

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIA, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS**

MARCELO MIRANDA FARIAS

**CELULOSE NANOFIBRILADA EM COMPÓSITO DE CIMENTO
PORTLAND: TRANSFORMAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS,
MICROESTRUTURAS E ANÁLISE DO POTENCIAL DE MITIGAÇÃO
DE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO**

PONTA GROSSA

2022

MARCELO MIRANDA FARIAS

**CELULOSE NANOFIBRILADA EM COMPÓSITO DE CIMENTO
PORTLAND: TRANSFORMAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS,
MICROESTRUTURAS E ANÁLISE DO POTENCIAL DE MITIGAÇÃO
DE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO**

Dissertação apresentada para obtenção de título de mestre na área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais do programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

PONTA GROSSA

2022

F224 Farias, Marcelo Miranda
Celulose nanofibrilada em compósito de cimento Portland: transformações físico-químicas, microestruturais e análise do potencial de mitigação de reação álcali-agregado / Marcelo Miranda Farias. Ponta Grossa, 2022.
177 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira.

1. Reação álcali-agregado. 2. Celulose nanofibrilada. 3. Durabilidade. I. Pereira, Eduardo. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.14

MARCELO MIRANDA FARIAS

**CELULOSE NANOFIBRILADA EM COMPÓSITO DE CIMENTO PORTLAND:
TRANSFORMAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS, MICROESTRUTURAS E ANÁLISE DO
POTENCIAL DE MITIGAÇÃO DE REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO**

Dissertação apresentada para obtenção do título de mestre pela Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ponta Grossa, 12 de dezembro de 2022



Prof. Dr. Eduardo Pereira

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Benjamim de Melo Carvalho

Departamento de Engenharia de Materiais – Universidade Estadual de Ponta
Grossa



Dr. Jose Roberto Albuquerque Gonçalves

Instituto Nacional de Tecnologia

A Deus, que sempre me ajudou nos momentos difíceis. A minha família e aos meus pais, Wanderley e Kátia, meus maiores incentivadores.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Eduardo Pereira pelos mais de seis anos de parceria, pelas diversas revisões e pelas contribuições durante todas as etapas do trabalho. Agradeço ao professor e ao Msc. Elias Pereira pela oportunidade do meu primeiro contato com a área científica e acadêmica. Levarei esses conhecimentos para o resto da vida.

À professora Dra. Patrícia Kruger e ao professor Dr. Rafael Jansen Mikami pelas diversas discussões e contribuições no desenvolvimento da pesquisa. O apoio emocional de vocês também foi essencial em diversos momentos.

Ao professor Dr. Benjamim de Melo Carvalho pelo apoio técnico-científico desde o início do trabalho. Agradeço pela ajuda na obtenção dos diversos materiais e pelos conhecimentos repassados.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR), em especial ao professor Dr. Pedro Henrique Gonzalez de Cademartori e à Dra. Talita Szlapak Franco, pela contribuição na obtenção da nanocelulose utilizada na pesquisa. Agradeço também ao professor pelas discussões em diversos momentos do desenvolvimento do trabalho.

À professora Msc. Gabriela Mazureki Campos Bahniuk e à professora Msc. Letícia Col Debella Santos pelo apoio em discussões do meu trabalho e por compartilharem momentos de trabalho no laboratório.

Aos meus companheiros de laboratório, Msc. Fernanda Brekailo, Felipe Hartman Polli, Jadiel Matias de Almeida e Matheus Villian Valenga por todos os ensinamentos compartilhados e pelos momentos de descontração na Universidade.

À todos os laboratoristas e técnicos que ajudaram na realização dos procedimentos laboratoriais. Agradecimentos especiais à Christiane Ojaimi, Cristiane Erdmann, Hudson André, Paulo Ubirajara, Silvio Gonsalves e Vanessa Chagury, pelas longas horas que dedicaram para a realização dos diversos ensaios.

À todos os amigos que me apoiaram de forma direta ou indireta. Agradecimento especial à Mayra Alves Donato e Flávia Luisa Enembreck por sempre estarem dispostas a trocar experiências e conhecimentos sobre a área acadêmica.

À infraestrutura da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), em especial ao Laboratório de Materiais de Construção Civil e ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-labmu).

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão das bolsas de estudo e pela infraestrutura oferecida.

“A ciência é um belo presente para a humanidade, não devemos distorcê-la”.

A. P. J. Abdul Kalam

RESUMO

Diversos mecanismos são capazes de gerar manifestações patológicas em estruturas de concreto, causando diminuição de sua vida útil. Dentre esses processos, destaca-se a reação álcali-agregado (RAA), reação na qual a sílica amorfa dos agregados sofre dissolução devido às hidroxilas presentes na solução de poros, gerando um gel higroscópico com características expansivas. A utilização de adições tem sido uma alternativa para mitigar o desenvolvimento da RAA. Nesse contexto, pesquisadores têm somado esforços para avaliar como a celulose nanofibrilada (CNF) pode influenciar na durabilidade e nas propriedades dos materiais cimentícios. O objetivo deste trabalho foi verificar a influência da adição de CNF em matrizes de cimento Portland sob o enfoque de modificações em propriedades de pastas e as alterações na expansão de argamassas sujeitas à RAA. Para isso, teores de 0%, 0,05%, 0,10% e 0,15% de CNF em massa de cimento foram dispersados em pastas e argamassas. A suspensão de CNF utilizada foi obtida por desfibrilamento *grinding* de *Eucalyptus sp.* As pastas foram curadas de forma selada por 30 dias e, após isso, expostas em solução de NaOH 1N por 30 dias à (80 ± 2) °C para estudo das modificações causadas pelo meio altamente alcalino nas nanofibras e propriedades químicas, físicas e mecânicas das pastas. As argamassas, por sua vez, foram curadas por 30, 60 e 120 dias. Após isso, foram realizados ensaios para avaliar como a CNF altera as propriedades e as expansões causadas pela presença de agregado reativo nas argamassas. Para isso, realizaram-se ensaios de resistência à compressão, tração, absorção, caracterizações químicas, físicas e análise de variação de expansão linear em barras de argamassa, de acordo com a NBR 15577-4. Para as pastas, observou-se que a CNF causa reduções na consistência e aumentos no tempo de início e fim de pega. Aumentos de até 59% na resistência à compressão foram verificados, já que as fibras distribuem melhor as tensões no interior do material. A elevada resistência à tração das fibras também contribuiu com aumento de até 54% na resistência à tração das pastas. Já para as argamassas, a CNF não foi capaz de contribuir com as resistências mecânicas. Quando expostas em solução alcalina de NaOH, as fibras de CNF se degradaram. Essa degradação reduz o reforço propiciado pelas fibras à matriz e forma vazios antes inexistentes, os quais se tornam pontos de concentração de tensões que afetam as resistências mecânicas. Por outro lado, teores de 0,10% de CNF foram capazes de reduzir as expansões provenientes da RAA na ordem de 10% tanto aos 60 dias quanto aos 120 dias de cura. Isto se deve ao conjunto de dois fatores: o reforço proveniente da CNF na resistência à tração da pasta de cimento e a redução da absorção das argamassas causadas pela presença nas nanofibras. Por fim, concluiu-se que a CNF é capaz de mitigar a RAA. A mesma age como uma “reserva de tensões”, que acabam reduzindo as expansões provenientes da reação, diminuindo assim consequências que podem ser danosas às estruturas.

Palavras-chave: Reação álcali-agregado. Celulose nanofibrilada. Durabilidade.

ABSTRACT

Several mechanisms generate pathological manifestations in concrete structures, causing a decrease in their service life. Among these processes, the alkali-aggregate reaction (AAR) stands out, in which the amorphous silica of aggregates is dissolved due to the hydroxyls present in the pore solution, generating a hygroscopic gel with expansive characteristics. Using additions has been an alternative to mitigate the development of AAR. In this context, researchers have joined efforts to evaluate how nanofibrillated cellulose (NFC) can influence the durability and properties of cementitious materials. This work aimed to verify the influence of NFC addition in Portland cement matrices focusing on modifications in paste properties and changes in the expansion of mortars subjected to AAR. For this, contents of 0%, 0.05%, 0.10%, and 0.15% of NFC in cement mass were dispersed in pastes and mortars. The NFC suspension was obtained by grinding defibrillation of *Eucalyptus sp.* The pastes were cured in sealed form for 30 days and then exposed to 1N solution of NaOH for 30 days at (80 ± 2) °C to study the modifications caused by the highly alkaline medium in the nanofibers and chemical, physical and mechanical properties of the pastes. The mortars, in turn, were cured for 30, 60 and 120 days. After that, tests were performed to evaluate how the NFC changes the properties and expansions caused by the presence of reactive aggregate in mortars. Tests of compressive strength, tensile strength, absorption, chemical and physical characterizations, and analysis of linear expansion variation were performed, according to NBR 15577-4. For the pastes, it was observed that NFC causes reductions in consistency and increases in the initial and final setting times. Increases of up to 59% in compressive strength were verified, as the fibers better distribute the stresses inside the material. The fibers' high tensile strength also contributed to an increase of up to 54% in the pastes' tensile strength. For the mortars, the NFC was not able to contribute to the mechanical strengths. When exposed to alkaline NaOH solution, the NFC fibers degraded. This degradation reduces the reinforcement provided by the fibers to the matrix and forms voids that did not exist before, which become stress concentration points that affect the mechanical strength. On the other hand, contents of 0.10% of NFC were able to reduce the expansions due to AAR by 10%, both at 60 and 120 days of curing. This is due to two factors: the reinforcement from the NFC in the cement paste tensile strength and the reduction of mortar absorption caused by the nanofibers. So, it is concluded that the CNF can mitigate AAR. It acts as a "stress reserve" that reduces the expansions arising from the reaction, thus reducing the consequences that can be deleterious to structures.

Keywords: Alkali-aggregate reaction. Nanofibrillated cellulose. Durability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Manifestações patológicas de estruturas afetadas por RAA.....	19
Figura 2.1 - Principais minerais reativos e exemplos de rochas possivelmente reativas.....	29
Figura 2.2 - Comparação entre a estrutura da sílica cristalina e amorfa	30
Figura 2.3 - Estrutura esquemática da shlykovita segundo a literatura	33
Figura 2.4 - Distribuição de íons na superfície do sólido de acordo com a teoria da dupla camada difusa	35
Figura 2.5 - Exsudação de gel em estrutura afetada por RAA	37
Figura 2.6 - Esquema de fatores influentes na reação álcali-agregado	38
Figura 2.7 – Quantidade total de álcalis do concreto para vários consumos e teores de álcalis do cimento.....	40
Figura 3.1 - Estrutura hierárquica da madeira e as características das microfibrilas de celulose.....	49
Figura 3.2 - Celulose e demais polímeros que a cercam	50
Figura 3.3 - Imagem de bastões de CNC com uso de micrografia.....	52
Figura 3.4 - Imagem de nanofibras de CNF com uso de micrografia	53
Figura 3.5 – Processo de branqueamento de polpa celulósica	55
Figura 3.6 - Desenho esquemático de um homogeneizador de alta pressão	56
Figura 3.7 - Esquema dos efeitos da CNF em materiais cimentícios	59
Figura 3.8 - Microscopia de uma superfície de fratura de compósito com celulose nanofibrilada.....	62
Figura 4.1 - Planejamento experimental.....	65
Figura 4.2 - Moinho utilizado para a obtenção da nanocelulose.	68
Figura 4.3 - Filme de CNF utilizado nas microscopias e no estudo de degradação da CNF	69
Figura 4.4 – a) Dispersador <i>Ultra Turrax T18 Basic</i> . b) Suspensão de CNF obtida no moinho SuperMassColloider MKCA6-2. c) Suspensão de CNF dispersa na água de amassamento.....	72
Figura 4.5 - Procedimento de mistura das argamassas e pastas de cimento	72
Figura 4.6 – a) Molde utilizado para a moldagem das barras de argamassa; b) Exemplo de barra de argamassa no estado endurecido	77

Figura 4.7 – a) Tanque para exposição de barras de argamassa; b) Relógio comparador com barra de calibração; c) Relógio comparador medindo barra de argamassa.....	78
Figura 5.1 - Espectro de FTIR da amostra de cimento CII-F-32	86
Figura 5.2 - Termograma do cimento CII-F-32.....	87
Figura 5.3 - Difratoograma de raio-X do cimento CII-F-32.....	88
Figura 5.4 - Curva de distribuição granulométrica dos agregados miúdos.....	89
Figura 5.5 - Comparativo entre curva granulométrica proposta pela NBR 15577 e a curva granulométrica do agregado utilizado.....	90
Figura 5.6 - Espectro de FTIR da amostra de agregado	90
Figura 5.7 - Difratoograma de raio-X do agregado reativo	91
Figura 5.8 – Avaliação da reatividade do agregado utilizado na pesquisa.....	92
Figura 5.9 – a) Polpa de celulose antes do refinamento. b) Fibras de CNF após o refinamento da polpa de celulose. c) Pontos de medição de diâmetro das fibras da polpa. d) Pontos de medição de diâmetro das fibras de CNF.	94
Figura 5.10 - Espectro de FTIR da amostra de celulose nanofibrilada.....	95
Figura 5.11 - Termograma de amostra de celulose nanofibrilada	96
Figura 5.12 - Difratoograma de raio-X da celulose nanofibrilada	97
Figura 5.13 - Índices de consistência das pastas com diferentes teores de CNF em sua composição	98
Figura 5.14 - Pastas de cimento apresentando a mesma consistência	99
Figura 5.15 - Índices de consistência das argamassas com diferentes teores de CNF em sua composição	100
Figura 5.16 - Argamassas de cimento apresentando a mesma consistência	100
Figura 5.17 - Relação entre teores de superplastificante (SP) e CNF utilizados para uma mesma consistência.....	102
Figura 6.1 - Influência da CNF e do superplastificante (SP) no tempo de início e fim de pega do cimento.....	104
Figura 6.2 - Espectro de FTIR das amostras de pasta de cimento sem exposição ao hidróxido de sódio	106
Figura 6.3 - Espectro de FTIR das amostras de pasta de cimento com exposição ao hidróxido de sódio	107
Figura 6.4 - Termogramas das pastas de cimento sem exposição ao meio altamente alcalino: a) Pasta REF. b) Pasta 0.05CNF. c) Pasta 0.10CNF. d) Pasta 0.15CNF .	108

Figura 6.5 - Termogramas das pastas de cimento com exposição ao meio altamente alcalino: a) Pasta REF. b) Pasta 0.05CNF. c) Pasta 0.10CNF. d) Pasta 0.15CNF .	109
Figura 6.6 - Difratoograma de raios-X das amostras de pasta de cimento sem exposição ao meio altamente alcalino.....	110
Figura 6.7 - Difratoograma de raios-X das amostras de pasta de cimento com exposição ao meio altamente alcalino.....	110
Figura 6.8 - Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de pasta de cimento: a) sem exposição em hidróxido de sódio. b) com exposição em hidróxido de sódio.....	111
Figura 6.9 – Grau de hidratação das diferentes pastas obtido por meio do ensaio de termogravimetria	113
Figura 6.10 - Desenho esquemático representando como defeitos no interior dos materiais se comportam como pontos de concentração de tensões.....	114
Figura 6.11 – Filmes confeccionados com CNF: a) Sem nenhum tipo de exposição. b) Com exposição à água em 80°C. c) Com exposição à solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente. d) Com exposição à solução de hidróxido de sódio à 80 °C.	115
Figura 6.12 - Resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos de pasta de cimento: a) sem exposição em hidróxido de sódio. b) com exposição em hidróxido de sódio	117
Figura 6.13 – Imagens de microscopia da CNF e das pastas de cimento: a) Filme de CNF com filamentos similares aos observados nas pastas. b) Imagem da pasta 0.05CNF. c) Fibra de celulose embebida na matriz cimentícia da pasta 0.05CNF .	119
Figura 6.14 - Imagem de microscopia de pasta de cimento demonstrando a formação de pontes entre fissuras pelas fibras de CNF.....	120
Figura 6.15 - Absorção por capilaridade (72 horas) das pastas de cimento: a) sem exposição em hidróxido de sódio. b) com exposição em hidróxido de sódio	121
Figura 6.16 – Pasta 0.05CNF com e sem exposição ao NaOH: a) distribuição de micro e mesoporos. b) volume de poros acumulado.....	122
Figura 6.17 - Absorção por imersão das pastas de cimento: a) sem exposição em hidróxido de sódio. b) com exposição em hidróxido de sódio	123
Figura 6.18 - a) Poro da pasta 0.10CNF antes da exposição ao meio altamente alcalino. b) Poro da pasta 0.10CNF após exposição ao meio altamente alcalino. ..	125

Figura 6.19 - Densidade das pastas de cimento obtidos por ensaio de picnometria a gás hélio: a) sem exposição em hidróxido de sódio. b) com exposição em hidróxido de sódio.....	126
Figura 7.1 - Espectro de FTIR das amostras de argamassa curadas de forma selada por 30 dias.....	131
Figura 7.2 - Espectro de FTIR das amostras de argamassa curadas de forma selada por 60 dias.....	131
Figura 7.3 - Espectro de FTIR das amostras de argamassa curadas de forma selada por 120 dias.....	132
Figura 7.4 - Termogramas das argamassas curadas de forma selada por 30 dias.	133
Figura 7.5 - Termogramas das argamassas curadas de forma selada por 60 dias.	133
Figura 7.6 - Termogramas das argamassas curadas de forma selada por 120 dias	134
Figura 7.7 - Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de argamassa aos 30, 60 e 120 dias de cura selada.....	135
Figura 7.8 - Resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos de argamassa aos 30, 60 e 120 dias de cura selada	137
Figura 7.9 - Imagens de microscopia de argamassas com CNF: a) Fibra rompida em mesmo local da microfissura. b) Fibras interligando dois lados de microfissura	138
Figura 7.10 - Absorção por capilaridade das argamassas 30, 60 e 120 dias de cura selada.....	139
Figura 7.11 - Absorção por imersão das argamassas: a) aos 30 dias de cura selada. b) aos 60 dias de cura selada. c) aos 120 dias de cura selada.....	140
Figura 7.12 - Variações dimensionais das barras de argamassa aos 30 dias de cura selada.....	141
Figura 7.13 - Variações dimensionais das barras de argamassa aos 60 dias de cura selada.....	143
Figura 7.14 - Variações dimensionais das barras de argamassa aos 120 dias de cura selada.....	146
Figura 7.15 - Modelo de expansão de argamassas submetidas à RAA aos 120 dias de cura: a) Referência. b) 0.05CNF. c) 0.10CNF e d) 0.15CNF	150
Figura 7.16 - Imagens de microscopia de poros de argamassas preenchidos com gel proveniente da RAA após 60 dias de cura selada: a) Argamassa REF. b) Argamassa 0.05CNF. c) Argamassa 0.10CNF. d) Argamassa 0.15CNF.	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Configurações de ensaios de resistência mecânica em corpos de prova de pasta de cimento	74
Tabela 4.2 - Configurações de ensaio de reatividade RAA em barras de argamassa	77
Tabela 4.3 - Configurações de ensaios de resistência mecânica em corpos de prova de argamassa.....	79
Tabela 5.1 - Caracterização físico-química do cimento CII-F-32	85
Tabela 5.2 - Caracterização física e química do agregado	88
Tabela 5.3 - Massa específica, teor de sólidos e VRA da celulose nanofibrilada.....	93
Tabela 5.4 - Potencial zeta das partículas de cimento e CNF	97
Tabela 5.5 - Proporções dos constituintes das pastas de cimento.....	101
Tabela 5.6 - Proporções dos constituintes das argamassas de cimento.....	101
Tabela 6.1 – Composição química dos cristais formados no interior do poro da Figura 6.18b obtida por EDS	125
Tabela 7.1 - Variação das expansões médias das argamassas com CNF em relação à argamassa referência, após 30 dias de cura selada	141
Tabela 7.2 - Variação das expansões médias das argamassas com CNF em relação à argamassa referência, após 60 dias de cura selada	143
Tabela 7.3 - Variação das expansões médias das argamassas com CNF em relação à argamassa referência, após 120 dias de cura selada	146

LISTA DE SIGLAS

a/c	Fator água-cimento
AASHTO	<i>American Association of State Highway and Transportation Officials</i>
ACI	<i>American Concrete Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
C ₂ S	Silicato dicálcico
C ₃ A	Aluminato tricálcico
C ₃ S	Silicato tricálcio
C ₄ AF	Ferroaluminato tetracálcico
CH	Hidróxido de cálcio
CMF	Celulose microfibrilada
CNC	Celulose nanocristalina
CNF	Celulose nanofibrilada
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CP	Corpo de prova
CP II-E	Cimento Portland composto com escória
CP II-E	Cimento Portland composto com fíler
CP III	Cimento Portland de alto forno
CP II-Z	Cimento Portland composto com pozolana
CP IV	Cimento pozolânico
C-S-H	<i>Calcium silicate hydrate</i> - Silicato de cálcio hidratado
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
DRX	Difratometria de Raios-X
DTG	Primeira derivada da curva de termogravimentria
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Elétrons
FC	Fibra celulósica
FRX	Fluorescência de Raios-X
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
LWA	Lightweight aggregate - Agregados leves
RAA	Reação álcali-agregado
RAS	Reação álcali-sílica
RASS	Reação álcali-silicato

SP	Aditivo superplastificante
TG	Termogravimetria
VRA	Valor de Retenção de Água

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	OBJETIVOS	21
1.1.1	Objetivo Geral	21
1.1.2	Objetivos Específicos	21
1.2	JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA.....	22
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	25
2	REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	27
2.1	INTRODUÇÃO	27
2.2	MECANISMO DE OCORRÊNCIA DA RAA.....	28
2.3	MECANISMO DE EXPANSÃO DO RAA	34
2.4	FATORES INFLUENTES NA RAA	38
2.5	PROFILAXIA E MITIGAÇÃO DA RAA.....	42
3	CELULOSE NANOFIBRILADA	47
3.1	INTRODUÇÃO	47
3.2	FUNDAMENTOS SOBRE FIBRAS CELULÓSICAS	48
3.3	NANOMATERIAIS CELULÓSICOS	51
3.3.1	Celulose Nanofibrilada (CNF)	52
3.3.2	Obtenção da Celulose Nanofibrilada.....	54
3.4	CNF EM MATRIZES CIMENTÍCIAS.....	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1	VARIÁVEIS DE ESTUDO.....	64
4.2	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	65
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E ESTUDO DA TRABALHABILIDADE 67	
4.3.1	Caracterização dos Materiais.....	67
4.3.2	Estudo da Trabalhabilidade.....	70

4.4	AVALIAÇÃO DOS EFEITOS FÍSICOS E QUÍMICOS DA ADIÇÃO DE CNF EM PASTAS DE CIMENTO.....	73
4.5	INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE CNF EM ARGAMASSAS SUJEITAS À REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO.....	76
4.6	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	79
4.6.1	Infravermelho por Transformada de Fourier.....	80
4.6.2	Fluorescência de Raios-X.....	81
4.6.3	Difratometria de Raios-X.....	81
4.6.4	Termogravimetria	82
5	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E ESTUDO DA TRABALHABILIDADE	85
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	85
5.1.1	Cimento.....	85
5.1.2	Agregado miúdo.....	88
5.1.3	Celulose nanofibrilada.....	92
5.2	ESTUDO DA TRABALHABILIDADE	97
5.2.1	Estudo de trabalhabilidade das pastas de cimento	98
5.2.2	Estudo de trabalhabilidade das argamassas de cimento	99
5.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	101
6	AVALIAÇÃO DOS EFEITOS FÍSICOS E QUÍMICOS DA ADIÇÃO DE CNF EM PASTAS DE CIMENTO	103
6.1	TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NAS PASTAS DE CIMENTO.....	103
6.2	TRANSFORMAÇÕES FÍSICAS, MECÂNICAS E MICROESTRUTURAS NAS PASTAS DE CIMENTO.....	111
6.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	127
7	INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE CNF EM ARGAMASSAS SUJEITAS À REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO	130
7.1	TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NAS ARGAMASSAS	130

7.2	TRANSFORMAÇÕES FÍSICAS, MECÂNICAS E MICROESTRUTURAS NAS ARGAMASSAS	134
7.3	INFLUÊNCIA DA CNF NA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO.....	141
7.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	153
8	CONCLUSÕES	155
8.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	156
	REFERÊNCIAS.....	158

1 INTRODUÇÃO

O concreto, um dos materiais mais utilizados na construção civil, é comumente constituído por cimento Portland, areia, pedra brita e água. Esse material é utilizado em grande escala, já que enfrenta a ação da água de forma satisfatória na maioria das situações de exposição, apresenta um baixo custo comercial comparado a outros materiais e pode ser moldado em diversas formas e tamanhos (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

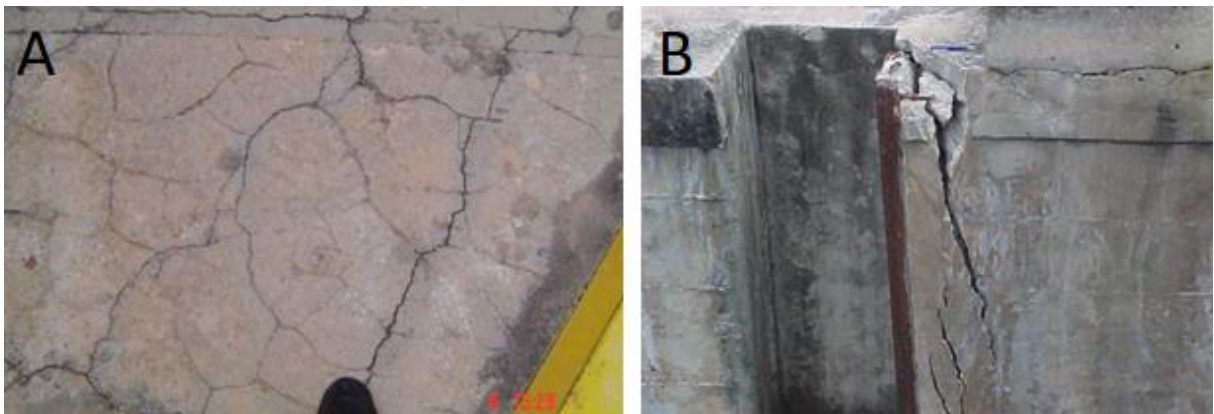
Os avanços técnicos e científicos referentes ao estudo da interação de materiais cimentícios com o ambiente permitiram um aprofundamento no entendimento de processos que modificam suas propriedades e que, conseqüentemente, diminuem a durabilidade desses materiais. Nesse contexto, a degradação do concreto pode ter origem em processos físicos e químicos, sendo que na maioria dos casos os dois atuam de forma simultânea, impossibilitando o estudo dessas degradações de forma isolada.

A reação álcali-agregado (RAA) é um ataque resultante da reação química entre minerais silicosos de agregados reativos e a solução intersticial dos poros do concreto, a qual apresenta íons sódio, potássio e cálcio (ANDERSSON *et al.*, 1989; FORADADA, 2005; FONSECA *et al.*, 2018). A presença de hidróxidos, provenientes da hidratação do cimento, permite a dissolução dos minerais silicosos, gerando um produto que se combina com os álcalis presentes na solução. Essa reação dá origem a um gel higroscópico, ou seja, um gel que atrai moléculas de água, o qual expande e gera fissuras no interior da estrutura, acarretando em perdas de resistência e de módulo de deformação do concreto. Esse tipo de ataque ocorre principalmente em estruturas situadas em locais com elevada umidade relativa, como é o caso de barragens e estruturas de pontes (GLASSER, 1979; WANG; GILLOTT, 1991; HASPARYK, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2008; RAJABIPOUR *et al.*, 2015; SAHA *et al.*, 2018).

O mecanismo dessa reação, por ser agressivo, compromete a durabilidade das estruturas. Ressalta-se que eventualmente não é possível identificar se o processo que está ocorrendo na estrutura é originado pela reação álcali-agregado, já que as primeiras manifestações macroscópicas da reação podem levar anos para serem evidenciadas (FORADADA, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Dentre as manifestações mais comuns originadas pela RAA, podem-se citar as fissurações em formas de mapa, exsudação do gel viscoso sílico-alcalino para o exterior da estrutura, bordas esbranquiçadas ao redor dos agregados, colmatação dos poros da matriz cimentícia pelos cristais e pelo gel, microfissuração e expansões da estrutura, que se não forem aliviadas, podem levar à formação de fissuras (FURNAS, 1997; HASPARYK, 1999; SILVA, 2007.a; MEHTA; MONTEIRO, 2008; PEREIRA, 2018). A Figura 1.1 (a) exemplifica uma estrutura com superfície fissurada devido à expansão do gel no seu interior, enquanto a Figura 1.1 (b) demonstra fissuras secundárias formadas pela restrição à expansão da estrutura.

Figura 1.1 - Manifestações patológicas de estruturas afetadas por RAA



Fonte: Silva (2007.a).

Visto a problemática da reação álcali-agregado, pesquisadores vêm estudando a viabilidade do uso de adições que possam melhorar as propriedades do concreto, aprimorando seu desempenho estrutural e sua durabilidade. Entre essas adições, pode-se citar o uso de cinza volante, sílica ativa, metacaulim e bentonita (MUNHOZ, 2007; WANG; WU; MEI, 2019; WEI *et al.*, 2019). As adições podem modificar a microestrutura de matrizes cimentícias, de tal modo que levam a uma diminuição da permeabilidade do material, permitindo um aumento na durabilidade das estruturas (GÜNEYISI *et al.*, 2012; SAHA, 2018).

Outros materiais que também vêm ganhando destaque são os chamados agentes de cura interna, os quais consistem de materiais pré-umedecidos que, quando utilizados em matrizes cimentícias, funcionam como uma fonte de água extra para a formação de cristais em idades de curas maiores, aumentando o grau de hidratação do cimento. Esse aumento de grau de hidratação permite a formação de

matrizes mais densas e com menor permeabilidade, possibilitando assim a redução de ataques como a reação álcali-agregado. Entre esses materiais estão os polímeros superabsorventes, os agregados finos pré-umedecidos e as fibras de madeira (ONUAGULUCHI; PANESAR; SAIN, 2014; BEYENE *et al.*, 2017; FU *et al.*, 2017; KOLOUR *et al.*, 2018). Dentre essas adições e agentes de cura interna, recentemente pesquisadores têm investigado o uso de fibras vegetais como material de reforço para compósitos cimentícios, argamassas e concretos, destacando-se no Brasil o uso de fibras de dimensões nanométricas, denominadas de nanofibras.

Dentre as nanofibras, pode-se citar a celulose nanofibrilada (CNF), material biodegradável, obtido a partir da separação da lignina e da parede celular de materiais lignocelulósicos que, por se apresentar na escala nanométrica, tem alta área superficial e grande potencial como reforço devido às suas propriedades mecânicas (HASSAN, 2012).

Entre as vantagens do uso da celulose nanofibrilada em matrizes cimentícias estão a elevada área específica desse material, sua elevada resistência à tração, sua capacidade de formar pontes de hidrogênio e sua alta razão de aspecto, propriedades que melhoram o empacotamento das partículas e a distribuição de tensões impostas ao material de uma forma mais homogênea (MISSOUM *et al.*, 2013; CORREIA, 2015; ZAABA; JAAFAR; ISMAIL, 2020).

A CNF também tem provocado reduções na porosidade e permeabilidade quando utilizadas em pastas de cimento e argamassas. Claramunt *et al.* (2011) observaram que teores baixos de adição de CNF em argamassas, da ordem de até 0,40% em relação à massa de cimento, diminuíram a porosidade da matriz, comportamento similar também observado por Mejdoub *et al.* (2017), os quais obtiveram uma diminuição de 36% na porosidade de argamassas com a adição de apenas 0,30% de CNF em relação à massa de cimento. Essa mudança na estrutura de poros é explicada pelo aumento do grau de hidratação da matriz cimentícia devido à presença das fibras, as quais agem como agentes de cura interna (JIAO *et al.*, 2016; BARNAT-HUNEK *et al.*, 2019).

A capacidade da CNF em diminuir a porosidade de pastas de cimento e consequentemente a sua permeabilidade, podem indicar a capacidade desse nanomaterial em mitigar ou atenuar a formação do gel higroscópico em matrizes cimentícias, oriundo das reações álcali-agregado. Na literatura atual, porém, não existem estudos que avaliem, de forma aprofundada, a capacidade da CNF em mitigar

a reação álcali-agregado, mesmo sendo um material que vem se mostrando como um efetivo agente de cura interna e que pode alterar a distribuição de tensões no interior da matriz cimentícia. O trabalho de Haque e colaboradores (2022) é o único trabalho que discute, de forma breve, esse fenômeno. Nesse trabalho os autores observaram uma redução de 33% nas expansões causadas pela RAA quando utilizado CNF. Porém, não foram seguidos alguns preceitos de moldagem e dosagem de argamassas presentes na norma ASTM e/ou ABNT, as quais estabelecem um traço padrão para a avaliação da reação. Além disso, não houve controle da consistência dessas argamassas, outro ponto que afeta em como as reações ocorrem no interior do material. É nesse contexto que se encontra a lacuna de conhecimento que esse projeto de pesquisa se insere.

Sendo a RAA um tema de grande relevância para a área de materiais e estruturas, e que a compreensão desse fenômeno é um desafio para a ciência dos materiais, o presente trabalho tem por objetivo aprofundar os conhecimentos sobre a influência da celulose nanofibrilada em pastas de cimento e seu efeito mitigador em argamassas de cimento expostas à reação álcali-agregado.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho foi avaliar os efeitos das mudanças microestruturais na matriz de cimento Portland contendo celulose nanofibrilada e avaliar a capacidade mitigadora da celulose nanofibrilada em processos relacionados à reação álcali-agregado.

1.1.2 Objetivos Específicos

O planejamento experimental proposto permitirá avaliar como diferentes teores de celulose nanofibrilada modificam a microestrutura das matrizes cimentícias e se a adição desse nanomaterial influenciará no processo de expansão causado pela reação álcali-agregado. Desse modo, os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Aprofundar o entendimento sobre as interações de diferentes teores de celulose nanofibrilada em pastas e argamassas de cimento Portland,

identificando a formação de fases cristalinas e modificações na microestrutura destes compósitos;

- Verificar a influência de diferentes teores de CNF na porosidade e na absorção em compósitos de cimento Portland;
- Verificar as alterações causadas por diferentes teores de CNF nas propriedades mecânicas das pastas e argamassas de cimento;
- Definir a capacidade mitigadora da celulose nanofibrilada em argamassas suscetíveis à reação álcali-agregado, relacionando, para tanto, essa capacidade mitigadora com as alterações físicas e químicas causadas pela CNF nas pastas e argamassas de cimento.

1.2 JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

Os concretos e as argamassas são materiais largamente utilizados na indústria da construção civil já que, em geral, são compósitos provenientes do cimento Portland, aglomerante produzido em grandes escalas e em diversas regiões do território nacional e internacional. Segundo o Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, estima-se que no ano de 2019 tenham sido produzidos aproximadamente 37,5 milhões de toneladas de cimento no Brasil, justificando os preços comercialmente competitivos do concreto comparado a outros tipos de sistemas estruturais.

Neste cenário, diversos mecanismos de degradação sujeitam o concreto a perdas de suas propriedades e durabilidade, como é o caso da reação álcali-agregado. Esse ataque pode ocorrer de forma isolada ou combinada com outros mecanismos de degradação, levando a alterações na microestrutura e na cinética das reações, processos esses que ainda não são compreendidos de forma plena pelo meio técnico (PEREIRA, 2018).

A RAA vem sendo estudada por pesquisadores em diversos países, destacando-se grupos de pesquisas da Argentina, Brasil, Canadá, Espanha e Estados Unidos. O primeiro caso notificado no meio científico ocorreu há cerca de 80 anos na Califórnia e foi observado pelo pesquisador inglês Thomas Elwood Stanton, o qual identificou uma reação entre a sílica dos agregados e os álcalis do cimento, que acabou por gerar um quadro fissuratório em estruturas de concreto e em rodovias (STANTON, 1940, *apud* MEHTA; MONTEIRO, 2008; SILVA, 2007.b).

No Brasil, o primeiro caso de RAA é datado da década de 1960, na Barragem de Jupia, localizada entre os estados de São Paulo e Minas Gerais. Para a produção

do concreto da barragem foram utilizados agregados com o mineral reativo chamado calcedônia, propiciando assim a ocorrência do ataque na estrutura (PRISZKULNIK, 2005; FONSECA *et al.*, 2018). Segundo Fonseca *et al.* (2018), existem atualmente 20 (vinte) casos de barragens afetadas pela reação álcali-agregado no Brasil, entre elas a Barragem de Apolônio Sales (Alagoas), a Represa Billings (São Paulo), Barragem de Furnas (Minas Gerais) e a Barragem Joanes (Bahia).

Além dos casos em barragens e pavimentos, a reação álcali-agregado pode afetar também estruturas como pontes, fundações de edifícios e usinas nucleares que estejam em contato constante com umidade (COOLEY; BRUMFIELD, 2006; MEHTA, MONTEIRO, 2008; NRC, 2011). No ano de 2005, na cidade de Recife, diversas fundações de prédios em contato com a umidade do lençol freático apresentaram manifestações patológicas decorrentes da RAA, fazendo com que, na época, mais de trinta estruturas em território nacional fossem contabilizadas como estruturas afetadas pela reação (GOMES, 2008).

Casos de reação álcali-agregado mais recentes também têm sido relatados. Yang, Li e Rao (2017) descreveram em seu trabalho a ocorrência de RAA na barragem chinesa de Três Gargantas, a qual só apresentou picos de expansão após aproximadamente 15 anos de construção, enquanto Blanco *et al.* (2019) observaram manifestações decorrentes da reação álcali-agregado em conjunto com ataque interno por sulfatos em barragem construída com uso de rochas de ardósia e filito.

Observa-se o grande número de trabalhos técnico-científicos no âmbito nacional e internacional a respeito da reação álcali-agregado, assim como diversos eventos com o intuito de realizar discussões e promover a disseminação do tema no meio acadêmico e técnico. Embora seja uma temática com muitos estudos realizados, ainda se percebem lacunas de conhecimento sobre os processos relacionados às reações químicas, os produtos formados e as formas alternativas de mitigação. É neste contexto que a justificativa do presente trabalho se aplica. Para melhor entendimento, as motivações para a realização desta pesquisa se pautam em três justificativas: tecnológica, econômica e ambiental.

A justificativa tecnológica se baseia no fato que ainda existem lacunas de conhecimento sobre certos processos formadores do gel higroscópico oriundo da RAA. Além disso, a reação álcali-agregado vem afetando obras dos mais diversos tipos em todo o mundo, a qual desencadeia manifestações patológicas como formação de manchas, fissuração e, em casos mais avançados, perda de resistência

mecânica da peça (HASPARYK, 2005). Entender as modificações microestruturais proporcionadas pelo uso da celulose nanofibrilada em matrizes cimentícias é essencial para um aprofundamento técnico nesta área de pesquisa. O estudo permitirá também prever a viabilidade desse material como agente mitigador de RAA, tornando-o, desse modo, uma possível alternativa a outros materiais mitigadores da reação já existentes no mercado, como é o caso das pozolanas e dos cimentos com menores teores de álcalis (HASPARYK, 2005; MUNHOZ, 2007; PAULON, 2016).

Já para a abordagem econômica, é essencial o entendimento e uso de materiais mitigadores da reação álcali-agregado, tanto para etapas antes da construção de estruturas suscetíveis ao ataque, quanto para estruturas já afetadas pela RAA. Obras que apresentam complicações decorrentes da reação necessitam de manutenção. Essas manutenções, na grande maioria das vezes, possuem valores elevados, já que a RAA ocorre geralmente em peças estruturais e em obras com grandes volumes de concreto. Segundo Silva (2007.a), em um período de apenas 26 anos, a África do Sul gastou cerca de 300 (trezentos) milhões de dólares em manutenções e reparos de obras afetadas por reação álcali-agregado. Estima-se que, em países desenvolvidos, cerca de 40% dos recursos que são utilizados pela indústria de construção civil sejam utilizados em obras de manutenção, corroborando com a necessidade de se minimizarem mecanismos que possam afetar as propriedades das estruturas.

Outro setor beneficiado pelo uso de materiais advindos de celulose são indústrias papeleiras, já que em muitos casos a polpa celulósica pode acabar se tornando resíduo da indústria, podendo então ser reaproveitada como produto do processamento industrial e ser utilizada para outras destinações que não a produção de papel. Assim, viabiliza-se uma alternativa de aplicação da celulose produzida. Segundo a Indústria Brasileira de Árvores (2018), durante o ano de 2017, o Brasil produziu cerca de 19,5 milhões de toneladas de polpa celulósica. O Brasil também se destaca como produtor mundial no ramo, tendo sido classificado, no ano de 2018, como o segundo maior produtor de celulose do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos (ABRACOMEX, 2018). Esses dados mostram a capacidade produtora nacional, demonstrando que usos alternativos da celulose como material de reforço em matrizes cimentícias podem se tornar viáveis economicamente.

Do ponto de vista ecológico, o uso de celulose nanofibrilada pode ser uma das destinações finais de resíduos gerados pela agroindústria ou por indústrias papeleiras,

embasando a justificativa ecológica deste trabalho. No ramo da agroindústria, podemos citar a cana-de-açúcar brasileira, já que, segundo a União da Indústria de Cana-de-Açúcar (2020), o Brasil é responsável pela produção de 20% do açúcar comercializado mundialmente. A produção, por sua vez, gera bagaço como resíduo, o qual pode ser utilizado como fonte para produção de nanocelulose (SILVA, 2016). A indústria papeleira também gera uma grande quantidade de resíduo celulósico, o qual também pode ser utilizado para a produção desse nanomaterial (VIEIRA, 2018). Como o descarte adequado de resíduos se tornou uma preocupação crescente, a sociedade vem procurando alternativas para o reuso desses materiais, buscando reduzir impactos ambientais. Entre essas alternativas, a transformação desses resíduos em cristais de celulose ou em celulose nanofibrilada para uso em matrizes do tipo poliméricas e cimentícias vem se destacando (CORREIA, 2015; SILVA, 2016).

Trabalhos relacionados ao uso de celulose nanofibrilada em argamassas e concretos começaram a ter números expressivos de publicações apenas a partir do ano de 2010. Embora o número de trabalhos ainda seja escasso, autores evidenciam melhoras em propriedades de matrizes e compósitos cimentícios causadas pelo uso de CNF (SANTOS *et al.*, 2021). Segundo Jiao *et al.* (2016), o uso de diversos teores de CNF levou a aumentos na resistência à flexão em pastas de cimento, processo também observado por outros autores em compósitos cimentícios, como Coutts e Warden (1987) e Savastano Júnior, Waden e Coutts (2000). Observou-se também que o uso de quantidades moderadas de celulose nanofibrilada leva a aumentos na resistência à compressão e diminuição de porosidade em pastas de cimento e peças de concreto, devido ao aumento do grau de hidratação da matriz em idades posteriores (JIAO *et al.*, 2016; BARNAT-HUNEK *et al.*, 2019). Evidencia-se assim o potencial do uso desse material para se atender as mais diversas propriedades do concreto.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em oito capítulos. O primeiro capítulo é uma introdução à temática da pesquisa, com exposição dos objetivos e justificativas do desenvolvimento dessa.

No segundo e terceiro capítulos são apresentadas o referencial teórico sobre a reação álcali-agregado e a celulose nanofibrilada, respectivamente. Por meio desses capítulos é possível se compreender o estado da arte de ambos os temas.

No quarto capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento da pesquisa, no qual é explorado a divisão do programa experimental em três partes: i) caracterização de materiais e estudo da trabalhabilidade; ii) avaliação dos efeitos físicos e químicos da adição de CNF em pastas de cimento e iii) investigação dos efeitos da adição de CNF em argamassas sujeitas à reação álcali-agregado.

No quinto capítulo são discutidas as caracterizações dos materiais utilizados na pesquisa e o estudo de trabalhabilidade realizado para as pastas e argamassas de cimento. No sexto e sétimo capítulos são apresentados os resultados e discussões das análises realizadas para pastas e argamassas com CNF em sua composição, e como essas podem influenciar na reação álcali-agregado. Por fim, uma conclusão geral do trabalho é apresentada no capítulo oito, no qual também são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

2 REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

2.1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland, material aglomerante utilizado para a produção de pastas, argamassas e concretos, é um material manufaturado a partir do uso de calcário (carbonato de cálcio) e argila. Como resultado da calcinação e posterior moagem desses materiais, obtém-se um produto pulverulento constituído por quatro fases principais: silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ou C_3S), silicato bicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ou C_2S), aluminato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ou C_3A) e o ferro-aluminato tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_3\text{O}_3$ ou C_4AF). São ainda adicionadas fases de sulfato de cálcio (CaSO_4) para que, em contato com a água, o aglomerante não hidrate e endureça instantaneamente, permitindo-se trabalhar com o material por um período maior de tempo (TAYLOR, 1997; LOPES, 2004).

Outros componentes importantes presentes no cimento são os chamados álcalis. Esses são provenientes do processo de calcinação dos compostos silicosos em conjunto com a argila que é utilizada para a produção do clínquer (HASPARYK, 2005; RAJABIPOUR *et al.*, 2015). Como são empregadas temperaturas da ordem de 1450°C , os íons K^+ e Na^+ passam por um processo de vaporização, condensando-se principalmente na superfície do clínquer. Esses íons podem se ligar à hidróxidos (NaOH e KOH), tendo maior solubilidade em água, ou à sulfetos (K_2SO_4 , $((\text{K},\text{Na})_2\text{SO}_4)$ e $\text{K}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$) produzindo produtos de menor solubilidade (TAYLOR, 1997; SHIMADA, 1999; RAJABIPOUR *et al.*, 2015). Além de serem encontrados no cimento, os álcalis podem estar presentes no ambiente e em adições, como em soluções de cloreto de sódio e sulfato de sódio, em água marinha, lençóis freáticos, produtos industriais e de limpeza (VALDUGA; PAULON, 2004; HASPARYK, 2005; MIZUMOTO, 2009; OWSIAK, ZAPAŁA-SŁAWETA; CZAPIK, 2015).

A reação álcali-agregado (RAA), então, ocorrerá devido à reação desses álcalis com a sílica amorfa dos agregados. Os íons álcalis (Na^+ e K^+), em presença de hidroxilas (OH^-), conseguem se instalar no interior da estrutura da sílica amorfa dos agregados. Como sequência um gel higroscópico é formado, que em contato com a água expande, gerando uma série de manifestações patológicas na estrutura (GLASSER, 1979; TAYLOR, 1997; MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Vale ressaltar que a reação álcali-agregado pode ser classificada de diferentes formas de acordo com a composição mineralógica dos agregados reativos

envolvidos (POOLE, 1992; HASPARYK, 2005; TIECHER, 2006; NBR 15577-1, 2018), sendo aqui citadas a reação álcali-sílica e a reação álcali-silicato.

A reação álcali-sílica (RAS) é o tipo de reação álcali-agregado mais conhecida e difundida, sendo o tipo de reação que, em geral, ocorre de forma mais rápida (HASPARYK, 2005). Por esse motivo, normalmente o mecanismo de reação da RAA é explicado de acordo com os mecanismos observados na RAS. Sendo assim, esse mecanismo será tratado no presente trabalho na denominação genérica de “RAA”.

Já a reação álcali-silicato (RASS), apresenta o mesmo mecanismo de reação que a reação álcali-sílica (RAS). O que as diferencia é que a última ocorre de forma mais lenta por apresentar minerais reativos mais dispersos na matriz do agregado (POOLE, 1992; HASPARYK, 2005). Vale ressaltar que a reação álcali-silicato é o tipo de reação mais encontrada no Brasil, já que foi observada a ocorrência desse tipo de reação em diversas barragens do território nacional. Dentre essas barragens, podem-se citar casos como a Barragem Apolônio Sales, no estado de Alagoas, e as barragens de Joanes e Paulo Afonso, no estado da Bahia (KIHARA, 1986 *apud* VALDUGA, 2002).

Observados esses conceitos iniciais, o presente capítulo apresentará de forma mais detalhada o estado da arte dos mecanismos de ocorrência e de expansão, os fatores influentes, as manifestações patológicas geradas e os métodos de prevenção e mitigação da reação álcali-agregado.

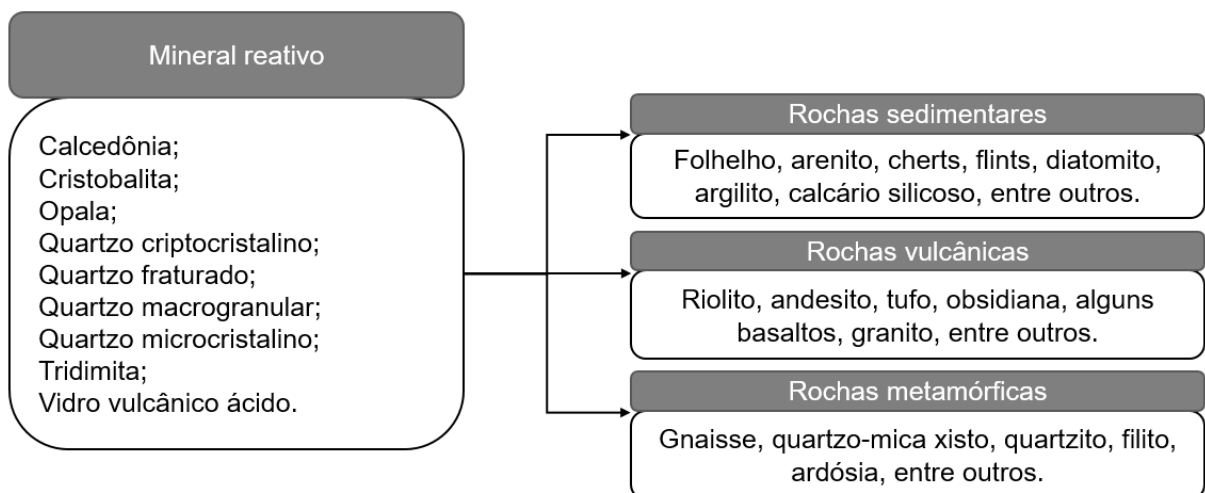
2.2 MECANISMO DE OCORRÊNCIA DA RAA

Para compreensão do mecanismo de formação da reação álcali-agregado (em específico a reação álcali-sílica), em um primeiro momento é necessário se entender o processo de hidratação do cimento. As fases do cimento, quando em contato com água, dissolvem-se e precipitam na forma de hidratos. A hidratação dos aluminatos (C_3A e C_4AF) permite com que ocorra o processo de enrijecimento e pega dos materiais cimentícios. Já a hidratação dos silicatos (C_3S e C_2S) é importante para o processo de endurecimento do compósito, sendo o responsável pelas alterações na resistência desses materiais. É importante salientar que cada fase apresenta uma velocidade de hidratação diferente, alterando assim a função de cada um dos hidratos nas características plásticas e endurecidas da matriz cimentícia (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Ao hidratar, os ânions em solução são utilizados para formar produtos pouco solúveis, como o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e a etringita ($C_6A\dot{S}_3H_{32}$). Por outro lado, os cátions sódio e potássio estão, inicialmente, na forma de hidróxidos (NaOH e KOH). Esses hidróxidos são solúveis e, ao se hidratarem, liberam íons hidroxila (OH^-), Na^+ e K^+ na solução de poros. Além dos íons de hidroxilas e álcalis, outros íons também estarão presentes na solução de poros, como é o caso do íon cálcio (Ca^{2+}) e dos íons sulfato (SO_4^{2-}) (TAYLOR, 1997).

