Acido Lático) e celulose microcristalina. **Polímeros**, Rio de Janeiro, 2012.

SELLAMI, A.; MERZOU, M.; AMZIANE, S. Improvement of mechanical properties of green concrete by treatment of the vegetable fibers. **Construction and Building Materials**. V. 47, 2013, p. 1117-1124.

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.

SUN, X.F.; XU, F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M.S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam – exploded wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, China, v. 340, p. 97-106, 2005.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**. Academic Press, 1992.

TONOLI, G. H. D.; FILHO, U. P. R.; JUNIOR, H. S.; BRAS, J.; BELGACEM, M. N.; LAHR, F. R. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites: Part A**, Brasil, 2009.

TORGAL, F. P.; JALALI, S. Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: A review. **Construction and Building Materials**, n. 25, p. 575-581, 2011.

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.

WEI, J.; MA, S.; THOMAS, D. G. Correlation between hydration of cement and durability of natural fiber- reinforced cement composites. **Corrosion Science**, n. 106, p. 1- 15, 2016.

YAN, L.; CHOUW, N.; HUANG, L.; KASAL, B. Effect of alkaline treatment on microstructure and mechanical properties of coir fibres, coir fibre reinforced-polymer composites and reinforced – cementitious composites. **Construction and Building Materials**, n.112, p. 168-182, 2016.

YANG, H.; YAN, R.; CHEN, H.; LEE, D. H.; ZHENG, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, China, v. 86, p. 1781-1788, 2007.

ZONGJIN L. **Advanced concrete technology**. 1st ed. Hoboken; 2011.