Após um período entre 12 a 16 horas de início da hidratação, ocorre uma redução considerável na concentração de íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} , predominando assim a presença de íons alcalinos na solução de poros, havendo conseqüente aumento no pH da solução. A reação álcali-agregado então poderá ser observada em matrizes cimentícias que apresentem essas condições químicas em seus poros. Na solução haverá, então, a presença de íons alcalinos (K^+ e principalmente Na^+) e íons hidroxila (OH^-), os quais reagirão com os minerais amorfos presentes nos agregados (TAYLOR, 1997; TIECHER, 2006). A Figura 2.1 expõe os minerais reativos amorfos mais comuns e traz exemplos de rochas que podem ser reativas devido à presença desses minerais na sua matriz.

Figura 2.1 - Principais minerais reativos e exemplos de rochas possivelmente reativas

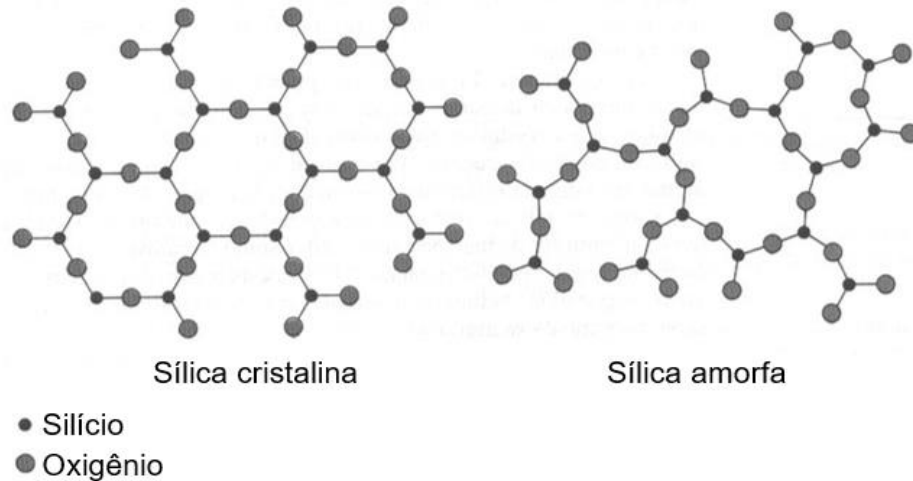


Fonte: adaptado de ABNT NBR 15577-3 (2018).

No Brasil, os minerais reativos mais comuns são os feldspatos alcalinos, a opala, também conhecida como sílica amorfa, a calcedônia, que é uma variante do quartzo criptocristalino, o quartzo com extinção ondulante, que consiste de quartzo submetido a tensões tectônicas, a tridimita, a cristobalita e os vidros vulcânicos

(VALDUGA; PAULON, 2004; HASPARYK, 2005; TIECHER, 2006). Vale ressaltar que a sílica amorfa é basicamente uma estrutura que, ao contrário da sílica cristalina, não apresenta continuidade ou organização na disposição dos átomos no espaço (MUNHOZ, 2007), como é representado na Figura 2.2.

Figura 2.2 - Comparação entre a estrutura da sílica cristalina e amorfa

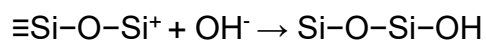


Fonte: traduzido de Callister (2002).

O ataque aos compostos silicosos dos agregados é explicado por diversos autores, sendo estes: Glasser (1979), Glasser e Kataoka (1981), Wang e Gillott (1991), Bažant e Steffens (2000), Kurtis e Monteiro (2003), Hasparyk (2005), Garcia-Diaz *et al.* (2006), Rajabipour *et al.* (2015) e Saha *et al.* (2018). Os silicatos estão presentes no agregado na forma de uma rede tridimensional composta por tetraedros de oxigênio com um átomo de sílica no centro, os quais se ligam aos outros tetraedros por meio de pontes de oxigênio, formando o que é chamado de siloxano ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) (SHELBY, 2005).

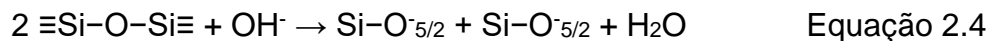
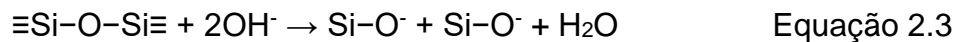
Nesse contexto, o ataque das hidroxilas pode ser dividido em duas etapas: i) etapa A: ataque das hidroxilas à região externa da sílica amorfa, chamado de ataque topoquímico e ii) etapa B: ataque à estrutura mais interna da sílica amorfa.

A etapa A começa quando, em meio alcalino contendo OH^- , inicia-se o ataque progressivo das hidroxilas aos siloxanos externos ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}^+$), formando assim o silanol ($\text{Si}-\text{OH}$), conforme a Equação 2.1.



Equação 2.1

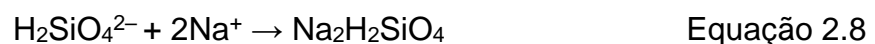
Em um segundo momento do ataque topoquímico (ainda na etapa A), ocorre outro ataque pelos íons hidroxilas, porém dessa vez a quebra da estrutura da sílica ocorrerá no silanol (Si-OH) formado na Equação 2.1. Esse processo ocorre por meio de uma reação ácido-base, onde a sílica acaba adquirindo caráter ácido (Si-O⁻) e a solução de poros, um caráter básico. Isso resulta na liberação de água, conforme demonstrado na Equação 2.2. Na etapa B do ataque, os íons hidroxila em excesso acabam por atacar as ligações mais internas da estrutura, como o grupo siloxano (≡Si-O-Si≡), também formando íons Si-O⁻ dissociados, conforme a demonstrado na Equação 2.3 e na Equação 2.4.

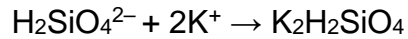


Ainda na etapa B, após a quebra do siloxano, com formação de íons Si-O^{-5/2}, as hidroxilas promovem uma nova quebra da sílica, formando, em ambientes com alto pH, o ácido ortosilícico (H₂SiO₄) e monômeros de silicatos (H₃SiO₄⁻ e H₂SiO₄²⁻), conforme a Equação 2.5.



Os álcalis (Na⁺ e K⁺), durante a etapa A e B, entrarão na estrutura dos íons Si-O⁻ (formados conforme a Equação 2.2 e a Equação 2.3) para que ocorra o balanceamento das cargas negativas, como mostrado na Equação 2.6 e na Equação 2.7. Durante a etapa B, após a formação dos monômeros de silicatos (Equação 2.5), os álcalis também serão adsorvidos à estrutura desses monômeros para que haja o balanceamento de cargas, formando assim o gel sílico alcalino propriamente dito, segundo as a Equação 2.8 e Equação 2.9.

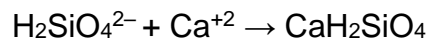




Equação 2.9

A composição química do gel formado pela reação álcali-agregado pode ser variada, destacando-se os géis com composição química $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$, $\text{K}_2\text{H}_2\text{SiO}_4$, NaH_3SiO_4 , KH_3SiO_4 ou ainda o CaH_2SiO_4 (COUTO, 2008). O CaH_2SiO_4 é formado pela entrada do cálcio na composição do gel, e isso ocorre devido à dupla camada iônica positiva do cálcio (Ca^{++}) e sua capacidade de adsorver moléculas de água, permitindo com que esses íons se aproximem da superfície do gel.

Com a aproximação do cálcio, o gel tende a acumular a água, expandindo-se e levando à abertura de sua membrana, facilitando a entrada e troca dos álcalis sódio e potássio por íons cálcio, como demonstrado na Equação 2.10. Desse modo, os álcalis são liberados na solução de poros, propiciando novos ciclos de formação de gel (WANG; GILLOTT, 1991).

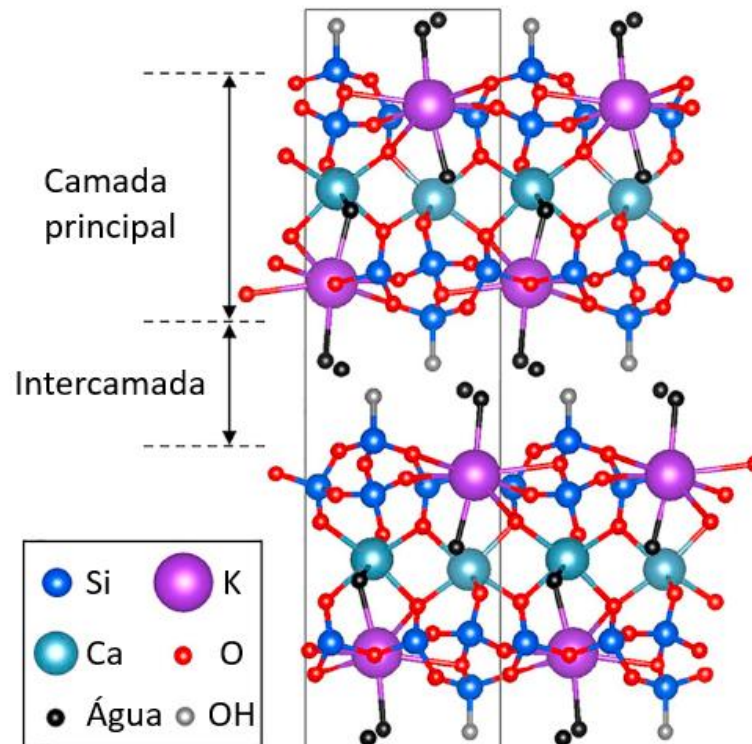


Equação 2.10

Diversos trabalhos têm abordado a porção cristalina que o gel higroscópico exibe. Dentre esses, destacam-se as pesquisas de Cole e Lancucki (1983) e de Ceukelaire (1991) que descreveram, respectivamente, a estrutura do gel baseado na estrutura dos minerais okenita e rhodesita. Shi *et al.* (2019), descreve que o gel apresenta uma estrutura próxima ao do mineral shlykovita, estando na forma de camadas de silicatos, onde os tetraedros de sílica (SiO_4^{2-}) são balanceados por íons K^+ e Ca^{2+} na camada principal, e balanceados por íons H^+ na intercamada, como demonstrado na Figura 2.3.

É importante salientar que a RAA apenas formará o gel expansivo se dispuser da presença de um álcali (sódio ou potássio) e cálcio de forma concomitante. Sem a presença de cálcio, o principal produto da reação será apenas a sílica amorfa, que permanecerá de forma inócua na solução de poros. Para que o gel se forme, a solução deve apresentar cálcio (em pequena quantidade) e uma quantidade significativa de álcalis (SHI *et al.*, 2019; RAJABIPOUR *et al.*, 2015; VISSER, 2018).

Figura 2.3 - Estrutura esquemática da shlykovita segundo a literatura



Fonte: traduzido de Zubkova *et al.* (2010).

Se o gel apresentar alto teor de cálcio, ele se torna mais rígido e não expande. Por outro lado, se o gel apresentar baixo teor de cálcio, esse apresentará muita expansão, mas viscosidade baixa (URHAN, 1987). Por esse motivo, existe um ponto em que a composição de cálcio no gel é tal que permite uma capacidade de expansão e uma viscosidade suficiente para que ocorra a degradação da estrutura (RAJABIPOUR *et al.*, 2015). Desse modo, o gel higroscópico expansivo formado nos agregados consiste predominantemente de sílica, álcalis (Na^+ e K^+) e cálcio com relação $(\text{Na}+\text{K})/\text{Si} \cong 0,25$ e relação $\text{Ca}/\text{Si} \cong 0,25$ (LEEMANN *et al.*, 2016).

Se a concentração de cálcio for superior, o excesso desse íon produzirá C-S-H, o qual é mais rígido que o gel, além de não ser reativo. Esse C-S-H, se produzido, permanece na superfície do gel álcali silicoso, impedindo a difusão de íons hidroxila e álcalis adicionais para o interior do gel. Desse modo, a dissolução da sílica cessará se a taxa de cristalização de C-S-H em sua superfície for maior que a de sua dissolução. Habitualmente, a situação mais comum é a baixa concentração de íons Ca^{2+} próxima ao agregado, fazendo com que essa barreira física não seja criada, permitindo que a dissolução da sílica e a consequente formação do gel continue ciclicamente (POWERS; STEINOUR, 1955; MARAGHECHI *et al.*, 2016).

2.3 MECANISMO DE EXPANSÃO DO RAA

Segundo Mehta e Monteiro (2008), a mobilidade do gel no interior da estrutura será dependente da solubilidade do gel na água, permitindo com que esse possa ir da partícula do agregado onde foi formado para as regiões microfissuradas do agregado e do concreto. Por esse motivo, é essencial a disponibilidade constante de água para que haja aumento dos processos de fissuração. Como consequência da formação de microfissuras geradas pelo gel, surge a possibilidade da ocorrência de outros mecanismos patológicos, como é o caso da lixiviação (POOLE, 1992).

O mecanismo de expansão do gel pode ser explicado por três diferentes teorias: i) teoria da pressão osmótica; ii) teoria da adsorção; iii) teoria da dupla camada elétrica (DIAMOND, 1975; HOBBS, 1988; PREZZI; MONTEIRO; SPOSITO, 1997; HASPARYK, 1999).

A teoria da pressão osmótica foi proposta por Hansen, em 1944, e enunciava que a expansão anormal do concreto ocorria como consequência da pressão hidráulica gerada pelo gel. No caso dessa teoria, a osmose era utilizada como explicação para a absorção de água pelo gel. Essa hipótese, porém, acabou sendo contestada por alguns pesquisadores, já que pressões hidráulicas decorrentes de fluidos não poderiam causar expansões tão severas quanto as que estavam sendo observadas (POWERS; STEINOUR, 1955; HASPARYK, 2005).

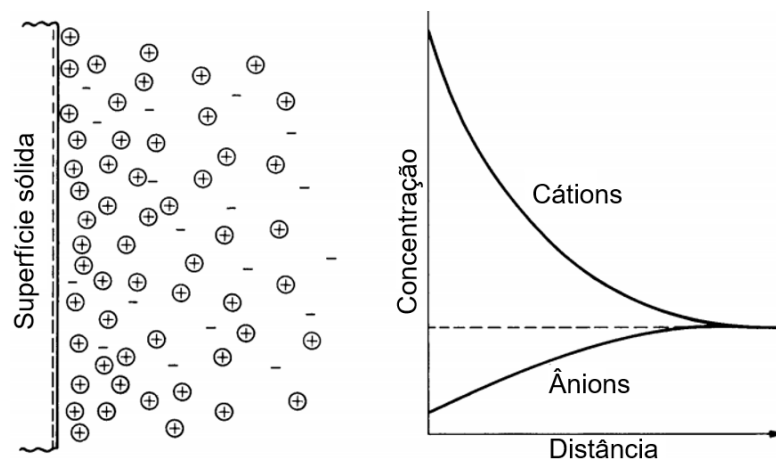
Já a teoria da adsorção, de acordo com Diamond (1975), consiste basicamente do aumento volumétrico do gel quando esse se torna saturado e quando da ocorrência de trocas iônicas entre álcalis e íons cálcio. A expansão será função da concentração volumétrica do gel, de sua taxa de crescimento e das suas propriedades físicas. Se a taxa de crescimento for baixa, o gel pode migrar pela estrutura de forma a dissipar suas tensões sem compromê-la. Por outro lado, se a taxa de crescimento for alta, as tensões são tais que podem causar fissuração da peça.

Nessa teoria, em um primeiro momento ocorre o crescimento do gel, porém sem gerar pressão suficiente para criar microfissuras. Em um segundo momento, as tensões criadas são consideráveis, gerando microfissuras ao redor dos agregados e ocasionando mínimas expansões. Após isso o gel se desloca para as microfissuras formadas, aumentando novamente as tensões internas, a qual será suficiente para causar a formação de microfissuras extensas e intensificar as expansões consideravelmente (DIAMOND, 1975; HOBBS, 1988).

Já a teoria da dupla camada elétrica pode ser explicada se utilizando de conceitos simples da química de superfície, já que a expansão proveniente do aumento do gel é atribuída às forças de repulsão da dupla camada elétrica formada sobre a sílica (HASPARYK, 2005; VISSER, 2018). O surgimento dessa dupla camada elétrica é consequência do contato entre uma fase líquida e uma fase sólida, levando à formação de cargas na superfície do sólido. No caso de materiais cimentícios, a superfície sólida corresponde à sílica e a superfície líquida corresponde à solução de poros (PREZZI; MONTEIRO; SPOSITO, 1997).

Essa hipótese foi descrita por Prezzi, Monteiro e Sposito (1997), a qual baseia-se na teoria de dupla camada de Gouy-Chapman. Devido à presença dessa dupla camada de íons, onde a sílica carregada negativamente interage com a solução alcalina de poros, que está carregada positivamente, o processo de dissolução da sílica se torna constante, conforme ilustrado na Figura 2.4. Aumenta-se assim a quantidade de sílica dissolvida na solução, que reage com os íons álcalis presentes, formando então o gel, o qual expande quando em contato com água.

Figura 2.4 - Distribuição de íons na superfície do sólido de acordo com a teoria da dupla camada difusa



Fonte: traduzido de Mitchell e Soga (2005).

Como a superfície da partícula carregada apresenta carga negativa, íons positivos, como os íons de sódio e potássio, e preferencialmente os íons bivalentes de cálcio (Ca^{2+}), se aproximam para que ocorra o contrabalanceamento (OLIVEIRA, 2000 *apud* HASPARYK, 2005; CHATTERJI, 2005; RAJABIPOUR *et al.*, 2015). Esses íons de cálcio são na maioria originados da portlandita (hidróxido de cálcio), o principal componente que regula o pH da solução alcalina, fator muito importante para a

ocorrência da RAA, a qual é favorecida em meios com pH alcalino (WANG; GILLOTT, 1991).

De acordo com Prezzi, Monteiro e Sposito (1997), em um primeiro momento não há contato entre a sílica reativa com a solução alcalina dos poros. Após o contato entre essas fases, a superfície da sílica passa a ter uma superfície carregada negativamente, onde a alcalinidade da solução de poros permite a dissolução contínua da sílica e a formação de uma dupla camada difusa nas proximidades dela. Com o passar do tempo, a concentração de íons vai aumentando, enquanto a espessura da dupla camada difusa e a sua repulsão diminuem. Como ocorre um aumento da quantidade de íons nessa região, a concentração de íons na dupla camada chega um valor crítico. As partículas presentes então se aproximam até o ponto em que as forças de Van der Waals superam as forças de repulsão entre os íons de mesma carga, formando assim o gel.

A teoria da dupla camada corrobora ainda com o fenômeno explicitado ao fim do item 2.2, no qual géis com maiores concentrações de cálcio apresentam menores expansões. Isso se deve ao fato de que a valência dos íons presentes na dupla camada difusa interfere na espessura da mesma e na sua força de repulsão. Sendo assim, íons monovalentes (como é o caso do Na^+ e K^+) formam duplas camadas mais espessas e com maiores forças de repulsão, enquanto íons bivalentes (como o Ca^{2+}) formam duplas camadas menos espessas e com menores forças de repulsão, ou seja, desse modo, géis sódicos e potássicos geram pressões maiores que géis cálcicos (POWERS; STEINOUR, 1955; URHAN, 1987; PREZZI; MONTEIRO; SPOSITO, 1997).

Como decorrência da formação do gel expansível, diversas manifestações patológicas podem ser geradas nos compósitos cimentícios. Dentre essas manifestações, as mais comuns são as manchas esbranquiçadas e fissuras em formas de mapa na superfície da estrutura, assim como a exsudação do gel formado na reação química. Em casos mais avançados do ataque, a formação do gel pode também levar à perdas da resistência mecânica do material (MEHTA; MONTEIRO, 2008; OWSIAK, ZAPAŁA-SŁAWETA; CZAPIK, 2015).

Fissuras em formas de mapa são manifestações comuns decorrentes da RAA, como as que foram observadas na Ponte Paulo Guerra, no Brasil, detalhadas nos trabalhos de Andrade (2014) e Helene, Carvalho e Pacheco (2016). Essas fissuras em mapa surgem devido à expansão do gel, que gera esforços uniformes em todas

as direções da estrutura, excedendo a resistência à tração do concreto e fazendo com que se formem fissuras em um formato padrão de “estrela”. A junção dessas fissuras em formas de “estrela” leva à formação das fissuras em formas de “mapa” (OWSIAK, ZAPAŁA-SŁAWETA; CZAPIK, 2015). Outra manifestação patológica comum é a exsudação do gel, como demonstrado na Figura 2.5. A figura demonstra o processo ocorrendo em uma barragem de usina hidrelétrica, onde o gel exsudou para o exterior da estrutura, de forma preferencial nas juntas dos blocos.

Figura 2.5 - Exsudação de gel em estrutura afetada por RAA



Fonte: O autor.

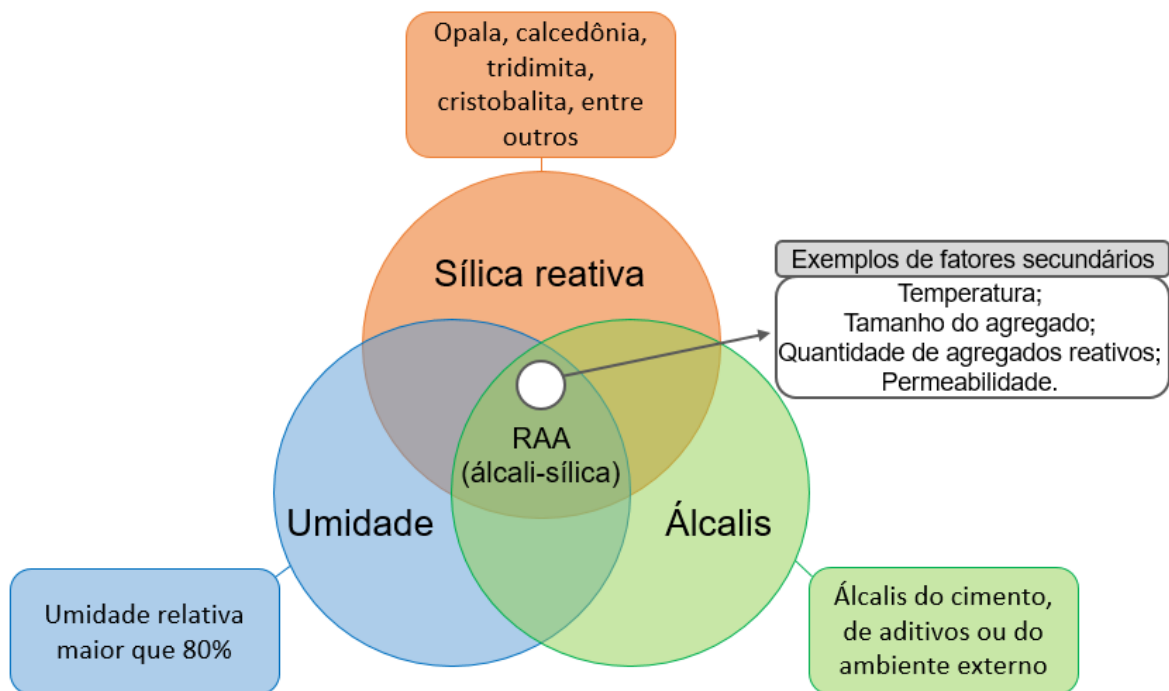
A reação álcali-agregado pode afetar também propriedades mecânicas da estrutura. Nas primeiras idades, em geral, não é possível se observar grandes mudanças na resistência à compressão. Porém, ao longo dos anos, a formação de fissuras e microfissuras levam à diminuições na resistência (ISLAM; GHAFORI, 2015). Pereira (2018) também observou em argamassas curadas em água um período inicial sem grandes mudanças nas resistências à compressão e tração, fenômeno explicado pelo tempo necessário para que ocorram as primeiras reações de formação do gel. Em idades posteriores de cura, devido à formação de fissuras, o autor relata a diminuição da resistência mecânica do material.

A RAA pode causar outras manifestações patológicas, como deslocamentos na superfície do concreto, perda de estanqueidade da estrutura, descolamento entre a argamassa e o agregado devido à perdas de aderência entre ambos, movimentação e desalinhamento das superfícies livres de barragens e travamento de equipamentos e peças móveis, como turbinas e comportas (HASPARYK, 2005).

2.4 FATORES INFLUENTES NA RAA

Segundo Priszkulnik (2005) e Owsiak, Zapała-Sławeta e Czapik (2015), a reação álcali-agregado se formará quando o meio apresentar três características básicas: umidade, álcalis e presença de sílica amorfa no agregado. Nesta seção, serão discutidos tanto esses fatores primários quanto outros fatores secundários que afetam a formação do gel higroscópico. Os fatores secundários serão aqueles que, se presentes, potencializam a formação do gel, não sendo sua presença essencial para que a RAA ocorra. Dentre esses fatores estão a temperatura, os ciclos de molhagem e secagem, a permeabilidade da matriz cimentícia e o fator água/cimento (a/c). O esquema apresentado na Figura 2.6 mostra, de forma resumida, os fatores primários e secundários abordados no presente item deste trabalho.

Figura 2.6 - Esquema de fatores influentes na reação álcali-agregado



Fonte: adaptado de Owsiak, Zapała-Sławeta e Czapik (2015).

A umidade será um requisito essencial para que a RAA ocorra, já que sua presença permite o transporte de íons álcalis e hidroxilas no interior da matriz cimentícia e é responsável pelo inchamento do gel (POOLE, 1992; STEFFENS; LI; COUSSY, 2003; HASPARYK, 2005).

Segundo Poole (1992), a expansão decorrente da reação álcali-sílica é função da umidade relativa (UR) no interior da peça de concreto, sendo que para valores menores que 70% os valores de expansão são praticamente desprezíveis, enquanto para valores de umidade relativa maiores que 80%, essa expansão torna-se visível. Vale ressaltar que, pela umidade ter um papel importante na RAA, estruturas que estão em contato direto com água, como barragens, fundações e estruturas marinhas, são mais sujeitas à ocorrência da reação (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

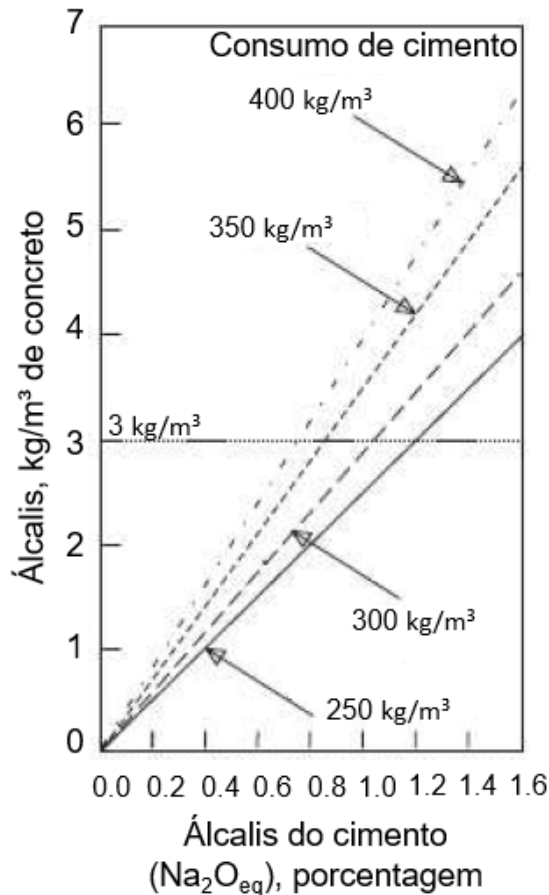
O teor de álcalis é outro fator que influencia diretamente na reação álcali-agregado, já que pesquisas mostram que cimentos Portland contendo teores de álcalis maiores que 0,6% de Na₂O equivalente podem causar grande expansão. O teor de óxido de sódio equivalente é dado segundo a Equação 2.11 (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} (\%) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + 0,658\text{K}_2\text{O} \quad \text{Equação 2.11}$$

Concretos fabricados com cimentos que apresentam baixo equivalente alcalino exibem pH na faixa entre 12,7 e 13,1, enquanto concretos feitos com cimentos de elevado equivalente alcalino apresentam pH entre 13,5 e 13,9. Esse aumento na alcalinidade do concreto pode fazer com que algumas formas de sílica reativa se dissolvam de forma mais rápida, favorecendo a formação de gel (ROY *et al.*, 2003).

Em muitos países, as quantidades limites de álcalis no concreto varia entre 1,8 e 3,0 kg/m³. Porém, na Figura 2.7 é possível observar que dependendo do consumo de cimento e da quantidade de álcalis no cimento, a quantidade de álcalis por metro cúbico pode exceder o limite de 3,0 kg/m³ (OWSIK; ZAPAŁA-SŁAWETA; CZAPIK, 2015).

Figura 2.7 – Quantidade total de álcalis do concreto para vários consumos e teores de álcalis do cimento



Fonte: Owsiak, Zapala-Slaweta e Czapik (2015).

Os álcalis, além de serem originados do cimento, podem estar presentes em agregados contendo minerais como feldspatos alcalinos, micas, zeólitos e minerais argilosos (GOGUEL, 1995; POULSEN; HANSEN; SORENSEN, 2000; BÉRUBÉ *et al.*, 2002; LU *et al.*, 2006). Os álcalis também podem ser originários de adições, já que essas, em alguns casos, podem apresentar elevados teores de álcalis em sua composição química (CHEN; SOLES; MALHOTRA, 1993).

Além da presença de certos minerais reativos nos agregados, como discutido no item 2.2, algumas características intrínsecas aos agregados têm papel importante no seu comportamento em meio alcalino (BROUARD, 2012). A reatividade de um agregado à RAA pode ser afetada pelo seu tamanho, sendo que quanto menor o agregado, maior é sua superfície específica e conseqüentemente maior é sua reatividade (POYET *et al.*, 2007). A quantidade de agregados reativos é outro fator que pode interferir na RAA. Segundo Hobbs (1988), existe uma quantidade máxima de agregados reativos que podem ser adicionados à mistura para que ainda se

observem expansões. A partir de um certo volume de agregados, as taxas de expansão acabam por diminuir, ou ainda podem fazer com que não haja expansão alguma na peça de concreto. Embora ainda não seja bem entendido o processo, acredita-se que isso ocorre pelo motivo de que, nesses casos, há um excesso de sílica reativa na matriz, o qual acaba por neutralizar e consumir os álcalis disponíveis antes mesmo do concreto endurecer, evitando assim expansões futuras (MOUNDOUNGOU *et al.*, 2014).

A temperatura auxilia na formação de gel já que funciona como um catalisador de reações, ou seja, quanto maior a temperatura, maior será a cinética da reação, e conseqüentemente, maior será a formação e expansão do gel (VALDUGA, 2004; SILVEIRA, 2006; MARAGHECHI, 2014). A temperatura afeta mais a reação em idades de curas menores do que em idades maiores. Isso se deve ao fato que nas primeiras idades, a taxa de expansão é dependente da cinética da reação, enquanto nas idades posteriores, o gel se torna mais fluido em altas temperaturas e acaba por exsudar da estrutura pelas fissuras, reduzindo assim a taxa de expansão da mesma (KAWABATA *et al.*, 2019).

A permeabilidade, outra importante propriedade do concreto, está relacionada com a facilidade que líquidos podem se movimentar no interior do material, sendo desse modo outro fator influente na RAA. Maiores permeabilidades permitem a migração de produtos e íons que estão relacionados com a ocorrência de RAA, estando essa propriedade intimamente ligada ao tamanho e a interconexão dos poros na matriz cimentícia, ou seja, a permeabilidade da matriz estará relacionada à porosidade da mesma (TOSUN; FELEKOGLU; BARADAN, 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2016; BEYENE *et al.*, 2017).

Vale ressaltar que a permeabilidade do concreto está diretamente relacionada à sua deterioração, sendo que concretos com poros não interligados e sem microfissuras apresentam menores porosidades e, conseqüentemente, estão menos suscetíveis à processos degradantes (WANG *et al.*, 1997; JI, 2005). Trabalhos de Tosun, Felekoglu e Baradan (2007) e de Beyene *et al.* (2017), por exemplo, demonstraram que a formação do gel da reação álcali-sílica está diretamente relacionada com a porosidade do material cimentício, pelos motivos expostos anteriormente. A permeabilidade da peça também estará relacionada com o fator a/c do compósito. Maiores fatores a/c provocam um aumento na porosidade e permeabilidade do material, permitindo assim uma entrada acentuada de água do

meio externo, aumentando o potencial de expansão decorrente do RAA (FOURNIER; BÉRUBÉ, 2000).

2.5 PROFILAXIA E MITIGAÇÃO DA RAA

A reação álcali-agregado pode ser controlada por meio de medidas profiláticas ou mitigadoras. As medidas mitigadoras são aquelas que serão aplicadas quando já há ocorrência de reação álcali-agregado na peça, para que o efeito da RAA se torne mais brando. Por outro lado, as medidas profiláticas são aquelas já pensadas na etapa de projeto e aplicadas antes da execução da obra, que aqui também serão denominadas de medidas preventivas.

Como na maioria dos casos a reação álcali-agregado ocorre em obras em contato com quantidades significativas de umidade, uma das possíveis medidas de recuperação se baseia em diminuir o acesso da água para o interior da estrutura. Entre essas medidas, pode-se citar o uso de injeções de epóxi em obras de pequeno porte, evitando assim a entrada de materiais agressivos na estrutura (NORMA DNIT 090, 2006). Em casos mais avançados, podem-se utilizar pinturas a base de silano, a qual ao ser aplicada à superfície do concreto, torna-a hidrofóbica e evita a entrada de água e outros compostos degradantes no material (THOMAS *et al.*, 2007; MORADLLO; SHEKARCHI; HOSEINI, 2012).

O uso de compostos de lítio na superfície do concreto é outra alternativa para estruturas já afetadas por RAA. A aplicação desses compostos se dá por meio de impregnação à vácuo, pulverização (aplicação tópica) e migração eletroquímica. A aplicação desse material permite retardar a entrada da umidade necessária para a reação e pode influenciar nas reações químicas no interior do concreto, estabilizando-as (ESKRIDGE *et al.*, 2004; THOMAS; FOUNIER; FOLLIARD, 2004; THOMAS *et al.*, 2007).

Outro método utilizado para minorar os efeitos da reação álcali-agregado é a calafetagem de fissuras, a qual inicialmente reestabelece a integridade do concreto. Esse método, porém, não impede com que o concreto continue a expandir, permitindo que novas fissuras surjam com o passar do tempo. Também é possível o uso de cortes nas estruturas afetadas, os quais aliviam as tensões geradas pela expansão da peça. Assim como a calafetagem, o uso de cortes é uma solução apenas temporária, fazendo com que seja questão de tempo para que novas manutenções sejam necessárias (ESKRIDGE *et al.*, 2004; FOLLIARD *et al.*, 2006; THOMAS *et al.*, 2007).

Quanto às medidas preventivas, que podem ser adotadas já na etapa de projeto, pode-se citar o estudo preliminar das características petrográficas dos agregados que serão utilizados no concreto, o uso de cimentos com baixos teores de álcalis, a realização de ensaios exploratórios sobre a reação combinada do cimento-agregado e o uso de adições minerais e nanomateriais nos concretos (HASPARYK, 1999; HASPARYK, 2005; ASTM C-150, 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2008; ASTM C-1260, 2014; ZEIDAN; SAID, 2016; NBR 15577-1, 2018).

Como a reação álcali-agregado ocorre devido à presença de sílica amorfa no agregado, a primeira medida profilática a se cogitar é a substituição do agregado utilizado no concreto. Durante a etapa de projeto da obra, é importante a realização de estudos preliminares na rocha, como ensaios de petrografia e de comportamento da rocha em contato com cimento. Por meio de ensaios de petrografia é possível se reconhecer as fases presentes no agregado, permitindo assim que se observem a presença de minerais potencialmente reativos na matriz rochosa (HASPARYK, 1999; HASPARYK, 2005). Além de petrografias, também podem ser realizados ensaios para análise da expansão de matrizes cimentícias na presença dos agregados que serão utilizados. A norma ASTM C-1260 (ASTM, 2014) e a norma NBR 15577-1 (ABNT, 2018) regem esses ensaios, estabelecendo limites para expansões de barras de argamassa, identificando desse modo a reatividade à RAA do agregado quando em contato com cimento.

Se por meio de ensaios de petrografia os minerais da rocha forem classificados como potencialmente reativos, e se forem identificadas expansões acima dos limites estabelecidos nos ensaios de expansão, sugere-se a troca do agregado. No caso de obras de grande porte, por conta de custos, os agregados são obtidos de jazidas próximas ao canteiro, impossibilitando assim a troca do mesmo. Em situações como essas, outras medidas preventivas deverão ser adotadas, sendo necessária a adequação dos materiais que serão utilizados no concreto (HASPARYK, 2005).

Uma medida de adequação é o uso de cimentos com menores teores de álcalis, ou seja, menores quantidades de óxidos de sódio e potássio. A norma ASTM C-150 (2007) define cimento com baixo teor de álcalis aquele que apresenta equivalente alcalino ($\text{Na}_2\text{O} + 0,658\text{K}_2\text{O}$) que não ultrapasse o valor máximo de 0,60%, ou seja, que apresente menos de 0,60% de Na_2O equivalente. Na prática, porém, o uso de cimentos com teores menores que o especificado pela norma americana ainda não é uma medida suficiente para que não ocorram danos provenientes da RAA. Além

de utilizar cimentos com baixos teores de álcalis, deve-se atentar também com o consumo de cimento no concreto, já que consumos altos de cimentos, mesmo que apresentem baixos teores de álcalis, podem ser danosos (MEHTA; MONTEIRO, 2008).

Nesse contexto, a norma ACI Committee 221 (1998) restringe ainda mais o valor de álcalis que podem estar presentes no cimento, limitando o teor de equivalente alcalino em 0,40%. A norma NBR 15577-1 (ABNT, 2018) define ainda o teor máximo de álcalis em relação ao volume de concreto, estabelecendo que em medidas preventivas de grau moderado de intensidade, deva-se utilizar cimentos com teores de Na_2O equivalente de até $2,4 \text{ kg/m}^3$, enquanto a norma AASHTO-PP65 (2013) limita um teor máximo de $1,8 \text{ kg/m}^3$. A Barragem de Salto Osório, no estado do Paraná, é um exemplo prático sobre o que foi exposto. Durante as obras da barragem, foi verificada a presença de amígdalas nos agregados que seriam utilizados. Essas amígdalas por fim foram classificadas como minerais reativos, sendo então adotado o uso de cimentos com baixos teores de álcalis como método preventivo de RAA (PAULON, 2016).

É possível também se estudar o uso de outros tipos de cimentos, como o Cimento Portland de Alto Forno (CP III), o cimento pozolânico (CP IV), ou ainda cimentos compostos como o Cimento Portland composto com escória (CP II-E) e o Cimento Portland composto com pozolana (CP II-Z). As adições minerais e pozolânicas tais como a sílica ativa, o metacaulim, as cinzas volantes, as pozolanas naturais e as cinzas de casca de arroz também são alternativas para a prevenção da reação álcali-agregado em concretos (HASPARYK, 2005; NBR 15577-1, 2018).

Medidas preventivas como o uso de pozolanas tiveram que ser utilizadas em diversas obras hidráulicas brasileiras. Após a identificação de agregados reativos nas jazidas, houve a necessidade da incorporação de pozolanas em obras como as barragens de Jupia, Água Vermelha, Salto Osório, Tucuruí e Itaipu (BATTAGIN *et al.*, 2016).

A presença dessas adições reduz a alcalinidade da solução porosa (pH) por consumirem as hidroxilas e a portlandita presentes, além de reduzirem a permeabilidade e o transporte de massa devido às reações pozolânicas que se desenvolvem no interior da matriz cimentícia. Vale ressaltar que grandes substituições do cimento por adições minerais nem sempre serão benéficas ao concreto, já que

podem impactar de forma negativa em propriedades como tempo de pega e resistência (RAJABIPOUR *et al.*, 2015).

Outro fator que impacta no uso de adições é que a disponibilidade de adições de alta qualidade, como por exemplo as cinzas volantes e as escórias, está se tornando incerta em algumas regiões do mundo. Isso se deve ao fato de que usinas que antes utilizavam carvão como combustível, vêm atendendo novas regulações ambientais, levando à produção de adições com propriedades que não atendem mais as especificações das normas (RAJABIPOUR *et al.*, 2015).

Uma alternativa às adições comuns que vem sendo estudada é o uso de compostos com lítio, como o hidróxido de lítio (LiOH), o carbonato de lítio (LiCO₃) e o nitrato de lítio (LiNO₃). O seu mecanismo de atuação ainda não é totalmente compreendido, mas se acredita que esse material pode reduzir a taxa de dissolução da sílica amorfa, impedir a formação do gel, reduzir forças de repulsão entre as partículas coloidais do gel e pode se incorporar ao gel, reduzindo assim a expansão deste. Apesar das vantagens, o lítio apresenta custo relativamente alto e a sua disponibilidade na crosta terrestre é pequena (RAJABIPOUR *et al.*, 2015).

Estudos mostram também que o uso de nano partículas de sílica melhoram a estrutura de poros, diminuindo a zona de transição e a permeabilidade da matriz cimentícia, permitindo então a mitigação da reação álcali-agregado (ZEIDAN; SAID, 2016; CAI; XUAN; POON, 2019; ZHANG; ZHANG; XIE, 2019). Outro nano material que se mostra como uma próspera adição mitigadora de RAA são as nano argilas, como é o caso das nano partículas de montmorilonita, que também promovem a formação de uma microestrutura mais densa, reduzindo a formação de gel (ALY *et al.*, 2011; IRSHIDAT; AL-SALEH; SANAD, 2015).

Trabalhos têm mostrado o uso de materiais que agem como agentes de cura interna na matriz cimentícia, ou seja, materiais que conseguem absorver água e assim, em idades maiores de cura, agem como um reservatório de água e possibilitam um aumento do grau de hidratação do cimento, permitindo a formação de novos cristais hidratados. Por formarem mais cristais, permitem com que a matriz se apresente de forma mais densa, diminuindo assim a absorção de água e a difusão de íons (BENTZ, 2009; CASTRO; SPRAGG; WEISS, 2012; BEYENE *et al.*, 2017). Materiais que apresentam essa propriedade são polímeros superabsorventes, fibras de madeira e agregados pré-umedecidos, como finos de resíduos de concreto pré-umedecidos. Entre esses agentes de cura interna, destacam-se aqui os agregados

leves pré-umedecidos (*pre-wetted lightweight aggregate – pre-wetted LWA*), que quando presentes no concreto, permitem a redução da reação álcali-agregado e da propagação de trincas (BEYENE *et al.*, 2017). Trabalhos como de Mohr, Hood e Kurtis (2009) mostram que fibras de madeira, por se comportarem como agentes de cura interna, também diminuem expansões provenientes da reação álcali-sílica em compósitos de cimento.

Na literatura atual, porém, existe registro de apenas 1 (um) estudo sobre a capacidade da celulose nanofibrilada (CNF) em mitigar ou prevenir a reação álcali-agregado (HAQUE *et al.*, 2022), mesmo sendo um material proveniente de fibras de madeira e que também atua como agente de cura interna (ONUAGULUCHI; PANESAR; SAIN, 2014; FU *et al.*, 2017; KOLOUR *et al.*, 2018; GONCALVES *et al.*, 2019).

É inserido nesse contexto, tanto de disponibilidade quanto de qualidade das adições, que vêm se mostrando a clara necessidade de desenvolvimento e avaliação de adições não convencionais e economicamente viáveis, que tenham capacidade de mitigar efeitos da reação álcali-sílica (RAJABIPOUR *et al.*, 2015) e, ao mesmo tempo, melhorar propriedades mecânicas de compósitos cimentícios.

3 CELULOSE NANOFIBRILADA

3.1 INTRODUÇÃO

A indústria da construção civil, especificamente a de produção de cimento Portland, é responsável por consideráveis impactos ambientais. Somente a produção de cimento Portland, no ano de 2016, foi responsável pela emissão de cerca de 2,2 bilhões de toneladas de CO₂ na atmosfera (BBC, 2018). Neste contexto, e alinhado aos conceitos de desenvolvimento sustentável, estudos são desenvolvidos buscando alternativas como substituição parcial ou total do cimento Portland em matrizes cimentícias. A maioria dos estudos analisam os potenciais de uso de resíduos de outros processos em conjunto com matrizes cimentícias, destacando-se a sílica ativa, escórias de alto forno, metacaulim e cinza de casca de arroz, adições essas consolidadas no meio técnico científico e amplamente aceitas no mercado (GÜNEYISI *et al.*, 2012; FU *et al.*, 2017; THOMAS, 2018). Existem ainda diversos materiais em escalas investigativas como o grafeno e nanoargilas, destacando-se aqui também o uso de fibras de origem vegetal (SAVASTANO JUNIOR; PIMENTEL, 2000; FARZADNIA *et al.*, 2013; DIMOV *et al.*, 2018).

As fibras vegetais são formadas por moléculas de celulose, sendo esse o biopolímero mais abundante na crosta terrestre, encontrado em diversos tipos de biomassas e madeiras (EICHHORN *et al.*, 2010; ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011). A celulose é um polímero natural, componente majoritário da parede celular das fibras vegetais. Essas fibras também apresentam em sua estrutura compostos como a hemicelulose, lignina, pectina, compostos inorgânicos, proteínas, ceras e gorduras. As fibras celulósicas são estruturas que constituem diversas partes dos vegetais, estando presentes nas folhas, em sementes, nos frutos e no tronco, no caso das madeiras (SJÖSTRÖM, 1993; KLEMM *et al.*, 2005; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; BRANDT *et al.*, 2013).

A celulose é usada industrialmente principalmente para a produção de papel, sendo também uma interessante fonte de biocombustíveis. A madeira é hoje a principal fonte de materiais lignocelulósicos, mas esses podem também ser obtidos do reaproveitamento de resíduos agrícolas (como cana-de-açúcar e algodão), plantas aquáticas e gramíneas. A produção anual de celulose chega a valores próximos de $1,5 \cdot 10^{12}$ toneladas, sendo assim considerada como praticamente uma inesgotável

fonte de matéria-prima (KLEMM *et al.*, 2005; KAUSHIK; SINGH; VERMA, 2010; CHERIAN *et al.*, 2011; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; LAVORATTI, 2015).

No setor de celulose e papel, o Brasil é um dos poucos países que, diferente de outras nações, utiliza madeira de florestas naturais, apresentando como 100% da fonte de madeira o *Pinus* e o *Eucalyptus sp.* reflorestados. Este dado é consequência da localização geográfica do país, já que em seu território existem locais com condições de solo, clima e intensidade solar favoráveis à plantação desses tipos de árvores (BIAZUS; HORA; LEITE, 2011).

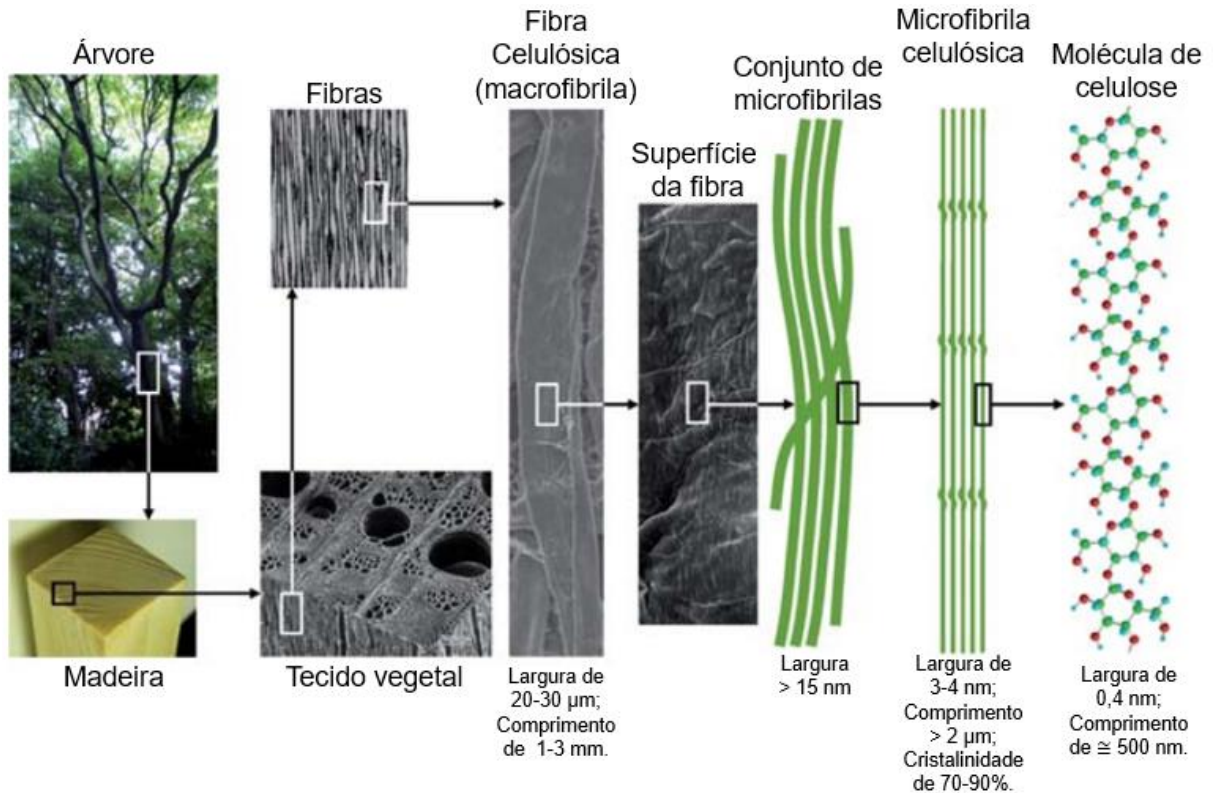
Desse modo, esse capítulo apresentará detalhadamente o estado da arte dos trabalhos disponíveis na literatura relacionados à celulose nanofibrilada. Serão aqui discutidos conceitos iniciais sobre as fibras celulósicas, permitindo assim uma melhor compreensão sobre os diferentes nanomateriais celulósicos, a sua obtenção e como esses podem interferir nas propriedades dos materiais cimentícios.

3.2 FUNDAMENTOS SOBRE FIBRAS CELULÓSICAS

As fibras celulósicas são basicamente compostas de longas cadeias de moléculas de glicose, as quais formam as microfibrilas, que estão dispostas de tal maneira que fornecem estrutura para a parede celular da planta. Sendo assim, as fibras de celulose têm como principal função realizar o reforço das diversas fases presentes em madeiras, plantas, alguns tipos de algas e bactérias (MOON *et al.*, 2011). Vale ressaltar que as fibras celulósicas individualizadas apresentam propriedades mecânicas comparáveis aos cabos de aço e às fibras de aramida, mais conhecidas como Kevlar (MOON *et al.*, 2011, BRINCHI *et al.*, 2013).

A estrutura hierárquica da celulose consiste de um sistema que parte da estrutura mais complexa, ou seja, as árvores ou plantas, até chegar na estrutura mais simples, que são as cadeias lineares de glicose. A sequência decrescente da estrutura de uma árvore, por exemplo, é dada a seguir: árvore → tecido vegetal → fibras → parede celular → conjunto de microfibrilas → microfibrilas de 3-4 nm composta por cadeias de 30-40 moléculas de glicose → cadeias lineares de moléculas (ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011). Essa sequência é ilustrada na Figura 3.1, sendo possível também se observar na imagem algumas características das fibras e microfibrilas de celulose.

Figura 3.1 - Estrutura hierárquica da madeira e as características das microfibrilas de celulose



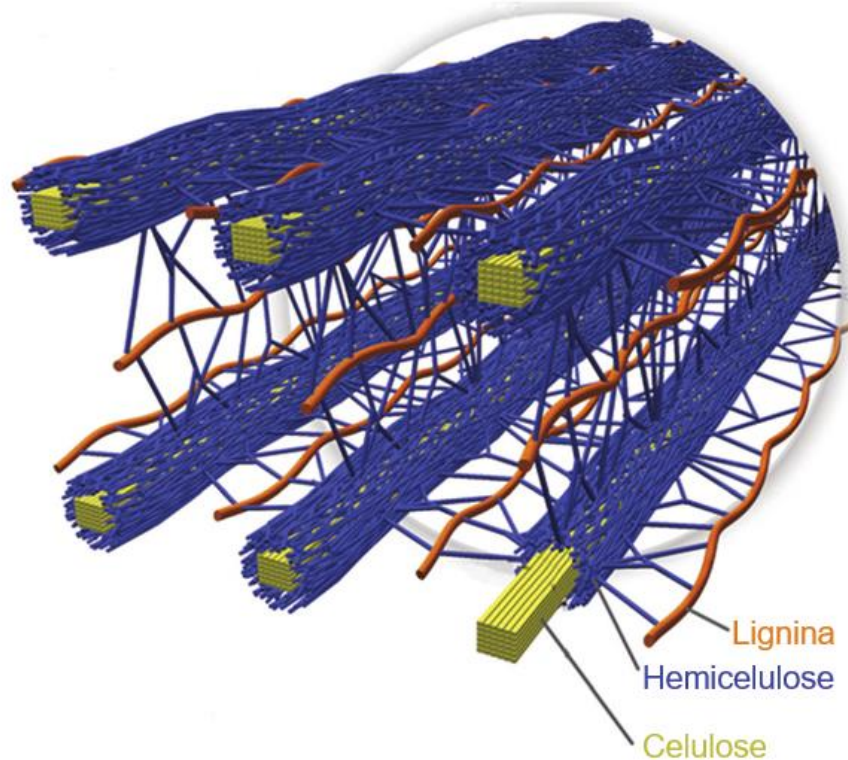
Fonte: traduzido de Isogai, Saito e Fukuzumi (2011).

A celulose, componente que dá origem às fibras celulósicas, é um biopolímero de cadeia linear, cuja unidade monomérica consiste em duas moléculas de glicose, unidade que também é denominada celobiose. A celulose contém em sua estrutura três grupos de hidroxilas que permitem com que a cadeia seja modificada quimicamente, além de permitir que a celulose tenha tendência de formar ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares (SILVA *et al.*, 2009). Vale ressaltar que a celulose apresenta duas regiões distintas, sendo uma região cristalina e outra região amorfa. A região cristalina apresenta cadeias de celulose estruturalmente organizadas, agregando-se em forma de microfibrilas. Já a região amorfa apresenta uma estrutura desorganizada, sem repetição constante das moléculas de celobiose, fazendo com que as microfibrilas formadas tenham uma cristalinidade que varia entre 70 e 90% (SILVA *et al.*, 2009; ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011; MOON *et al.*, 2011).

Ao redor da celulose é possível encontrar outros dois polímeros em quantidades relevantes, denominados de lignina e hemicelulose, as quais em conjunto com a celulose, são os principais formadores da parede celular (VIAJAMALA *et al.*,

2010; MOON *et al.*, 2011; BRANDT *et al.*, 2013). A representação da celulose em conjunto com esses outros dois compostos é ilustrada na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Celulose e demais polímeros que a cercam



Fonte: traduzido de Brandt *et al.* (2013).

A lignina é um polímero solúvel em água, que promove a impermeabilização, o reforço estrutural e aumenta a proteção biológica das paredes celulares, principalmente quando o crescimento da planta já foi cessado (BRANDT *et al.*, 2013). A deslignificação, processo utilizado para a quebra e retirada das moléculas de lignina das madeiras, quando realizado em árvores provenientes de coníferas como o *Pinus* é um processo mais custoso do que quando realizado em madeiras de árvores folhosas, como o *Eucalyptus sp.* e as gramíneas. Além de promover mudanças em processos como deslignificação, o tipo de madeira influencia no tamanho das fibras resultantes dos processos de separação de fibras. Fibras de coníferas são mais longas, sendo geralmente utilizadas para a produção de papéis mais finos na indústria papelreira, enquanto fibras de madeiras de árvores folhosas são mais curtas (GONZAGA, 2006; BRANDT *et al.*, 2013).

A hemicelulose, por outro lado, é um polissacarídeo, que preenche um total de 25% da biomassa presente. Esse composto se liga com a superfície da celulose,

agindo como uma matriz amorfa, sustentando a celulose rígida em seu local, conforme demonstrado na Figura 3.2. Devido à sua natureza não cristalina, quando em locais com pH baixos, a hemicelulose tende a se despolimerizar (TIMELL, 1967; BRANDT *et al.*, 2013). Esse componente possui caráter hidrofílico e apresenta alta solubilidade em água, já que apresenta grande quantidade de hidroxilas em suas extremidades, sem contribuir também com a resistência ou dureza das fibras (SILVA *et al.*, 2009).

3.3 NANOMATERIAIS CELULÓSICOS

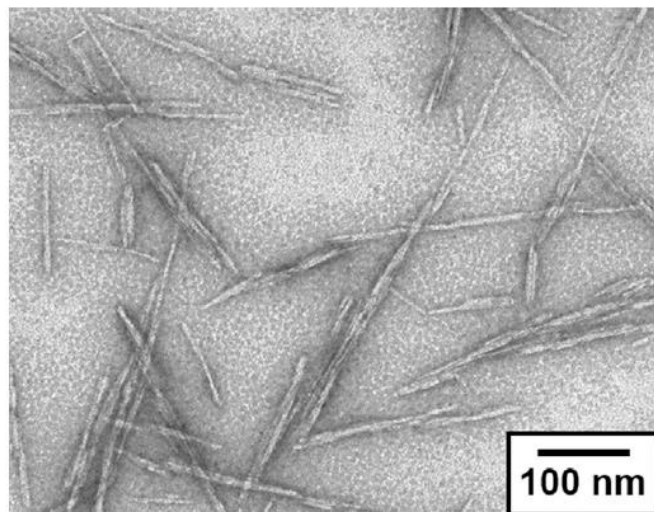
O uso de materiais de escala nanométrica para incrementos de propriedades e da durabilidade do concreto vêm se destacando, principalmente quando se refere aos recentes biocompósitos de alta performance denominados nanomateriais celulósicos (JENNINGS *et al.*, 2008; SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; HISSEINE *et al.*, 2019). O uso desses nanomateriais celulósicos se evidencia pela capacidade de serem biodegradáveis, apresentarem baixa toxicidade e baixos riscos ambientais durante sua produção, além de apresentarem baixo custo de produção (HABIBI; DUFRESNE, 2008; MOON *et al.*, 2011). Segundo Kargarzadeh *et al.* (2018), o termo nanocelulose engloba todo material que apresenta fibras que, em uma de suas direções, tenha entre 1 e 100 nm. Os nanomateriais celulósicos mais comuns são as fibras celulósicas, a celulose nanocristalina e a celulose nanofibrilada, as quais são classificadas de acordo com seus respectivos tamanhos, morfologia e superfície específica (HISSEINE *et al.*, 2019).

As fibras celulósicas (FCs) são fibras com diâmetro nanométrico, da ordem de 30 a 400 nm, e com comprimento micrométrico, entre 100 e 2000 μm . Quanto à razão de aspecto, que consiste na relação entre altura e largura das fibras, estas apresentam o maior valor entre as nanoadições celulósicas, com razão de aspecto variando entre 100 e 1000 (FU *et al.*, 2017; HISSEINE *et al.*, 2019). Apresentam natureza hidrofílica e um caráter higroscópico. Essas características permitem com que as fibras formem uma rede de percolação e modifiquem a viscosidade do material ao qual são adicionados, fazendo com que elas se comportem como agentes de cura interna, apresentando uma capacidade de absorção de água de até 300%. Quanto às suas propriedades mecânicas, atingem valores de resistência à tração de até 700 MPa (FU *et al.*, 2017; HISSEINE *et al.*, 2018; HISSEINE; OMRAN; TAGNIT-HAMOU, 2018).

As celulosas nanocristalinas (CNCs) são nanofibras em formato de bastão (Figura 3.3), resultado da hidrólise ácida das fibras celulósicas. As CNCs podem

também ser chamadas de nanocristais de celulose, *whiskers* celulósicos ou ainda de microcristais de celulose (MOON *et al.*, 2011). As CNCs, em geral, apresentam largura entre 3 e 20 nm e comprimento de 50 a 500 nm, diferenciando-se dos outros tipos de nanomateriais celulósicos por apresentar maior cristalinidade. Em geral, a cristalinidade das CNCs varia de 54 a 88%, sendo sua composição praticamente 100% formada de celulose. A celulose nanocristalina também apresenta hidroxilas em sua superfície, as quais permitem modificações químicas que podem potencializar seu uso (MOON *et al.*, 2011; FU *et al.*, 2017; BARNAT-HUNEK *et al.*, 2019). As CNCs são conhecidas por apresentarem propriedades como alta resistência à tração (da ordem de 500 MPa), alto módulo de elasticidade, com alta rigidez (da ordem de 140 a 220 GPa), baixa expansão térmica, boa condutividade elétrica e densidade relativamente baixa (EYLEY; THIELEMANS, 2014; RAMAKRISHNAN; RAVISHANKAR; DHAMODHARAN, 2019).

Figura 3.3 - Imagem de bastões de CNC com uso de micrografia



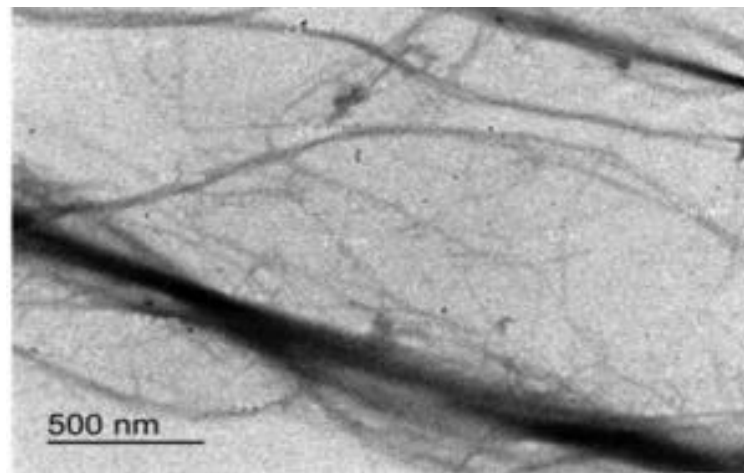
Fonte: Moon, Schueneman e Simonsen (2016).

3.3.1 Celulose Nanofibrilada (CNF)

A celulose nanofibrilada é um nanomaterial obtido por meio de refinamento mecânico e químico. Assim como a CNC, a CNF é composta basicamente de celulose, apresentando pouca quantidade de lignina e hemicelulose em sua composição. Além das dimensões, o que diferencia a CNF da CNC é que a celulose nanofibrilada não apresenta cristalinidade tão elevada. Na CNF são observadas porções amorfas, com cristalinidade variando entre 51 e 69% (MOON *et al.*, 2011). Verifica-se também

diferentes morfologias entre estas, resultante dos processos de obtenção utilizados para cada um desses nanomateriais. As CNFs são mais flexíveis e formam redes entrelaçadas de fibras, enquanto as CNCs obtidas são mais rígidas (ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011; MOON *et al.*, 2011; SCHUENEMAN; SIMONSEN, 2016; BARNAT-HUNEK *et al.*, 2019). O processo de desintegração utilizado para a obtenção de CNF leva a formação de nanomateriais com módulo de elasticidade que pode variar de 65 a 150 GPa (EICHHORN *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2021). A Figura 3.4 demonstra a morfologia da celulose nanofibrilada obtida por meio de microscopia de transmissão.

Figura 3.4 - Imagem de nanofibras de CNF com uso de micrografia



Fonte: Franco *et al.* (2019).

Muitas vezes o termo celulose microfibrilada (CMF) é utilizado no lugar do termo celulose nanofibrilada. A diferença entre esses dois materiais é o processo de desfibrilação, ou seja, o mecanismo utilizado para obtenção de partículas mais finas, a partir da fibra de celulose inicial. No processo de obtenção da CNF é realizado um pré-tratamento das fibras, o qual facilita a desfibrilação e produz partículas mais finas. Desse modo, na literatura são encontradas descrições de fibras de CNF com largura de 4 até 250 nm e comprimento de 500 a 2000 nm (CLARAMUNT *et al.*, 2011; MOON *et al.*, 2011; FU *et al.*, 2017, NASSIRI *et al.*, 2021).

Devido aos processos químicos e mecânicos utilizados para a obtenção da CNF, favorece-se a formação de um nanomaterial com dispersão uniforme, alta interatividade química, grande hidrofiliabilidade e com grande potencial para ser utilizado como reforço ao concreto (PEI *et al.*, 2013; JIAO *et al.* 2016; GONCALVES *et al.*, 2019). Diferente das fibras celulósicas (FCs), a CNF não apresenta grandes

quantidades de lignina e polissacarídeos, compostos que podem se deteriorar em meios alcalinos. Por esse motivo a CNF se mostra mais resistente a esse tipo de meio, o qual é encontrado na solução de poros de matrizes cimentícias (MARIKUNTE; SOROUSHIAN, 1995). Outro fator que pode influenciar na resistência da nanofibra à alcalinidade é a cristalinidade, já que segundo Onuaguluchi e Banthia (2016), quanto maior a cristalinidade da fibra, menor será a taxa de deterioração dessa em meio alcalino.

A individualização das fibras em celulose nanofibrilada vem ganhando atenção no meio técnico, visto que a CNF pode apresentar propriedades mecânicas e outras características excepcionais. Entre essas estão a alta resistência, o alto módulo de elasticidade, a ampla superfície específica, o baixo coeficiente de expansão térmica, a alta razão de aspecto e o baixo custo (NISHINO; MATSUDA; HIRAO, 2004; ORTS *et al.*, 2005).

3.3.2 Obtenção da Celulose Nanofibrilada

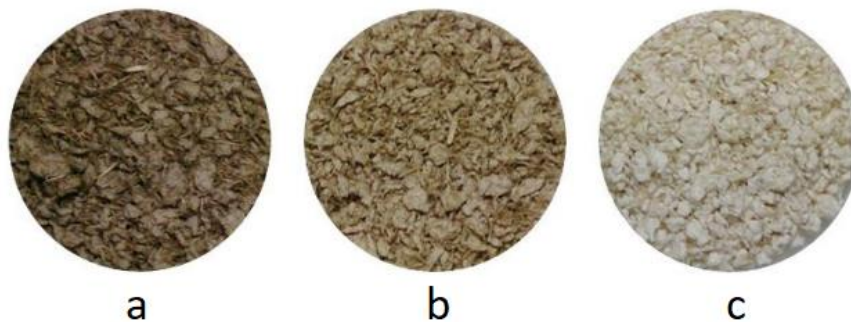
A obtenção de celulose nanofibrilada passa por três diferentes etapas: os processos de polpação, branqueamento e de desintegração mecânica. A polpação é o primeiro processo realizado para a conversão dos materiais lignocelulósicos em celulose, o qual consiste na separação dos componentes macromoleculares por meio de separação mecânica ou química, gerando assim uma pasta. A polpação mecânica é caracterizada pelo alto rendimento, o qual varia entre 90 e 98%, dependendo do processo de desfibramento e a qualidade final da polpa que se obtém (RUZENE, 2005). Nesse caso, a lignina ainda continua retida na polpa, não gerando efluentes como os observados em polpações químicas. Vale salientar que, como a polpação mecânica ocorre devido ao atrito da madeira com superfícies abrasivas, esse tipo de polpação tem consumo energético elevado (BIERMANN, 1996; FENGEL; WEGENER, 1989 *apud* RUZENE, 2005).

A polpação química tem como objetivo retirar parte da lignina sem que a celulose seja degradada. Para isso, são utilizadas soluções que permitem a polpação em temperaturas da ordem de 130 a 180°C. Os métodos mais comuns são o processo *Kraft* e os processos que envolvem o uso de soluções de sulfitos. No processo de polpação química *Kraft* são utilizadas soluções de soda cáustica (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), em conjunto com uma temperatura dentre 160 e 180°C. Os cavacos de

madeira (tora da madeira cortada em pequenas porções), são então colocados nessa solução por 0,5 a 3 horas, para que assim seja dissolvida cerca de 95% da lignina presente. Já o processo químico sulfito, consiste basicamente no mesmo processo, utilizando-se, porém, de ácido sulfuroso e sais contendo Na^+ , NH_3^+ , Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} (BIERMANN, 1996).

Como na polpa ainda existem derivados remanescentes da lignina, em alguns casos é realizado o processo de branqueamento da polpa, com o objetivo de retirar os traços de lignina e remover compostos que dão cor à polpa, tornando-a branca. Para esse processo podem ser utilizados cloro (Cl_2), dióxido de cloro (ClO_2) e hidróxido de sódio (NaOH) como reagentes (BIERMANN, 1996; RUZENE, 2005). A Figura 3.5 demonstra o processo de branqueamento de polpa proveniente de bagaço de cana-de-açúcar. Na Figura 3.5b se pode observar um branqueamento intermediário por meio do uso de NaOH , enquanto na Figura 3.5c se observa um branqueamento avançado da polpa com uso de hipoclorito de sódio (NaClO).

Figura 3.5 – Processo de branqueamento de polpa celulósica



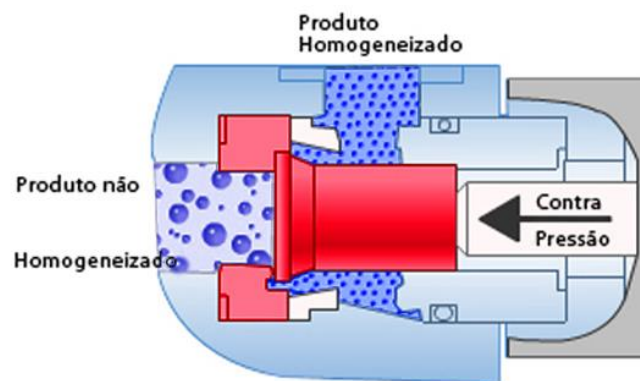
Fonte: adaptado de Salim *et al.* (2016).

Após o processo de polpação, pode-se obter então a celulose nanofibrilada a partir da polpa branqueada ou não branqueada. Para a produção de CNF, podem ser utilizados tanto processos mecânicos quanto químicos. Dentre os processos mecânicos, constam o griding (ABE; IWAMOTO; YANO, 2007; NOGI *et al.*, 2009) e a homogeneização de alta pressão (NAKAGAITO; YANO, 2008). Entre os processos químicos, o processo mais utilizado é denominado de hidrólise ácida (LIU *et al.*, 2010). Pode-se ainda utilizar de forma conjunta os processos mecânicos e químicos, como é o caso da técnica mais recente denominada técnica ultrassônica. Vale ressaltar que diferentes métodos utilizados na desintegração para obtenção de CNF levarão a nanomateriais com características diferentes (CHEN *et al.*, 2011).

O *grinding* consiste na fibrilação realizada por um equipamento denominado *grinder* ou moinho, o qual é um conjunto de dois discos, um rotativo e outro estático, com uma abertura ajustável entre ambos que permite a fibrilação do material. Essa técnica tem como vantagem a possibilidade de ser utilizado em escala comercial (ABE; IWAMOTO; YANO, 2007; WANG *et al.*, 2012; BAKKARI *et al.*, 2019).

Já a homogeneização de alta pressão se baseia na rápida passagem de um fluido por meio de uma válvula com orifício estreito, o que leva à um aumento na velocidade de escoamento, seguido da despressurização do fluido, fazendo com que haja um aumento nas tensões de cisalhamento e cavitação, permitindo a desfibrilação da fibra (FLOURY *et al.*, 2004), como demonstrado na Figura 3.6.

Figura 3.6 - Desenho esquemático de um homogeneizador de alta pressão



Fonte: Adaptado de Artepeças (2021).

Quanto aos processos químicos, a hidrólise ácida permite a produção de nanocelulose de uma maneira rápida e relativamente fácil, em geral formando nanocelulose com menores dimensões. Nesse tipo de desfibrilação química, são utilizados ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido clorídrico (HCl), os quais quebram as ligações glicosídicas entre as celuloses e permitem a formação de nanomateriais (WULANDARI; ROCHLIADI; ARCANA, 2016).

Quanto ao processo químico e mecânico em conjunto, observado na técnica ultrassônica, esse consiste na transferência da energia do ultrassom para as cadeias de celulose, a qual apresenta energia da ordem da energia de ligação entre pontes de hidrogênio. O impacto das ondas de ultrassom permite, desse modo, a desintegração gradual de microceluloses em nanoceluloses (SUSLICK, 1990; TISCHER *et al.*, 2010).

3.4 CNF EM MATRIZES CIMENTÍCIAS

O surgimento de nanomateriais possibilita a produção de uma nova gama de materiais que podem atuar tanto de forma química quanto física em matrizes cimentícias (GONCALVES *et al.*, 2019). Ghosal e Chakraborty (2017) observaram a influência de diversos nanomateriais comercialmente disponíveis em argamassas e concretos, mostrando que o uso desses levaram a melhoras em resistências à compressão e flexão, assim como aumentos na durabilidade da matriz.

O uso de nanomateriais na construção civil vem sendo anunciado há mais de uma década, sendo que os estudos vêm sendo realizados principalmente com materiais como óxidos nanometálicos, nanoargilas, nanosílica, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e nanomateriais carbonáticos (SOBOLEV *et al.*, 2008; PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011; KUMAR *et al.*, 2012; GHOSH; SAIRAM; BHATTACHARJEE, 2013; WU *et al.*, 2016.a; GONCALVES *et al.*, 2019).

O uso desses diferentes nanomateriais, em um primeiro momento, visava a melhora da resistência do concreto e um uso mais sustentável do cimento, porém se observaram também melhoras na durabilidade desses compósitos. Por outro lado, os nanomateriais citados apresentam limitações quando utilizados em matrizes cimentícias e, desse modo, a celulose nanofibrilada vem se destacando como adição. A nanocelulose apresenta, dentre suas características, hidrofiliabilidade, capacidade de produção em nível comercial, não toxicidade e é originária de um material abundante (CHEN *et al.*, 2011; MOON *et al.*, 2011; FU *et al.*, 2017; GONCALVES *et al.*, 2019; HISSEINE *et al.*, 2019).

Embora o número de pesquisas que exploram o uso de nanocelulose em compósitos cimentícios ainda seja relativamente escasso, a incorporação desse material ao cimento é um dos sistemas com maior potencial para a criação dos chamados “concretos nanomodificados”. De forma geral, a incorporação desses nanomateriais influencia em propriedades como a cinética de hidratação, propriedades reológicas e na performance mecânica desses compósitos (HISSEINE; OMRAN; TAGNIT-HAMOU, 2018).

A adição de celulose nanofibrilada em pastas de cimento provoca alterações em sua absorção, propriedades mecânicas e altera a estrutura de poros. Como observado por Onuaguluchi, Panesar e Sain (2014), Jiao *et al.* (2016) e Mejdoub *et al.* (2017), a adição de CNF pode, em alguns casos, causar um retardamento da

hidratação inicial do cimento, porém em idades avançadas, pastas de cimento com CNF apresentaram hidratação contínua maior que pastas sem o material.

Segundo Jiao *et al.* (2016), pastas com adições de teores de 0,15% de CNF em relação à massa de cimento apresentaram aumentos de 15% na resistência à flexão e de 20% na resistência à compressão, consequência da hidratação tardia provocada pela presença da CNF. Outros trabalhos como de Kolour *et al.* (2018) e Mejdoub *et al.* (2017) também relatam o aumento da resistência à compressão de pastas de cimento, nos quais, respectivamente, a adição de apenas 0,05% de CNF em massa causou um aumento de 28% na resistência à compressão, e uma adição de 3% levou a um aumento de 43%. Esses aumentos observados nas pastas se devem a três propriedades conferidas à CNF: i) o aumento do grau de hidratação da pasta; ii) a sua alta superfície específica, a qual permite uma melhor ligação entre fibra e matriz; iii) sua alta hidroflicidade, que permite melhor adesão da CNF à pasta de cimento (ONUAGULUCHI; PANESAR; SAIN, 2014).

A presença de CNF também pode modificar a microestrutura de pastas de cimento, já que pastas com a presença da nanocelulose apresentam menos fissuras quando comparadas às pastas sem a adição do material. Vale ressaltar que o uso de CNF em maiores quantidades pode causar a aglomeração de nanopartículas, promovendo a formação de pontos de concentração de tensão, que acabam por diminuir a resistência do material (JIAO *et al.*, 2016). Essa aglomeração é causada devido às forças de Van de Waals e ligações de hidrogênio presentes na superfície das fibras (KAMASAMUDRAM; ASHRAF; LANDIS, 2021). Outro parâmetro afetado pelo uso de CNF é a diminuição de fissuras causadas por retrações, principalmente a retração do tipo autógena, também consequência do fato da CNF agir como agente de cura interna (FU *et al.*, 2017; BAKKARI *et al.*, 2019).

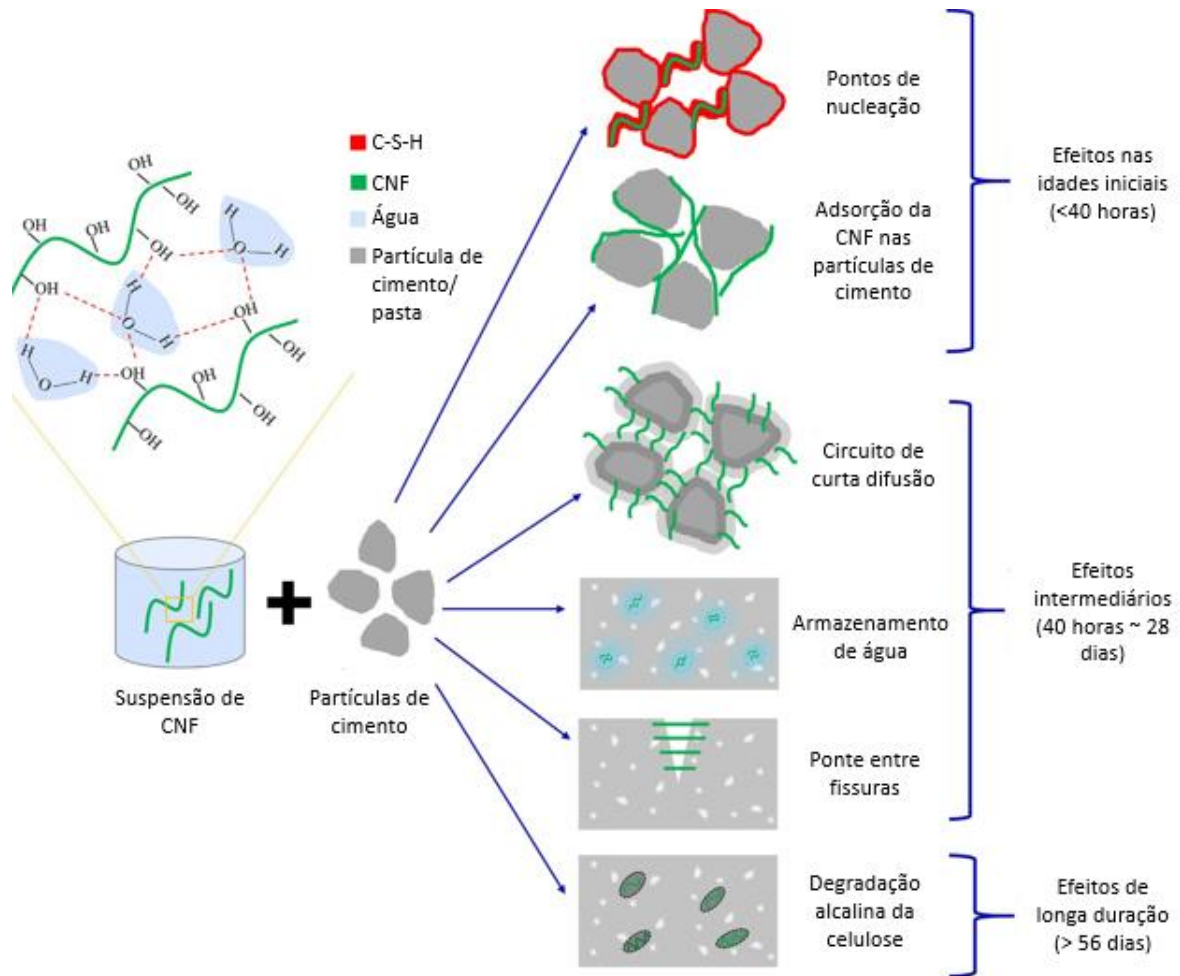
O CNF modifica a estrutura de poros das pastas de cimento devido à sua capacidade retentora de água, permitindo mudanças na cinética de hidratação do cimento e na composição dos produtos de hidratação. Assim, a estrutura porosa das pastas podem ser densificadas pelo refinamento de poros. Esse processo pode ser explicado pelo aumento da quantidade de água disponível no interior das pastas em idades mais avançadas de cura, já que o CNF funciona como um reservatório de água. Um segundo processo que explica a densificação da matriz é o fenômeno denominado de “difusão de curto-circuito”. Nesse caso, a CNF permite uma difusão de água maior em seu interior que a difusão observada na matriz cimentícia, permitindo um aumento

da hidratação das partículas de cimento, com consequente diminuição da porosidade da matriz (CAO *et al.*, 2015; GONCALVES *et al.*, 2019; HOYOS *et al.*, 2019).

Em seu trabalho, Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021) resumiram os efeitos da CNF em pastas de cimento por meio da ilustração representada na Figura 3.7. Segundo os autores, os seguintes mecanismos ocorrem nas matrizes cimentícias (não ocorrem necessariamente de forma mútua):

- Efeito de nucleação: a superfície da CNF passa a aumentar os pontos em que o C-S-H pode se formar, em especial nas primeiras 40 horas de cura em pastas de cimento com menores fatores água/cimento ($<0,35$);
- Interação da CNF com as partículas de cimento: como a celulose apresenta grupos negativos em sua superfície (OH^- e COOH^-), essas interagem com íons positivos de cálcio (Ca^{2+}) e fazem com que a CNF se adsorva em partículas de cimento;
- Efeito de circuito de curta difusão: a CNF cria canais entre núcleos de partículas de cimento não hidratadas e a solução de poros, aumentando o grau de hidratação após as primeiras 80 horas de cura;
- Efeito de cura interna: a CNF pode segurar água e liberar ela em idades mais avançadas de cura (até 28 dias), em especial para pastas com menores fatores a/c ($<0,35$);
- Efeito de ponte entre fissuras: a CNF pode ligar micro e nanofissuras no interior das pastas, aumentando a dureza do material;
- Degradação da CNF: as nanofibras podem se degradar devido à alta alcalinidade da solução de poros, em especial pastas com fatores a/c mais elevados ($>0,45$).

Figura 3.7 - Esquema dos efeitos da CNF em materiais cimentícios



Fonte: traduzido de Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021).

Quando utilizada em argamassas, a celulose nanofibrilada traz melhoras na resistência à flexão e compressão. De acordo com Cengiz, Kaya e Bayramgil (2017), a utilização de pequenos teores de CNF, da ordem de 1% em relação à massa de cimento, aumentaram em aproximadamente três vezes a resistência à flexão desses materiais. Esse mesmo teor de CNF também levou a aumentos de resistência à compressão na ordem de 11%, como observado por Peters *et al.* (2010). Já no trabalho desenvolvido por Goncalves e colaboradores (2019), as adições de CNF em até 0,5% em volume também permitiram aumentos na resistência de argamassas de cimento de uso geral após 12 semanas expostas à sulfatos. Resultados semelhantes são também observados para concretos, como é o caso do trabalho desenvolvido por Barnat-Hunek *et al.* (2019). Os autores observaram que teores de 0,5% e 1% de CNF em massa de cimento foram promissores como reforço de concretos, sendo observado que o teor de 1% levou a um aumento de 34,5% na resistência à flexão e de 23,3% na resistência à compressão, além de reduzir em 47% a absorção do

material. O teor de 0,5% também levou à uma diminuição significativa na absorção do concreto, reduzindo essa em valores de até 26%.

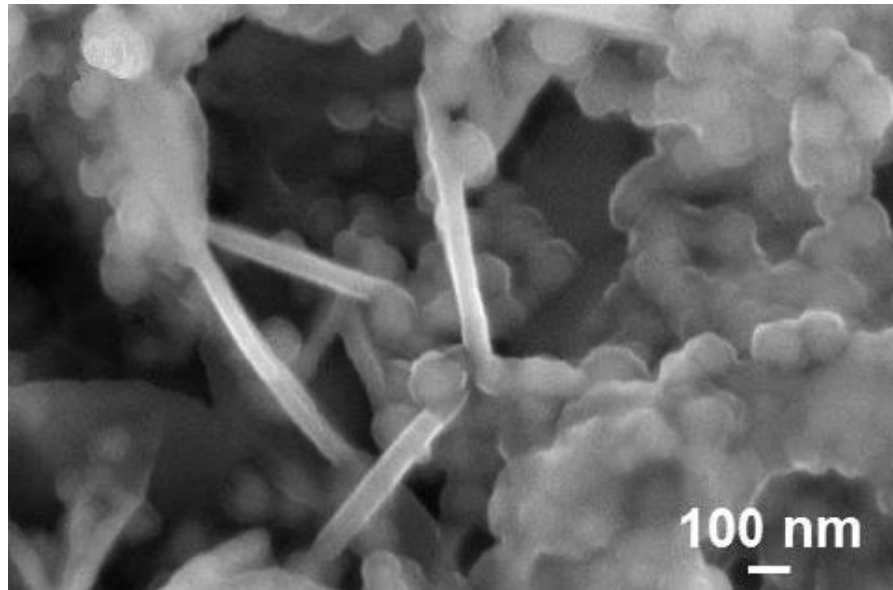
Goncalves e colaboradores (2019) observaram que o uso de CNF em argamassas também contribuiu com a diminuição da penetração de sulfatos em seu interior, sendo verificado que teores maiores que 0,4% em volume podem diminuir a penetração de sulfatos em até 50%. O autor justifica esse fenômeno pelo fato de a CNF agir como agente de cura interna na matriz cimentícia e por essa permitir a ocorrência da difusão de curto-circuito. Em ensaios de barras de argamassas em solução de sulfato, também se percebeu que o uso de CNF levou à menores expansões lineares das barras, já que a percolação de íons se torna menor pela matriz que foi melhor hidratada (GONCALVES *et al.*, 2019), processo semelhante ao observado também por Kolour *et al.* (2018) em ambiente sem sulfatos.

Ainda segundo Goncalves *et al.* (2019), a microestrutura de argamassas com CNF apresentou maior porosidade, porém com um maior refinamento, ou seja, os autores observaram que havia maiores quantidades de poros quando comparadas à argamassa referência, mas estes poros apresentavam menores diâmetros. Desse modo, comparativamente com as amostras referências, houve uma diminuição de quantidade de macroporos e um aumento de micro e mesoporos. Como poros menores que 100 nm apresentam interconectividade muito baixa, observou-se um aumento na impermeabilidade das argamassas contendo CNF (MEHTA; MONTEIRO, 2008; GONCALVES *et al.*, 2019). Mejdoub *et al.* (2017) observaram processo semelhante. Os autores verificaram que a adição de teores de 0,3% de CNF em massa causou a diminuição da porosidade de pastas de cimento em até 36%. Os autores atribuem esse fenômeno ao aumento de formação de C-S-H causado pela presença do agente de hidratação interna (CNF), aumentando assim a densidade e mudando a estrutura de poros, podendo ainda causar também melhoras na zona de transição pasta-agregado. Vale ressaltar que ambos os autores também observaram que as nanofibras evitaram a propagação de trincas nas matrizes estudadas.

Assim como observado por Mejdoub *et al.* (2017) e Goncalves *et al.* (2019) em pastas e argamassas de cimento, Barnat-Hunek *et al.* (2019) também verificaram uma redução na quantidade de grandes poros do concreto, onde o uso de 1% de CNF, reduziu o tamanho de poros predominantes de 135 nm para 32 nm. Os autores observaram também a formação de fases de C-S-H ao redor de celuloses nanofibriladas, processo que pode melhorar a distribuição de tensões, alterar a

estrutura de poros e promover um aumento da densidade na zona de transição. A Figura 3.8 mostra a interação entre a celulose nanofibrilada com um compósito de matriz cimentícia em idades avançadas de hidratação (CLARAMUNT; ARDANUY; FERNANDEZ-CARRASCO, 2015).

Figura 3.8 - Microscopia de uma superfície de fratura de compósito com celulose nanofibrilada



Fonte: Claramunt, Ardanuy e Fernandez-Carrasco (2015).

Quanto aos estudos que relacionam a CNF com possíveis modificações no mecanismo de reação e expansão da RAA, apenas um trabalho, de Haque e colaboradores (2022), foi identificado na literatura. Em seu trabalho, os autores obtiveram reduções de até 33% nas expansões de argamassas sujeitas à RAA. Porém, a ASTM e outras normas como a NBR, definem que as argamassas devem ser moldadas com um fator água/cimento de 0,47. No caso do trabalho citado, os autores utilizaram fatores a/c de 0,50 e não mantiveram uma consistência padrão das argamassas, fator que afeta profundamente em aspectos de durabilidade desses materiais.

Desse modo, pode-se observar que o uso de nanocelulose em materiais cimentícios pode levar a aumentos de resistências de compressão e flexão, além de modificar a microestrutura desses materiais, já que pode reduzir a formação de fissuras de retração e alterar a estrutura de poros, modificando assim a porosidade e absorção. Nesse contexto, o presente trabalho aprofundará os conhecimentos sobre as modificações físicas, químicas e microestruturais que podem ocorrer causadas

pela presença de nanocelulose na matriz cimentícia. Será explorado como essas modificações podem alterar o comportamento dos materiais cimentícios quando esses são expostos ao mecanismo da reação álcali-agregado, utilizando-se de uma consistência padrão entre as argamassas e seguindo os preceitos descritos nas normas que avaliam essa reação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para que os objetivos desta pesquisa fossem atingidos, elaborou-se o programa experimental que será explorado no presente capítulo. Serão apresentados também os procedimentos adotados para a caracterização dos materiais utilizados e a metodologia empregada para a avaliação dos efeitos físicos e químicos da adição de CNF em pastas de cimento, assim como para a investigação da capacidade mitigadora desse material em argamassas sujeitas à RAA.

4.1 VARIÁVEIS DE ESTUDO

As variáveis de estudo foram divididas em variáveis independentes e dependentes. As variáveis independentes são aquelas que não apresentam perturbações advindas de outros fatores, enquanto as variáveis dependentes são aquelas que serão função das variáveis independentes.

- Variáveis independentes:

- Teores de celulose nanofibrilada: 4 (quatro) teores, sendo esses de 0% de CNF (denominado de REF), de 0,05% de CNF (denominado de 0.05CNF), de 0,10% de CNF (denominado de 0.10CNF) e de 0,15% de CNF (denominado de 0.15CNF).
- Idades de controle: 3 (três) idades, sendo essas as curas de 30, 60 e 120 dias.
- Exposição ao NaOH: 2 (duas) condições, uma com cura sem NaOH e outra com cura com NaOH por 30 dias à $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$. Essa variável é válida apenas para as análises em pastas de cimento.

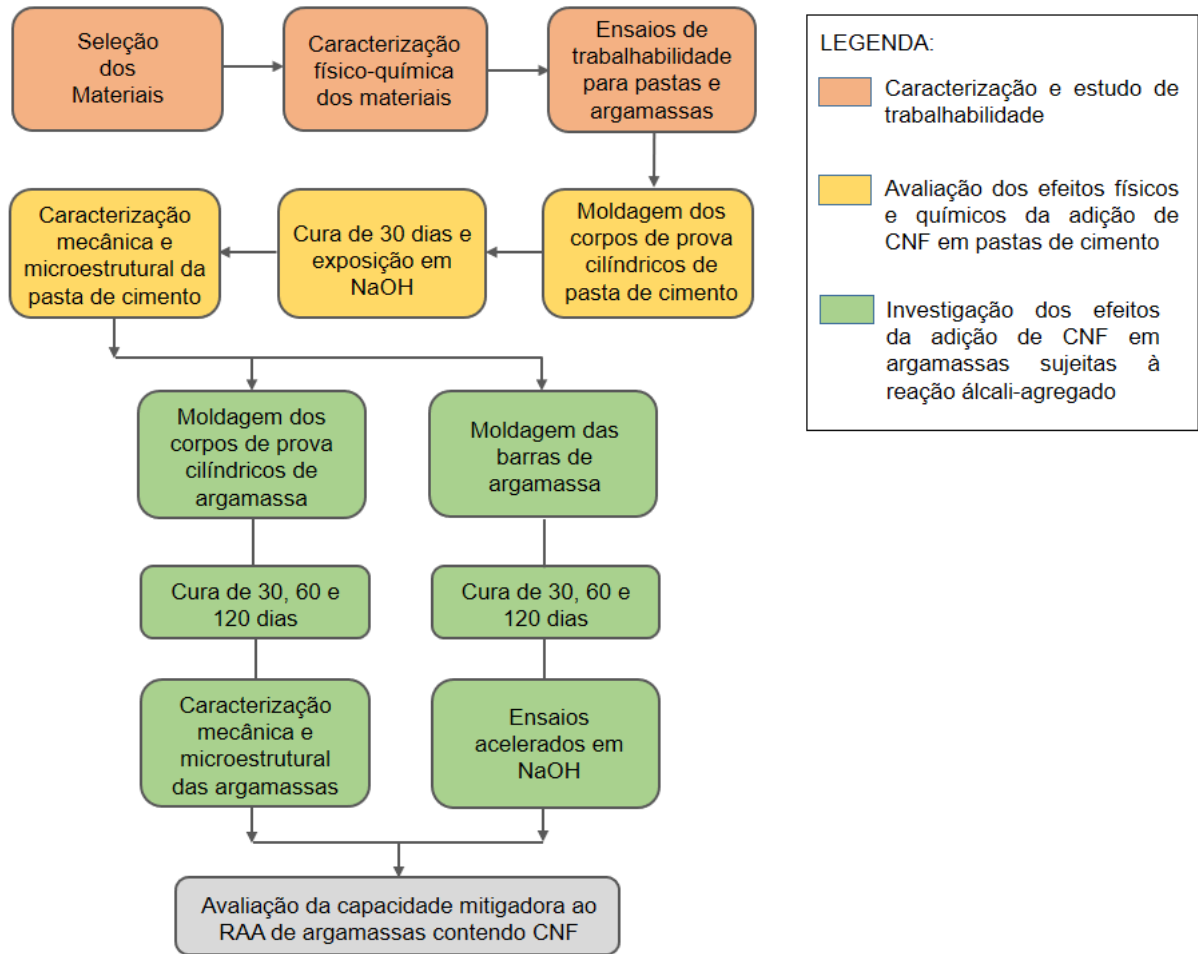
- Variáveis dependentes:

- Consistência;
- Resistências mecânicas;
- Alterações microestruturais;
- Alterações de porosidade e absorção;
- Variação dimensional linear de barras de argamassa.

4.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para a investigação da capacidade de mitigação ao RAA em argamassas com adição de CNF, foi desenvolvido o planejamento experimental ilustrado na Figura 4.1, o qual contempla tanto as variáveis dependentes quanto as independentes.

Figura 4.1 - Planejamento experimental



Fonte: o Autor.

Como a adição de CNF em matrizes cimentícias e a implicação desta nas propriedades e na durabilidade destes materiais ainda não são processos totalmente compreendidos, o procedimento experimental proposto visa preencher, em parte, essa lacuna. A partir do planejamento experimental exposto, será possível, por meio da observação das mudanças em propriedades mecânicas e na microestrutura de pastas e argamassas, verificar e discutir as razões pelas quais a CNF poderá ou não mitigar o processo expansivo da RAA.

Para isto, dividiu-se o procedimento experimental em 3 (três) etapas, como ilustrado na Figura 4.1, sendo: i) caracterização dos materiais e o estudo da trabalhabilidade das pastas e argamassas quando adicionadas de CNF; ii) avaliação dos efeitos físicos e químicos causados pela adição de CNF nas pastas de cimento; iii) investigação dos efeitos da adição de CNF em argamassas sujeitas à reação álcali-agregado.

Na etapa 1 se realizou a caracterização dos materiais que foram utilizados para a confecção das pastas e argamassas, sendo eles o cimento, a celulose nanofibrilada e o agregado reativo. Nessa etapa também se realizou um estudo sobre a influência da CNF na trabalhabilidade das pastas e argamassas, para que assim fosse possível manter a mesma consistência nas pastas e argamassas com diferentes teores de CNF.

Na etapa 2 se realizou uma avaliação das alterações físicas e químicas de diferentes teores de CNF nas pastas de cimento. Essa etapa foi adicionada ao estudo porque a pasta de cimento, por não apresentar a fase agregado, pode permitir uma melhor compreensão das mudanças que a CNF implica na matriz cimentícia.

Ainda na etapa 2 foram realizadas investigações químicas e físicas das pastas antes e após exposição dessas à solução de NaOH 1N por 30 dias à $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$. Esse estudo foi realizado para se entender como a exposição ao hidróxido de sódio afetou as propriedades das pastas, permitindo entender o comportamento das argamassas, quando estas foram submetidas às mesmas condições de exposição no ensaio acelerado de RAA.

Na etapa 3 se realizou uma avaliação de como os diferentes teores de CNF afetam fisicamente e quimicamente as argamassas. Os dados obtidos nessa avaliação foram, então, utilizados para a compreensão da influência da CNF no processo de ocorrência de RAA. Por sua vez, para se avaliar a influência do CNF na RAA, foram realizados ensaios de monitoramento de variação dimensional linear em barras de argamassa, utilizando-se como base as normativas da NBR 15577-4 (ABNT, 2018).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E ESTUDO DA TRABALHABILIDADE

4.3.1 Caracterização dos Materiais

Como agregado miúdo, utilizou-se de agregado enquadrado como potencialmente reativo R0, segundo as classificações da NBR 15577-1 (ABNT, 2018). O agregado selecionado tem sido utilizado pelo grupo de pesquisa e estudos anteriores já indicam esta classificação. Para se confirmar a reatividade do agregado coletado na presente pesquisa, antes das moldagens definitivas, realizou-se ensaio de reatividade do agregado em argamassas de acordo NBR 15577-4 (ABNT, 2018). Também foram realizados ensaios de determinação da composição granulométrica (NBR NM 248:2003), massa específica e absorção de água (NBR NM 16916:2021), massa unitária e índice de vazios (NBR 16972:2021).

Complementar a esses ensaios, foram realizadas análises de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Fluorescência de Raios-X (FRX), Difratomia de Raios-X (DRX) e Termogravimetria (TG). Os métodos utilizados para esses ensaios serão explicados na seção 4.6.

Utilizou-se o cimento Portland CII-F 32 da fabricante Itambé como aglomerante e os resultados de sua caracterização físico-química foram fornecidos pela mesma. Para uma caracterização mais completa do cimento, foram realizados também ensaios complementares de Infravermelho por Transformada de Fourier, Fluorescência de Raios-X, conforme a NBR 14656 (ABNT, 2001), Difratomia de Raios-X e Termogravimetria.

A celulose nanofibrilada utilizada foi obtida por meio da desfibrilação de polpa de celulose branqueada seca de *Eucalyptus sp.* obtida de uma empresa do ramo de papel e celulose. Para o processo, utilizou-se de um moinho SuperMassColloider MKCA6-2 (Figura 4.2), da marca Masuko Sangyo, situado na Universidade Federal do Paraná. Para que se obtivesse celulose nanoestruturada, foram empregados um total de 10 passes, sob rotação de 1500 rpm e abertura de 0,5 mm entre os discos do moinho, seguindo experiências prévias do grupo de pesquisa (MUNIZ; FRANCO, 2017; FRANCO *et al.*, 2019).

Figura 4.2 - Moinho utilizado para a obtenção da nanocelulose.



Fonte: o Autor.

Para a caracterização da celulose nanofibrilada, a qual inicialmente foi obtida em forma de suspensão, foram realizados ensaios de Infravermelho por Transformada de Fourier, Difractometria de Raios-X e Termogravimetria. Para que fosse possível a realização desses ensaios, em um primeiro momento a suspensão foi diluída em água, a qual, então, foi seca em estufa a $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ até constância de massa, obtendo-se assim um filme sólido de CNF, o qual foi levado à análise.

Também se realizou ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura para análise da morfologia da CNF, utilizando-se de microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microsonda analítica de raios-X Oxford X-Maxn 50 (EDS). Para a aquisição das imagens, foram confeccionados filmes de celulose nanofibrilada por meio da dispersão da suspensão de CNF em água destilada em uma proporção de 0,25% de CNF em massa de água. A solução foi então pipetada em um béquer de 25 ml até que uma camada com 14 g de solução fosse formada. O béquer foi então levado para secagem em estufa à 40°C por 24 horas. Após isso, o mesmo béquer foi levado à uma estufa com temperatura de 100°C por 5 minutos para secagem final do filme. O filme formado está representado na Figura 4.3. O uso de filmes para a obtenção de imagens também foi realizado no trabalho de Claro *et al.* (2019). Para o ensaio de microscopia, o filme foi previamente metalizado com ouro.

Para a medição do diâmetro das fibras obtidas nas imagens de microscopia, utilizou-se do *software Image J*, conforme descrito por Souza *et al.* (2022).

Figura 4.3 - Filme de CNF utilizado nas microscopias e no estudo de degradação da CNF



Fonte: o Autor.

Além disso, para se estudar a degradação da CNF em meios com elevada temperatura e basicidade, os filmes foram colocados em 3 (três) meios de exposição diferentes por um período de 24h: i) água à 80°C; ii) solução de NaOH 1N em temperatura ambiente; iii) solução de NaOH 1N à $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$. A solução utilizada apresentava concentração 40 g/L de água.

Para a macro caracterização da CNF, foi realizado ensaio de massa específica da suspensão de CNF pelo método do picnômetro, de acordo com a NBR 8916 (ABNT, 2020). Se obteve também o teor de sólidos de acordo com a metodologia proposta por Goncalves (2019), na qual certa massa da suspensão de CNF é seca em estufa a $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ até constância de massa, medindo-se a massa do material restante. Por meio da relação entre massa final e massa inicial da suspensão, foi possível obter o teor de sólidos da suspensão.

Para se medir a retenção de água pela CNF, realizou-se o ensaio proposto por Saito e colaboradores (2007). Nesse ensaio, 50 gramas de suspensão foram colocados em tubos do tipo Falcon, os quais foram então centrifugados em 4500 gravidade (5600 rpm), por 20 minutos, em uma temperatura constante de 20 °C. Para isso, utilizou-se de uma centrífuga de modelo CR 21GII, da marca HITACHI. O valor de retenção de água (VRA) foi então calculado de acordo com a fórmula:

$$\text{VRA (\%)} = 100 * \left(\frac{W_w - W_d}{W_d} \right) \quad \text{Equação 4.1}$$

onde W_w e W_d são, respectivamente, a massa da amostra decantada após a centrifugação e a massa da amostra decantada seca em estufa por um período de 3 horas em 100°C.

Para se estudar a afinidade entre as partículas de cimento e CNF a partir da magnitude de sua repulsão ou atração eletrostática, utilizou-se o ensaio de potencial zeta (KOLOUR, 2019). O potencial zeta está relacionado com a química coloidal, a qual representa o potencial entre uma fase sólida e uma fase líquida (NÄGELE, 1986). Para a realização do ensaio se utilizou de um potenciômetro de modelo Zetasizer Nano ZS90. As amostras de cimento e CNF foram preparadas por meio da mistura das partículas em uma proporção de 100 mg para 1 litro de água destilada, conforme metodologia proposta por Nägele (1986). Nessas misturas foram adicionadas solução básica de NaOH até que o pH atingisse um valor igual a 13, próximo do pH de soluções de poros em matrizes cimentícias. Após 1 hora de estabilidade do pH, foi realizada a leitura do potencial zeta do CNF e das partículas de cimento. Todos os ensaios citados foram realizados em triplicatas para uma melhor representatividade dos dados obtidos.

4.3.2 Estudo da Trabalhabilidade

Após a etapa de caracterização dos materiais, seguiu-se para a etapa de estudo de trabalhabilidade da argamassa. Nessa etapa, o objetivo foi entender como a adição de CNF afeta a consistência das argamassas, por meio do ensaio de mesa de abatimento, conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019). Para este trabalho, adaptou-se o tamanho do cone indicado na norma para que também fosse possível a realização dos estudos nas pastas. Nesse caso, utilizou-se um tronco de cone com 85 mm de base, 50 mm de topo e altura de 25 mm.

Para o estudo da trabalhabilidade das argamassas foi utilizado um traço único de 1 (uma) parte de cimento para 2,25 partes em massa de agregado miúdo. A relação água/cimento utilizada foi fixada em 0,47 em massa, valor especificado pela norma que avalia RAA, a NBR 15577-4 (ABNT, 2018). Como a adição de CNF leva à uma

diminuição de consistência das argamassas, se utilizou de aditivo superplastificante para que assim uma mesma consistência fosse mantida para todas as argamassas com diferentes teores de CNF. Além disso, estudo de Souza *et al.* (2022) demonstra que o uso de superplastificante melhora a dispersão da CNF, corroborando para a justificativa do uso deste.

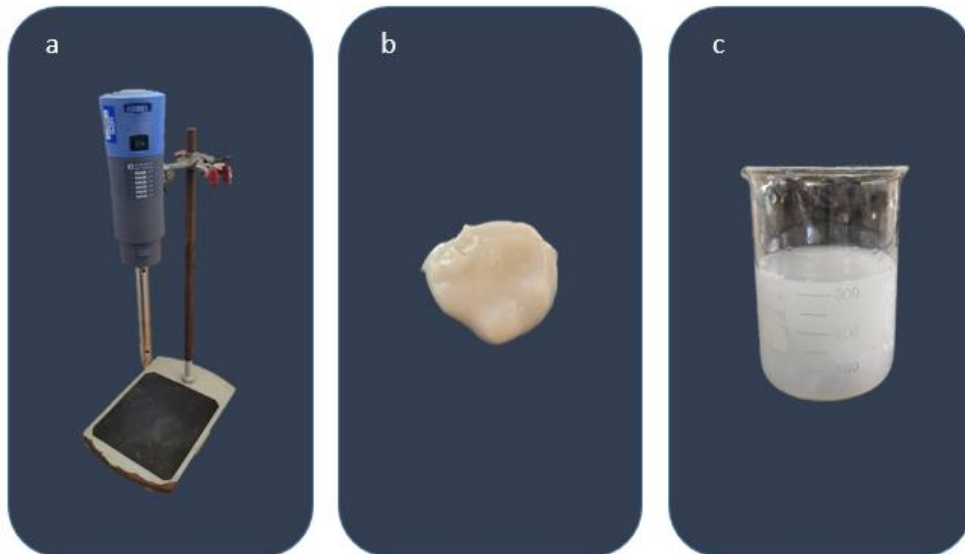
Desse modo, as argamassas com diferentes teores de CNF necessitaram obter um abatimento igual ($\pm 5\%$) ao da argamassa Referência, mesma metodologia proposta por Goncalves e colaboradores (2019). O superplastificante em questão é o MC-PowerFlow 1180 da MC-Bauchemie, o qual, conforme dados do fabricante, apresenta em sua composição polímeros carboxilatos (PCE) e teor de sólidos de 35%.

Nessas argamassas foram adicionados teores de CNF de 0%, 0,05%, 0,10% e 0,15% em massa de cimento, as quais foram denominadas, respectivamente, de REF, 0.05CNF, 0.10CNF e 0.15CNF. Esses teores foram adotados a partir de valores de adição em massa presentes na literatura, levando em consideração o máximo teor de superplastificante recomendado pelo fabricante (ONUAGULUCHI; PANESAR; SAIN, 2014; JIAO *et al.*, 2016; MEJDOUB *et al.*, 2017; TAKASI, 2019; SUPIT; NISHIWAKI, 2019; SOUZA; SOUZA; SILVA, 2021).

Para o estudo da trabalhabilidade das pastas de cimento, utilizou-se de 1 (uma) parte de cimento e uma relação a/c de 0,47. Tanto as misturas das argamassas quanto das pastas de cimento foram realizadas utilizando os procedimentos recomendados pela NBR 7215 (ABNT, 2019). As consistências das pastas com diferentes teores de CNF, com os mesmos teores de superplastificante determinados para as argamassas, tiveram também que ter um abatimento igual ($\pm 5\%$) ao da pasta Referência. Vale ressaltar que, tanto para as argamassas quanto para as pastas, foi descontado o teor de água presente no plastificante do valor da água de amassamento, mantendo-se assim constante o fator água/cimento (a/c).

Como a CNF é um nanomaterial que tende a aglomerar, foi necessária a realização da dispersão do material antes da mistura com os demais componentes das argamassas e pastas de cimento. Para isso, a suspensão de CNF foi adicionada à água de amassamento das pastas e argamassas, e o conjunto foi então levado para agitação em um agitador mecânico de modelo *Ultra Turrax T18 Basic* da marca IKA (Figura 4.4a). Para isso, adotou-se uma dispersão por um período único de 5 minutos em uma velocidade de 6000 rpm. Na Figura 4.2 (b e c) é representada a suspensão de celulose antes e após a dispersão na água de amassamento.

Figura 4.4 – a) Dispersador *Ultra Turrax T18 Basic*. b) Suspensão de CNF obtida no moinho *SuperMassColloider MKCA6-2*. c) Suspensão de CNF dispersa na água de amassamento



Fonte: o Autor.

Após esse procedimento, realizou-se a mistura da dispersão com os demais constituintes. A quantidade de água presente na suspensão de CNF também foi descontada da quantidade de água de amassamento, para que assim fosse mantida a relação água/cimento. Desse modo, seguindo as diretrizes da NBR 7215 (ABNT, 2019), a mistura das argamassas e pastas de cimento seguiram o exposto na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Procedimento de mistura das argamassas e pastas de cimento

Mistura das pastas de cimento	Mistura das argamassas
1) Adicionar a suspensão de CNF na água de amassamento	1) Adicionar a suspensão de CNF na água de amassamento
2) Dispersar a CNF na água de amassamento	2) Dispersar a CNF na água de amassamento
3) Adicionar o superplastificante na água de amassamento e misturar de forma manual	3) Adicionar o superplastificante na água de amassamento e misturar de forma manual
4) Colocar a água de amassamento já dispersada e com o superplastificante na cuba de mistura	4) Colocar a água de amassamento já dispersada e com o superplastificante na cuba de mistura
5) Adicionar cimento nos primeiros 30 segundos de mistura (em velocidade baixa)	5) Adicionar cimento nos primeiros 30 segundos de mistura (em velocidade baixa)
6) Misturar por 30 segundos em velocidade baixa	6) Adicionar a areia nos próximos 30 segundos de mistura (em velocidade baixa)
7) Aumentar a velocidade de mistura para alta e continuar mistura por mais 30 segundos	7) Aumentar a velocidade de mistura para alta e continuar mistura por mais 30 segundos
8) Desligar o misturador por 90 segundos	8) Desligar o misturador por 90 segundos
9) Misturar por mais 60 segundos em velocidade alta	9) Misturar por mais 60 segundos em velocidade alta

Fonte: adaptado da NBR 7215 (2019).

4.4 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS FÍSICOS E QUÍMICOS DA ADIÇÃO DE CNF EM PASTAS DE CIMENTO

Definido o traço da pasta de cimento para que essas obtivessem a mesma consistência das obtidas para as argamassas, se procedeu para a etapa de moldagem de corpos de prova (CP), para posterior avaliação dos efeitos físicos e químicos que a adição de CNF trará às pastas. Para a moldagem, as pastas (com os traços obtidos conforme procedimentos descritos no item 4.3.2) foram lançadas a uma altura de 5 cm sobre moldes cilíndricos de 2 cm de diâmetro por 4 cm de altura. Não foi realizado nenhum procedimento de compactação das pastas, diminuindo assim possíveis discrepâncias de resultados na etapa de análises.

Para que fosse realizada a cura dos corpos de prova de pasta, utilizou-se do mesmo procedimento adotado por Kolour (2019) e Haque e colaboradores (2022), denominado de cura por selagem. O procedimento consiste na selagem do corpo de prova com o uso de plástico filme, após 24 horas de moldagem. No caso das pastas, a cura selada foi feita até os 30 dias. Segundo Kolour (2019), esse procedimento remove influências da umidade externa na cura das pastas e argamassas, permitindo-se entender a real influência da CNF nas propriedades das matrizes cimentícias, incluindo a capacidade dessa se comportar como um reservatório de água para hidratações secundárias do cimento.

Foram moldados também corpos de prova que foram curados de forma selada por um período de 30 dias e, após isso, expostos em solução de NaOH 1N à $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ por mais 30 dias, em concentração de 40 gramas para 1 litro de solução, conforme estabelecido na NBR 15577-4 (ABNT, 2018). A solução apresentava um pH de $13,02 \pm 0,01$, medido por meio de pHmetro com solução em temperatura de 25°C . Essa moldagem adicional foi realizada para se entender as mudanças físico-químicas e mecânicas que a exposição em NaOH trará às pastas de cimento, já que os ensaios de expansão de barras de argamassas, explorado na etapa 3 da metodologia, são realizados nesse meio altamente alcalino.

As principais mudanças que foram avaliadas nas pastas no estado fresco foram a consistência, por meio de ensaio de abatimento, e mudanças na hidratação da pasta devido à adição de CNF. Para se realizar a avaliação das mudanças na hidratação do cimento devido à presença do nanomaterial, procedeu-se de ensaios de tempo de pega do cimento. Determinou-se o tempo de pega a partir do uso de aparelho de Vicat, conforme a NBR 16607 (ABNT, 2018). Para análise, utilizou-se de

pasta de consistência normal, conforme estabelecido nessa normativa. Esses ensaios foram realizados para os teores extremos de celulose (REF e 0.15CNF) e para os teores extremos de superplastificante. Desse modo, foi possível observar como a nanocelulose e o superplastificante, de modo conjunto e isolado, afetam na hidratação das pastas.

Já para o estado endurecido, avaliou-se a formação de diferentes fases, as mudanças na porosidade das pastas de cimento e a interação da CNF com a pasta de cimento. Essas análises foram realizadas para corpos de prova curados de forma selada por 30 dias e também para corpos de prova que passaram por esse processo de cura e ainda foram expostos em solução de NaOH 1N à $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ por mais 30 dias.

Foram realizados ensaios para análise das mudanças na resistência mecânica das pastas de cimento devido aos acréscimos de teores de CNF, antes e após exposição em NaOH. Para avaliar mudanças na resistência mecânica dos corpos de prova de pasta, realizaram-se ensaios de resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral, utilizando-se como base a metodologia proposta para corpos de prova de argamassa, conforme a NBR 5739 (ABNT, 2018) e a NBR 7222 (ABNT, 2011), respectivamente. Foram utilizados 5 (cinco) corpos de prova de pasta para cada ensaio, para cada teor de CNF e para os dois meios de exposição (com e sem NaOH), totalizando assim 80 (oitenta) corpos de prova, conforme a Tabela 4.1. A prensa utilizada no ensaio foi de modelo AUTOGRAPH AG-I da marca SHIMADZU, com capacidade de 1 (uma) tonelada força e com controle de velocidade de aplicação de carga de 1 mm/s.

Tabela 4.1 - Configurações de ensaios de resistência mecânica em corpos de prova de pasta de cimento

Ensaio	Ensaio de resistência à compressão		Ensaio de resistência à tração	
	Tipo de exposição		Tipo de exposição	
Teor	Com exposição em NaOH	Sem exposição ao NaOH	Com exposição em NaOH	Sem exposição ao NaOH
Referência	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs
0.05CNF	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs
0.10CNF	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs
0.15CNF	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs

Fonte: o Autor.

Ensaio foram realizados também para se observar a formação de cristais e analisar a interação da CNF com a pasta de cimento. Utilizou-se, para isso, de ensaios de Termogravimetria (TG), Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Difractometria de Raios-X (DRX). Os métodos utilizados para esses ensaios são apresentados na seção 4.6.

Para que fosse possível visualizar os cristais e produtos formados no interior das pastas e a interação entre a pasta e a CNF, recorreu-se de ensaios de microscopia. O ensaio foi realizado em microscópio eletrônico FEG SEM, Tescan, Mira 3, sendo utilizada a superfície de fratura das amostras, recoberta com ouro, para a obtenção das imagens. Todas as amostras para microscopia foram retiradas do terço médio dos corpos de prova de pasta.

Por último, avaliou-se também as mudanças de porosidade das pastas causadas pela adição de CNF. Para isso, realizaram-se ensaios de absorção por capilaridade, de acordo com a NBR 9779 (ABNT, 2012) e absorção por imersão, de acordo com a NBR 9778 (ABNT, 2009). Para esses ensaios, utilizaram-se de 5 (cinco) corpos de prova para cada uma das metodologias propostas, totalizando assim 80 (oitenta) amostras.

Ensaio complementares de massa específica real por picnometria a gás hélio também foram realizados para se verificar como a adição de CNF afeta na densificação das pastas e, conseqüentemente, a porosidade. Isso se deve porque o hélio é um átomo de menor tamanho, o qual consegue entrar nos poros do sólido em questão com maior facilidade, permitindo uma avaliação mais próxima da real massa específica do sólido poroso (MOURA, FIGUEIREDO, 2002). Para isso, utilizou-se de um picnômetro de modelo Quantachrome Ultra-pycnometer 1000. Fez-se uso de amostras de 1 (um) cm³ para cada tipo de pasta e para os dois modos de exposição. Os ensaios foram realizados em triplicatas para uma maior representatividade dos dados.

Para complementar o entendimento das alterações na porosidade das pastas, realizou-se ensaio de BET (modelo de Brunauer, Emmett e Teller), o qual, a partir de seus resultados de área superficial, resulta em informações de distribuição de poros por meio do método BJH (modelo de Barret, Joyner e Halenda). A técnica de BJH é capaz de estimar o volume de poros e a distribuição dos mesmos em materiais porosos, utilizando como base os dados da isoterma de dessorção do BET. Nesse ensaio os poros são saturados com N₂ e, após isso, uma pressão negativa é aplicada

sobre a amostra, promovendo a dessorção de N₂. A partir do volume de nitrogênio dessorvido, o raio dos poros são obtidos de acordo com a pressão aplicada conforme a equação abaixo (BARRETT; JOYNER; HALENDA, 1951):

$$\log\left(\frac{P}{P_s}\right) = \frac{-2 * \sigma * V}{8,316.10^7 * 2,303 * T * r_k} = \frac{-4,14}{r_k} \quad \text{Equação 4.2}$$

onde P/P_s é a pressão relativa, σ é a tensão superficial do N₂, V é o volume molar do N₂, T é a temperatura em Kelvins e r_k é o raio dos poros (cm).

Para o ensaio, utilizou-se de um analisador de área superficial (BET) de modelo Quantachrome Instruments, Novatouch TM. Amostras cúbicas de pastas com faces de aproximadamente 5 mm foram colocadas por 24 horas em estufa a 75°C e 12 horas em equipamento Degasser a 60°C, para posterior realização do ensaio.

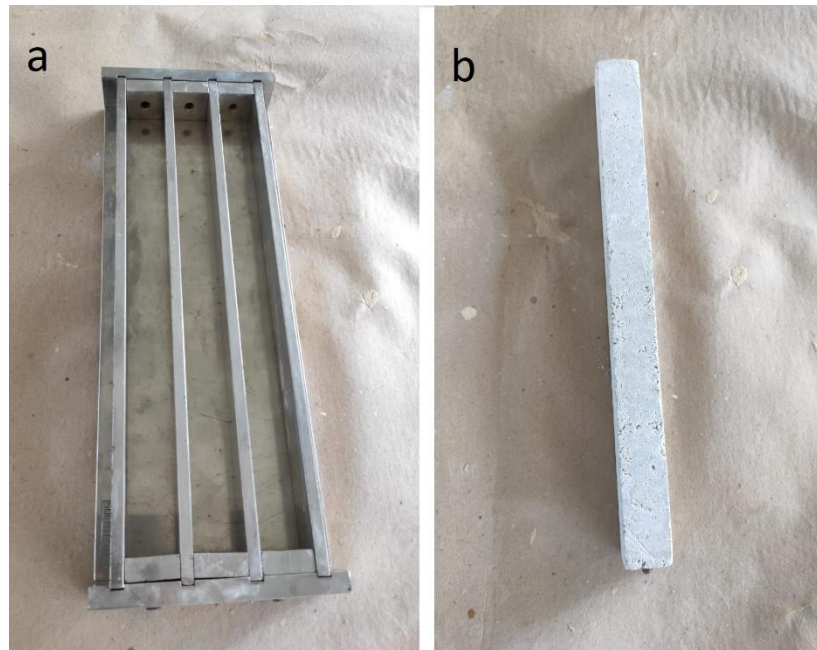
4.5 INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE CNF EM ARGAMASSAS SUJEITAS À REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

Além dos efeitos da adição de celulose nanofibrilada em matrizes cimentícias, a presente pesquisa também visou entender como a adição de CNF influencia na ocorrência de reação álcali-agregado. Para isso, além dos estudos em pastas, foram realizados também estudos em argamassas de cimento.

Utilizando-se do traço em massa de 1:2,25:0,47, proposto pela norma de RAA, a NBR 15577-4 (ABNT, 2018), e mantendo a mesma consistência para todos os teores de adição (0%, 0,05%, 0,10% e 0,15% em massa de cimento) por meio do uso de superplastificante, procedeu-se para a etapa de moldagem de corpos de prova. A moldagem foi realizada conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019) e a cura selada foi realizada para datas de 30, 60 e 120 dias, para que assim fosse possível se observar o efeito da CNF em diferentes idades de hidratação.

Além dos corpos de prova cilíndricos, foram também moldadas barras prismáticas para o ensaio acelerado de barras de argamassa, possibilitando a avaliação da reatividade álcali-agregado das mesmas. As barras foram moldadas de acordo com o especificado pela NBR 15577-4 (ABNT, 2018), utilizando-se de molde prismático de dimensões 25x25x285 mm, conforme a Figura 4.6. Foram utilizadas 5 (cinco) barras para avaliação da expansão de cada teor de CNF e cada data de cura, totalizando assim 60 (sessenta) barras, conforme a Tabela 4.2.

Figura 4.6 – a) Molde utilizado para a moldagem das barras de argamassa; b) Exemplo de barra de argamassa no estado endurecido



Fonte: o Autor.

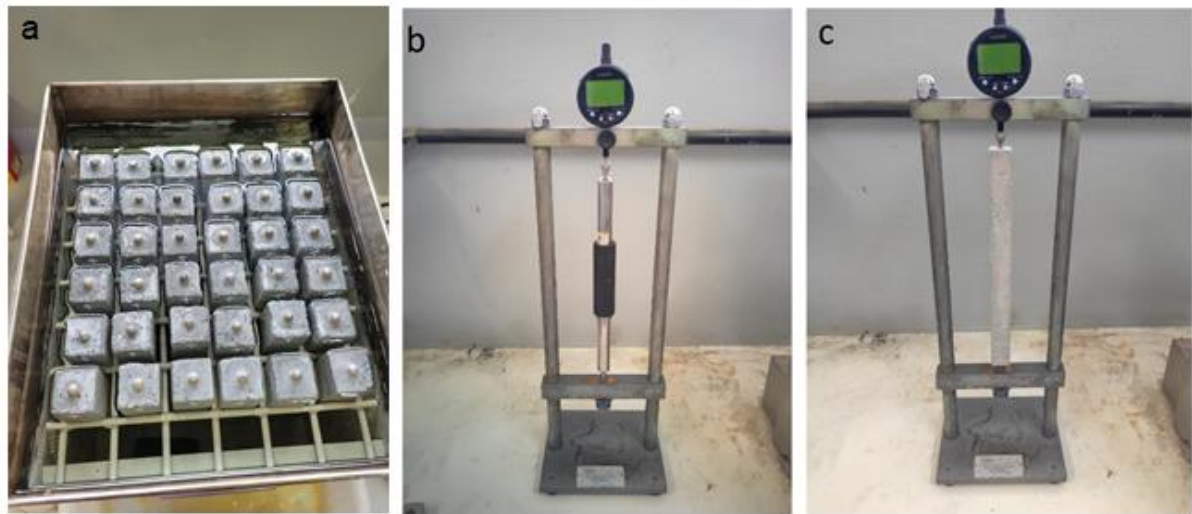
Tabela 4.2 - Configurações de ensaio de reatividade RAA em barras de argamassa

Teor	Tempo de cura		
	30 dias	60 dias	120 dias
Referência	5 barras	5 barras	5 barras
0.05CNF	5 barras	5 barras	5 barras
0.10CNF	5 barras	5 barras	5 barras
0.15CNF	5 barras	5 barras	5 barras

Fonte: o Autor.

Após os respectivos tempos de cura, as barras foram então mantidas em um tanque solução de NaOH 1N à $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ ($\text{pH} = 13,02 \pm 0,01$) por um período de 30 dias, conforme a NBR 15577-4 (ABNT, 2018). A Figura 4.7a ilustra o tanque utilizado para a exposição das barras de argamassa. Durante o período de exposição, leituras das expansões das barras de argamassa foram feitas por meio do uso de relógio comparador de comprimento, previamente calibrado com barra padrão de calibração (Figura 4.7 (b) e (c)). As leituras foram realizadas a cada dois dias, permitindo assim que um gráfico de expansão mais detalhado fosse gerado ao fim das leituras.

Figura 4.7 – a) Tanque para exposição de barras de argamassa; b) Relógio comparador com barra de calibração; c) Relógio comparador medindo barra de argamassa



Fonte: o Autor.

A consistência foi a principal mudança avaliada nas argamassas no estado fresco. Para isso, utilizou-se do ensaio de mesa de abatimento, conforme já explicitado na seção 4.3.2. Já para o estado endurecido, foram avaliadas a formação de diferentes fases, as mudanças na porosidade das argamassas de cimento e a interação da CNF com a argamassa. Essas análises foram realizadas para os corpos de prova curados de forma selada por 30, 60 e 120 dias, sem a exposição ao NaOH.

Para a avaliação das mudanças nas resistências e na hidratação do cimento devido à CNF, procedeu-se de ensaios de resistência mecânica. Foram realizados ensaios de resistência à compressão, de acordo com a NBR 5739 (ABNT, 2018), e resistência à tração por compressão diametral, de acordo com a NBR 7222 (ABNT, 2011). Foram utilizados 5 (cinco) corpos de prova de argamassa para cada tipo de determinação, cada teor de CNF e cada tempo de cura, totalizando assim 120 (cento e vinte) corpos de prova, conforme exposto na Tabela 4.3. Para o rompimento das amostras, utilizou-se de uma prensa da marca SOLOCAP, Modelo CI, de 100 (cem) toneladas força de capacidade.

Tabela 4.3 - Configurações de ensaios de resistência mecânica em corpos de prova de argamassa

Ensaio	Ensaio de resistência à compressão			Ensaio de resistência à tração		
	30 dias	60 dias	120 dias	30 dias	60 dias	120 dias
Teor						
Referência	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs
0.05CNF	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs
0.10CNF	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs
0.15CNF	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs

Fonte: o Autor.

Para se observar mudanças químicas e formações de novas fases nas argamassas, utilizaram-se de técnicas de Termogravimetria e Infravermelho por Transformada de Fourier. Os métodos utilizados para esses ensaios são explicados na seção 4.6.

Foram realizados também ensaios de microscopia com microscópio eletrônico na superfície de fratura das amostras de argamassa, para que assim fosse possível se observar a formação de diferentes cristais e a interação entre a matriz e a CNF. Assim como para as pastas, as amostras foram obtidas do terço médio dos corpos de prova de argamassa. Para a realização da análise, as amostras foram metalizadas em ouro.

Para a avaliação das mudanças de porosidade das argamassas, realizaram-se ensaios de absorção por capilaridade, de acordo com a NBR 9779 (ABNT, 2012), e absorção por imersão, de acordo com a NBR 9778 (ABNT, 2009). Para os ensaios foram utilizados 4 (quatro) corpos de prova para cada tipo de análise (por imersão e por capilaridade), totalizando 96 corpos de prova.

Para todos os ensaios mecânicos e físicos executados na pesquisa, foram realizadas análises estatísticas por meio de ANOVA e teste de Tukey com grau de confiança de 95% por meio do *software Minitab* (v. 17.1.0).

4.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Com o objetivo de se compreender a composição química dos materiais e como esses interagem de forma química e física quando da ocorrência da hidratação do cimento, foram realizadas análises de Infravermelho por Transformada de Fourier, Fluorescência de Raios-X, Difratomia de Raios-X e Termogravimetria. Todos os

ensaios foram realizados no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Para os ensaios de caracterização dos materiais (cimento e agregado), utilizou-se o pó do cimento e do agregado para as análises. Para a celulose nanofibrilada, utilizou-se do filme obtido após secagem da suspensão em estufa a $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$. Já para as análises dos corpos de prova confeccionados (argamassas e pastas), quando necessária a fração em pó para a realização de ensaios, 3 (três) corpos de prova eram reduzidos e o material passante na #200 (com abertura de 0,075mm) era utilizado, configurando assim amostras mais representativas. As amostras em pó/filme foram utilizadas para os ensaios de FTIR, FRX, DRX e TG.

4.6.1 Infravermelho por Transformada de Fourier

O ensaio de FTIR foi realizado na etapa de caracterização dos materiais (cimento, areia e CNF), na etapa de estudo dos materiais formados pela pasta de cimento (após 30 dias de cura e após o período de cura e exposição ao NaOH) e no estudo dos materiais formados na argamassa de cimento (após 30, 60 e 120 dias de cura). O uso dessa técnica se deu porque, quando combinada com outros ensaios de caracterização físico-química, como o DRX, possibilita identificação e monitoramento da formação de compostos na matriz cimentícia (PINKOSKI, 2019).

A técnica de Infravermelho por Transformada de Fourier se fundamenta na incidência de ondas de luz de diversas frequências na amostra, analisando-se então a absorção dessas ondas pelo material. Após a absorção da luz, diversas combinações de frequências são emitidas e, desse modo, é possível se analisar quanto de luz, para cada comprimento de onda, a amostra absorveu. Obtém-se, então, a partir da transformada de Fourier, um interferograma do material ensaiado que permite analisar os grupos funcionais e, em alguns casos, os materiais presentes na amostra (BARBHUIYA; MUKHERJEE; NIKRAZ, 2014; BOWERS, *et al.*, 2014).

Os ensaios de FTIR foram realizados com espectrômetro do tipo IRPrestige-21 com acessório de refletância difusa, modelo DRS-8000 da marca Shimadzu. Obteve-se o espectro de absorbância na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de $0,4\text{ cm}^{-1}$ e 64 scans para cada amostra, as quais foram preparadas em pastilhas prensadas com brometo de potássio (KBr). A análise dos espectros de FTIR obtidos foi realizada por meio da comparação com dados disponíveis na literatura, sendo

utilizado trabalhos de Matteson e Herron (1993), Hanna *et al.* (1995), Hughes *et al.* (1995), Blanco-Varela *et al.* (2005), Hidalgo *et al.* (2007), Cherian *et al.* (2008), Cuba-Cheim *et al.* (2008), Eyholzer *et al.* (2010), Pavia *et al.* (2010), Fan, Dai e Huang (2012), Missoum *et al.* (2012), Horgnies, Chen e Bouillon (2013), Ashori *et al.* (2014), Dufresne (2017), Silva *et al.* (2018), Tibolla *et al.* (2018), Sun *et al.* (2020) e Nassiri *et al.* (2021).

4.6.2 Fluorescência de Raios-X

O ensaio de FRX foi realizado para a caracterização quantitativa e qualitativa dos compostos químicos presentes no cimento e no agregado. Essa técnica não é possível de ser utilizada para a caracterização da CNF, já que esse é composto basicamente por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio, e a análise, por sua vez, consegue apenas realizar varreduras em elementos químicos de maiores massas atômicas (boro a urânio).

Para os ensaios de FRX se utilizou de espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda de modelo Rigaku ZSX Primus II. Utilizou-se da fração em pó desses materiais para a confecção de pastilhas prensadas de 10 mm, efetuando-se ensaios para a obtenção dos óxidos (análise de óxidos) presentes nas amostras.

4.6.3 Difractometria de Raios-X

O ensaio de DRX foi utilizado para a caracterização das fases cristalinas presentes nos materiais utilizados e para avaliar a presença de fases nas pastas com e sem a presença de CNF.

Para isso, analisaram-se pastilhas de pó prensadas no próprio porta-amostra do difratômetro modelo PANalytical EMPYREAN. A varredura contínua foi realizada entre $2\theta_{\text{inicial}}$ de 5° e $2\theta_{\text{final}}$ de 75° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo step de 1 segundo. Já para a fase de análise, utilizou-se de tubo de ânodo de cobre, 40 kV/30mA e uma fenda divergente de 1° . As fases minerais obtidas no difratograma gerado foram identificadas por meio de comparação com padrões do *International Center for Diffraction Data* (ICDD), utilizando-se do *software Crystallographica Search-Match* da *Oxford Cryosystems*.

4.6.4 Termogravimetria

O ensaio de termogravimetria avalia as mudanças na massa de amostras durante um aquecimento programado, permitindo que se obtenham informações quantitativas e qualitativas das frações voláteis presentes no material. Essa técnica permite observar a decomposição térmica de composto orgânicos, inorgânicos e também a eliminação da água presente no material (COSTA, 2006; PIMENTA *et al.*, 2014). Por esses motivos, o ensaio de TG foi realizado tanto na caracterização da CNF, cimento e agregado, assim como nas pastas e argamassas de cimento, permitindo avaliar como a CNF modificou a formação de materiais presentes nessas matrizes.

O ensaio foi realizado em equipamento de modelo SDT 2960 da marca TA Instruments, na qual a amostra em pó (aproximadamente 10 mg) foi aquecida em uma taxa de 10°C/min até uma temperatura final de 1000°C, em uma atmosfera artificial. Após o ensaio, um gráfico que relaciona a variação da massa em função da temperatura foi obtido. Também foi realizada a derivada primeira da curva de TG, a qual resultou em um gráfico de termogravimetria diferencial (DTG). Isso permite a obtenção de picos representativos dessas espécies químicas, que foram interpretados por comparação com dados da literatura (COSTA, 2006). A análise dos termogramas de TG foi realizada por meio da comparação com trabalhos de Marsh e Day (1988), Li *et al.* (2017), Zhang *et al.* (2020) e Ribeiro *et al.* (2021).

A partir da análise térmica, também foi possível determinar quantitativamente o teor de portlandita (hidróxido de cálcio) presente em cada uma das amostras. Por sua vez, com o valor do teor de portlandita foi possível calcular o grau de hidratação (α) das pastas, de acordo com o descrito em trabalhos de Marsh e Day (1988), Shafiq (2011) e Wang *et al.* (2020).

A decomposição térmica da portlandita ocorre aproximadamente aos 450 °C devido a um processo de desidratação (MARSH; DAY, 1988), conforme a Equação 4.3.



Desse modo, o teor de portlandita presente na pasta de cimento é obtido a partir da perda de massa que ocorre na faixa de temperatura próxima aos 450 °C, segundo Equação 4.4 (SHAFIQ, 2011; WANG *et al.*, 2020).

$$\text{Teor de Ca(OH)}_2 (\%) = \left(\frac{74}{18}\right) * (\textit{perda de massa de Ca(OH)}_2) \quad \text{Equação 4.4}$$

onde 74 e 18 são as massas molares do Ca(OH)₂ e da água, respectivamente.

Entre 700 °C e 800 °C, devido à um processo de descarbonatação, ocorre a decomposição térmica do carbonato de cálcio (MARSH; DAY, 1988), de acordo com a Equação 4.5.



Como é de conhecimento, a portlandita pode ser carbonatada com o passar do tempo e conseqüentemente parte desse carbonato de cálcio é relativo à carbonatação da portlandita (SHAFIQ, 2011; WANG *et al.*, 2020). Por outro lado, a parte restante está presente devido ao fato do cimento apresentar fíler em sua composição. Dessa forma, o teor de carbonato de cálcio pode ser calculado com a perda de massa que ocorre na faixa de temperatura entre 700 °C e 800 °C, de acordo com Equação 4.6 (SHAFIQ, 2011; WANG *et al.*, 2020).

$$\text{Teor de CaCO}_3 (\%) = \left(\frac{100}{44}\right) * (\textit{perda de massa de CaCO}_3) \quad \text{Equação 4.6}$$

onde 100 e 44 são as massas molares do CaCO₃ e do CO₂, respectivamente.

Vale ressaltar que o cimento utilizado na pesquisa apresenta carbonato de cálcio em sua composição por se tratar de um cimento com fíler. O teor de carbonato de cálcio presente no cimento foi quantificado conforme a Equação 4.6, perfazendo um total de 26,6% da massa do cimento. Esse teor foi, então, subtraído do teor de CaCO₃ utilizado para o cálculo da portlandita carbonatada nas amostras de pasta, que pode ser obtido de acordo com a Equação 4.7 (SHAFIQ, 2011; WANG *et al.*, 2020).

$$\text{Teor de Ca(OH)}_2 \text{ carbonatado } (\%) = \left(\frac{74}{100}\right) * \text{Teor de CaCO}_3 \quad \text{Equação 4.7}$$

onde 74 e 100 são as massas molares do Ca(OH)_2 e do CaCO_3 , respectivamente.

Desse modo, para se calcular o teor de portlandita total presente na pasta de cimento, realizou-se a soma do teor de portlandita, obtido na perda de massa na faixa de temperatura próxima dos 450 °C, com o teor de portlandita carbonatada, obtido na perda de massa na faixa de temperatura entre 700 °C e 800 °C, conforme a Equação 4.8 (SHAFIQ, 2011; WANG *et al.*, 2020).

$$\text{Teor de Ca(OH)}_2 \text{ (\%)} \text{ total} = \left(\frac{74}{18}\right) * (\text{perda de massa de Ca(OH)}_2) + \left(\frac{74}{44}\right) * (\text{perda de massa de CaCO}_3) \quad \text{Equação 4.8}$$

Por sua vez, o grau de hidratação (α) foi calculado com a Equação 4.9 proposta por Wang *et al.* (2020), o qual adota 25% como valor de teor de portlandita presente em uma pasta de cimento totalmente hidratada.

$$\alpha \text{ (\%)} = \left(\frac{\text{Teor de Ca(OH)}_2 \text{ (\%)}}{25\%}\right) * 100 \quad \text{Equação 4.9}$$

5 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E ESTUDO DA TRABALHABILIDADE

No presente capítulo, serão discutidos os resultados obtidos para as caracterizações físicas e químicas do cimento, agregado miúdo e celulose nanofibrilada, materiais esses que foram utilizados para a confecção das pastas e argamassas de cimento. Também será discutido como a celulose nanofibrilada diminui a trabalhabilidade desses materiais cimentícios, fenômeno que é relatado ostensivamente na literatura, como em trabalhos de Gonçalves *et al.* (2019), Kolour *et al.* (2018) e Souza *et al.* (2022).

A partir do estudo da trabalhabilidade de pastas e argamassas com e sem CNF em sua composição, serão definidos os teores passíveis de uso no presente trabalho e os traços que serão utilizados para a confecção das amostras de pastas e argamassas, as quais serão analisadas e discutidas nos subseqüentes capítulos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

5.1.1 Cimento

Na Tabela 5.1 é apresentada a caracterização físico-química do cimento. Na tabela foram incluídos tanto os dados fornecidos pela fabricante (ITAMBÉ, 2021), quanto os dados de FRX e perda ao fogo obtidos experimentalmente. Os dados apresentados estão dentro das especificações da NBR 16697 (ABNT, 2018), a qual determina os requisitos que cimentos Portland compostos devem contemplar.

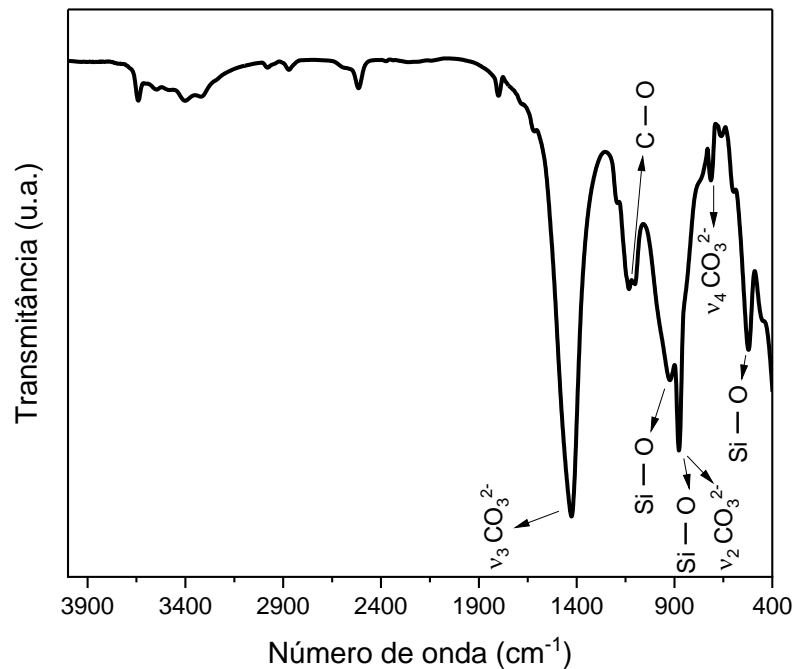
Tabela 5.1 - Caracterização físico-química do cimento CII-F-32

Ensaio químicos (dados fornecidos pela ITAMBÉ)											
Perda ao fogo (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CaO Livre (%)	Equiv. Alcalino (%)	Resíduo Insolúvel (%)		
6,87	4,05	18,37	2,83	61,29	2,79	2,58	1,33	0,65	1,41		
Ensaio químicos (dados obtidos por ensaios de FRX e perda ao fogo)											
Perda ao fogo (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CaO Livre (%)	Equiv. Alcalino (%)	Resíduo Insolúvel (%)		
12,50	3,21	14,1	2,79	72,6	1,85	4,08	-	-	-		
Ensaio físicos (dados fornecidos pela ITAMBÉ)											
Massa espec. (g/cm ³)	Exp. quente (mm)	Início da pega (min)	Fim de pega (min)	Cons. Normal (%)	Blaine (cm ² /g)	Retido na #200 (%)	Retido na #325 (%)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
2,93	0,61	203	268	26,1	3.388	1,59	9,97	14,4	27,9	32,8	41,1

Fonte: adaptado de ITAMBÉ (2021).

O espectro de infravermelho obtido do cimento por meio de FTIR (Figura 5.1) demonstra a presença de vibrações C — O na banda de 1105 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2010). Também podem ser observadas vibrações do tipo Si — O nas bandas de 935 cm^{-1} , 875 cm^{-1} e 522 cm^{-1} , bandas essas que estão relacionadas com a sílica presente no C_3S (HUGHES *et al.*, 1995; HORGNIES; CHEN; BOUILLON, 2013).

Figura 5.1 - Espectro de FTIR da amostra de cimento CII-F-32



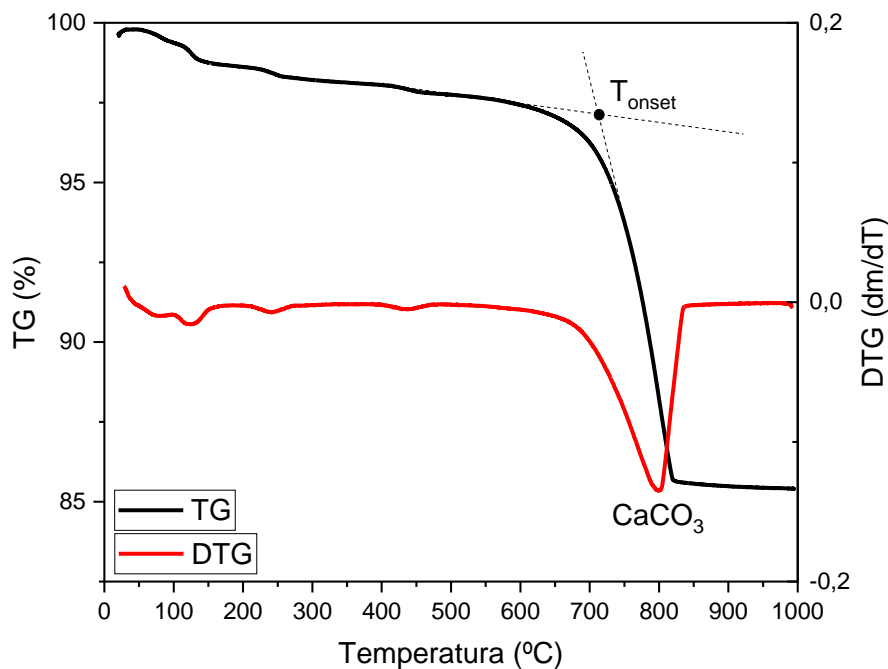
Fonte: o Autor.

Bandas de carbonato foram encontradas no cimento, relacionadas às vibrações $\nu_3\text{ CO}_3^{2-}$, $\nu_2\text{ CO}_3^{2-}$ e $\nu_4\text{ CO}_3^{2-}$ nas bandas de 1427 cm^{-1} , 875 cm^{-1} e 715 cm^{-1} , respectivamente (HANNA *et al.*, 1995; HIDALGO *et al.*, 2007). Todas as bandas encontradas estão relacionadas à compostos comumente presentes em cimentos compostos com fíler, como silicatos (relacionados ao C_3S e C_2S), sulfatos (presentes devido ao gesso) e carbonato (do fíler calcário presente na composição do cimento CII-F-32).

A Figura 5.2 mostra o termograma do ensaio de TGA realizado com o cimento. Também é possível observar, em vermelho, a curva da primeira derivada da termogravimetria, a DTG. A temperatura onset (T_{onset}) observada, ou seja, a temperatura em que ocorre o início da decomposição do cimento, é de 712 °C . Quanto à DTG, o único pico encontrado nessa amostra é o de 798 °C , que está relacionado

ao carbonato de cálcio (CaCO_3) (LI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2020) proveniente do fíler calcário utilizado no cimento, indo de encontro ao verificado no ensaio de FTIR. Vale ressaltar que a porcentagem de carbonato de cálcio no cimento foi calculada em 26,6%, conforme descrito na Equação 4.6 no item 4.6.4. Esse valor se encontra próximo ao limite de 25% de material carbonático admitido para cimentos do tipo CP II-F, conforme a NBR 16697 (ABNT, 2018).

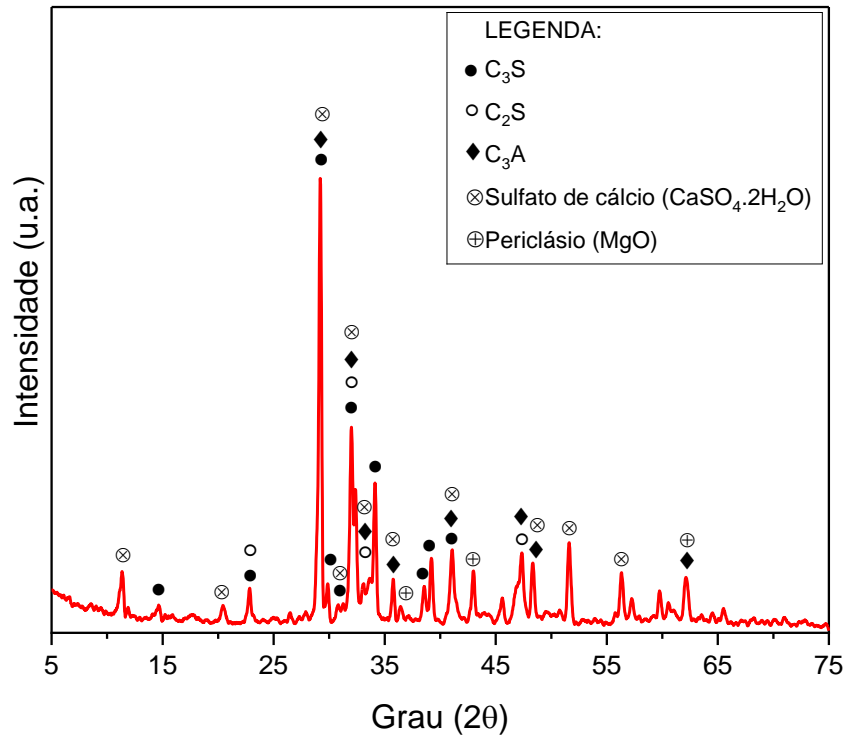
Figura 5.2 - Termograma do cimento CII-F-32



Fonte: o Autor.

Na Figura 5.3 está ilustrado o difratograma de raios-X do cimento obtido por meio do ensaio de DRX. Nota-se a presença de fases de alita (C_3S), belita (C_2S) e C_3A , fases essas que são provenientes do clínquer obtido na produção de cimento. Já o sulfato de cálcio é originado do gesso adicionado aos cimentos comerciais. Esse gesso tem como função evitar a pega instantânea do cimento. Por último, também foram observadas fases de periclásio (MgO), produto formado no clínquer devido à calcinação do calcário dolomítico utilizado na produção do cimento (RIBEIRO *et al.*, 2021).

Figura 5.3 - Difratoograma de raio-X do cimento CII-F-32



Fonte: o Autor.

5.1.2 Agregado miúdo

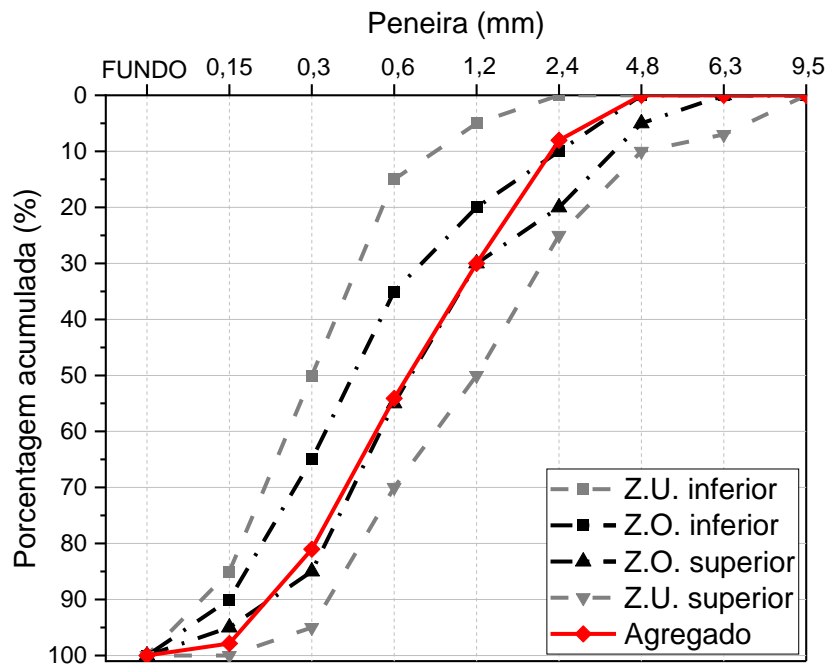
A Tabela 5.2 mostra os resultados obtidos para a caracterização física e química do agregado. Já a Figura 5.4 mostra a curva de distribuição granulométrica da areia utilizada para a confecção das argamassas. O valor de módulo de finura de 2,71, obtido através da análise granulométrica do agregado, define que o agregado em questão está na zona ótima da curva granulométrica de acordo com a NBR 7211 (ABNT, 2009).

Tabela 5.2 - Caracterização física e química do agregado

Caracterização física										
Massa específica na condição seca (g/cm ³)		Massa específica na condição saturada superfície seca (g/cm ³)			Massa unitária (g/cm ³)		Absorção de água (%)			
2,61		2,65			1,56		2,16			
Caracterização química por FRX										
CO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
3,03	3,25	3,77	14,00	53,90	0,66	0,06	4,45	5,04	1,12	10,4

Fonte: o Autor.

Figura 5.4 - Curva de distribuição granulométrica dos agregados miúdos

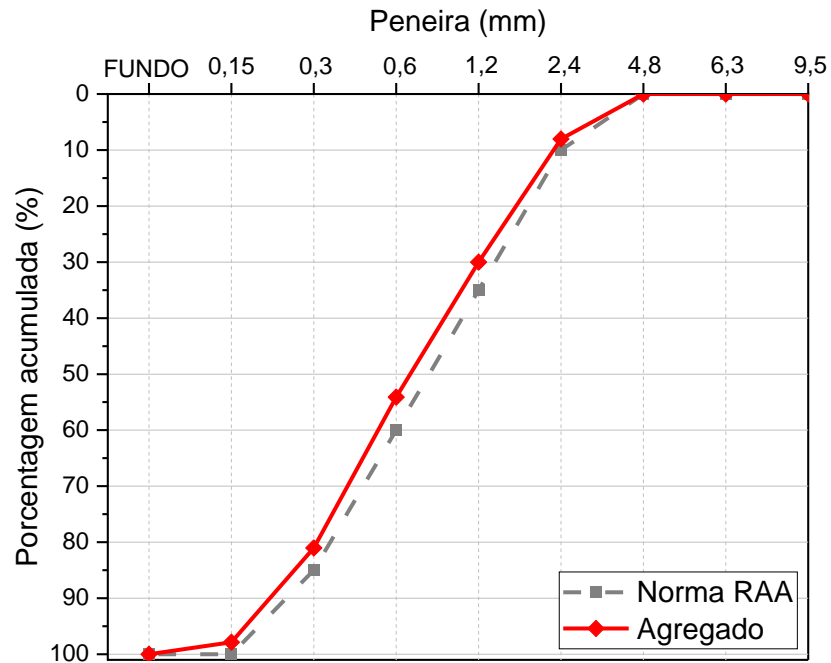


Fonte: o Autor.

A Figura 5.5, por sua vez, ilustra o comparativo entre a distribuição granulométrica do agregado utilizado para a confecção das argamassas e a distribuição granulométrica requerida pela NBR 15577-4 (ABNT, 2018), a qual estabelece as frações granulométricas que devem compor o agregado utilizado na argamassa para avaliação de RAA. Como se pode perceber, a distribuição granulométrica está próxima ao determinado pela normativa.

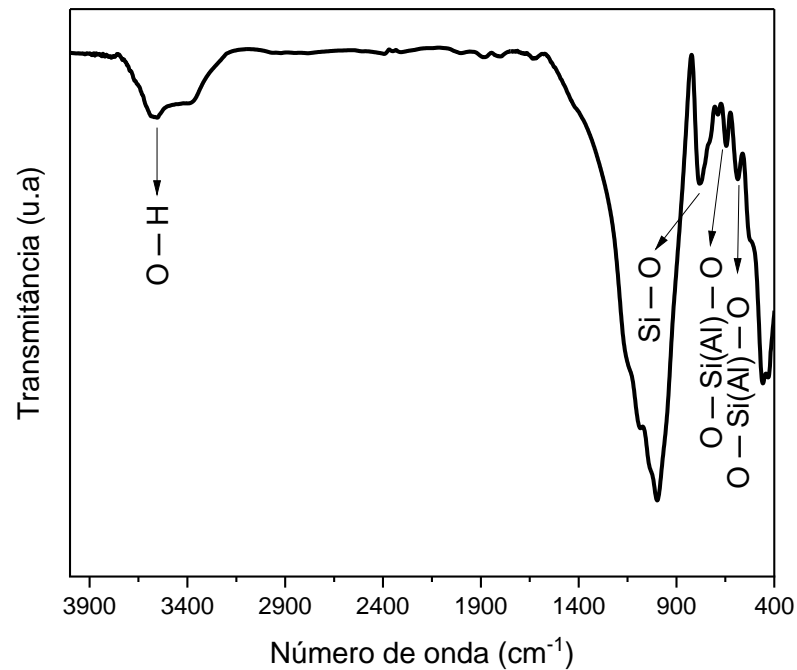
Quanto à análise de FTIR (Figura 5.6), observou-se a presença de vibrações na banda de 3558 cm^{-1} , indicativa de ligações do tipo (O — H). Segundo Blanco-Varela e colaboradores (2005), essa vibração está relacionada a grupos livres de OH não envolvidos em ligações de hidrogênio no interior da rocha. Por sua vez, as vibrações em 580 cm^{-1} e 650 cm^{-1} indicam vibrações de dobramento de silicatos do tipo O — Si(Al) — O. Já em 780 cm^{-1} , ocorre uma vibração de estiramento Si — O (MATTESON; HERRON, 1993). Essas informações corroboram com os dados de FRX (Tabela 5.2), que indicam tanto a presença de silicatos como aluminatos na estrutura do mineral.

Figura 5.5 - Comparativo entre curva granulométrica proposta pela NBR 15577 e a curva granulométrica do agregado utilizado



Fonte: o Autor.

Figura 5.6 - Espectro de FTIR da amostra de agregado

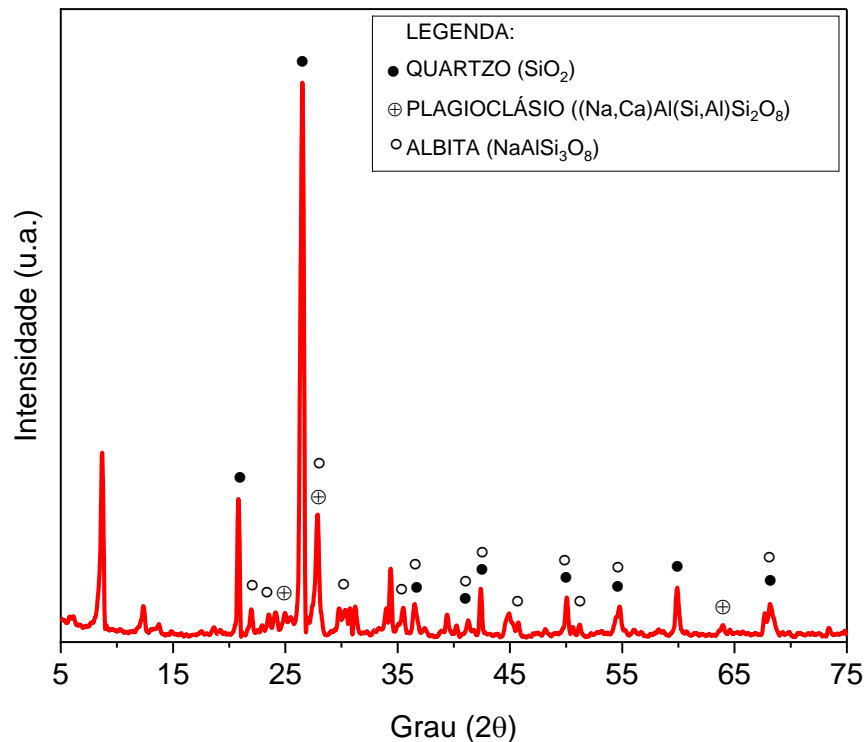


Fonte: o Autor.

Quanto ao ensaio de TGA, não foram encontrados picos significativos no termograma. Acredita-se que, por ser uma rocha, temperaturas de até 1000°C não

são suficientes para que haja decomposição de fases presentes, não resultando, assim, em picos. Por sua vez, nos dados de DRX (Figura 5.7), foram encontradas fases de quartzo (SiO_2), plagioclásios ($(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})\text{Si}_2\text{O}_8$) e de albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), um feldspato plagioclásico. Essas fases estão relacionadas com minerais comuns encontrados em diversos tipos de rochas.

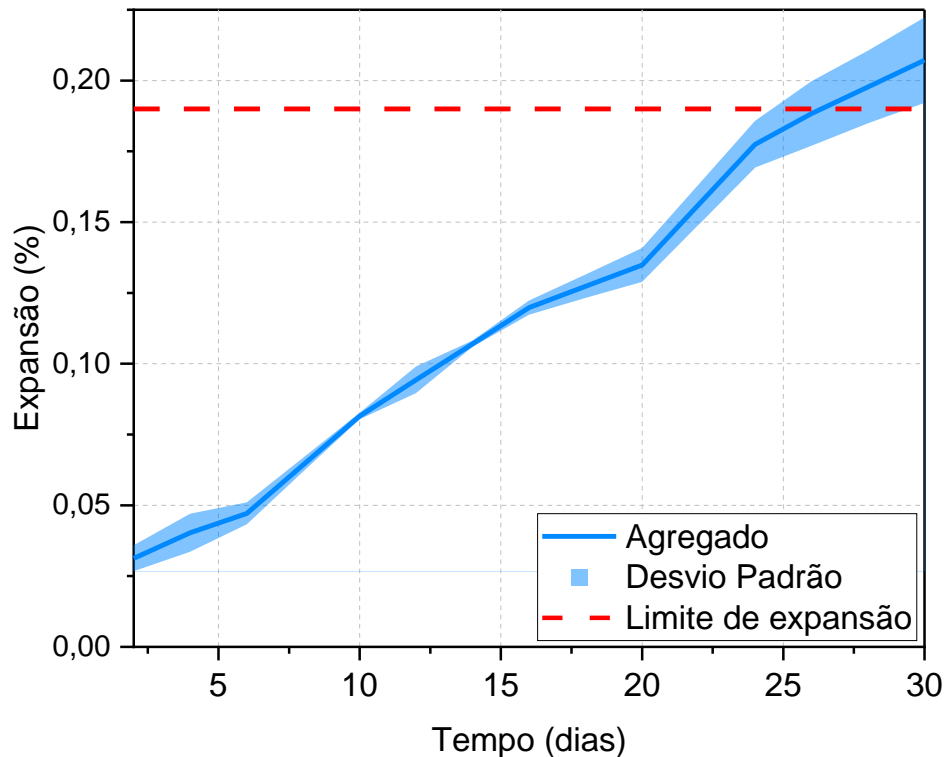
Figura 5.7 - Difratoograma de raio-X do agregado reativo



Fonte: o Autor.

Mesmo que a reatividade do agregado utilizado já seja conhecimento do grupo de pesquisa, foram realizados ensaios de expansão de acordo com a NBR 15577-4 (ABNT, 2018) para confirmação de dados. Como representado na Figura 5.8, o agregado apresentou expansão de 0,207% aos 30 dias de exposição em hidróxido de sódio, certificando-o como “agregado reativo grau R0” de acordo com as classificações da referida norma.

Figura 5.8 – Avaliação da reatividade do agregado utilizado na pesquisa



Fonte: o Autor.

5.1.3 Celulose nanofibrilada

A Tabela 5.3 demonstra os resultados obtidos de massa específica, teor de sólidos e valor de retenção de água (VRA) para a CNF. O resultado de massa específica de $1,005 \text{ g/cm}^3$ está de acordo com a literatura, estando próximos a valores encontrados por Kolour e colaboradores (2018) e Goncalves (2019). Quanto ao teor de sólidos, esperava-se um valor próximo ao obtido, já que a suspensão de nanocelulose foi produzida numa concentração de 2%. Desse modo, para as adições de CNF em relação à massa de cimento, considerou-se que a suspensão apresentava 2% de celulose nanofibrilada em sua composição. Também está representado na tabela o valor médio de valor de retenção de água obtido. O valor de VRA obtido, de 9,28%, está abaixo do observado na literatura, provavelmente pelo fato das fibras não terem passado pelo processo de oxidação TEMPO. Trabalhos de Saito *et al.* (2007) e Goncalves *et al.* (2019) descrevem valores de VRA da ordem de 100% a 400% para CNFs que passaram pela oxidação, sendo que, quanto maior o teor de carboxilatos na superfície da fibra, maior passou a ser a retenção de água.

Tabela 5.3 - Massa específica, teor de sólidos e VRA da celulose nanofibrilada

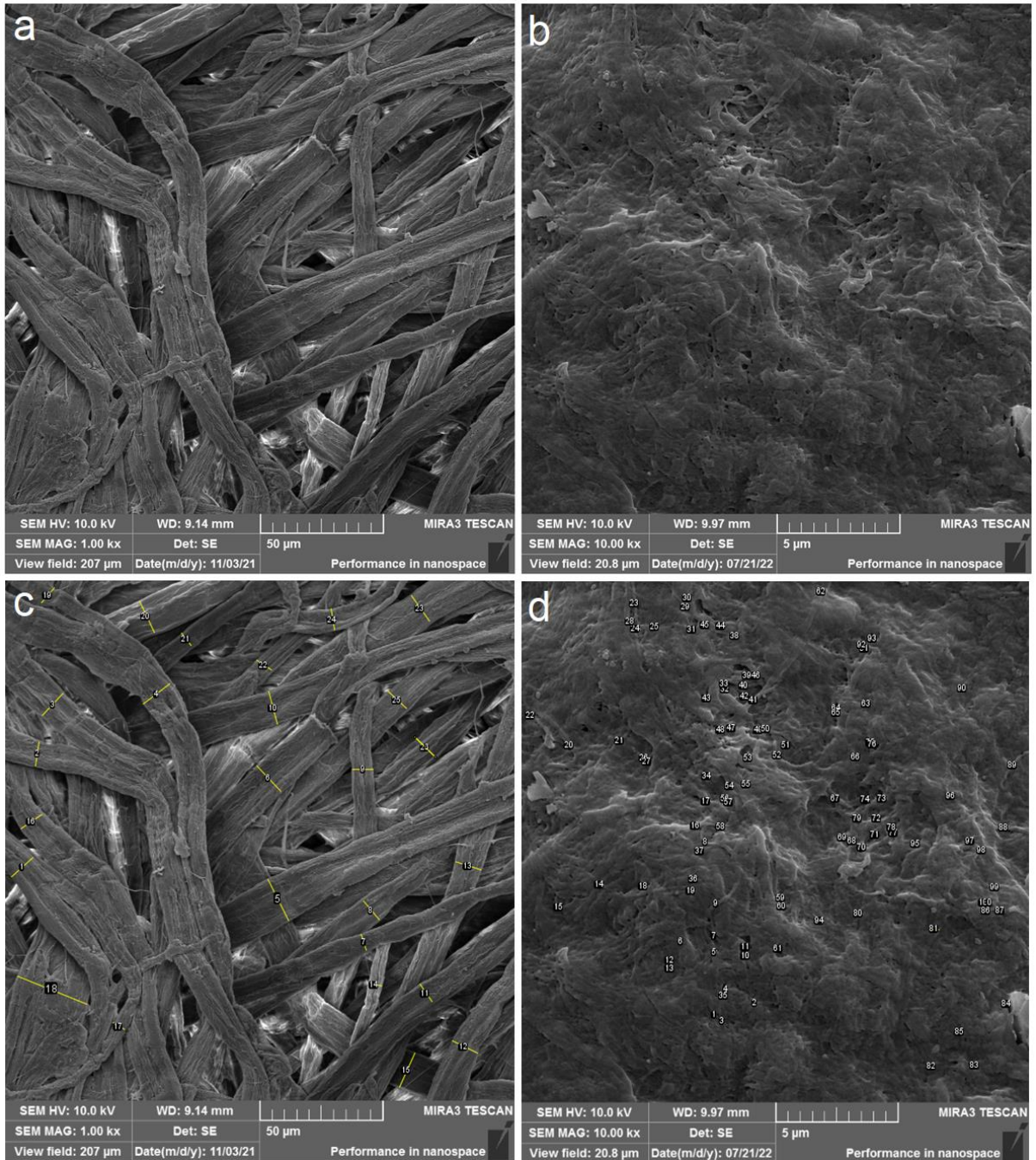
Massa específica (g/cm ³)	Teor de sólidos (%)	Valor de retenção de água (%)
1,005 ± 0,005	2,0 ± 0,3	9,83%

Fonte: o Autor.

Na Figura 5.9a e Figura 5.9b estão representadas, respectivamente, microscopias eletrônicas da polpa de celulose e da celulose nanofibrilada. Já na Figura 5.9c e Figura 5.9d estão representados os pontos em que foram realizadas medições dos diâmetros das fibras, utilizando-se do software *Image J*. Destaca-se aqui que para se obter a média do diâmetro da CNF, foram realizadas medições em 100 diferentes pontos da imagem. As polpas de celulose apresentavam um diâmetro médio de $11,1 \pm 5,1 \mu\text{m}$. Após o processo de refinamento da polpa com o uso de moinho, foram obtidas CNFs com diâmetro médio de $99 \pm 49 \text{ nm}$. Na literatura são encontradas descrições de fibras de CNF com largura de 4 até 250 nm e comprimento de 500 a 2000 nm (CLARAMUNT *et al.*, 2011; MOON *et al.*, 2011; FU *et al.*, 2017, NASSIRI *et al.*, 2021), desse modo, pelo tamanho médio das fibras obtidas e pelas suas propriedades, o nanomaterial obtido passou a ser classificado como celulose do tipo nanofibrilada.

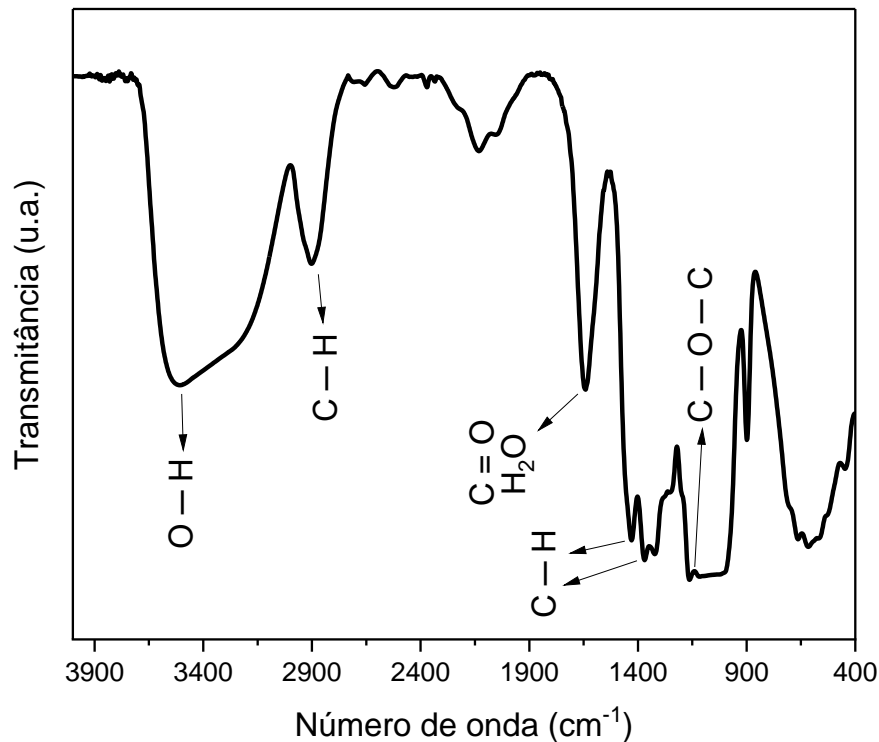
O ensaio de espectroscopia de infravermelho da CNF, representado na Figura 5.10, possibilitou a observação de bandas relativas à grupos do tipo (O – H) na banda de 3515 cm^{-1} . Na banda de 2900 cm^{-1} se pode observar vibrações do tipo C – H, originado da ligação entre H – C – OH (nos carbonos C-2 e C-3) e da ligação entre CH₂OH (no carbono C-6), ligações essas presentes nas cadeias poliméricas da celulose (MISSOUM *et al.*, 2012; FAN, DAI, HUANG, 2012). Na banda de 1640 cm^{-1} é observada uma vibração relativa à presença de água adsorvida no material ($\nu_2 \text{ H}_2\text{O}$). Essa banda também pode estar relacionada com a presença de carbonilas originadas da oxidação de carboidratos durante o processo de branqueamento da polpa. Nas bandas de 1430 cm^{-1} e 1370 cm^{-1} é possível observar vibrações relacionadas à deformação angular de cadeias de C – H, enquanto na banda de 1166 cm^{-1} é observada vibração relativa à deformação axial de ligações do tipo C – O – C (FAN, DAI, HUANG, 2012; ASHORI *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2018).

Figura 5.9 – a) Polpa de celulose antes do refinamento. b) Fibras de CNF após o refinamento da polpa de celulose. c) Pontos de medição de diâmetro das fibras da polpa. d) Pontos de medição de diâmetro das fibras de CNF.



Fonte: o Autor.

Figura 5.10 - Espectro de FTIR da amostra de celulose nanofibrilada



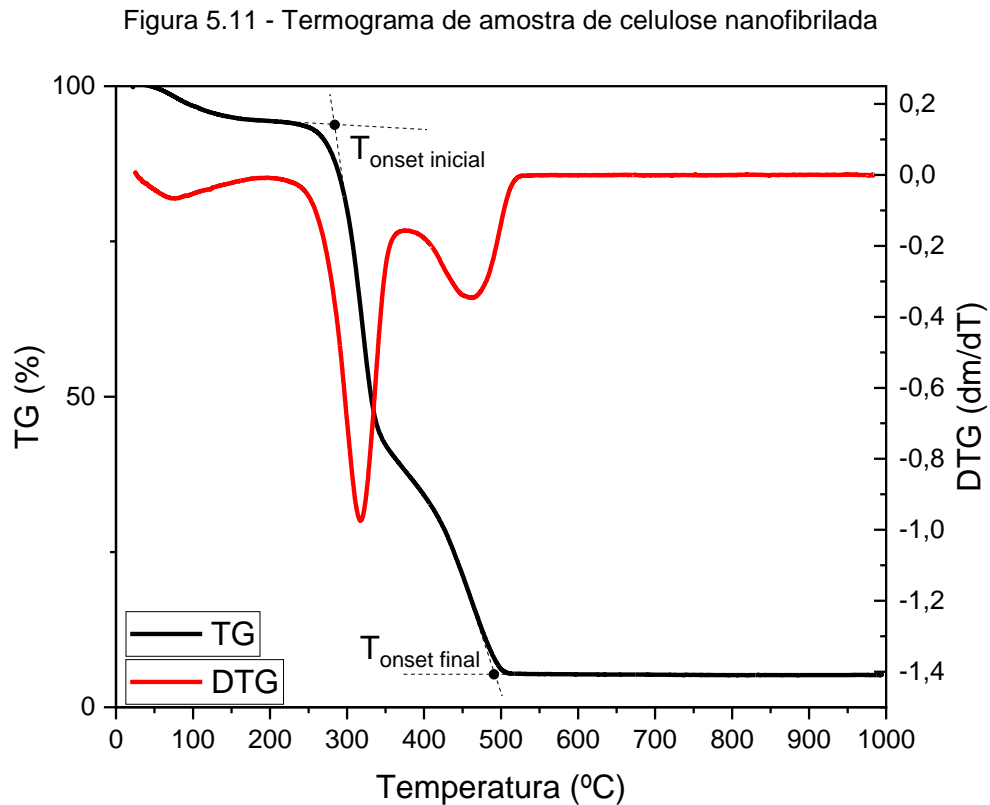
Fonte: o Autor.

O espectro também mostra a ausência da banda de 1595 cm^{-1} , banda essa relacionada com a vibração assimétrica de carboxilatos (RCOO^-) (CUBA-CHEIM *et al.*, 2008; EYHOLZER *et al.*, 2010). Também não são observadas vibrações na frequência entre 1700 e 1725 cm^{-1} , vibrações essas relacionadas à ácidos carboxílicos, componentes dos carboxilatos (PAVIA *et al.*, 2010). Isso evidencia que seja possível não haver quantidades significativas de ligações de carboxilatos na superfície da CNF. Isso vai de encontro com o observado no ensaio de valor de retenção de água, no qual foi observado valores abaixo dos relatados na literatura devido à provável baixa presença de carboxilatos na superfície das nanofibras. Vale ressaltar que carboxilatos são encontrados principalmente em CNFs que passaram por processo de oxidação TEMPO (DUFRESNE, 2017; NASSIRI *et al.*, 2021), não sendo o caso da nanocelulose do presente estudo.

Também é observada a ausência de bandas em 1731 cm^{-1} e 1240 cm^{-1} (CHERIAN *et al.*, 2008; TIBOLLA *et al.*, 2018; SUN *et al.*, 2020), bandas relacionadas com vibrações de grupos carboxílicos, éteres, fenóis e ésteres presentes na hemicelulose e na lignina. Isso pode indicar uma quantidade pequena desses

compostos devido aos tratamentos químicos de branqueamento e tratamento da polpa do tipo *Kraft* utilizada na produção da CNF.

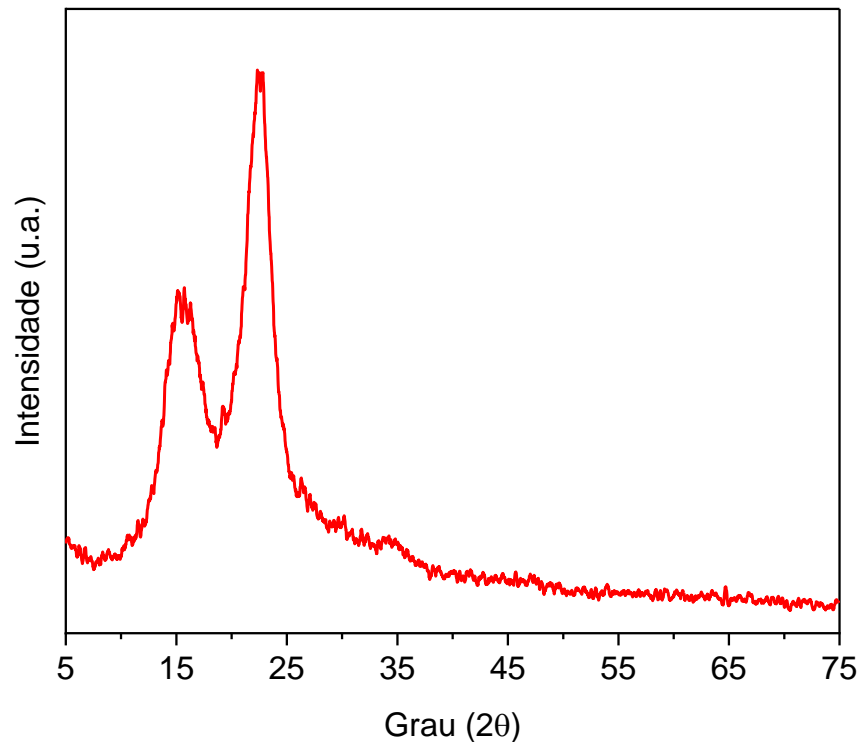
Na Figura 5.11 é apresentado o termograma referente à celulose. Observa-se que a temperatura de início da degradação (T_{onset}) se dá em 280 °C e termina em 490 °C. A CNF acabou apresentando uma taxa máxima de degradação em 320 °C.



Fonte: o Autor.

A partir do difratograma de raio-X realizado nas amostras de CNF, foi possível se calcular o índice de cristalinidade das nanofibras. Para realização do cálculo, utilizou-se do método de altura de pico de DRX proposto por Segal *et al.* (1962), o qual consiste na razão entre a altura dos picos cristalinos do DRX com a intensidade total após ser realizada uma subtração de sinais de segundo plano do DRX sem a presença de CNF. A partir do cálculo, obteve-se uma cristalinidade média de 56%, ou seja, 56% da fração de massa da CNF é cristalina, enquanto 44% é amorfa. Na literatura, são relatados índices de cristalinidade entre 50 e 70% para CNFs, corroborando com os dados obtidos (MOON *et al.*, 2011; BINDIGANAVILE *et al.*, 2019; GONCALVES *et al.*, 2019).

Figura 5.12 - Difratoograma de raio-X da celulose nanofibrilada



Fonte: o Autor.

O potencial zeta das partículas de CNF e de cimento estão representados na Tabela 5.4 abaixo. Verifica-se um potencial negativo na superfície da CNF devido à presença de grupos hidroxilas livres (OH^-) (SEPAHVAND *et al.*, 2019). Os resultados também demonstram uma boa afinidade entre as partículas de cimento e CNF, já que ambas apresentam cargas opostas. Esse mesmo fenômeno foi observado no trabalho de Cao *et al.* (2015) e Kolour (2019).

Tabela 5.4 - Potencial zeta das partículas de cimento e CNF

Potencial zeta (pH=13)	
Cimento	CNF
+ 1,55 mV	- 8,64 mV

Fonte: o Autor.

5.2 ESTUDO DA TRABALHABILIDADE

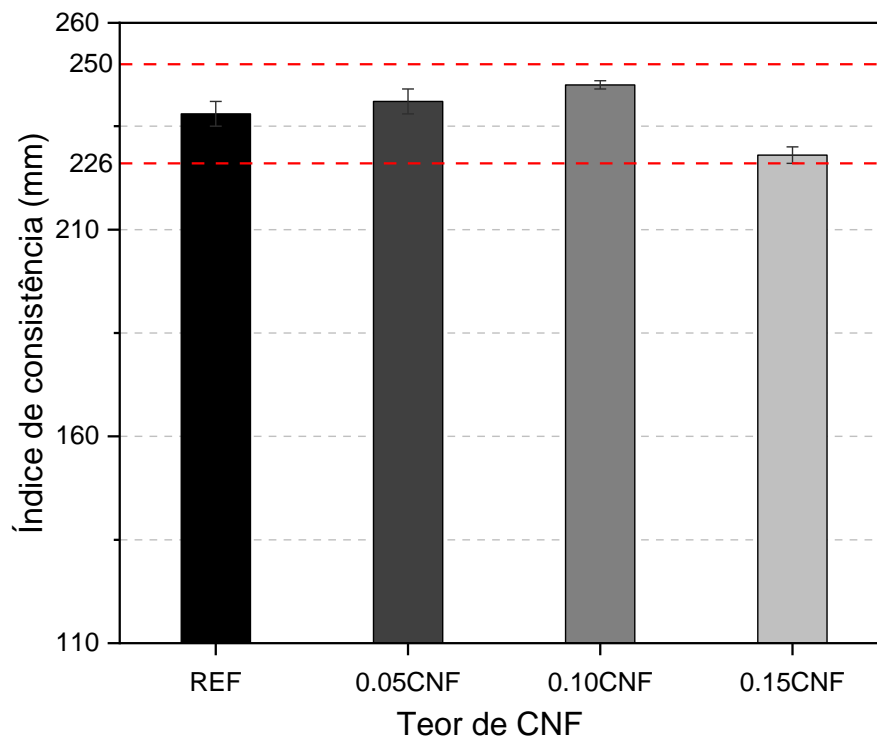
A celulose nanofibrilada, quando adicionada em pastas e argamassas, leva à uma diminuição da trabalhabilidade. Isso ocorre por duas principais razões. A primeira se dá pelo fato de que as fibras podem absorver parte da umidade presente, já que se trata de um material hidrofílico (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016). A segunda está

relacionada com a alta razão de aspecto das nanofibras, que acaba formando uma rede que pode dificultar a movimentação de partículas de cimento (SOUZA *et al.*, 2022). Como houve uma significativa diminuição da trabalhabilidade das pastas e argamassas com a adição de CNF, foi necessário se realizar um estudo para se obter um teor de superplastificante ideal para que uma mesma consistência fosse atingida. Esse estudo é discutido nos próximos itens do trabalho.

5.2.1 Estudo de trabalhabilidade das pastas de cimento

A partir do estudo da trabalhabilidade foi possível estabelecer os teores de CNF e de superplastificante (SP) utilizados em cada traço, como representado na Figura 5.13 abaixo. Segundo a ficha técnica do superplastificante PowerFlow1180, a dosagem máxima recomendada é de 5% de superplastificante em relação à massa de cimento. Dessa forma, foi possível estabelecer o teor máximo de celulose nanofibrilada nas pastas de cimento que permitisse um mesmo índice de consistência que o traço Referência.

Figura 5.13 - Índices de consistência das pastas com diferentes teores de CNF em sua composição

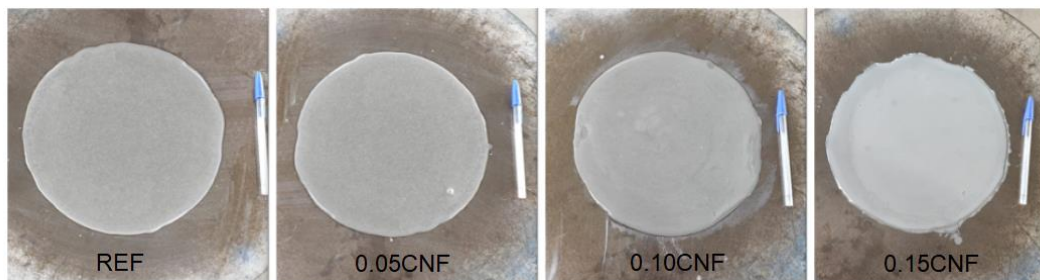


Fonte: o Autor.

O teor máximo, em questão, foi de 0,15% de CNF em massa de cimento. No gráfico é possível observar o índice de consistência de 238 mm do traço Referência, enquanto para o maior teor de CNF (0.15CNF), esse índice foi de 228 mm. Nota-se também que os índices das pastas com os demais teores de adição (0.05CNF e 0.10CNF) também se encontram no limite de variação da consistência de $\pm 5\%$ da pasta referência (entre 226 e 250 mm), como estabelecido na metodologia.

Na Figura 5.14 é representada uma comparação entre as consistências obtidas para cada uma das pastas com os diferentes teores de CNF em sua composição. Pode-se observar que todas as pastas apresentam consistências semelhantes, dentro dos valores de $238 \text{ mm} \pm 5\%$.

Figura 5.14 - Pastas de cimento apresentando a mesma consistência



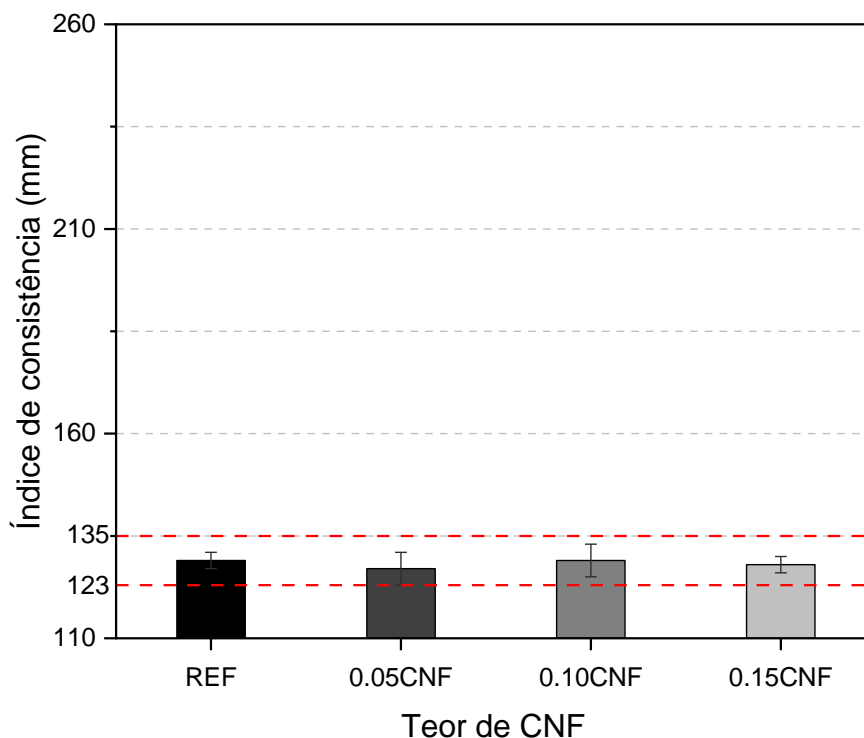
Fonte: o Autor.

5.2.2 Estudo de trabalhabilidade das argamassas de cimento

Empregando-se dos mesmos teores de aditivo superplastificante utilizados para as pastas, pôde-se observar um índice de consistência muito próximo entre as argamassas com diferentes teores de CNF, como demonstrado na Figura 5.15.

Pode-se observar também que em todos os diferentes traços de argamassas a diferença máxima entre os índices de consistência está dentro do limite de $\pm 5\%$ em relação à consistência da argamassa Referência (entre 123 e 135mm), conforme a proposta da metodologia. Pode-se afirmar, desse modo, que a única variável que diminuiu o índice de consistência das argamassas (Figura 5.15), quando comparadas com as pastas (Figura 5.13), é a presença do agregado miúdo. Isso mostra que as pastas que envolvem esses agregados, nos diversos teores de CNF, apresentam a mesma consistência e então podem ser comparáveis nas demais etapas do trabalho.

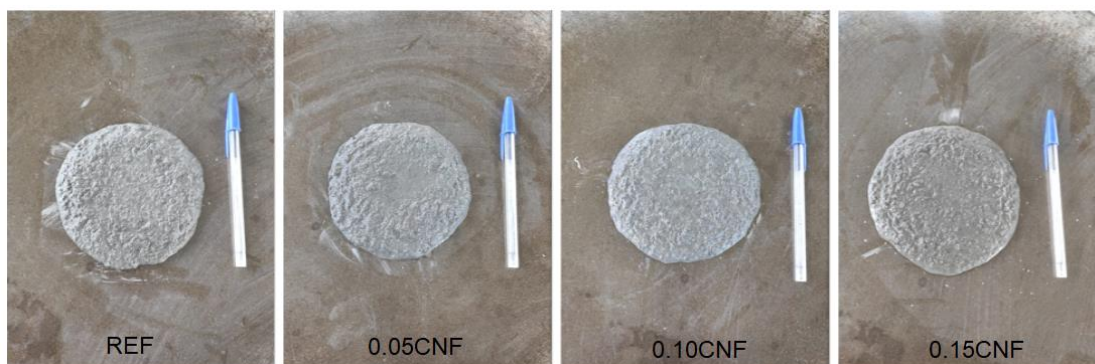
Figura 5.15 - Índices de consistência das argamassas com diferentes teores de CNF em sua composição



Fonte: o Autor.

Na Figura 5.16 é representada uma comparação entre as consistências obtidas para cada uma das argamassas com os diferentes teores de CNF em sua composição. Pode-se observar que todas as argamassas apresentam consistências semelhantes, dentro dos valores de $129 \text{ mm} \pm 5\%$.

Figura 5.16 - Argamassas de cimento apresentando a mesma consistência



Fonte: o Autor.

5.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Após os ensaios de consistência, foi possível se obter os teores máximos de CNF e a quantidade de superplastificante necessária para uma mesma consistência de pastas e argamassas com diferentes teores de CNF. A Tabela 5.5 e a Tabela 5.6 resumem as proporções de cada um dos constituintes utilizados para a confecção das pastas e das argamassas. Vale notar que nas pastas e argamassas do teor Referência também foram utilizados pequenos teores de superplastificante. Essa decisão foi adotada para que todos os materiais apresentassem esse composto em sua formulação, permitindo com que todas as pastas e argamassas apresentem os mesmos materiais em sua composição.

Tabela 5.5 - Proporções dos constituintes das pastas de cimento

Teor (%)	Cimento (g)	Teor sólido de CNF (g)	Suspensão de CNF (g)	Superplastificante (g)	Água adicionada (g)
REF	1000	0	0	0,5	469,68
0.05CNF	1000	0,5	25	1,5	444,53
0.10CNF	1000	1,0	50	3,5	418,73
0.15CNF	1000	1,5	75	50	364,00

Fonte: o Autor.

Tabela 5.6 - Proporções dos constituintes das argamassas de cimento

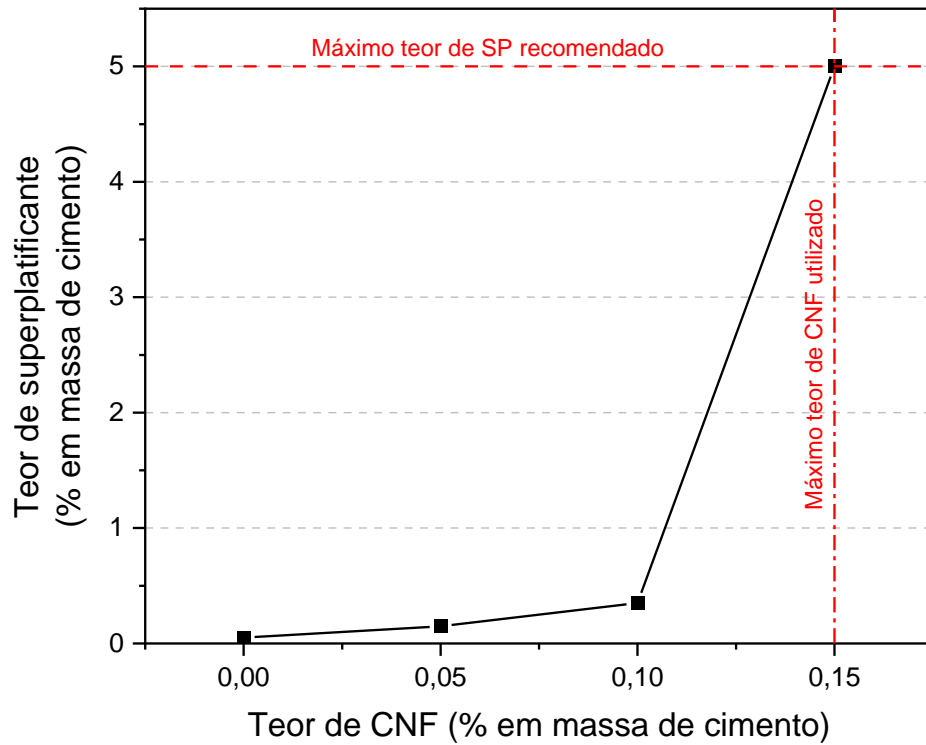
Teor (%)	Cimento (g)	Agregado miúdo (g)	Teor sólido de CNF (g)	Suspensão de CNF (g)	Superplastificante (g)	Água adicionada (g)
REF	1000	2250	0	0	0,5	469,68
0.05CNF	1000	2250	0,5	25	1,5	444,53
0.10CNF	1000	2250	1,0	50	3,5	418,73
0.15CNF	1000	2250	1,5	75	50	364,00

Fonte: o Autor.

Vale ressaltar a diferença de teor de superplastificante utilizado entre o teor de 0.10CNF e 0.15CNF. Isso se deve ao fato do teor de 0,15% de CNF em massa de cimento alterar significativamente a consistência desses materiais, sendo necessária uma adição elevada de aditivo superplastificante. Essa diferença pode ser melhor observada na Figura 5.17 abaixo, onde é demonstrado o teor máximo de 5% de superplastificante recomendado pelo fabricante, o qual permitiu uma consistência adequada para as pastas e argamassas com teor de 0.15CNF. Porém, pode-se notar que para os teores Referência, 0.05CNF e 0,10CNF, foram utilizados teores de 0,05%,

0,15% e 0,35% de superplastificante em relação à massa de cimento, teores esses relativamente menores comparados aos 5% citados anteriormente. Essa discussão foi adicionada ao trabalho porque a elevada quantidade de SP pode influenciar nas demais propriedades que serão discutidas nos próximos capítulos.

Figura 5.17 - Relação entre teores de superplastificante (SP) e CNF utilizados para uma mesma consistência



Fonte: o Autor.

6 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS FÍSICOS E QUÍMICOS DA ADIÇÃO DE CNF EM PASTAS DE CIMENTO

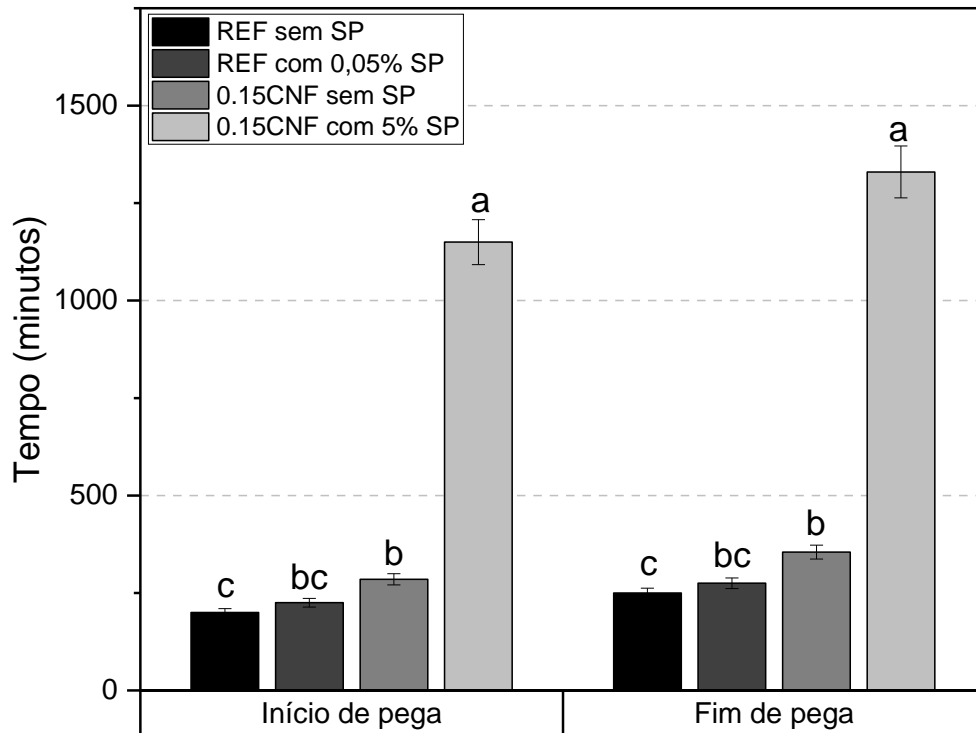
O uso da celulose nanofibrilada muitas vezes é relacionado com mudanças em propriedades físicas e químicas de pastas de cimento. Como já discutido anteriormente, Jiao e colaboradores (2016) observaram aumentos na resistência à compressão e flexão de pastas, efeito também observado para a compressão em trabalhos de Kolour *et al.* (2018) e Mejdoub *et al.* (2017). A CNF também é capaz de modificar a distribuição dos poros no interior das pastas, alterar a cinética de reação e os compostos químicos gerados durante o processo de hidratação do cimento (CAO *et al.*, 2015; HOYOS *et al.*, 2019).

Desse modo, no presente capítulo serão discutidas as mudanças observadas em diversas propriedades das pastas de cimento, quando nessas são adicionadas CNF. Alterações na resistência à compressão, tração, absorção por capilaridade, absorção por imersão e densidade das pastas serão analisadas para pastas antes e após exposição em NaOH à (80 ± 2) °C. A comparação entre pasta com e sem exposição ao meio altamente alcalino será utilizada como base para entender como a pasta com CNF é alterada durante a exposição ao hidróxido de sódio, permitindo um melhor entendimento dos fenômenos observados nas argamassas expostas ao hidróxido de sódio para a avaliação da reação álcali-agregado que, por sua vez, serão discutidos no Capítulo 7 do presente trabalho.

6.1 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NAS PASTAS DE CIMENTO

A Figura 6.1 ilustra os tempos de início e fim de pega das pastas de cimento obtidas por ensaio de Vicat. Os ensaios, conforme detalhado na metodologia, foram realizados para os teores extremos de celulose (REF e 0.15CNF) e para os teores extremos de superplastificante (0,05% e 5% em relação à massa de cimento) mantendo-se uma mesma consistência normal das pastas, conforme estabelecido na NBR 16607 (ABNT, 2018).

Figura 6.1 - Influência da CNF e do superplastificante (SP) no tempo de início e fim de pega do cimento



Nota: médias seguidas de mesma letra não diferem no Teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Fonte: o Autor.

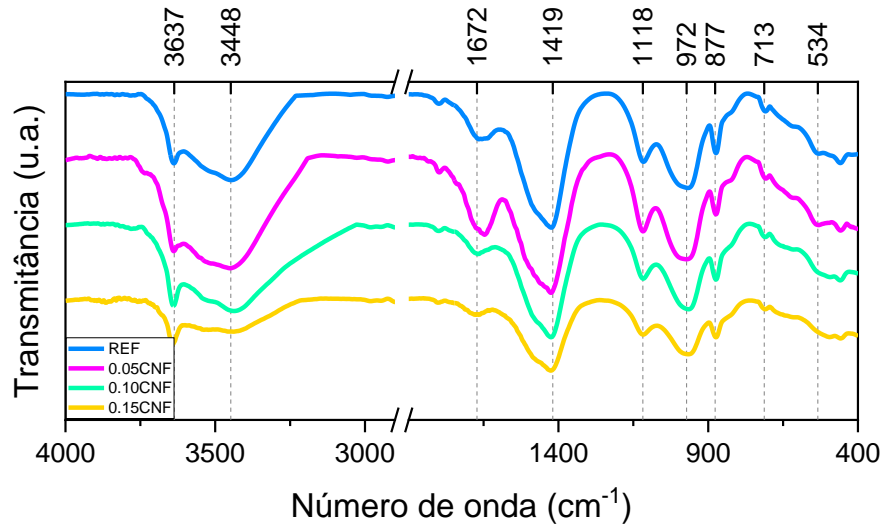
Pode-se observar que, para as pastas REF, a adição de superplastificante não levou à alterações de tempo de início e fim de pega. Isso ocorre porque nas pastas REF foram necessários teores baixos de SP, da ordem de 0,05% em massa de cimento. Esse teor não foi suficiente para alterar o processo de hidratação do cimento. Porém, para as pastas com presença de 0,15% de CNF, que demandam um maior teor de SP (de 5% em massa de cimento), pode-se observar um aumento significativo do tempo de início e fim de pega, da ordem de 403,5% e 375%, respectivamente. Isso ocorre porque, pelo mecanismo de atuação, os superplastificantes à base de policarboxilato se adsorvem na superfície das partículas de cimento, dificultando a dissolução da alita e do C₃A. Esse processo pode ocorrer tanto pelo processo de adsorção ou ainda pelo consumo de íons Ca²⁺, que está presente na solução de poros, pelas regiões aniônicas do superplastificante. Assim, o aditivo acaba influenciando na cinética de hidratação do cimento (JANSEN *et al.*, 2012). O aditivo superplastificante, além de afetar a hidratação inicial do cimento, pode afetar também o processo de endurecimento da matriz. Segundo Mollah *et al.* (2000), a interação do

superplastificante com o Ca^{2+} pode formar filmes de hidrocarbonetos que afetam o processo de cristalização durante o endurecimento do material cimentício. Além disso, pode também interferir na nucleação da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) devido à baixa concentração de cálcio na solução.

Verifica-se também que houve um aumento do tempo de início e fim de pega das pastas quando se comparam as pastas REF e 0.15CNF sem a presença do aditivo superplastificante. Nesse caso, a adição de 0,15% de CNF levou a um aumento de 42,5% no tempo de início de pega e de 42% no tempo de fim de pega. Isso demonstra que a adição de CNF pode retardar o processo inicial de hidratação de cimento, alterando o tempo de início e fim de pega. Essa informação vem de encontro com o trabalho de Jiao *et al.* (2016), o qual observou um aumento de 100 e 90 minutos, respectivamente, para os tempos de início e fim de pega de pastas de cimento com 0,40% de CNF em sua composição. Esse fenômeno de retardamento de hidratação também foi observado por Onuaguluchi, Panesar e Sain (2014) e por Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021) em ensaios de calorimetria isoterma. No caso do trabalho de Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021), os autores observaram que um fator *a/c* de 0,35 aumenta a hidratação inicial do cimento, enquanto um fator *a/c* maior, da ordem de 0,45 (próximo ao de 0,47 utilizado no presente trabalho), retarda a hidratação. Segundo os autores, isso ocorre porque em pastas com maiores *a/c*, a celulose nanofibrilada se adere sobre as partículas de cimento, diminuindo regiões de nucleação ativas, causando assim um atraso na hidratação do cimento.

Na Figura 6.2 estão representados os interferogramas das diferentes pastas de cimento sem exposição ao hidróxido de sódio, obtidos por meio do ensaio de FTIR. Pode-se observar que não houve formação de novas bandas, independente do teor de celulose nanofibrilada adicionada. A banda em 3637 cm^{-1} , segundo Horgnies, Chen e Bouillon (2013), está relacionada com a vibração da ligação O – H presente na portlandita e etringita. A banda observada em 1672 cm^{-1} também está relacionada à ligações O – H presentes na etringita, assim como a banda em 534 cm^{-1} está ligada à vibração da ligação Al – O e a banda 1118 cm^{-1} é relativa à vibrações do tipo S – O, presentes nesse mesmo cristal (HORGNIÉS; CHEN; BOUILLON, 2013).

Figura 6.2 - Espectro de FTIR das amostras de pasta de cimento sem exposição ao hidróxido de sódio



Fonte: o Autor.

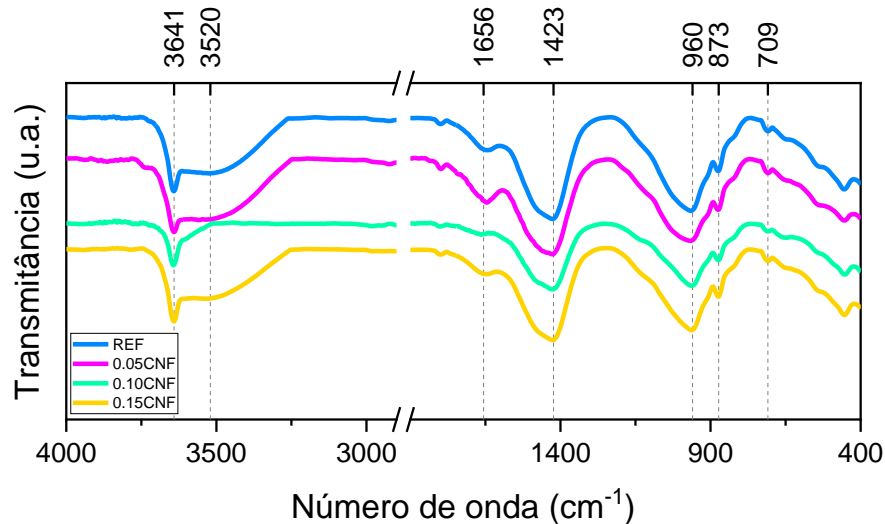
Também podem ser observadas vibrações do tipo Si – O nas bandas de 3448 cm^{-1} , 972 cm^{-1} , 877 cm^{-1} e 534 cm^{-1} , bandas essas que estão relacionadas com a sílica presente no C_3S ou à estiramentos de grupos O – H presentes na superfície de partículas de sílica (HUGHES *et al.*, 1995; HORGNIES; CHEN; BOUILLON, 2013; CHEN *et al.*, 2015).

Bandas de carbonato também foram observadas nas vibrações $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$, $\nu_2 \text{CO}_3^{2-}$ e $\nu_4 \text{CO}_3^{2-}$ nas bandas de 1419 cm^{-1} , 877 cm^{-1} e 713 cm^{-1} , respectivamente (HANNA *et al.*, 1995; HIDALGO *et al.*, 2007). Essas bandas estão presentes pelo processo de carbonatação das pastas e pela presença do carbonato de cálcio no cimento com fíler. Desse modo, a partir do FTIR, é possível confirmar a presença de compostos como etringita, portlandita, silicatos e carbonatos de cálcio nas pastas de cimento.

Na Figura 6.3 estão representados os interferogramas das diferentes pastas de cimento que passaram por exposição em hidróxido de sódio. A banda situada em 3641 cm^{-1} é relativa à vibração da ligação O – H presente na portlandita. Pode-se observar que as bandas próximas a 1672 cm^{-1} , 1118 cm^{-1} e 534 cm^{-1} que foram registradas para as pastas sem exposição ao hidróxido de sódio à $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ (Figura 6.2), não estão presentes no interferograma das pastas com exposição. Essas bandas estão relacionadas com ligações O – H, S – O e vibrações do tipo Al – O presentes na etringita (HORGNIES; CHEN; BOUILLON, 2013). Isso pode indicar a diminuição do teor de etringita presente nessas amostras, já que temperaturas altas, a partir de

60°C, podem levar à conversão da etringita em cristais de metaetringita (NDIAYE; CYR; GINESTET, 2017).

Figura 6.3 - Espectro de FTIR das amostras de pasta de cimento com exposição ao hidróxido de sódio



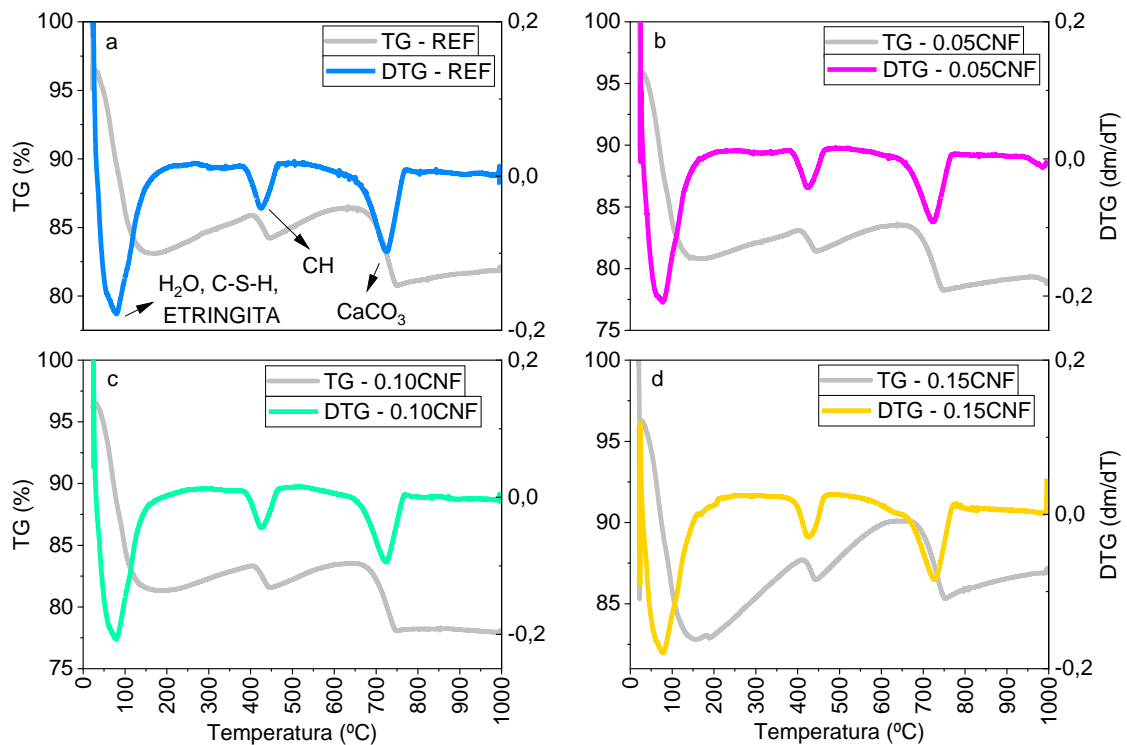
Fonte: o Autor.

Também se observa a ausência de vibrações do tipo Si – O nas bandas de 3448 cm⁻¹, 972 cm⁻¹ e 534 cm⁻¹, bandas essas relativas à presença da sílica no C₃S ou à estiramentos de grupos O – H presentes na superfície de partículas de sílica (HUGHES *et al.*, 1995; HORGNIÉS; CHEN; BOUILLON, 2013; CHEN *et al.*, 2015). Isso pode indicar uma dissolução do C₃S devido à continuidade do processo de hidratação durante a exposição ao meio aquoso altamente alcalino.

As vibrações ν_3 CO₃²⁻, ν_2 CO₃²⁻ e ν_4 CO₃²⁻, situadas nas bandas 1423 cm⁻¹, 873 cm⁻¹ e 709 cm⁻¹, respectivamente, indicam a presença de carbonatos provenientes da carbonatação das pastas e do carbonato de cálcio do fíler (HANNA *et al.*, 1995; HIDALGO *et al.*, 2007). Desse modo, a partir do FTIR, é possível observar a presença de compostos como portlandita, silicatos e carbonato de cálcio nas pastas de cimento após exposição em NaOH à (80 ± 2)°C.

Na Figura 6.4 estão representados os termogramas obtidos pelo ensaio de TGA para as diferentes pastas que não passaram por exposição ao hidróxido de sódio. Para cada gráfico de TGA também foi representada a curva de DTG obtida por meio de primeira derivada da curva de TGA. Pode-se perceber que, para as diferentes amostras, foram obtidos os mesmos picos de eventos térmicos: de 25 °C a 200 °C, de 350 °C a 500 °C e de 600 °C a 800 °C.

Figura 6.4 - Termogramas das pastas de cimento sem exposição ao meio altamente alcalino: a) Pasta REF. b) Pasta 0.05CNF. c) Pasta 0.10CNF. d) Pasta 0.15CNF



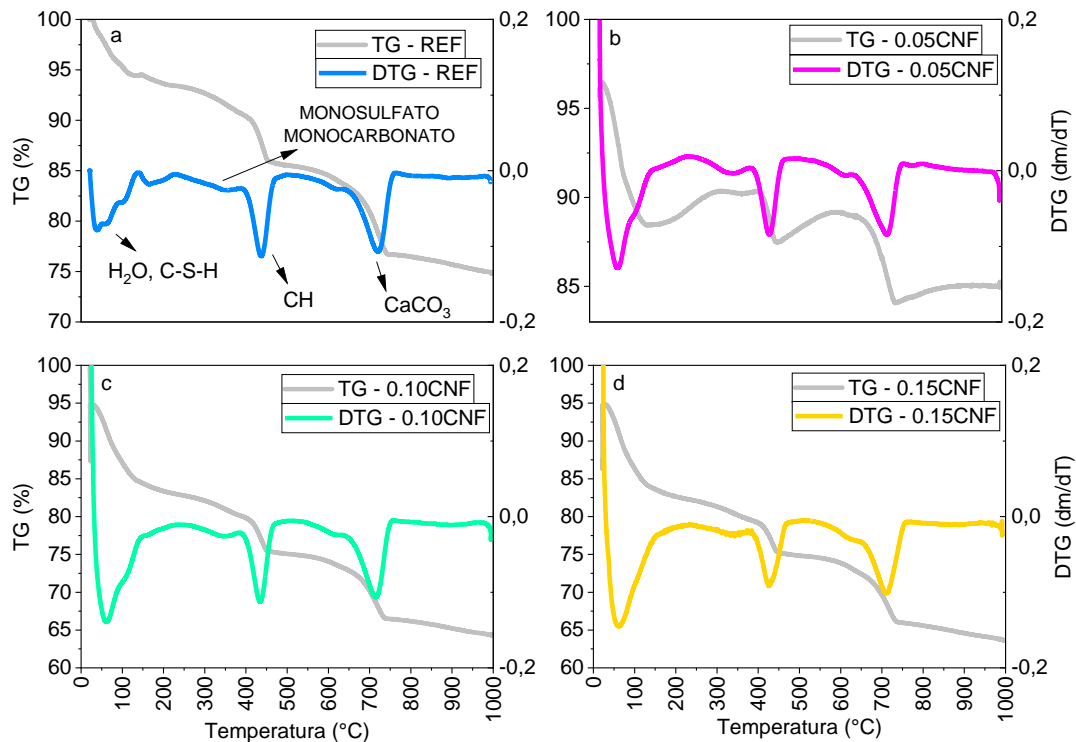
Fonte: o Autor.

O primeiro evento térmico de 50 °C a 200 °C está relacionado com evaporação da água fisicamente adsorvida nos poros do material, assim como a decomposição térmica do C-S-H e da etringita ($6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$). O segundo evento térmico de 350 °C a 500 °C está relacionado com a decomposição térmica da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH). Já o último evento térmico de 600 °C a 800 °C é referente à decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO_3), esse sendo proveniente tanto da composição do cimento com fíler, quanto da portlandita carbonatada (MARSH; DAY, 1988; LI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2020; RIBEIRO *et al.*, 2021).

Na Figura 6.5 são demonstrados os termogramas para as diferentes pastas após exposição ao hidróxido de sódio. Nota-se que os mesmos eventos térmicos já descritos para as amostras sem exposição estão presentes, sendo esses referentes à água adsorvida nos poros da pasta, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), portlandita e carbonato de cálcio. Aqui foi desconsiderada a decomposição da etringita já que, como observado pelos ensaios de FTIR, essa fase acabou sendo transformada em fases menos estáveis da etringita após a exposição à altas temperaturas. Nesses

termogramas também é possível observar um evento térmico entre 250 °C e 350 °C, podendo esse estar relacionado com a decomposição térmica de fases AFm, ou seja, monossulfatos e monocarbonatos (RIBEIRO *et al.*, 2021), fases essas comumente encontradas em pastas de cimento em idades mais avançadas de hidratação.

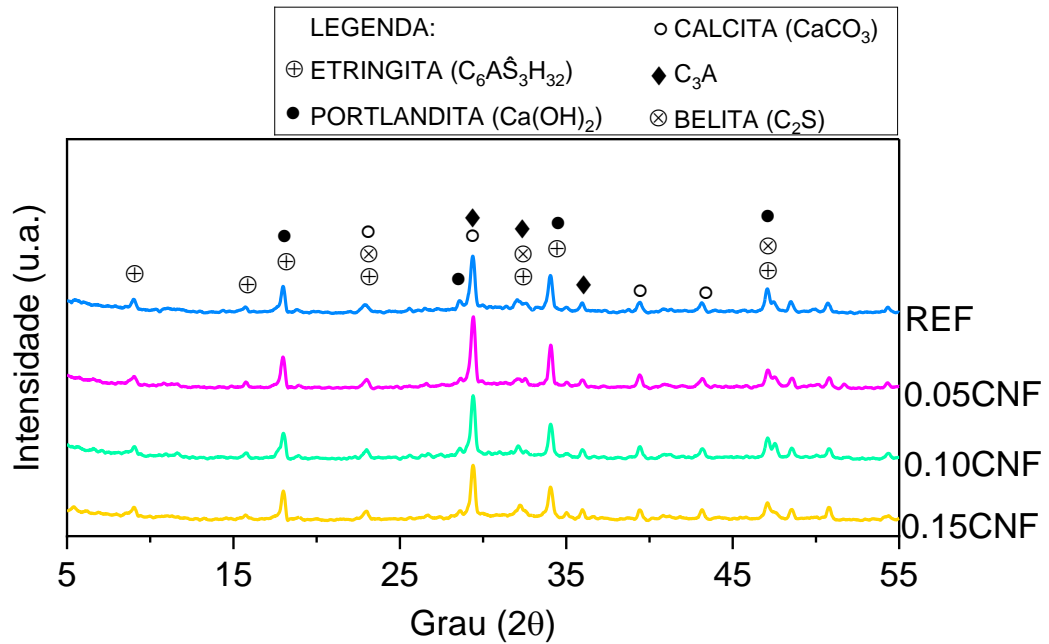
Figura 6.5 - Termogramas das pastas de cimento com exposição ao meio altamente alcalino: a) Pasta REF. b) Pasta 0.05CNF. c) Pasta 0.10CNF. d) Pasta 0.15CNF



Fonte: o Autor.

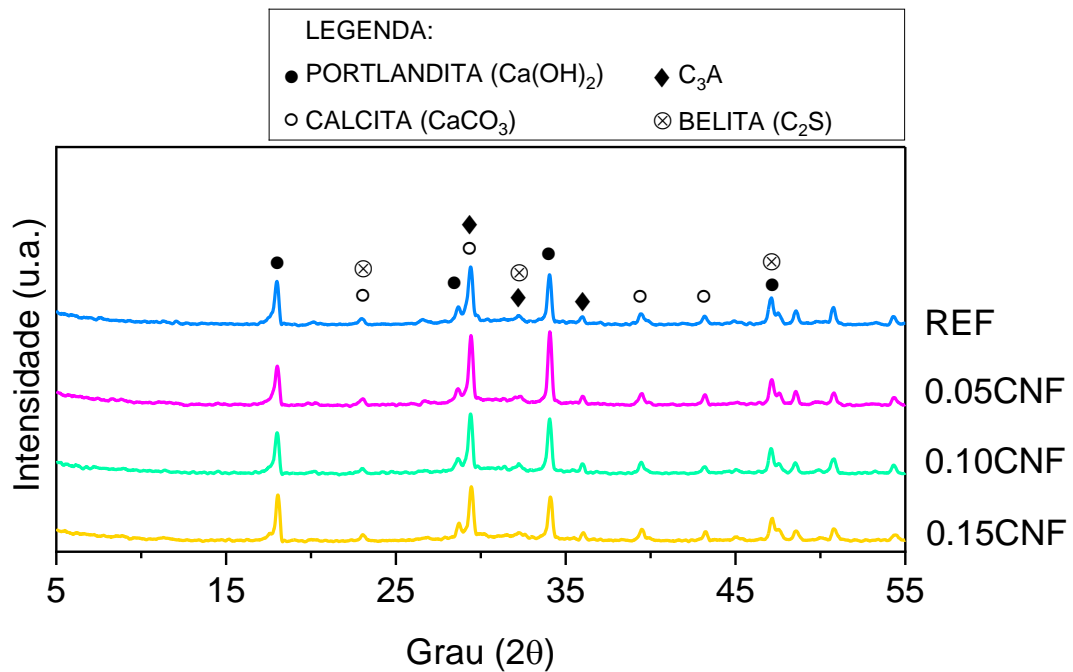
Nas análises de difratometria de raios-X (DRX) (Figura 6.6 e Figura 6.7) também foi percebido o mesmo efeito de decomposição de fases de etringita após a exposição das pastas à elevadas temperaturas. Para todos os teores e para as pastas com e sem exposição também foram encontradas fases de portlandita e calcita (carbonato de cálcio), como já observado nos ensaios de FTIR e TG, assim como a presença de compostos do cimento não hidratados como C₃A e belita (C₂S).

Figura 6.6 - Difratoograma de raios-X das amostras de pasta de cimento sem exposição ao meio altamente alcalino



Fonte: o Autor.

Figura 6.7 - Difratoograma de raios-X das amostras de pasta de cimento com exposição ao meio altamente alcalino



Fonte: o Autor.

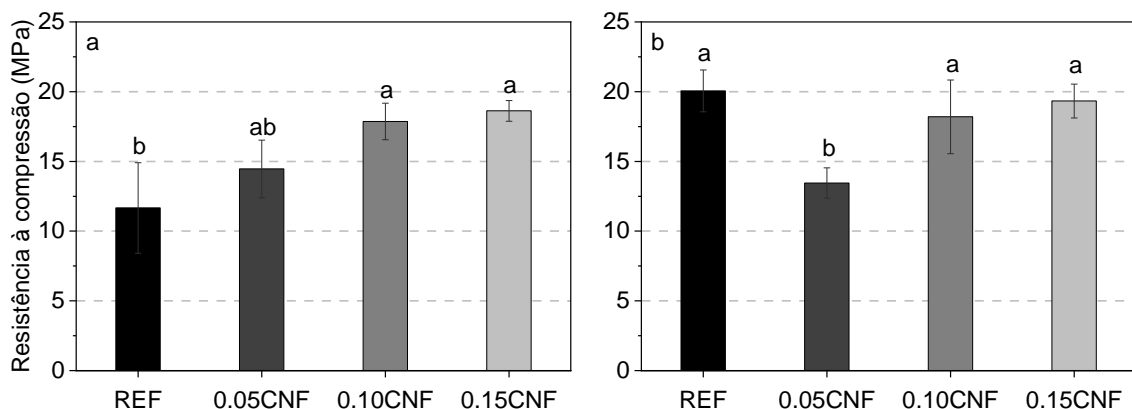
A partir das análises das amostras, por meio das diferentes técnicas de caracterização, foi possível determinar que a adição de CNF nas pastas de cimento

não altera a composição de fases presentes no material. Alterações são apenas encontradas após a exposição das pastas ao meio altamente alcalino do hidróxido de sódio, o qual, por apresentar uma elevada temperatura, acaba levando à degradação dos cristais de etringita.

6.2 TRANSFORMAÇÕES FÍSICAS, MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS NAS PASTAS DE CIMENTO

Na Figura 6.8a são ilustradas as variações da resistência à compressão nas pastas de cimento sem exposição ao hidróxido de sódio. A pasta Referência, sem adição de CNF, apresentou uma resistência à compressão média de 11,7 MPa, enquanto as pastas com 0,05%, 0,10% e 0,15% de CNF apresentaram resistências à compressão médias de 14,5 MPa, 17,9 MPa e 18,6 MPa, respectivamente. Estatisticamente, não houve diferença significativa entre as resistências das amostras REF e 0.05CNF, porém há diferença quando se comparam as amostras REF com as pastas 0.10CNF e 0.15CNF. As pastas com 0,10% de CNF apresentaram aumento de 53% na resistência à compressão, enquanto as pastas com 0,15% apresentaram um aumento de 59%.

Figura 6.8 - Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de pasta de cimento: a) sem exposição em hidróxido de sódio. b) com exposição em hidróxido de sódio



Nota: médias seguidas de mesma letra não diferem no Teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Fonte: o Autor.

Esses resultados demonstram que a adição de CNF em pastas de cimento, em especial os teores de 0,10% e 0,15% em massa de cimento, aumentam a resistência à compressão do material de forma significativa. A celulose nanofibrilada

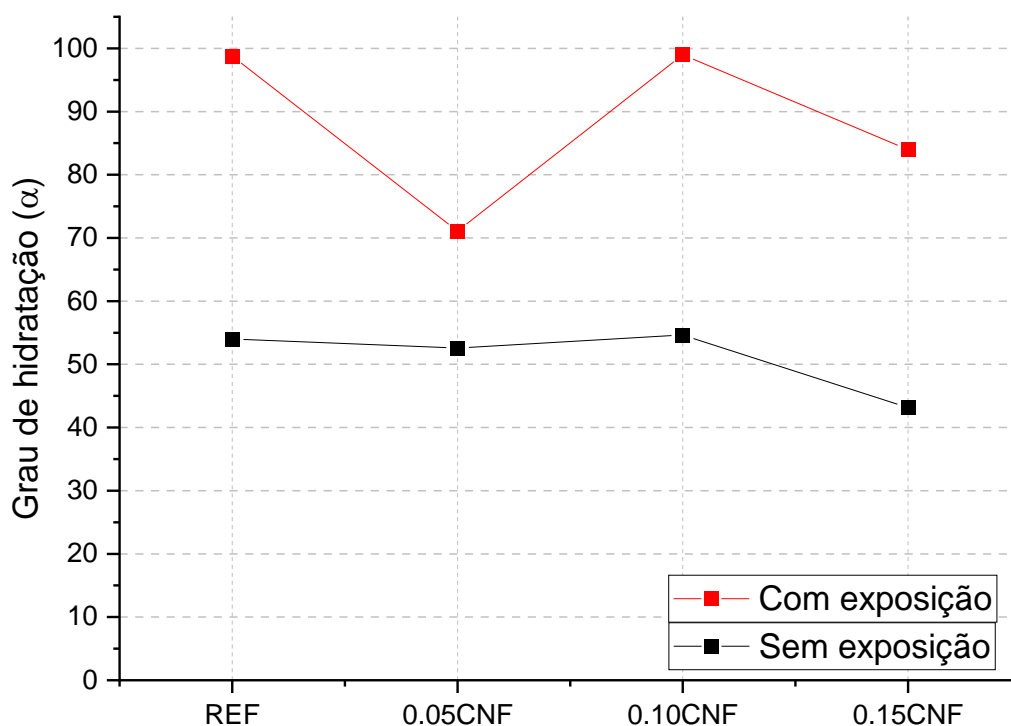
tem a capacidade de aumentar adesão entre as partículas de cimento, melhorando a distribuição de tensões no interior do material, podendo aumentar assim a resistência à compressão (CORREIA *et al.*, 2018).

A Figura 6.8b demonstra o desenvolvimento da resistência à compressão das amostras de pasta de cimento que foram expostas ao NaOH à (80 ± 2) °C por 30 dias, após os 30 dias de cura inicial de forma selada, conforme metodologia. Ao se comparar as resistências das amostras antes e após a exposição, pode-se observar que todas as amostras com CNF em sua composição não apresentaram mudanças significativas de suas resistências. Antes da exposição, as pastas 0.05CNF, 0.10CNF e 0.15CNF apresentaram resistências da ordem de 14,5 MPa, 17,9 e 18,6 MPa, e após a exposição, esses valores passaram para valores similares de 13,4 MPa, 18,2 MPa e 19,3 MPa, respectivamente. Esses dados revelam, desse modo, que a exposição das pastas de cimento com CNF ao meio altamente alcalino não alterou suas resistências à compressão.

Por outro lado, é possível observar que a exposição ao meio altamente alcalino levou a um aumento de 72% na resistência à compressão das amostras Referência. Pode-se perceber, desse modo, que as amostras com CNF não apresentam grandes variações de resistência após os 30 dias de cura selada, enquanto as pastas sem a nanocelulose continuam a desenvolver sua resistência durante os demais 30 dias de exposição em solução de hidróxido de sódio.

Esse aumento de resistência das amostras REF está relacionado com a hidratação de cimento, a qual continua a ocorrer durante a exposição ao meio altamente alcalino. Essa afirmação pode ser confirmada com os dados de grau de hidratação obtidos por meio dos ensaios de termogravimetria. Na Figura 6.9, pode-se observar o elevado grau de hidratação (α) em todas as amostras que foram curadas por mais 30 dias em NaOH à (80 ± 2) °C, em especial para as amostras Referência, com $\alpha = 98,7\%$. Desse modo, pode-se concluir que o aumento do grau de hidratação levou ao aumento de resistência à compressão observados para as pastas REF.

Figura 6.9 – Grau de hidratação das diferentes pastas obtido por meio do ensaio de termogravimetria



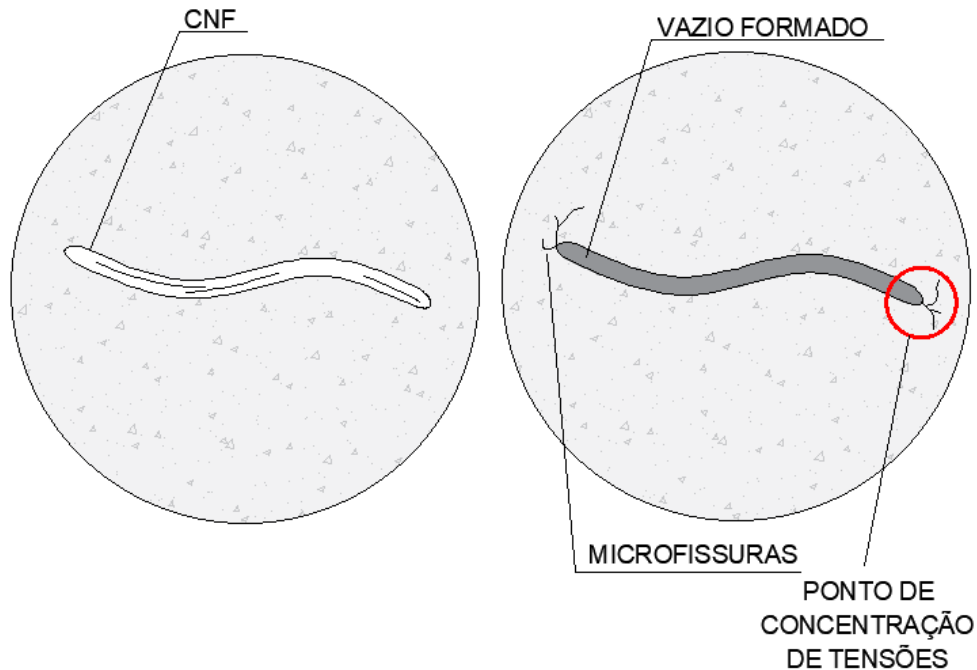
Fonte: o Autor.

Por outro lado, nota-se que o aumento do grau de hidratação das pastas com CNF, após exposição ao meio altamente alcalino, não levou à um consequente aumento da resistência à compressão, como o observado para a pasta REF. Como o único aspecto que diferenciam as amostras REF das amostras 0.05CNF, 0.10CNF e 0.15CNF é a presença da CNF, pode-se concluir que o único fator que pode estar interferindo na resistência das pastas após a exposição ao hidróxido de sódio está relacionado com alguma condição imposta pela própria CNF. Esse fenômeno pode ser consequência da desintegração da celulose devido ao meio altamente alcalino proveniente da solução de hidróxido de sódio, a qual apresentava um pH de $13,02 \pm 0,01$, conforme detalhado na metodologia. Trabalhos de Correia *et al.* (2019) e Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021) também já observaram a degradação da CNF em ambientes alcalinos. A desintegração da celulose, por sua vez, cria poros antes inexistentes na matriz cimentícia, como constatado por Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021), reduzindo sua resistência à compressão.

Para se entender melhor o efeito da degradação da CNF na redução da resistência, pode-se também recorrer para conceitos da Ciência dos Materiais. Ao

degradar, as fibras deixam em seu local um vazio de largura nanométrica, conforme esquematizado na Figura 6.10.

Figura 6.10 - Desenho esquemático representando como defeitos no interior dos materiais se comportam como pontos de concentração de tensões



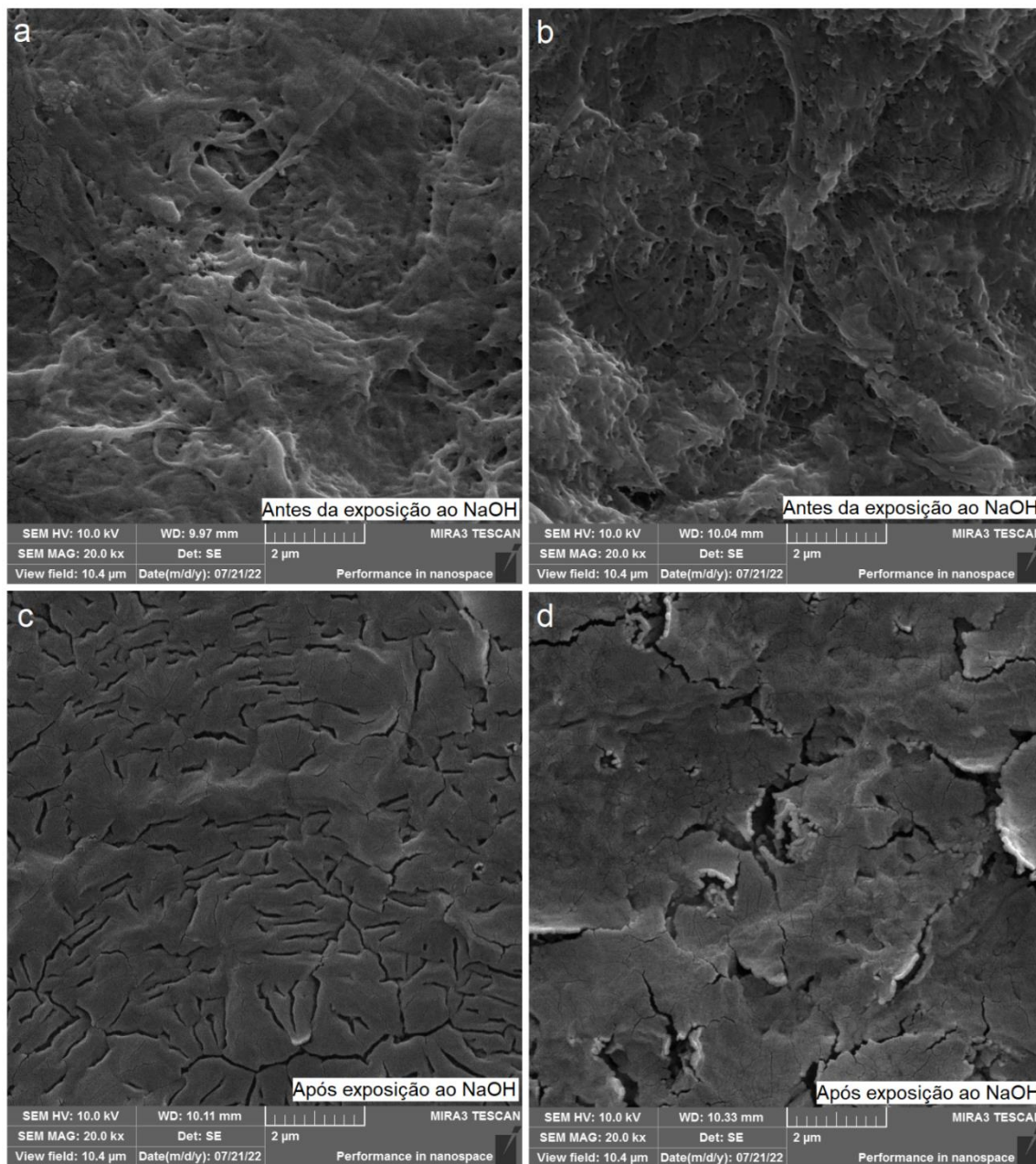
Fonte: o Autor.

Esses vazios são considerados defeitos no interior da matriz e, conforme Callister (2002), defeitos reduzem a resistência do material à fratura, já que passam a ser pontos de concentração de tensões, especialmente quando o comprimento desse defeito é elevado. Como a CNF apresenta uma grande razão de aspecto (comprimento muito maior que largura), o vazio formado pode passar a ser um ponto de concentração de tensões. Quando tensões são aplicadas no material, nesses pontos são formadas microfissuras que se propagam mais facilmente na matriz, reduzindo assim a resistência das pastas. Desse modo, o efeito de aumento de hidratação durante a exposição ao NaOH, mesmo que evidente pelo aumento do grau de hidratação (Figura 6.9), não levou a um consequente aumento de resistência, já que ocorre um aumento da quantidade de defeitos internos e pontos de concentração de tensões no material.

A degradação da nanocelulose também foi constatada por meio de ensaios com filmes confeccionados com a suspensão de CNF. Na Figura 6.11a e Figura 6.11b

são demonstradas as microscopias dos filmes de CNF sem nenhum tipo de exposição e após 24 horas de exposição em água à 80°C, respectivamente.

Figura 6.11 – Filmes confeccionados com CNF: a) Sem nenhum tipo de exposição. b) Com exposição à água em 80°C. c) Com exposição à solução de hidróxido de sódio em temperatura ambiente. d) Com exposição à solução de hidróxido de sódio à 80 °C.



Fonte: o Autor.

Os diâmetros medidos por meio do *software Image J* indicam um diâmetro médio da ordem de 100 nm para ambas as imagens, mostrando que apenas a ação da elevada temperatura não é capaz de degradar a CNF. Por outro lado, na Figura

6.11c e Figura 6.11d são ilustradas as microscopias dos filmes após exposição em solução de NaOH em temperatura ambiente e à (80 ± 2) °C, respectivamente. Todas as imagens apresentam as mesmas magnificações, permitindo uma comparação mais assertiva. É possível observar uma clara degradação da celulose em ambas as imagens, mostrando que o pH extremamente básico da solução é capaz de degradar as nanofibras de CNF. Destaca-se que a degradação da CNF ocorreu de forma acelerada (em apenas 24 horas) pelo fato que essa estava em contato direto com a solução de NaOH. No interior das pastas esse processo deverá ocorrer de forma mais lenta, já que a CNF estará envolta pela matriz cimentícia.

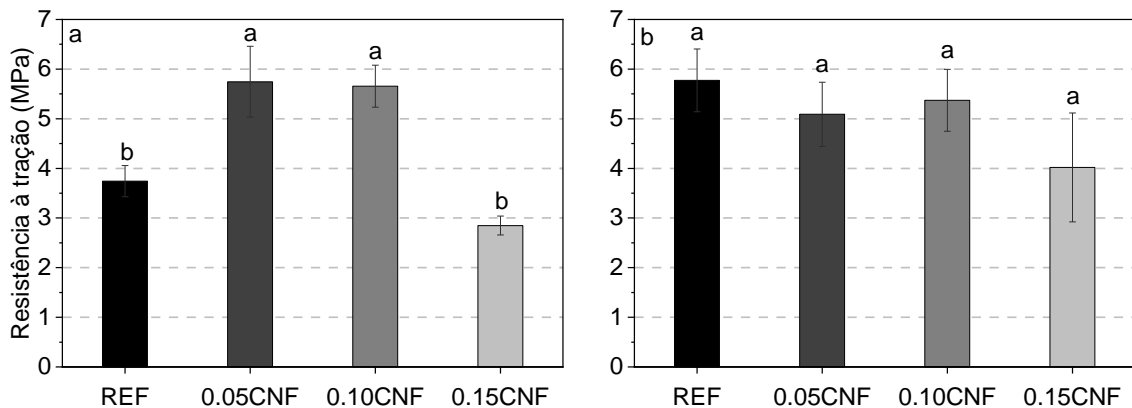
Vale destacar que os elevados valores de grau de hidratação das pastas expostas ao meio alcalino (representado na Figura 6.9), que foram próximos a 100%, estão relacionados ao fato que essa cura foi realizada em uma solução aquosa que estava a uma temperatura de (80 ± 2) °C, favorecendo assim um aumento expressivo da velocidade de hidratação das pastas. As pastas sem exposição, por sua vez, apresentam grau de hidratação da ordem de 50%, valores próximos aos relatados na literatura aos 30 dias de cura (POON; LAM; WONG, 2000; WANG *et al.*, 2020).

Também é possível notar na Figura 6.9 que o uso de CNF não levou a um conseqüentemente aumento do grau de hidratação das pastas. Segundo Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021), isso ocorre porque pastas de cimento com fatores a/c maiores que 0,45 têm uma quantidade de água suficiente na mistura para que ocorra a hidratação total do cimento. Desse modo, mesmo que a CNF tenha a capacidade de funcionar como uma espécie de “reservatório” de água para hidratações secundárias do cimento (BENTZ, 2009; CASTRO; SPRAGG; WEISS, 2012; BEYENE *et al.*, 2017), esse efeito acaba não sendo observado para pastas com maiores quantidades de água em sua composição, como é o caso das pastas da presente pesquisa.

A Figura 6.12a demonstra a influência da adição de CNF na resistência à tração por compressão diametral de pastas de cimento sem exposição ao hidróxido de sódio. Observa-se que as amostras Referência apresentaram uma resistência à tração média de 3,7 MPa, enquanto as pastas com 0,05% e 0,10% de CNF apresentaram um aumento de 54% nas resistências à tração diametral, com valor da ordem de 5,7 MPa. Esse aumento está relacionado com o mesmo efeito observado em trabalhos de Ardanuy *et al.* (2012), Jiao *et al.* (2016), Cengiz, Kaya e Bayramgil (2017), os quais também notaram aumentos em resistências à tração e flexão de

compósitos de cimento causado pela elevada resistência da celulose nanofibrilada à esses esforços (ZAABA; JAAFAR; ISMAIL, 2020) e pela capacidade delas trabalharem em conjunto com a matriz, as quais conseqüentemente acabam reforçando a pasta.

Figura 6.12 - Resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos de pasta de cimento: a) sem exposição em hidróxido de sódio. b) com exposição em hidróxido de sódio



Nota: médias seguidas de mesma letra não diferem no Teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Fonte: o Autor.

Para as amostras 0.15CNF não houve mudanças significativas de resistência à tração quando comparadas às amostras REF, porém houve redução quando comparado com as demais pastas com CNF. Essa diminuição de resistência frente às amostras 0.05CNF e 0.10CNF está relacionada com o elevado teor de superplastificante necessário para a moldagem das amostras com 0,15% de CNF. Esse teor elevado de 5% de superplastificante em massa de cimento pode ter afetado de forma mais significativa a hidratação das pastas de cimento que as argamassas, como será discutido no próximo capítulo. Pode-se perceber também que existe uma diminuição no grau de hidratação da pasta 0.15CNF nas análises de teor de portlandita (Figura 6.9), corroborando com a afirmação anterior.

Já na Figura 6.12b é possível comparar as resistências das amostras antes e após a exposição. Observa-se um aumento de 54% na resistência à tração das amostras Referência, podendo estar relacionado com o mesmo fenômeno observado no aumento de resistência à compressão antes e após a exposição das pastas REF (Figura 6.8 e Figura 6.9), na qual a pastas Referência continuam desenvolvendo a sua

hidratação durante a exposição ao hidróxido de sódio, aumentando assim sua resistência.

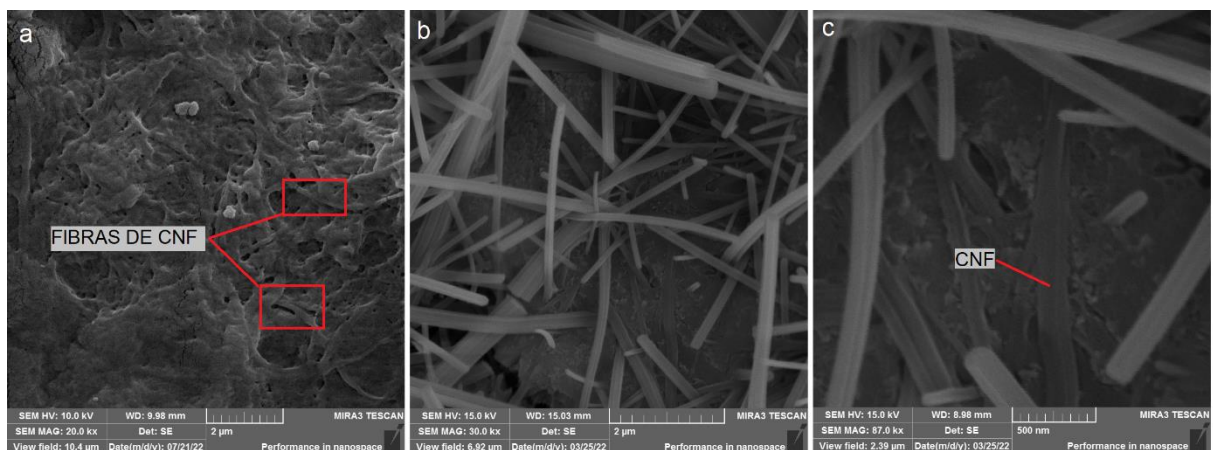
Por outro lado, as pastas com 0,05%, 0,10% e 0,15% de nanocelulose, que também continuaram se hidratando após a exposição, não apresentaram aumentos de resistência à tração após a exposição ao meio altamente alcalino. Isso pode ser consequência do mesmo fenômeno de desintegração da CNF pela solução de hidróxido de sódio, como já discutido para a resistência à compressão. No caso, a formação de pontos de concentração de tensões também propicia uma microfissuração precoce da matriz cimentícia durante a aplicação do esforço de tração, resultando numa redução da resistência à tração do material. Além disso, como visto, a CNF aumenta a resistência à tração das pastas por meio de um mecanismo de reforço da matriz. Como parte das nanofibras se deterioram, esse reforço oferecido pela CNF acaba sendo reduzido, contribuindo para a redução da resistência à tração após a exposição ao meio altamente alcalino.

As pastas 0.05CNF e 0.10CNF apresentaram reduções da ordem de 12,1% e 3,7% na resistência à tração após a exposição ao NaOH, respectivamente. É possível perceber uma redução mais significativa para as pastas 0.05CNF do que para as pastas 0.10CNF. Como as argamassas 0.05CNF apresentam menores quantidades de CNF em sua composição, quando comparadas aos teores de 0.10CNF, qualquer desintegração de fibras já é capaz de impedir a função de reforço que as CNFs proporcionam às matrizes cimentícias. No caso das argamassas com 0.10CNF, por apresentarem maiores proporções de CNF, parte das fibras podem ter desintegrado, enquanto outra parte ainda continua realizando a função de reforço anteriormente citada, fazendo com que não haja uma redução tão significativa na resistência à tração dessas pastas antes e após exposição ao hidróxido de sódio.

Observa-se também um aumento em 41% na resistência média à tração das amostras com 0,15% de CNF. Porém, como pode ser observado na Figura 6.12b, houve um grande desvio padrão para essas amostras após a exposição em meio altamente alcalino, não sendo possível se concluir um real aumento de resistência para o segundo caso. Vale ressaltar que há desvios padrões significativos nos resultados de resistências mecânicas das pastas. Isso também foi observado em trabalhos de outros autores, os quais justificam esse fenômeno pela dificuldade de se manter uma distribuição uniforme da CNF no interior das pastas (KOLOUR *et al.*, 2018; KAMASAMUDRAM; ASHRAF; LANDIS, 2021).

Na Figura 6.13a é apresentada uma microscopia de um filme de CNF, no qual é possível observar uma morfologia padrão de como as fibras se distribuem em matrizes sólidas. A Figura 6.13b é uma imagem geral da pasta de cimento 0.05CNF, que foi ampliada na Figura 6.13c, onde se nota a presença de uma fibra de CNF embebida na matriz cimentícia, similar à morfologia observada na imagem do filme de CNF (Figura 6.13a). Essa imagem demonstra a capacidade da celulose nanofibrilada interagir com a matriz cimentícia, distribuindo as tensões no interior da pasta e propiciando os aumentos nas resistências mecânicas observadas nas pastas sem exposição à solução de NaOH, como também constatado por outros autores (CORREIA *et al.*, 2018; SOUZA *et al.*, 2022).

Figura 6.13 – Imagens de microscopia da CNF e das pastas de cimento: a) Filme de CNF com filamentos similares aos observados nas pastas. b) Imagem da pasta 0.05CNF. c) Fibra de celulose embebida na matriz cimentícia da pasta 0.05CNF



Fonte: o Autor.

Na Figura 6.14a se pode constatar o fenômeno de formação de pontes pelas fibras de CNF. Essas pontes podem reduzir a fissuração do material, já que reduzem a propagação de trincas em nano e microfissuras, aumentando assim a resistência mecânica do material. Isso também foi observado em trabalhos de Kutcharlapati, Singh e Rajamane (2008), Correia *et al.* (2018), Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021).

Figura 6.14 - Imagem de microscopia de pasta de cimento demonstrando a formação de pontes entre fissuras pelas fibras de CNF

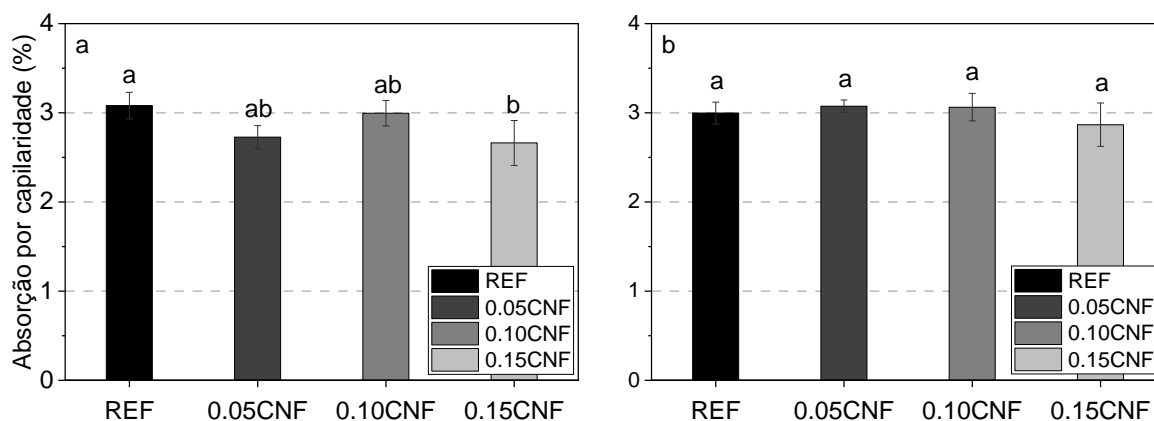


Fonte: o Autor.

A absorção por capilaridade está relacionada com os poros interligados no interior da matriz cimentícia. Geralmente ocorre em poros com diâmetros entre 10 nm e 10000 nm (HANZIC; KOSEC; ANZEL, 2010; HONG *et al.*, 2020). Assim, o ensaio de capilaridade compreende faixas de diâmetros de meso-poros (10-50 nm), poros capilares médios (50-100 nm), poros capilares grandes (100-5000 nm) e macro-poros (>5000 nm) (WU *et al.*, 2016.b).

Na Figura 6.15 é possível observar a correlação das diferentes pastas com suas respectivas absorções por capilaridade em medições de 72 horas, conforme estabelecido pela NBR 9779 (ABNT, 2012).

Figura 6.15 - Absorção por capilaridade (72 horas) das pastas de cimento: a) sem exposição em hidróxido de sódio. b) com exposição em hidróxido de sódio



Nota: médias seguidas de mesma letra não diferem no Teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Fonte: o Autor.

Pode-se perceber uma tendência linear de não alteração de absorção com o aumento do teor de CNF, exceto para as pastas 0.15CNF, que apresentaram queda de 13,6% em relação à pasta referência. Segundo Hoyos *et al.* (2019), a distribuição da CNF no interior da matriz cimentícia permite com que as nanopartículas entrem no interior dos meso e macro-poros, as quais interagem com os produtos de hidratação do cimento devido às suas ligações de hidrogênio. Desse modo, a nanocelulose pode ter contribuído para a formação de materiais no interior desses poros, diminuindo a absorção por capilaridade devido a um processo de refinamento da matriz. Esse fenômeno pode também ter sido maior pronunciado para as pastas com 0,15% de CNF por essas pastas apresentarem um teor elevado de superplastificante em sua composição, o que acabou afetando a distribuição de poros no interior da microestrutura do material.

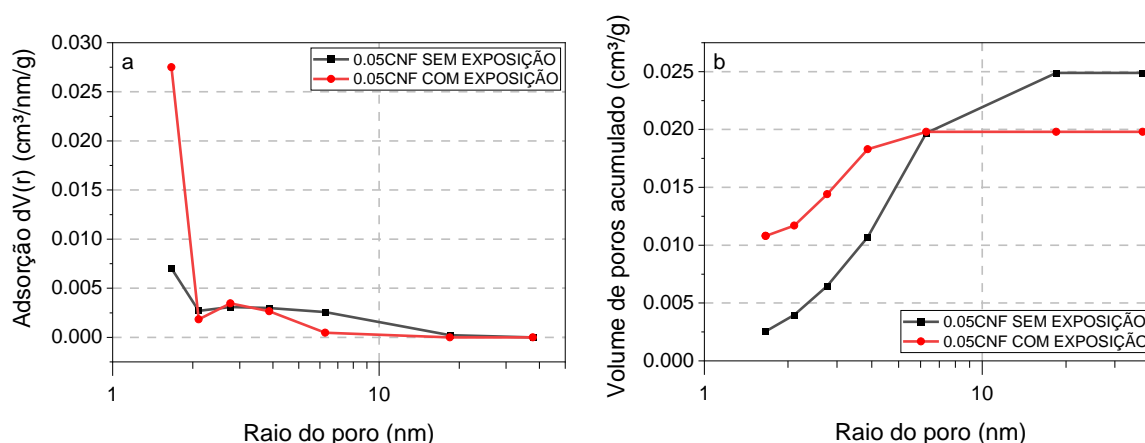
Já para as pastas expostas ao meio altamente alcalino por 30 dias, quando comparadas com as não expostas, é possível observar uma redução da absorção por capilaridade das pastas REF em 2,92% e um aumento nas pastas de 0.05CNF, 0,10CNF e 0,15CNF de 12,4%, 2,3% e 7,9%, respectivamente, fazendo com que todas as pastas passassem, estatisticamente, a apresentar uma mesma absorção por capilaridade após a exposição.

Esse fenômeno vai de encontro com a discussão anterior sobre a degradação das fibras após a exposição ao meio altamente alcalino da solução. Observa-se um aumento na absorção por capilaridade das pastas com CNF após exposição ao

NaOH, mostrando que essas podem ter deteriorado e criado pontos de concentração de tensões. Devido a esses pontos, microfissuras podem surgir, principalmente pelo fato de as pastas terem sido expostas à temperaturas de 80°C.

Elevadas temperaturas causam variações de volume entre as diferentes fases da pasta, criando tensões internas que favorecem a microfissuração (em especial nos pontos de concentração de tensões), conforme debatido no trabalho de Zhang e colaboradores (2021). Essas microfissuras, por sua vez, por apresentarem pequenos diâmetros, favorecem uma maior ascensão de água, conforme a Lei de Jurin¹, levando então ao conseqüente aumento de absorção por capilaridade nas pastas com CNF degradada após a exposição ao meio altamente alcalino. Essa formação de microfissuras também pode ser observada nos resultados de BJH obtidos por meio do ensaio de BET, conforme demonstrado na Figura 6.16.

Figura 6.16 – Pasta 0.05CNF com e sem exposição ao NaOH: a) distribuição de micro e mesoporos. b) volume de poros acumulado.



Fonte: o Autor.

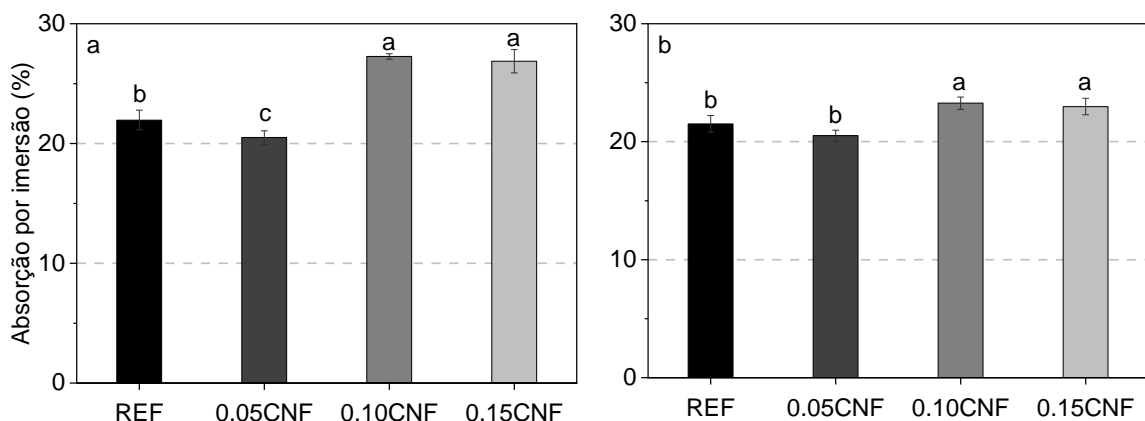
Na Figura 6.16a, a qual representa a distribuição de poros para as pastas 0.05CNF, verifica-se que as pastas que foram expostas ao meio alcalino apresentam um pico de adsorção de nitrogênio em 1,66 nm. Isso indica a presença de poros menores que os observados nas pastas que não foram expostas ao meio alcalino, os quais podem ter se formado pela degradação da CNF e conseqüente elevada temperatura de exposição. Na Figura 6.16b é ilustrado o volume de poros acumulado nessas amostras. Percebe-se que o volume de poros acumulados menores que

¹ “[...] a altura que um líquido alcança é inversamente proporcional ao diâmetro do tubo”. (DE GENNES; BROCHARD-WYART; QUÉRÉ, 2004, p. 51)

6,28 nm é maior nas amostras que passaram pela exposição em NaOH, influenciado pelo elevado pico de poros com 1,66 nm de raio nessas amostras. Essa diferença contribuiu para o aumento em 12,4% na absorção por capilaridade dessas pastas, as quais, por apresentarem um maior volume de poros com menores diâmetros, favorecem uma maior ascensão de água.

Já a absorção por imersão está relacionada com a água que consegue ocupar os poros permeáveis de um sólido poroso. Um fator que está relacionado com o aumento da absorção por imersão é o aumento da porosidade interna do material (YE; JIN; JIN, 2017; MEDEIROS-JUNIOR; MUNHOZ; MEDEIROS, 2019). Na Figura 6.17a é ilustrada a variação da absorção por imersão das pastas de cimento sem exposição ao hidróxido de sódio. Pode-se perceber uma pequena diminuição da absorção por imersão para a pasta 0.05CNF, enquanto para as pastas 0.10CNF e 0.15CNF ocorreram aumentos de 24% e 22%, respectivamente. Desse modo, há uma tendência de aumento de absorção por imersão com o aumento do teor de CNF, possivelmente devido à um aumento da porosidade interna do material, indo de acordo com o observado por Souza *et al.* (2022). Em seu trabalho, por meio de porosimetria por intrusão de mercúrio, os autores observaram que a adição de CNF em pastas de cimento, com e sem superplastificante, aumentaram a porosidade total das amostras.

Figura 6.17 - Absorção por imersão das pastas de cimento: a) sem exposição em hidróxido de sódio. b) com exposição em hidróxido de sódio



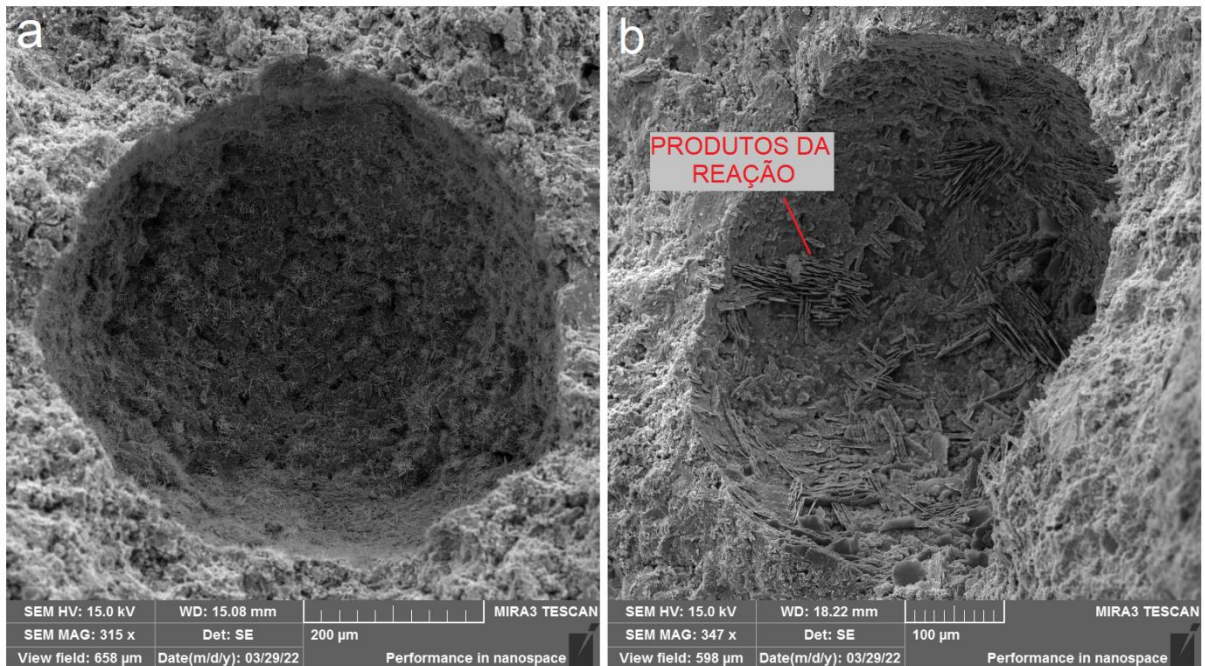
Nota: médias seguidas de mesma letra não diferem no Teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Fonte: o Autor.

Vale ressaltar que, em geral, um aumento da porosidade acaba levando à diminuições na resistência mecânica do material (MEHTA; MONTEIRO, 2008), o que não foi observado para as pastas em questão no presente trabalho. Isso pode ser decorrente da presença da CNF, que contribui para uma melhor distribuição de tensões no interior da pasta, proporcionando assim os aumentos de resistência à compressão observados, mesmo com um aumento da porosidade da mesma. Esse fenômeno de melhor distribuição de tensões no interior da matriz cimentícia com consequentes aumentos em resistências mecânicas também foi observado nos trabalhos de Correia *et al.* (2018), Hisseine, Omran e Tagnit-Hamou (2018) e Souza *et al.* (2022), nos quais a CNF agiu como ponte entre as fissuras formadas devido à aplicação da carga, reforçando o material, retardando a fissuração na nano e microescala, distribuindo a tensão de uma melhor maneira, aumentando, assim, a resistência do material.

Comparando-se as absorções por imersão das pastas antes (Figura 6.17a) e após a exposição ao NaOH (Figura 6.17b), é possível observar uma queda destes valores, em especial para as amostras com 0,10% e 0,15% de CNF em sua composição, as quais apresentaram quedas de 14,7% e 14,5%, respectivamente. Esse fenômeno pode estar relacionado com a continuação do processo de hidratação da pasta e com a formação de alguns cristais provenientes da reação entre o hidróxido de sódio e os compostos do cimento. Esses cristais ocupam regiões no interior das pastas, reduzindo a quantidade de água que consegue ocupar esses poros permeáveis. Desse modo, ocorre a redução da quantidade de água absorvida pelos poros. Um comparativo entre um poro antes e após exposição é ilustrado na Figura 6.18, sendo possível observar na Figura 6.18b os cristais formados após a exposição ao NaOH. Os dados de Espectroscopia por Dispersão de Elétrons (EDS) desses cristais, realizado em conjunto com o ensaio de microscopia, estão representados na Tabela 6.1. É possível notar um elevado teor de sódio, corroborando com a informação de que esse cristal é proveniente da reação dos produtos hidratados do cimento com a solução de hidróxido de sódio.

Figura 6.18 - a) Poro da pasta 0.10CNF antes da exposição ao meio altamente alcalino. b) Poro da pasta 0.10CNF após exposição ao meio altamente alcalino.



Fonte: o Autor.

Tabela 6.1 – Composição química dos cristais formados no interior do poro da Figura 6.18b obtida por EDS

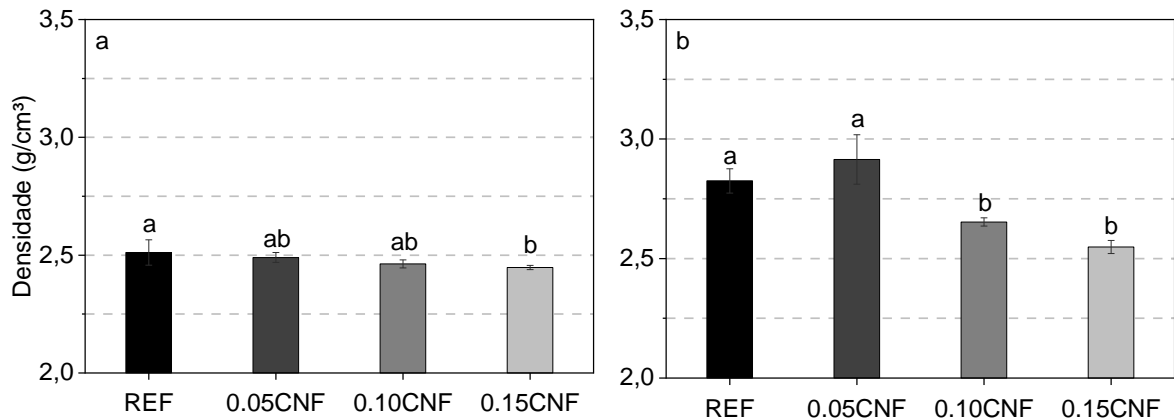
Elemento	%
O	46,08
Na	29,58
Al	1,35
Si	9,58
Ca	13,41

Fonte: o Autor.

Observa-se que, para a absorção por imersão (Figura 6.17), não houve a mesma tendência de aumento de absorção após exposição ao NaOH, como havia sido observado para as absorções por capilaridade (Figura 6.15). Isso pode ser explicado pelo fato que a absorção por imersão permite a verificação dos poros comunicáveis da matriz cimentícia, tendo maior influência de poros maiores já que, quanto maior o poro, maior a quantidade de água confinada no interior da amostra. Desse modo, o aumento de absorção pelo aumento de microfissuras originadas pela degradação das fibras pode não ser percebida nesse ensaio, já que perfaz um volume pequeno comparado ao total de poros presentes nas pastas.

Os aumentos da porosidade das pastas com o aumento do teor de CNF que foi observado nos ensaios de absorção por imersão também podem ser comprovados com os dados de picnometria à gás hélio, ilustrados na Figura 6.19a.

Figura 6.19 - Densidade das pastas de cimento obtidos por ensaio de picnometria a gás hélio: a) sem exposição em hidróxido de sódio. b) com exposição em hidróxido de sódio



Nota: médias seguidas de mesma letra não diferem no Teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Fonte: o Autor.

É possível observar que o aumento do teor de CNF levou à uma conseqüente diminuição da densidade das pastas. Uma diferença estatística mais pronunciada foi observada para a pasta 0.15CNF, a qual teve uma redução de 2,4% em sua densidade. Mesmo não sendo uma redução significativa, essa está diretamente relacionada com a porosidade e a interconexão de poros do material, para qual, uma menor densidade indica uma maior porosidade. Essa pequena diminuição de densidade (de apenas 2,4%) pode indicar, também, que houve uma alteração na estrutura de poros suficiente para aumentar a absorção por imersão do material, mas não suficiente para reduzir a sua resistência mecânica, já que a porosidade está diretamente relacionada com a resistência à compressão do material.

As densidades das pastas após exposição ao hidróxido de sódio (Figura 6.19b) apresentaram um comportamento similar de diminuição de densidade com o aumento do teor de CNF. Pode-se observar também que, quando se comparam as densidades das pastas antes e após exposição, aquelas que foram expostas ao meio altamente alcalino passaram a apresentar maior densidade. Isso se deve à continuação do processo de hidratação durante o período de exposição, conforme já discutido anteriormente, e à formação dos cristais provenientes da reação entre o

NaOH e os compostos hidratados do cimento, conforme observado na Figura 6.18b. A continuidade da hidratação e a formação dos cristais ocupam espaços da matriz que antes estavam vazios, aumentando, assim, a densidade do material.

Observa-se que não houve redução da densidade das amostras antes e após exposição, o que era esperado pela ocorrência da degradação das nanofibras, que levariam a um aumento de porosidade e conseqüente redução de densidade. Isso pode ser explicado pelo mesmo mecanismo observado para o ensaio de absorção por imersão, no qual poros maiores conseguem exercer uma maior influência nos resultados da análise, já que são os responsáveis por absorver a maior parte do volume de hélio que é injetado na amostra durante o ensaio de picnometria à gás hélio. Assim, pequenos poros criados pela degradação da CNF e as microfissuras causadas pelas elevadas temperaturas acabam não influenciando significativamente nos resultados de ensaios de picnometria e absorção por imersão. Além disso, segundo a Microanalysis (2022), a análise de picnometria a gás hélio também não consegue fornecer dados de poros não permeáveis, ou seja, daqueles que não são acessíveis ao gás. Parte dos nanoporos criados pela degradação da CNF podem, então, estar presentes de forma incomunicável, não alterando os resultados finais das análises.

6.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Celulose nanofibrilada foi adicionada às pastas de cimento para verificar modificações causadas por essa na microestrutura, porosidade, absorção e propriedades mecânicas. Para isso, foram realizados ensaios de caracterizações químicas, físicas e de resistência à compressão e tração. Os principais resultados são resumidos a seguir:

- A adição de teores de CNF da ordem de 0,15% em massa de cimento requer elevados teores de aditivo superplastificante. Essa demanda aumenta o tempo de início e fim de pega do cimento e reduz o grau de hidratação da pasta;
- A CNF retarda o tempo de início e fim de pega do cimento. Isso ocorre porque a CNF se adere à superfície do cimento, reduzindo sua área disponível de nucleação.
- A adição de CNF não altera as fases formadas no interior das pastas. Nas pastas com CNF foram observadas fases comumente encontradas em

matrizes cimentícias, como a etringita e portlandita e o carbonato de cálcio, possivelmente proveniente do fíler calcário presente no cimento;

- Teores de 0,10% e 0,15% de CNF aumentam a resistência das pastas em mais de 50% aos 30 dias de cura. Isso acontece porque a presença das fibras permite uma melhor distribuição de tensões no interior do material;
- Teores de 0,05% e 0,10% de CNF aumentam em até 54% a resistência à tração das pastas aos 30 dias de cura. Isso ocorre porque a CNF, por apresentar elevada resistência à tração, reforça a matriz cimentícia;
- A presença de elevados teores de aditivo superplastificante afeta a resistência à tração das pastas 0.15CNF;
- A exposição das pastas em solução de NaOH à (80 ± 2) °C (mesmo meio de exposição definido pela norma de RAA), causa degradação das fibras de CNF. A degradação reduz o reforço oferecido pelas fibras à matriz, além de formar vazios antes inexistentes que se tornam pontos de concentração de tensões. Desse modo, as resistências à compressão e à tração das pastas com CNF são afetadas após a exposição;
- A degradação da CNF afeta mais a resistência à tração de pastas com menores teores de CNF. Após a exposição, uma redução de resistência à tração mais significativa é observada para a pasta com o menor teor de CNF (0.05CNF). Isso ocorre porque, por apresentar menos fibras em seu interior, a solução faz com que a maior parte das fibras presentes degradem. Já para o teor 0.10CNF, que apresenta mais fibras, parte dessas foram degradadas, enquanto outra parte continua a reforçar o material;
- A adição de CNF não altera significativamente a absorção por capilaridade das pastas. Porém, a exposição das pastas em solução de NaOH 1N e à elevada temperatura levam ao aumento de quantidade de microporos (menores que 2 nm), causados pela degradação da CNF e pelas tensões térmicas. Isso causa, por sua vez, um aumento da absorção por capilaridade pelo aumento do efeito capilar nos poros;
- A adição de CNF causa um aumento na absorção de água por imersão, visto que a CNF pode aumentar a porosidade total de pastas. O aumento da porosidade, contudo, foi pouco significativo, conforme observado nas análises por picnometria. Desse modo, ocorreram mudanças apenas na absorção por

imersão, não havendo reduções na resistência mecânica das pastas, as quais foram favorecidas pela capacidade das fibras de CNF distribuírem tensões no interior do material.

7 INVESTIGAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE CNF EM ARGAMASSAS SUJEITAS À REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

No geral, quando utilizadas em argamassas, as fibras de CNF podem alterar propriedades mecânicas, alterar a estrutura de poros e refinar a estrutura interna da matriz cimentícia, permitindo, inclusive, a diminuição do ingresso de sulfatos no interior da mesma (PETERS *et al.*, 2010; CENGIZ; KAYA; BAYRAMGIL, 2017; MEJDOUB *et al.*, 2017; GONCALVES *et al.*, 2019). No terceiro capítulo do presente trabalho (item 3.4) estão descritos alguns dos resultados obtidos por diversos autores.

Sendo assim, o presente capítulo discutirá, em um primeiro momento, como a adição de CNF pode alterar as propriedades mecânicas, a microestrutura e a composição química de argamassas moldadas com o mesmo índice de consistência. Essas análises serão realizadas para argamassas curadas durante 30, 60 e 120 dias de forma selada. Essas serão também comparadas com os resultados obtidos para as pastas de cimento, permitindo avaliar se o comportamento de pastas e argamassas seguem um mesmo padrão. Em um segundo momento, e com o conhecimento construído nas discussões sobre pastas e argamassas, será possível discutir como a celulose nanofibrilada influencia na expansão de argamassas submetidas a ensaios de expansão linear, avaliando-se assim a influência da CNF na reação álcali-agregado em diferentes idades de cura.

7.1 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NAS ARGAMASSAS

Na Figura 7.1, Figura 7.2 e na Figura 7.3 estão representados os gráficos de FTIR das argamassas aos 30, 60 e 120 dias de cura selada. Observa-se que os resultados são similares para todas as idades e para os diversos tipos de argamassa. As vibrações aqui observadas são similares às observadas para as pastas de cimento que não foram expostas em solução de hidróxido de sódio (conforme a Figura 6.2), demonstrando que as argamassas apresentam basicamente as mesmas ligações e grupos funcionais que as pastas.

Figura 7.1 - Espectro de FTIR das amostras de argamassa curadas de forma selada por 30 dias

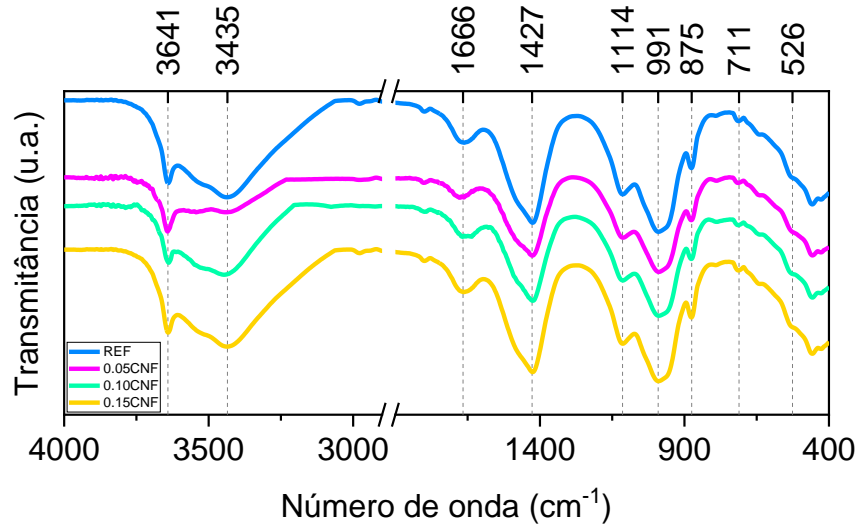


Figura 7.2 - Espectro de FTIR das amostras de argamassa curadas de forma selada por 60 dias

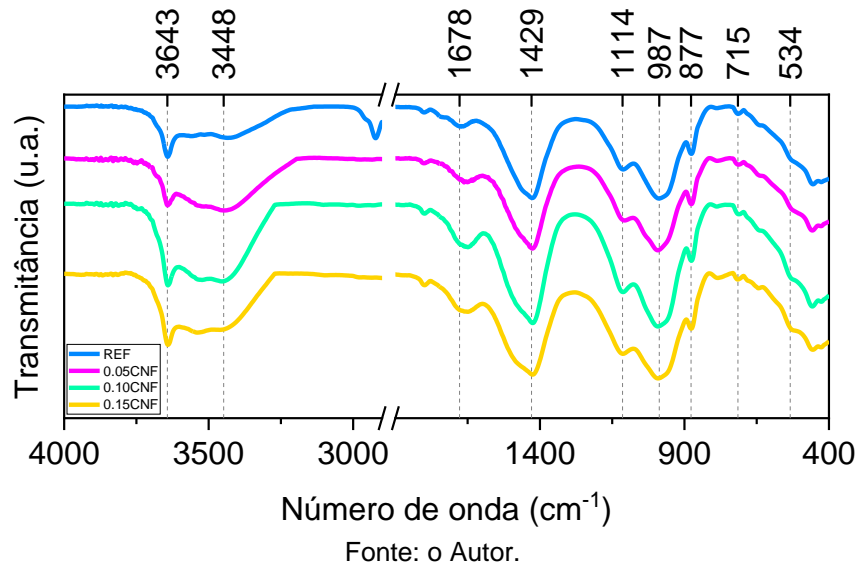
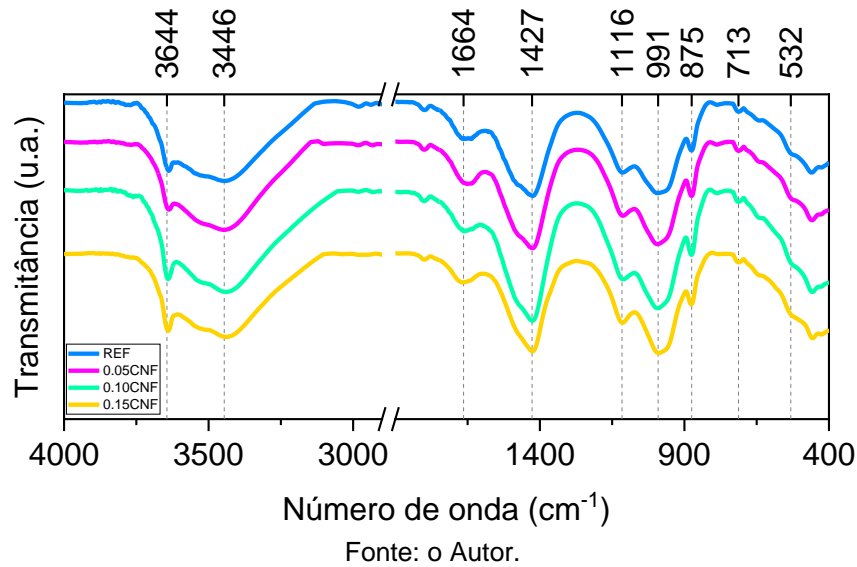


Figura 7.3 - Espectro de FTIR das amostras de argamassa curadas de forma selada por 120 dias



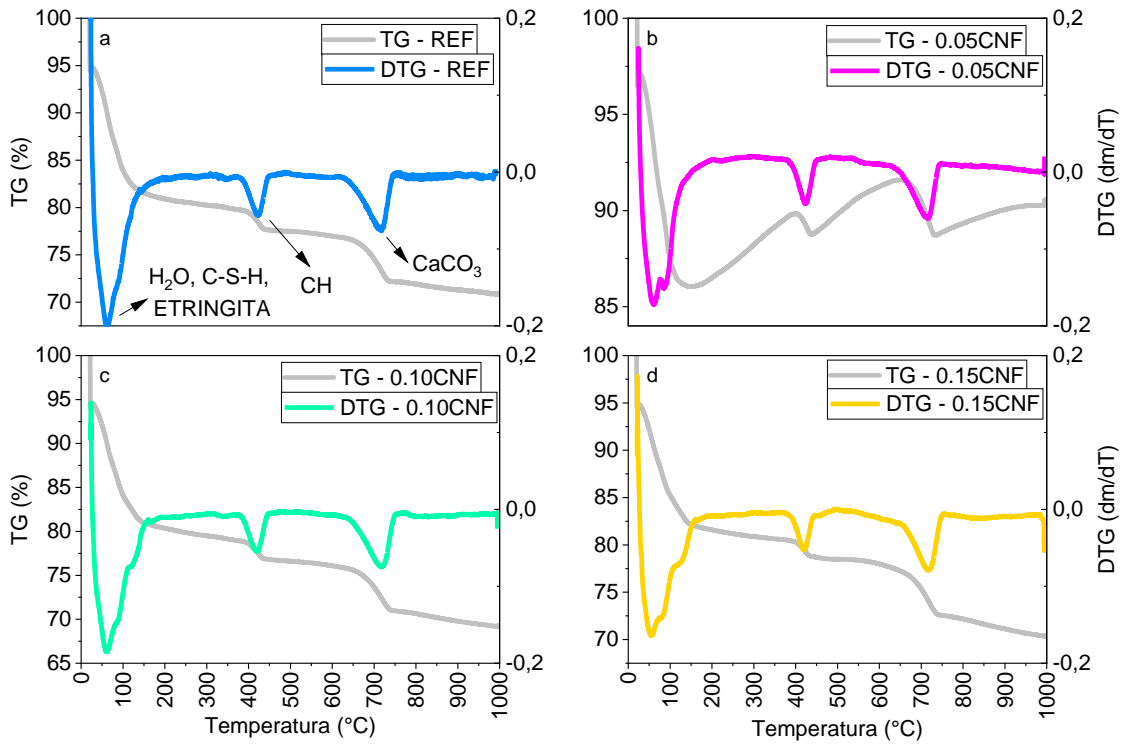
A banda próxima a 3640 cm^{-1} está relacionada com a vibração da ligação O – H presente na portlandita e etringita. A banda próxima a 1670 cm^{-1} está relacionada à ligações O – H, a banda próxima a 530 cm^{-1} está ligada à vibração da ligação Al – O e a banda próxima a 1120 cm^{-1} é relativa à vibrações do tipo S – O, ligações essas que estão presentes em cristais de etringita (HORGNIÉS; CHEN; BOUILLON, 2013). No caso, tanto a portlandita como a etringita são cristais comumente encontrados em matrizes cimentícias.

Vibrações do tipo Si – O são encontradas nas bandas próximas a 3440 cm^{-1} , 990 cm^{-1} , 875 cm^{-1} e 530 cm^{-1} , as quais estão relacionadas com a sílica presente no C_3S ou à estiramentos de grupos O – H presentes na superfície de partículas de sílica (HUGHES *et al.*, 1995; HORGNIÉS; CHEN; BOUILLON, 2013; CHEN *et al.*, 2015).

Bandas de carbonato são observadas nas vibrações $\nu_3\text{ CO}_3^{2-}$, $\nu_2\text{ CO}_3^{2-}$ e $\nu_4\text{ CO}_3^{2-}$ em bandas ao redor de 1427 cm^{-1} , 875 cm^{-1} e 715 cm^{-1} , respectivamente (HANNA *et al.*, 1995; HIDALGO *et al.*, 2007). Essas bandas estão presentes como consequência do carbonato de cálcio proveniente da carbonatação das argamassas e do fíler calcário do cimento.

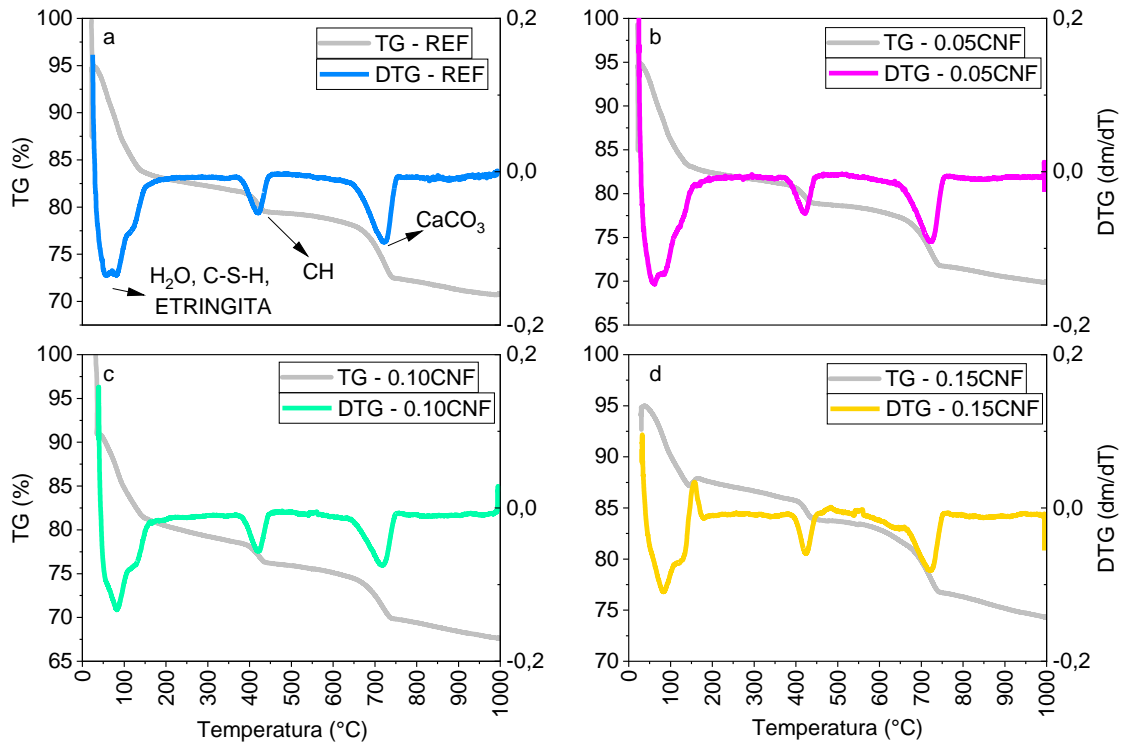
Na Figura 7.4, Figura 7.5 e na Figura 7.6 estão representados os gráficos de TGA e DTG para as diferentes argamassas aos 30, 60 e 120 dias, respectivamente. Pode-se notar que foram obtidos os mesmos picos de eventos térmicos observados para as pastas de cimento: de 25 °C a 200 °C , de 350 °C a 500 °C e de 600 °C a 800 °C .

Figura 7.4 - Termogramas das argamassas curadas de forma selada por 30 dias



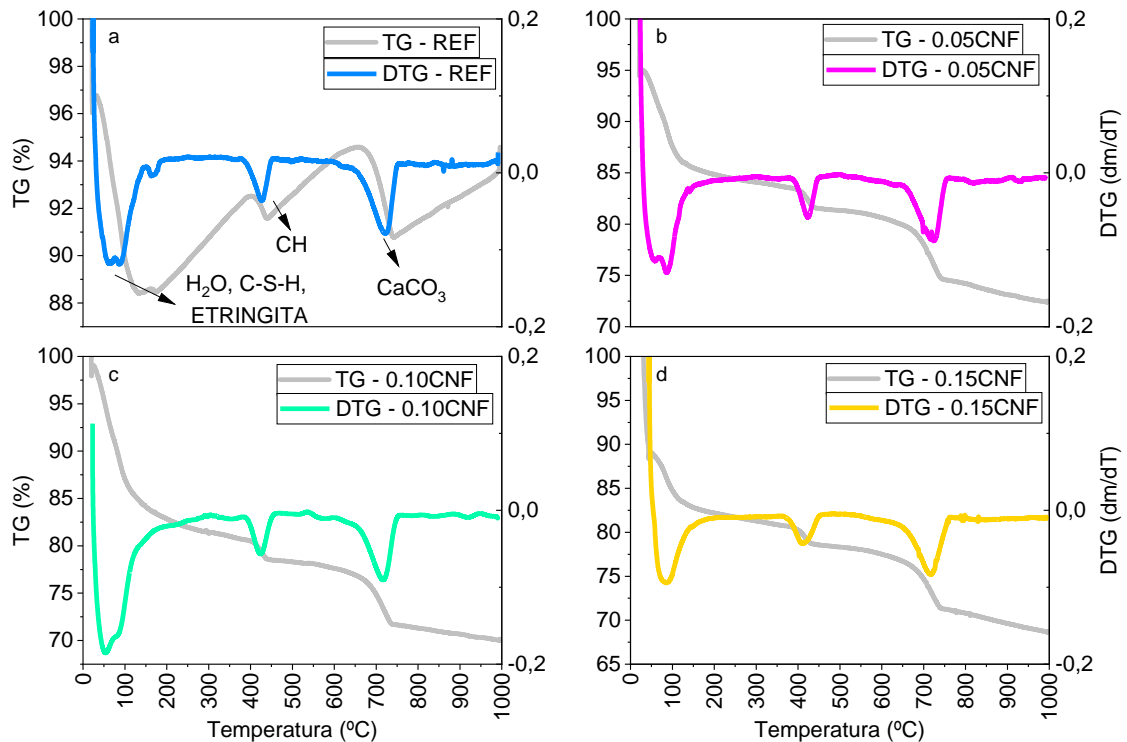
Fonte: o Autor.

Figura 7.5 - Termogramas das argamassas curadas de forma selada por 60 dias



Fonte: o Autor.

Figura 7.6 - Termogramas das argamassas curadas de forma selada por 120 dias



Fonte: o Autor.

O evento térmico de 50 °C a 200 °C está relacionado com evaporação da água fisicamente adsorvida nos poros do material e com a decomposição térmica do C-S-H e da etringita ($6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$). O evento térmico de 350 °C a 500 °C é relativo à decomposição térmica da portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH). Já o evento térmico de 600 °C a 800 °C é referente à decomposição térmica do carbonato de cálcio (CaCO_3) presente no fíler e na portlandita carbonatada (MARSH; DAY, 1988; LI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2020; RIBEIRO *et al.*, 2021).

Assim, pode-se afirmar que a adição de CNF em argamassas de cimento não altera significativamente a composição química da matriz, já que tanto as análises em pastas assim como as análises em argamassas mostraram que as ligações e as fases presentes nesses materiais, com ou sem CNF, são as mesmas.

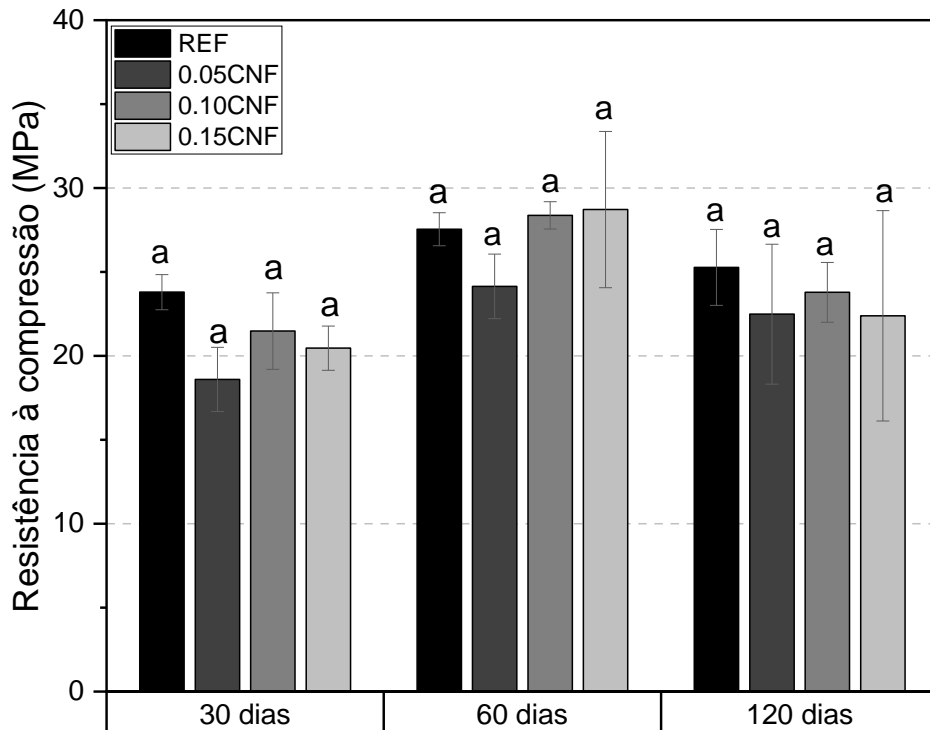
7.2 TRANSFORMAÇÕES FÍSICAS, MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS NAS ARGAMASSAS

Na Figura 7.7 estão indicadas as resistências à compressão das argamassas após 30, 60 e 120 dias de cura selada. Pode-se notar que, independentemente do

teor de CNF adicionado às argamassas, não houve mudanças significativas de resistências à compressão, como havia sido observado para as pastas de cimento.

Observa-se que, aos 60 dias de cura, ocorre um aumento na média das resistências de todas as argamassas, quando comparadas com as argamassas de 30 dias. Esses aumentos foram de 15,6%, 29,6%, 32,5% e 40% para as argamassas REF, 0.05CNF, 0.10CNF e 0.15CNF. Esse aumento de resistência com o passar do tempo está relacionado com a continuação do processo de hidratação de cimento, já que é possível se observar também um aumento de resistência média para as argamassas Referência. Porém, pode-se verificar um aumento mais expressivo de resistência para as argamassas com CNF em sua composição. Isso pode estar relacionado com um possível aumento do grau de hidratação das argamassas aos 60 dias de cura, proporcionado pela presença da CNF. Mesmo com o aumento do grau de hidratação, ainda assim não são observadas melhoras de resistência quando são realizadas comparações com a argamassa de controle em cada uma das idades.

Figura 7.7 - Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de argamassa aos 30, 60 e 120 dias de cura selada



Nota: médias seguidas de mesma letra não diferem no Teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

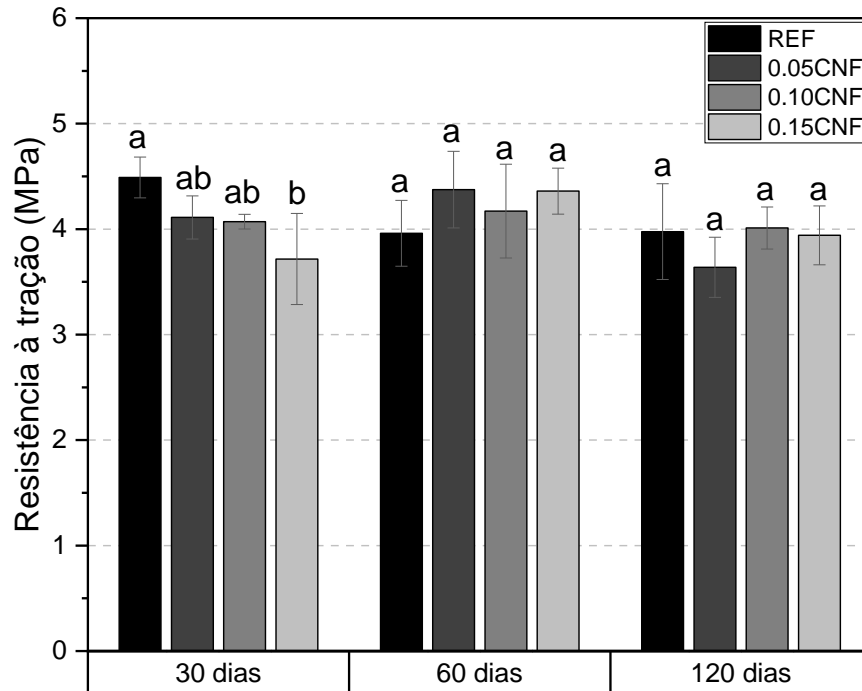
Fonte: o Autor.

Desse modo, observa-se que argamassas com CNF podem proporcionar um maior aumento relativo de resistência à compressão quando comparados à argamassa REF aos 60 dias. Apesar disso, mesmo com esse aumento, a resistência à compressão final atingida não difere entre argamassas com e sem celulose nanofibrilada em sua composição.

Quando se parte para a comparação entre as argamassas curadas por 60 e 120 dias, pode-se observar uma redução de 6,6%, 16,2% e 22% nas médias das resistências à compressão para as argamassas 0.05CNF, 0.10CNF e 0.15CNF, respectivamente. Segundo Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021), a solução de poros alcalina, presente em materiais cimentícios, pode ocasionar a degradação da CNF com o passar do tempo, fazendo com que vazios sejam criados, reduzindo assim as resistências do material. Sendo assim, ao passar 120 dias em contato com a solução alcalina, parte das fibras de celulose nanofibrilada podem ter degradado, causando essa redução relativa da resistência à compressão. Isso vai de encontro com o que foi observado para as pastas de cimento após a exposição ao NaOH, as quais não tiveram aumentos de resistências devido ao meio altamente alcalino da solução que degradou parte das fibras presentes na matriz cimentícia, criando pontos de concentração de tensões, conforme já discutido no item 6.2.

Na Figura 7.8 estão representadas as resistências à tração por compressão diametral das argamassas curadas por 30, 60 e 120 dias. Observa-se que diferenças estatísticas estão presentes apenas nas argamassas curadas por 30 dias. As argamassas 0.05CNF e 0.10CNF não apresentaram mudanças de resistência à tração, porém as argamassas com 0.15% de CNF em sua composição apresentaram reduções da ordem de 17,2%. Essa redução está relacionada com o mesmo mecanismo observado para as pastas de cimento, nas quais o elevado teor de superplastificante necessário para manter a mesma consistência dessas pastas e argamassas (5% em massa de cimento), causaram uma redução significativa de resistências à tração.

Figura 7.8 - Resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos de argamassa aos 30, 60 e 120 dias de cura selada



Nota: médias seguidas de mesma letra não diferem no Teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Fonte: o Autor.

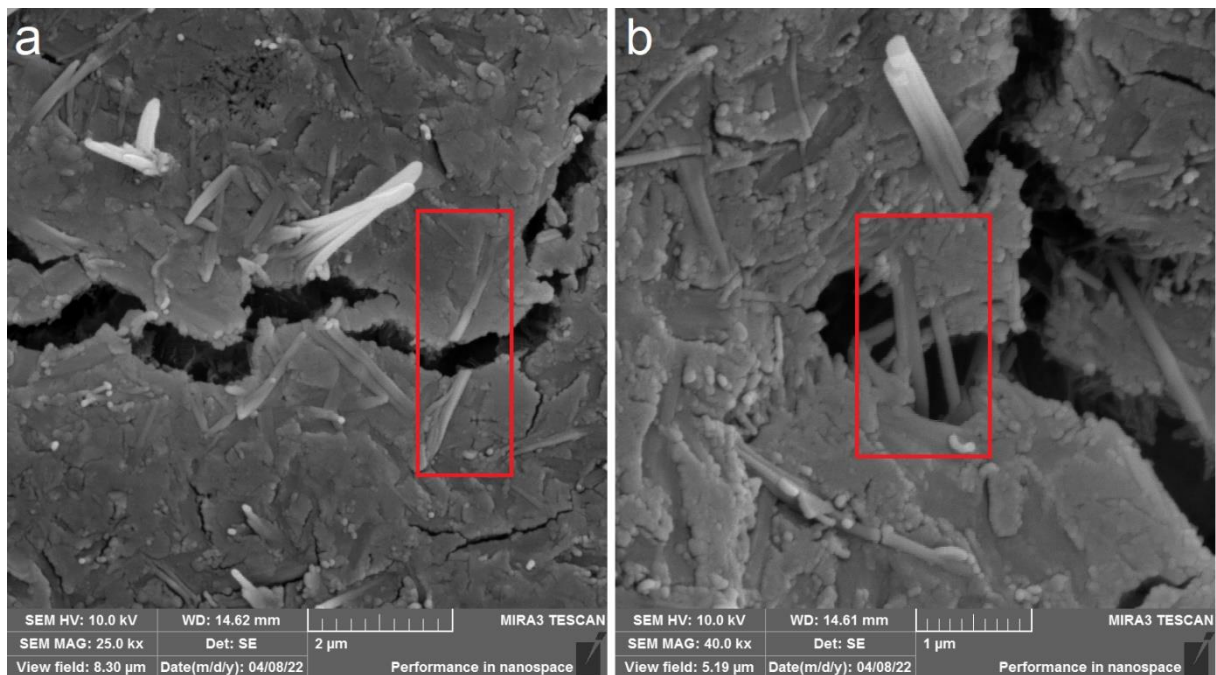
As argamassas com 60 e 120 dias de cura não apresentaram mudanças significativas de resistências à tração mesmo com diferentes teores de CNF. Quando se comparam as resistências entre as diferentes idades de cura se verifica que ocorreram mudanças de resistência com o passar do tempo para a argamassa 0.05CNF. Pode-se perceber uma redução de 0%, 16,7%, 3,8% e 9,6% na resistência à tração média das argamassas REF, 0.05CNF, 0.10CNF e 0.15CNF, respectivamente. Pode-se observar que a redução é mais expressiva para as argamassas 0.05CNF. Isso pode ser consequência do fenômeno de desintegração da CNF que ocorre com o passar do tempo de contato das fibras com a solução básica dos poros da argamassa. Como as argamassas 0.05CNF apresentam menores quantidades de CNF em sua composição, quando comparadas aos teores de 0.10CNF e 0.15CNF, a maior parte de suas fibras já podem ter degradado, causando, para esse teor, a maior redução de resistência à tração.

No caso das argamassas 0.10CNF e 0.15CNF (que apresentaram menores reduções de resistência à tração), por apresentarem maiores proporções de CNF,

parte das fibras podem ter se desintegrado, enquanto outra parte ainda continua realizando a função de reforço no interior das argamassas. Esse mesmo fenômeno foi observado para as pastas expostas ao NaOH por 30 dias. No caso, as pastas com 0.05% de CNF em sua composição também apresentaram maior redução de resistência à tração após exposição em meio alcalino, como já discutido no item 6.2.

Na Figura 7.9 estão representadas microscopias de argamassas curadas de forma selada por 120 dias. Nessas imagens é possível observar o mesmo fenômeno de formação de pontes criadas pela CNF nas pastas de cimento. No caso da Figura 7.9a, observa-se que a fibra está rompida, enquanto na Figura 7.9b é possível notar o fenômeno de ponte criado entre dois lados da microfissura. Mesmo com o efeito de ponte, a CNF, no caso das argamassas, não levou a aumentos de resistências.

Figura 7.9 - Imagens de microscopia de argamassas com CNF: a) Fibra rompida em mesmo local da microfissura. b) Fibras interligando dois lados de microfissura



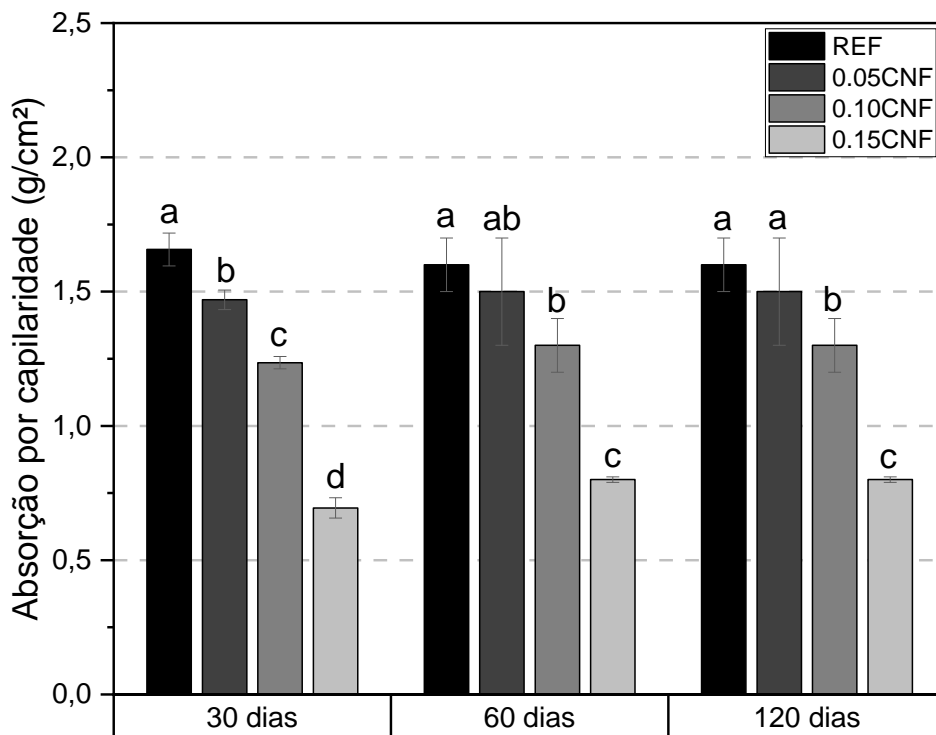
Fonte: o Autor.

A Figura 7.10 ilustra as absorções por capilaridade para as diferentes argamassas nos diferentes tempos de cura selada. Quando se comparam os valores de absorção nas diferentes idades de cura, percebe-se que o aumento de tempo de hidratação não levou à consequentes modificações na absorção por capilaridade.

Pode-se observar, porém, que houve uma tendência clara de redução de absorção com o aumento do teor de CNF nas argamassas. Essa tendência pôde ser

observada em todos os tempos de cura, de 30, 60 e 120 dias. Vale ressaltar que para as pastas de cimento, uma tendência mais linear, sem alterações de absorção, foi observada. Desse modo, as argamassas apresentam um comportamento diferente das pastas quando se refere à essa propriedade física. Esse fenômeno de redução de absorção pode estar relacionado com a capacidade da CNF refinar a matriz cimentícia dos materiais cimentícios, conforme também observado no trabalho de Gonçalves *et al.* (2019) e Haque *et al.* (2022). Esse efeito acaba sendo mais evidente para as argamassas devido à melhor dispersão das nanofibras causadas pela presença dos agregados miúdos que, durante o processo de mistura da argamassa, aumentam as forças de cisalhamento no interior da mistura, levando à uma melhor dispersão e mistura das fibras, assim como uma maior homogeneidade da matriz. Esses eventos também foram descritos nos trabalhos de Hisseine, Omran e Tagnit-Hamou (2018) e Balea *et al.* (2019).

Figura 7.10 - Absorção por capilaridade das argamassas 30, 60 e 120 dias de cura selada



Nota: médias seguidas de mesma letra não diferem no Teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

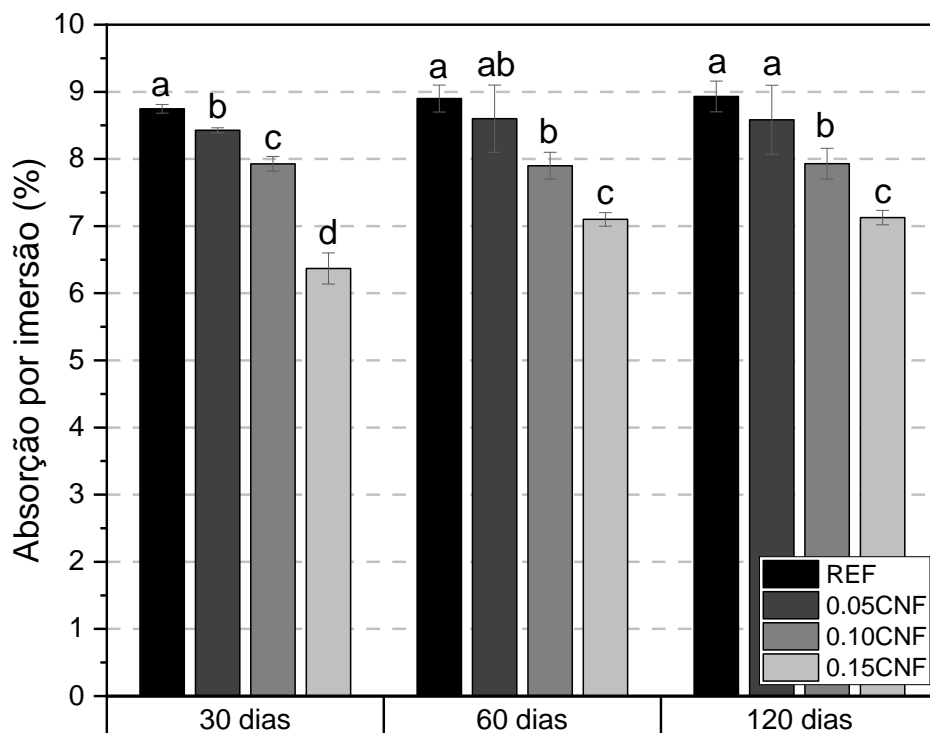
Fonte: o Autor.

Aos 30 dias de cura, todas as argamassas apresentaram menor absorção com o aumento do teor de CNF. Porém, vale notar que aos 60 dias e aos 120 dias a

argamassa 0.05CNF não apresentou mudanças estatísticas significativas quando comparado com as argamassas REF. A tendência de redução continuou a ocorrer apenas para as argamassas 0.10CNF e 0.15CNF.

A Figura 7.11 demonstra como a absorção por imersão se alterou com a adição de CNF e com o tempo de cura das argamassas. É possível concluir que a tendência é a mesma observada para as absorções por capilaridade. Essa tendência é observada em três pontos: i) o aumento do teor de CNF levou à uma diminuição da absorção por imersão; ii) o aumento do tempo de cura não levou à modificações na absorção; iii) a argamassa 0.05CNF apresenta diferenças de absorção comparados à argamassa REF apenas aos 30 dias e, após os 60 e 120 dias de cura, essa absorção passa a ser a mesma. Essas discussões serão importantes para o entendimento da influência da CNF na reação álcali-agregado, que será discutida de forma mais aprofundada no item 7.3.

Figura 7.11 - Absorção por imersão das argamassas: a) aos 30 dias de cura selada. b) aos 60 dias de cura selada. c) aos 120 dias de cura selada



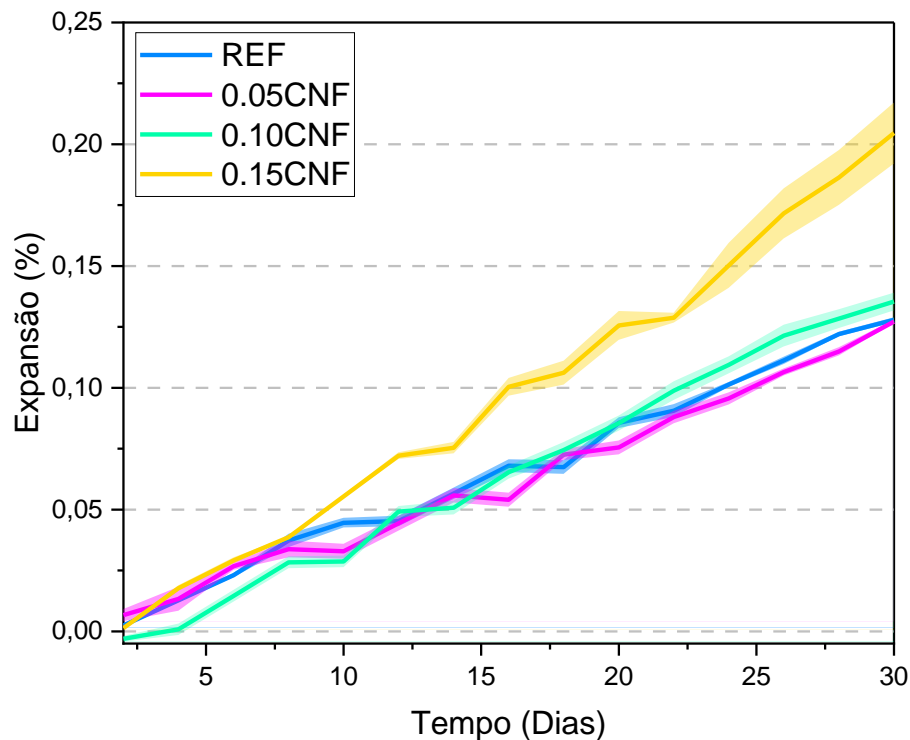
Nota: médias seguidas de mesma letra não diferem no Teste de Tukey a um nível de significância de 5%.

Fonte: o Autor.

7.3 INFLUÊNCIA DA CNF NA REAÇÃO ÁLCALI-AGREGADO

Na Figura 7.12 é representada a variação dimensional linear das barras de argamassa com diferentes teores de CNF em sua composição, obtidos por meio das medições das barras expostas em NaOH à (80 ± 2) °C por 30 dias, após 30 dias de cura selada. Já na Tabela 7.1 foram indicados os comparativos de expansões entre as diferentes argamassas, em relação à argamassa Referência.

Figura 7.12 - Variações dimensionais das barras de argamassa aos 30 dias de cura selada



Fonte: o Autor.

Tabela 7.1 - Variação das expansões médias das argamassas com CNF em relação à argamassa referência, após 30 dias de cura selada

Tempo de cura	Teor de CNF	Expansão média (%)	Varição em relação à amostra REF (%)
30 dias	REF	0,128	-
	0.05CNF	0,127	- 0,8
	0.10CNF	0,135	+ 5,5
	0.15CNF	0,205	+ 60,2

Fonte: o Autor.

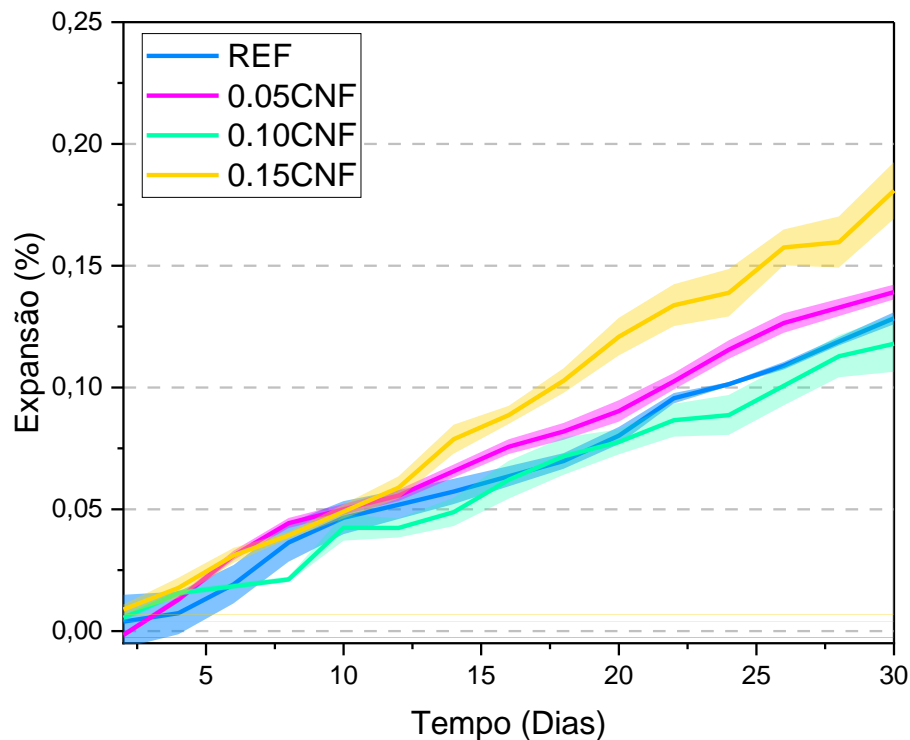
Observa-se que as argamassas REF e 0.05CNF não tiveram variações significativas de expansões, sendo essas de, respectivamente, 0,128% e 0,127% aos 30 dias. A argamassa 0.10CNF, por sua vez, apresentou um aumento de 5,5% de expansão, com valor médio de 0,135%.

Por outro lado, é possível observar a significativa expansão de 0,205% obtida para as argamassas 0.15CNF, 60% maior que a expansão das argamassas REF. Isso ocorre devido à elevada quantidade de aditivo plastificante na argamassa em questão, que causa redução da resistência à tração das pastas que envolvem os agregados da argamassa, como discutido no item 6.2, e da argamassa em si, como discutido para as argamassas de 30 dias no item 7.2. Como a RAA é uma reação que ocorre pela formação de um gel expansivo, a redução da resistência à tração da pasta que envolve o agregado possibilita uma expansão maior da barra, como observado. Desse modo, recomenda-se que não sejam utilizados teores de adição de CNF que requeiram uma quantidade excessiva de aditivo superplastificante, já que esse pode alterar significativamente a resistência à tração das pastas e das argamassas aos 30 dias de cura, aumentando as expansões de barras de argamassas expostas à reação álcali-agregado.

Para as pastas de cimento também foi possível verificar que após 30 dias em NaOH, as pastas REF, 0.05CNF e 0.10CNF passaram a ter resistências à tração similares (Figura 6.12), fazendo com que suas respectivas argamassas tivessem as expansões similares observadas. Sendo assim, é possível notar que o primeiro mecanismo que influencia na expansão das barras é a resistência à tração das pastas antes e após a exposição à solução de NaOH. Desse modo, pode-se concluir que, aos 30 dias de cura, a adição de CNF não é capaz de alterar significativamente o mecanismo de expansão da RAA, tendo apenas um aumento mais expressivo causado pelo aditivo superplastificante para o teor 0.15CNF.

A Figura 7.13 demonstra a evolução das expansões das diferentes argamassas durante exposição ao meio altamente alcalino após 60 dias de cura selada. Aqui se observa um evento transitório entre as expansões aos 30 dias de cura, já discutidas anteriormente, e as expansões aos 120 dias, que serão discutidas à frente. A expansão média das argamassas Referência continuaram a ter um valor de 0,128%. As argamassas 0.05CNF, 0.10CNF e 0.15CNF, por sua vez, passaram a ter expansões de 0,139%, 0,111% e 0,181%, respectivamente. As variações de expansão em relação às argamassas REF foram indicadas na Tabela 7.2.

Figura 7.13 - Variações dimensionais das barras de argamassa aos 60 dias de cura selada



Fonte: o Autor.

Tabela 7.2 - Variação das expansões médias das argamassas com CNF em relação à argamassa referência, após 60 dias de cura selada

Tempo de cura	Teor de CNF	Expansão média (%)	Varição em relação à amostra REF (%)
60 dias	REF	0,128	-
	0.05CNF	0,139	+ 8,6
	0.10CNF	0,11	- 14,1
	0.15CNF	0,181	+ 41,4

Fonte: o Autor.

A partir dos 60 dias de cura, percebe-se que as expansões das argamassas passam a ser função tanto das resistências à tração das pastas (antes e após a exposição ao meio altamente alcalino), quanto da absorção das argamassas, como será explorado a seguir.

Aos 60 dias de cura, a argamassa 0.05CNF, que antes apresentou menores expansões que a argamassa REF, passou a apresentar uma expansão 8,6% maior que essa. Por outro lado, a argamassa 0.10CNF, que antes levou à uma expansão

5,5% maior, passou a reduzir as expansões das argamassas em 14,1%. Já a argamassa 0.15CNF, que apresentou uma expansão 60,2% superior aos 30 dias, aos 60 dias passou a ter uma expansão 41,4% maior.

Assim, observa-se que houve uma inversão dos comportamentos da argamassa 0.05CNF e 0.10CNF após 60 dias de cura. Isso pode ser explicado pelo fato de que, aos 60 dias, as nanofibras presentes no interior da matriz cimentícia já começaram a se desintegrar devido à solução alcalina dos poros das argamassas. Esse mesmo fenômeno de degradação devido à solução de poros foi também observado a partir dos 56 dias de cura selada por Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021). Como já discutido anteriormente, as argamassas com 0.05% de CNF apresentam, comparativamente às argamassas 0.10CNF, menores quantidades de CNF disponíveis. Quando a degradação ocorre no interior do material, supõe-se que a maior parte das nanofibras sejam degradadas nas argamassas 0.05CNF, enquanto nas argamassas 0.10CNF parte dessas fibras ainda continuam íntegras e disponíveis para realizar o reforço do material. Esse mesmo fenômeno pode ser observado nas resistências à tração das pastas antes e após a exposição ao meio alcalino, nas quais as pastas com 0.05CNF apresentaram reduções mais significativas de resistências após a exposição do que as pastas 0.10CNF, como discutido no item 6.2. Assim, como a pasta 0.05CNF que envolve os agregados das argamassas 0.05CNF passa a ter um menor reforço das nanofibras após sua desintegração, essas argamassas passam a ter uma maior expansão que as argamassas 0.10CNF, nas quais parte das fibras ainda continuam a reforçá-la.

Observa-se também que as absorções (por capilaridade e absorção) das argamassas REF e 0.05 passaram a ser estatisticamente iguais aos 60 dias, conforme discutido no item 7.2. Desse modo, o teor de 0,05% de CNF, aos 60 dias, não reduz a absorção da argamassa. O conjunto desses dois fatores (perda de resistência à tração da pasta de cimento após a exposição ao meio altamente alcalino e a não redução da absorção das argamassas), levaram à um aumento de 8,6% nas expansões das pastas 0.05CNF.

No caso da argamassa 0.10CNF, as resistências de suas respectivas pastas não tiveram reduções significativas antes e após exposição ao NaOH (conforme discutido no item 6.2). Dessa forma, para esse teor, ainda há uma quantidade suficiente de fibras realizando o reforço da pasta, mesmo após o processo de degradação das fibras. Além disso, as absorções por imersão e capilaridade dessas

argamassas foram menores que as observadas para as argamassas REF e 0.05CNF, como já discutido para a Figura 7.10 e Figura 7.11. Isso permite com que haja uma menor permeabilidade dentro dessas argamassas, reduzindo movimentação de íons e a movimentação do gel no interior do material. Assim, a soma desses dois fatores possibilitou a queda de 14,1% nas expansões dessas argamassas submetidas à ensaios de reação álcali-agregado.

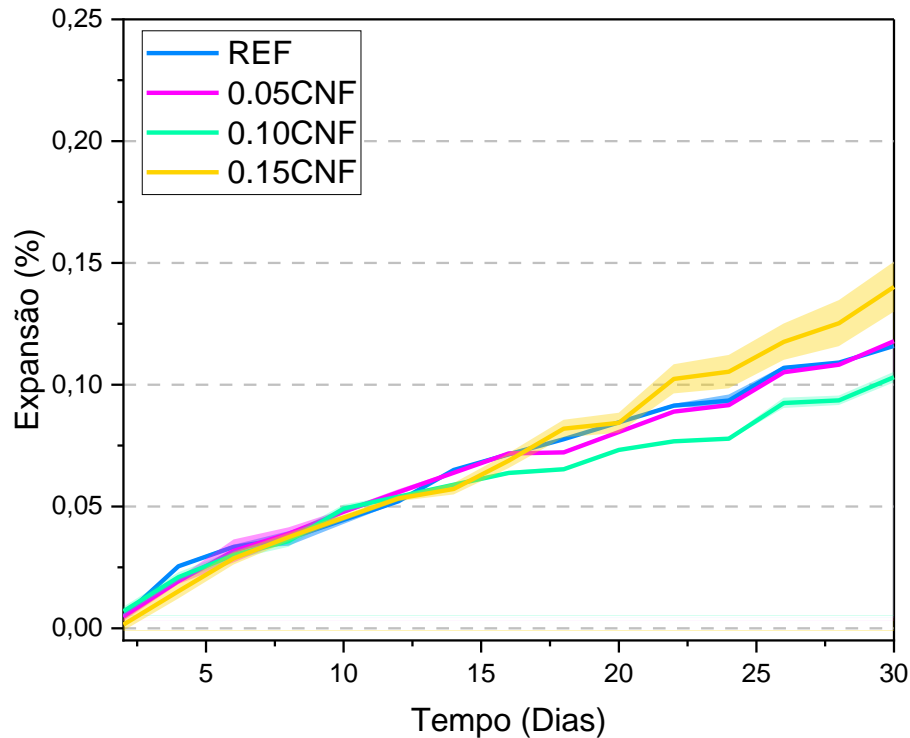
Vale lembrar que uma menor absorção de água está diretamente relacionada com uma menor permeabilidade da argamassa. Quanto menor for a permeabilidade da matriz cimentícia sujeita à RAA, menos os íons Na^+ e K^+ presentes na solução de poros conseguirão se movimentar no interior do material. Reduzindo sua movimentação, menos poros capilares chegarão até a zona de transição entre matriz/agregado, menor será o ataque à sílica reativa do agregado, menor será a formação de gel expansivo e menor será a expansão resultante. Além disso, ao se reduzir a permeabilidade da argamassa, menor será a movimentação dos produtos da reação, outro fator que influencia na expansão causada pela reação álcali-agregado (TOSUN; FELEKOGLU; BARADAN, 2007; MEHTA; MONTEIRO, 2008; NEVILLE, 2016; BEYENE *et al.*, 2017).

Já as argamassas 0.15CNF tiveram o mesmo comportamento que as argamassas curadas de forma selada por 30 dias, onde se notam elevadas expansões. Isso é resultado do elevado teor de aditivo superplastificante utilizado nesse traço, o qual diminui a resistência à tração da pasta de cimento presente na argamassa, levando às maiores expansões. Vale explicitar que a resistência à tração da argamassa não reflete diretamente na expansão das argamassas, tendo a resistência à tração da sua respectiva pasta de cimento um papel mais importante nessa propriedade. Também se nota que as argamassas 0.15CNF foram as que obtiveram as menores absorções por capilaridade e imersão. Mesmo que haja uma redução significativa desses valores, ainda não é o suficiente para compensar o efeito da redução de resistência à tração das pastas causada pelo aditivo superplastificante.

Já na Figura 7.14, estão representadas as expansões das barras de argamassa após 120 dias de cura selada. Na Tabela 7.3 são descritas as variações das expansões em relação à argamassa REF. Percebe-se uma tendência de expansão similar à observada pelas argamassas curadas por 60 dias, na qual as argamassas 0.05CNF e 0.15CNF levaram à aumentos de expansões, de 1,7% e

20,7% respectivamente. Por outro lado, as argamassas com 0,10% de CNF continuaram a reduzir a expansão das barras, redução essa da ordem de 11,2%.

Figura 7.14 - Variações dimensionais das barras de argamassa aos 120 dias de cura selada



Fonte: o Autor.

Tabela 7.3 - Variação das expansões médias das argamassas com CNF em relação à argamassa referência, após 120 dias de cura selada

Tempo de cura	Teor de CNF	Expansão média (%)	Varição em relação à amostra REF (%)
120 dias	REF	0,116	-
	0.05CNF	0,118	+ 1,7
	0.10CNF	0,103	-11,2
	0.15CNF	0,140	+ 20,7

Fonte: o Autor.

O mecanismo aqui é o mesmo observado para as argamassas de 60 dias. No caso das argamassas 0.05CNF, aos 120 dias de cura, a maior parte das fibras de celulose nanofibrilada já estão degradadas, fazendo com que ocorra uma redução da resistência à tração da pasta presente na argamassa. Isso também pode ser percebido pela redução relativa de resistência à tração entre as argamassas de 60 e

120 dias, como discutido no item 7.2, no qual foi possível observar uma redução mais expressiva da resistência à tração para as argamassas 0.05CNF do que para as argamassas 0.10CNF e 0.15CNF, mostrando que a degradação da celulose nos poros das argamassas acaba afetando mais as propriedades mecânicas das argamassas com menores quantidades de CNF. As absorções (por capilaridade e absorção) das argamassas REF e 0.05 aos 120 dias também foram as mesmas, conforme discutido no item 7.2. A combinação desses dois fatores (redução da resistência à tração das pastas e a não redução da absorção da respectiva argamassa), fizeram com que as argamassas 0.05CNF tivessem uma expansão maior que as argamassas REF aos 120 dias de cura selada.

A argamassa 0.10CNF continuou a reduzir as expansões provenientes da reação álcali-agregado. Isso é causado pelos mesmos dois motivos observados para as argamassas curadas por 60 dias: i) não houve redução significativa de resistência à tração das suas pastas, mostrando que boa parte das fibras ainda não degradaram e continuam realizando o reforço da pasta; ii) houve redução das absorções dessas argamassas, reduzindo a permeabilidade do material, com conseqüente redução de movimentação de íons e de produtos da reação.

A argamassa com 0,15% de CNF, por sua vez, continuou apresentando significativa expansão devido à baixa resistência à tração de sua pasta, mesmo que uma redução nas absorções das argamassas tenha sido observada.

Desse modo, pôde-se perceber que a celulose nanofibrilada afeta os mecanismos de expansão das argamassas apenas após 60 dias de cura. Essas mudanças nas expansões são causadas por meio de duas modificações nas propriedades dos materiais cimentícios: i) alterações nas resistências à tração das pastas de cimento antes e após a exposição ao hidróxido de sódio; ii) alteração da absorção das argamassas. A ação da CNF nas argamassas curadas por 60 e 120 dias de forma selada pode ser resumida da seguinte forma:

- Menor será a expansão da argamassa quanto maior forem as resistências à tração das pastas antes e após a exposição ao meio altamente alcalino e quanto menor forem as absorções das suas respectivas argamassas;
- A pasta com 0,05% de CNF apresentou queda de resistência à tração após exposição em solução de NaOH 1N, já que a maior parte das fibras se deterioraram. Sua respectiva argamassa apresentou absorções similares à

argamassa REF. Desse modo, houve aumento da expansão das argamassas sujeitas à RAA;

- A pasta com 0,10% de CNF não apresentou queda significativa de resistência à tração após exposição à solução de NaOH 1N, já que parte das fibras ainda continuaram reforçando a matriz cimentícia. Além disso, sua respectiva argamassa apresentou absorções menores que a argamassa REF. Desse modo, pela soma desses dois fatores, esse teor de CNF, de acordo com a metodologia e materiais empregados no presente trabalho, é o ideal para reduzir impactos de expansões causados pela reação álcali-agregado;
- A pasta com 0,15% de CNF apresentou baixas resistências à tração antes e após exposição à solução de NaOH 1N devido ao elevado teor de aditivo superplastificante. Sua respectiva argamassa apresentou absorções menores que a argamassa REF. Mesmo com o efeito de redução de absorções, as resistências à tração não foram altas o suficiente para evitar a expansão das argamassas.

Baseado no exposto, resume-se na representação esquemática da Figura 7.15 o comportamento de expansão das argamassas com diferentes teores de CNF aos 120 dias de cura selada. Nesse esquema foi ilustrada a redução da porosidade interna da argamassa com o aumento do teor de CNF e a presença das nanofibras no meio.

Na Figura 7.15a é ilustrada uma matriz referência, sem a presença de CNF, com a presença de agregado reativo e com uma certa porosidade arbitrária. Por ser a argamassa referência, está demarcada com uma expansão de 1 vez (1x).

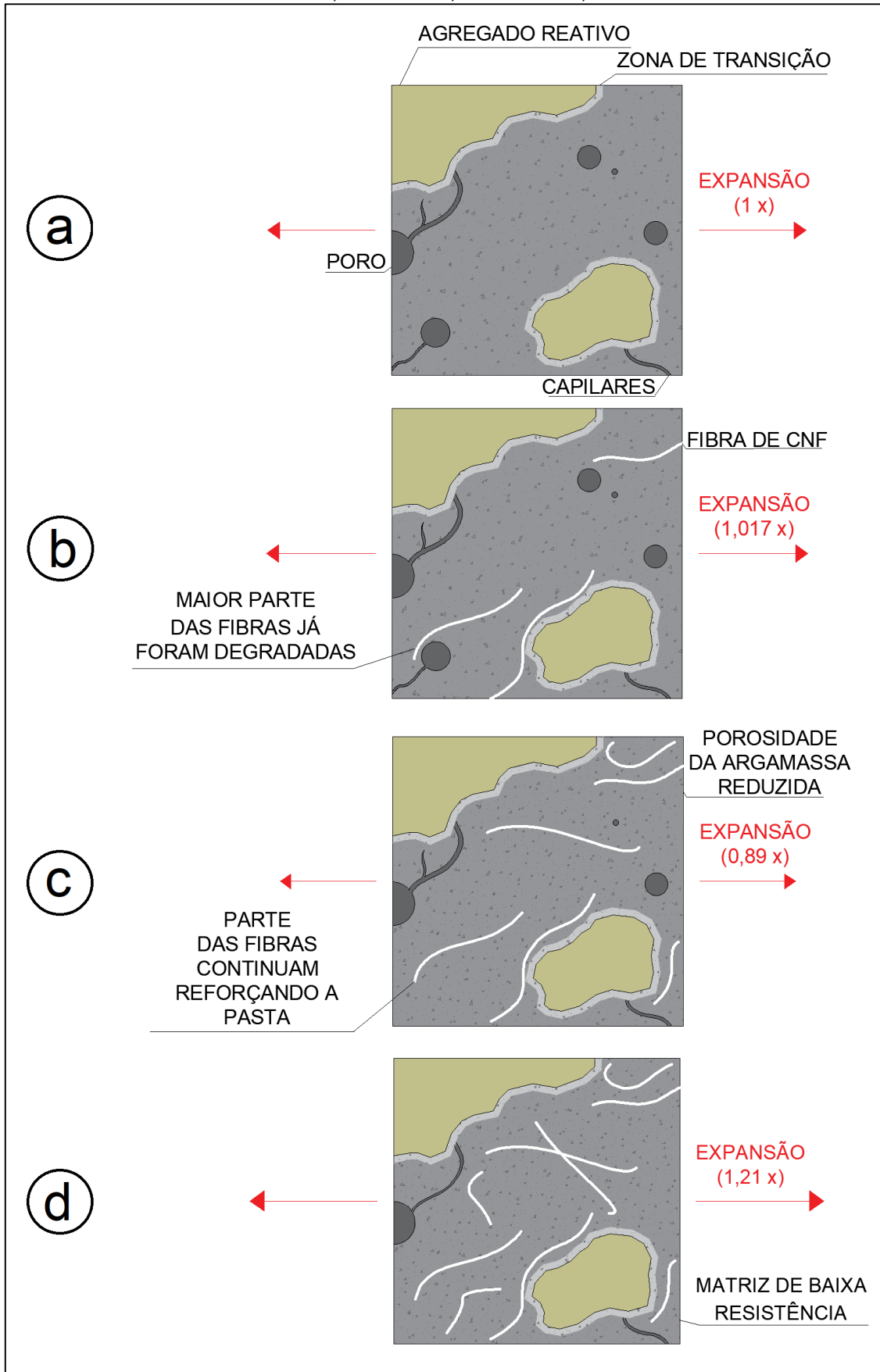
Na Figura 7.15b está representada a argamassa 0.05CNF, a qual apresenta pouca quantidade de fibras devido à degradação das mesmas e porosidade similar à argamassa REF, o que acabou causando uma expansão de 1,017x em relação à argamassa REF, ou seja, 1,7% maior, como já discutido anteriormente.

Já na Figura 7.15c se observa uma maior quantidade de fibras de CNF presentes, as quais reforçam a matriz. Também é ilustrada uma redução de poros e capilares. Esses dois fatores acabaram levando à uma expansão de 0,89x do valor da argamassa REF, ou seja, uma redução de 11,2% nas expansões.

Por último, na Figura 7.15d está representada a argamassa 0.15CNF. Nessa é possível observar uma maior quantidade de fibras de CNF e uma reduzida

porosidade. Mesmo com esses fatores, a matriz apresenta uma baixa resistência à tração devido ao superplastificante, causando a expansão de 1,21x da expansão da argamassa REF.

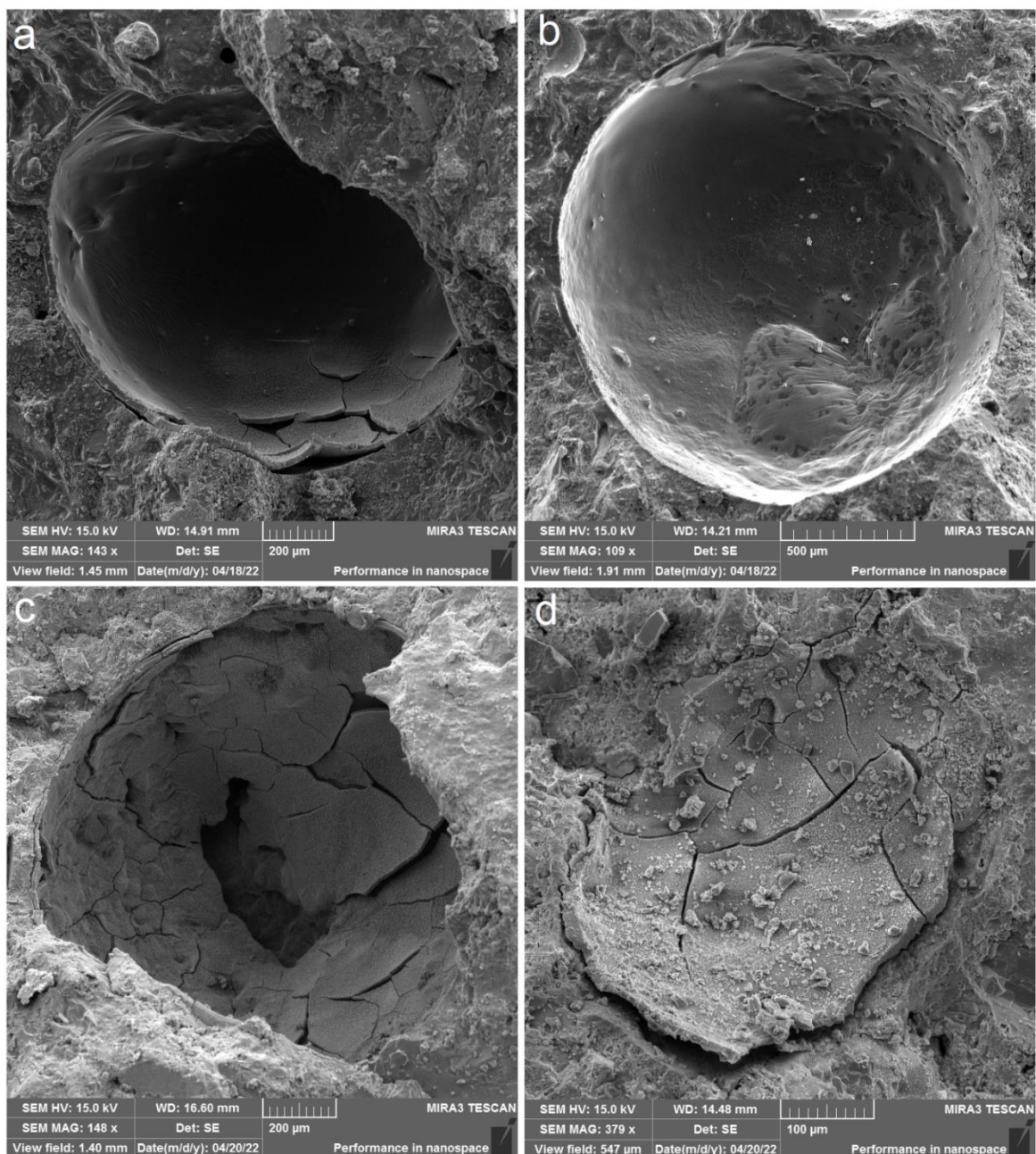
Figura 7.15 - Modelo de expansão de argamassas submetidas à RAA aos 120 dias de cura: a) Referência. b) 0.05CNF. c) 0.10CNF e d) 0.15CNF



Fonte: o Autor.

Para fins de ilustração, na Figura 7.16 estão indicadas as microscopias das argamassas curadas por 60 dias de forma selada e que, após isso, passaram pelo ensaio de expansão de RAA. Pode-se observar que o gel está presente nos poros de todas as argamassas, independente do teor de CNF adicionado. Essa forma característica de apresentação do gel, chamada de forma gretada, já foi observado em trabalhos de Valduga (2004), Farias *et al.* (2020) e Moraes *et al.* (2021).

Figura 7.16 - Imagens de microscopia de poros de argamassas preenchidos com gel proveniente da RAA após 60 dias de cura selada: a) Argamassa REF. b) Argamassa 0.05CNF. c) Argamassa 0.10CNF. d) Argamassa 0.15CNF.



Fonte: o Autor.

Em todas as argamassas (REF, 0.05CNF, 0.10CNF e 0.15CNF) e para todas as idades de cura (30, 60 e 120 dias) foram encontrados a formação de gel. Isso evidencia que a CNF não é capaz de impedir a reação álcali-agregado por completo, mas consegue mitigar os efeitos de expansão da reação a partir dos 60 dias quando adicionada em um teor de 0,10% em relação à massa de cimento.

As modificações nas expansões podem ser observadas apenas após 60 dias porque, aos 30 dias, as pastas REF, 0.05CNF e 0.10CNF acabam tendo uma mesma resistência à tração após exposição ao NaOH. Porém, após 60 dias, a degradação impacta mais a resistência à tração das pastas 0.05CNF, já que a maior parte das fibras presentes nas pastas das argamassas são degradadas. Isso é corroborado com dois dados obtidos: i) as pastas com 0.05CNF apresentaram a maior perda relativa de resistência à tração após exposição ao meio alcalino; ii) as argamassas 0.05CNF apresentaram a maior perda relativa de resistência à tração entre 60 e 120 dias de cura. Por sua vez, nas pastas das argamassas 0.10CNF, boa parte dessas fibras continuaram inalteradas, mantendo o reforço da matriz cimentícia. Em conjunto com as reduções nas absorções, esse teor acabou reduzindo as expansões.

Como a reação álcali-agregado é uma reação que pode levar anos para começar a se desenvolver (FORADADA, 2005; MEHTA; MONTEIRO, 2008), um período de 60 dias para as alterações no mecanismo de expansão das argamassas com 0,10% de CNF se torna razoável para que manifestações patológicas provenientes das expansões causadas pela RAA sejam atenuadas. Ao mesmo tempo, observa-se que, para as argamassas, a adição de CNF não causou grandes modificações nas propriedades mecânicas, resultado que geralmente é esperado quando se adicionam materiais suplementares em matrizes cimentícias. Dessa forma, a celulose nanofibrilada atuará como uma fibra que terá papel importante quando tensões adicionais, como as de expansão do gel, começarem a solicitar a argamassa, sem, contanto, aumentar a resistência mecânica total do material. Assim, a CNF passa a agir como uma “reserva de tensões”, absorvendo tensões em casos da ocorrência de mecanismos expansivos no interior das argamassas.

Acredita-se também que o método de aceleração das reações de RAA com uso de hidróxido de sódio para a avaliação das expansões nas barras, segundo a NBR 15577-4 (ABNT, 2018), possa não ser o método mais preciso para avaliar como a CNF pode alterar o mecanismo de expansão desses materiais, já que essas acabam

sendo expostas em um ambiente altamente alcalino, que leva à sua consequente degradação.

7.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diferentes teores de celulose nanofibrilada foram adicionados às argamassas de cimento Portland para estudo das mudanças de características físico-químicas e microestruturais. Além disso, o trabalho visava analisar mudanças nas expansões decorrentes da reação álcali-agregado de acordo com os diferentes teores de CNF adicionados em argamassas. Os principais resultados são resumidos a seguir:

- A adição de CNF não altera as fases formadas no interior das argamassas. As fases presentes no interior das argamassas são comumente encontradas em matrizes cimentícias, como a etringita e a portlandita, assim como o carbonato de cálcio, proveniente do fíler calcário do cimento. Essas mesmas fases foram observadas nas pastas.
- A adição de CNF, independentemente do teor, não é capaz de alterar a resistência à compressão e à tração das argamassas;
- A presença de elevados teores de aditivo superplastificante afeta a resistência à tração das argamassas aos 30 dias de cura, assim como verificado para as pastas;
- Após 60 dias de cura, a solução de poros da argamassa causa degradação das fibras de CNF;
- A degradação da CNF afeta mais a resistência à tração das argamassas com menores teores de CNF. Uma redução mais pronunciada na resistência à tração foi observada para as argamassas com o menor teor de CNF (0,05CNF) após 60 dias de cura. Isso ocorre porque a solução de poros degrada a maioria das fibras presentes. Quanto aos teores de 0,10CNF e 0,15CNF, que apresentam mais fibras, parte dessas degradam, enquanto outra parte continua reforçando o material. Fenômeno similar foi observado para as pastas de cimento;
- A CNF reduz a absorção (por imersão e capilaridade) das argamassas. Isso ocorre nas argamassas por causa do refinamento dos poros, sendo mais evidente que nas pastas porque o agregado miúdo dispersa melhor a CNF e permite uma matriz mais homogênea;

- Aos 30 dias de cura, a celulose nanofibrilada não é capaz de reduzir expansões causadas pela RAA. Isso ocorre porque a resistência à tração das pastas REF, 0.05 e 0.10CNF, nessa idade, se tornam similares após a exposição à solução alcalina;
- A partir dos 60 dias de cura, o teor de 0,10% de CNF é capaz de reduzir as expansões causadas pela RAA. Isso é consequência da menor absorção dessas argamassas e da maior resistência à tração oferecida pelas fibras ainda não degradadas pelo meio alcalino. Desse modo, a celulose nanofibrilada é capaz de mitigar os efeitos da reação álcali-agregado em argamassas com 0,10% de CNF em massa de cimento a partir de 60 dias de cura, agindo como uma “reserva de tensões”. A CNF absorve tensões secundárias que possam solicitar as argamassas em momentos posteriores de cura, como é o caso da RAA. Essa absorção de tensões acabam reduzindo a intensidade das expansões no material;
- Em todas as idades de cura, o teor de 0,15% aumentou a expansão das argamassas devido ao elevado teor de aditivo superplastificante, que acabou afetando a resistência à tração da pasta que envolve os agregados.

8 CONCLUSÕES

O objetivo inicial da presente dissertação era determinar o efeito da adição de celulose nanofibrilada sobre pastas de cimento e argamassas, com foco em mudanças químicas, microestruturais e alterações na reação álcali-agregado.

O uso de CNF ocasiona diversas mudanças nas pastas de cimento. Foram observadas reduções na consistência, aumentos no tempo de início e fim de pega, e alterações nas resistências à tração, compressão e na absorção. Teores baixos de CNF, mesmo sem modificar quimicamente os produtos formados no interior das pastas, possibilitaram aumentos de até 59% na resistência à compressão das pastas, decorrência de uma melhor distribuição de tensões no interior do material. A CNF também aumentou em até 54% a resistência à tração das pastas de cimento, já que as fibras apresentam elevadas resistências e podem agir como um reforço para a matriz. Quanto à absorção, a CNF não altera profundamente a absorção por capilaridade das pastas, mas aumenta a absorção por imersão dessas matrizes cimentícias.

Observou-se também que a exposição das pastas à solução básica de NaOH 1N ocasiona a degradação das fibras de CNF. Essa degradação causa redução do reforço propiciado pelas fibras à matriz e forma vazios antes inexistentes, os quais se tornam pontos de concentração de tensões. Assim, as resistências à compressão, à tração e a absorção das pastas com CNF passam a ser afetadas. A resistência à tração, por sua vez, é mais afetada quando menores teores de CNF estão presentes na pasta. Ao degradarem, menos fibras ficam disponíveis para realizar o reforço, causando maiores perdas de resistências.

Quando adicionadas em argamassas, a CNF também não alterou a composição química e as fases formadas. Ao contrário do observado para as pastas, nas argamassas a CNF não foi capaz de alterar as resistências mecânicas. Além disso, a partir dos 60 dias de cura, as fibras começam a se deteriorar devido à alcalinidade dos poros. Essa degradação acaba afetando mais as resistências à tração das argamassas com menores teores de CNF, como também havia sido observado para as pastas de cimento. A adição de CNF, porém, conferiu reduções na absorção das argamassas, causado pelo aumento do refinamento e da homogeneidade da matriz.

Assim, dois fatores passaram a ser pontos importantes para a definição das expansões causadas pela RAA: a resistência à tração da pasta de cimento e a absorção das argamassas. A partir de 60 dias de cura, o teor de 0,10% de celulose nanofibrilada em massa de cimento foi capaz de reduzir em 14,1% as expansões provenientes da reação álcali-agregado. Essa proporção acabou sendo, para a metodologia empregada, o teor ótimo de CNF em massa de cimento. Isso ocorreu porque esse teor proporciona resistência à tração suficiente para a pasta de cimento resistir às tensões expansivas, ao mesmo tempo em que reduz consideravelmente a absorção da argamassa, reduzindo a movimentação de íons e do gel no interior da matriz. Esse mesmo fenômeno foi observado para as argamassas curadas por 120 dias, as quais tiveram reduções de 11,2% nas expansões causadas pela RAA.

Por fim, pôde-se concluir que a CNF não é capaz de impedir a ocorrência da RAA por completo, porém pode reduzir as expansões provenientes da reação, diminuindo consequências que podem ser danosas às estruturas, apresentando, desse modo, um efeito mitigador. Essa redução nas expansões é causada pelo fato de que a CNF age como uma “reserva de tensões”, dissipando parte das tensões causadas pela expansão do gel.

8.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesse estudo foram discutidos o processo de mistura, as caracterizações químicas, as propriedades mecânicas e as mudanças nas absorções das pastas e argamassas causadas pela CNF. O trabalho também avaliou a influência do nanomaterial nas expansões das argamassas. Por outro lado, outras propriedades não foram ou foram superficialmente exploradas, já que eram questões secundárias aos objetivos inicialmente traçados. Desse modo, baseado nos resultados obtidos e nas limitações do trabalho, sugerem-se para trabalhos futuros:

- Verificar como a CNF afeta as expansões de barras de argamassa contendo diferentes agregados, com diferentes reatividades e origens;
- Verificar se as mesmas mudanças em expansões são observadas para amostras de concretos, seguindo-se as normativas disponíveis;
- Desenvolver a mesma metodologia para verificar a influência da CNF em outros mecanismos de degradação, como ataque por cloretos, ataque por sulfatos, formação de etringita tardia, entre outros;

- Aprofundar estudos sobre como a CNF afeta a distribuição dos poros das pastas e das argamassas de cimento, antes e após a exposição desses à solução de NaOH 1N à $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$;
- Desenvolver metodologia alternativa de avaliação de RAA em argamassas com CNF, utilizando-se soluções menos agressivas às fibras. Isso permitirá uma avaliação mais exata do seu comportamento em situações reais;
- Realizar estudos com pastas de cimento curadas por 60 e 120 dias para verificar se as tendências observadas para as argamassas são as mesmas para as pastas nessas idades.

REFERÊNCIAS

ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood. **Biomacromolecules**. v. 8, p. 3276-3278, 2007.

ABRACOMEX - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CONSULTORIA E ASSESSORIA EM COMÉRCIO EXTERIOR. Brasil: maior exportador mundial de celulose. Disponível em: <<https://www.abracomex.org/brasil-maior-exportador-mundial-de-celulose>>. Acesso em: 04 abr. 2020.

ACI COMMITTEE 221. **ACI 221.1R-98 – State-of-art: Report on alkali-aggregate reactivity**. Farmington Hills: American Concrete Institute, p. 1-31, 1998.

ALY, M. *et al.* Effect of nano-clay and waste glass powder on the properties of flax fibre reinforced mortar. **ARN Journal of Engineering and Applied Sciences**. v. 6, n. 10, p. 19-28, out. 2011.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE AND HIGHWAY TRANSPORTATION OFFICIALS. AASHTO PP 65-11 – **Determining the reactivity of concrete aggregates and selecting appropriate measures for preventing deleterious expansion in new concrete constructions**. AASHTO, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-1260 – Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Aggregates (Mortar-Bar Method)**. West Conshohocken: ASTM, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C-150 - Standard Specification for Portland Cement**. West Conshohocken: ASTM, 2007.

ANDERSSON, K. *et al.* Chemical Composition of Cement Pore Solutions. **Cement and Concrete Research**. v. 19, p. 327-332, 1989.

ANDRADE, T. RAA em fundações na região metropolitana do Recife: 10 anos de história. **Concreto e Construções**, IBRACON, São Paulo, v. 76, p. 98-105., out/dez. 2014.

ARDANUY, M. *et al.* Fiber-matrix interactions in cement mortar composites reinforced with cellulosic fibers. **Cellulose**. v. 18, p. 281-289, 2011.

ARDANUY, M. *et al.* Nanofibrillated cellulose (NFC) as a potential reinforcement for high performance cement mortar composites. **BioResources**. v. 7, n.3, p. 3883-3894, 2012.

ARTEPEÇAS. **Bem-vindo a tecnologia**. Disponível em:<<https://www.artepecas.com.br/index.html>>. Acesso em 15 jan. 2021.

ASHORI, A. *et al.* Solvent-free acetylation of cellulose nanofibers for improving compatibility and dispersion. **Carbohydrate Polymers**. v. 102, p. 369-375, fev. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14656 – Cimento Portland e matérias-primas - Análise química por espectrometria de raios-X - Método de ensaio**. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-1 – Agregados - Reatividade álcali-agregado** - Parte 1: Guia para avaliação da reatividade potencial e medidas preventivas para uso de agregados em concreto. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-3 – Agregados – Reatividade álcali-agregado** - Parte 3: Análise petrográfica para verificação da potencialidade reativa de agregados em presença de álcalis do concreto. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15577-4 – Agregados – Reatividade álcali-agregado** - Parte 4: Determinação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607 – Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697 – Cimento Portland – Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16972 – Agregados - Determinação da massa unitária e do índice de vazios**. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739 – Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222 – Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8916 – Adesivos e selantes – Determinação da massa específica – Método picnômetro**. Rio de Janeiro: ABNT, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778 – Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779 – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 16916 – Agregado Miúdo – Determinação da densidade e da absorção de água**. Rio de Janeiro: ABNT, 2021.

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

ASSOCIAÇÃO PARANAENSE DE EMPRESAS DE BASE FLORESTAL. **Estudo Setorial – APRE**. Disponível em: <https://www.apreflorestas.com.br/wp-content/uploads/2018/02/Estudo-Setorial-2018_APRE.pdf>. Acesso em: 18 jun. 2020.

BAKKARI, M. El. *et al.* Preparation of cellulose nanofibers by TEMPO-oxidation of bleached chemithermomechanical pulp for cement applications. **Carbohydrate Polymers**. v. 203, p. 238-245, 2019.

BALEA, A. *et al.* Nanocelluloses: Natural-Based Materials for Fiber-Reinforced Cement Composites. A Critical Review. **Polymers**. v. 11, n. 3, p. 518, mar. 2019.

BARBHUIYA, S.; MUKHERJEE, S.; NIKRAZ, H. Effects of nano-Al₂O₃ on early-age microstructural properties of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 189–193, fev. 2014.

BARNAT-HUNEK, D. *et al.* Effect of cellulose nanofibrils and nanocrystals on physical properties of concrete. **Construction and Building Materials**. v. 223, p. 1-11, out. 2019.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances – I: Computations from Nitrogen Isotherm. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373-380, jan. 1951.

BATTAGIN, A. *et al.* A evolução da cultura da prevenção da reação álcali-agregado no mercado nacional. **Revista Concreto e Construções**. IBRACON, São Paulo, v. 86, p. 30-38, jul/set. 2016.

BAŽANT, Z.P.; STEFFENS, A. Mathematical model for kinetics of alkali-silica reaction in concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 419-428, mar. 2000.

BBC. **Aquecimento global: a gigantesca fonte de CO₂ que está por toda parte, mas você talvez não saiba**. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-46591753>>. Acesso em 15 jan. 2021.

BENMORE, C.J. MONTEIRO, P.J.M. The structure of alkali silicate gel by total scattering methods. **Cement and Concrete Research**. v. 40, n.6, p. 892-897, jun. 2010.

BENTZ, D.P. Influence of internal curing using lightweight aggregates on interfacial transition zone percolation and chloride ingress in mortars. **Cement and Concrete Composites**. v. 31, n. 5, p. 285-289, mai. 2009.

BÉRUBÉ, M.A. *et al.* Laboratory assessment of alkali contribution by aggregates to concrete and application to concrete structures affected by alkali-silica reactivity. **Cement and Concrete Research**. v. 32, p. 1215-1227, 2002.

BEYENE, M.A. *et al.* Effect of Internal Curing as Mitigation to Minimize Alkali-Silica Reaction Damage. **ACI Materials Journal**. v. 114, n. 3, p. 417-428, 2017.

BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. O potencial de investimento nos setores florestal, de celulose e de papel. In: TORRES, E.; PUGA, F.; MEIRELLES, B. **Perspectivas do investimento 2010-2013**. Rio de Janeiro: BNDES, 2011, p. 108-143.

BIERMANN, C.J. **Handbook of Pulping and Papermaking**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1996, 753 p.

BLANCO, A. *et al.* Lessons learned about the diagnosis of pathologies in concrete dams: 30 years of research and practice. **Construction and Buildings Materials**. v. 197, p. 356-368, fev. 2019.

BLANCO-VARELA, M.T. *et al.* Role of alkalis of aggregate origin in the deterioration of CAC concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 35, n. 9, p. 1698-1704, set. 2005.

BOWERS, B.J. *et al.* Investigation of Reclaimed Asphalt Pavement blending efficiency through GPC and FTIR. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 517-523, jan. 2014.

BRANDT, A. *et al.* Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**. v. 15, p. 550-583, 2013.

BROUARD, E. Potentially reactive aggregates with a pessimum effect, pessimum effect mechanisms, review of PRP qualification tests and conditions of use of these aggregates. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALI-AGGREGATE REACTION, 14., 2012, Austin. **Anais [...]** Austin, 2012, p. 10.

CAI, Y.; XUAN, D.; POON, C.S. Effects of nano-SiO₂ and glass powder on mitigating alkali-silica reaction of cement glass mortars. **Construction and Building Materials**. v. 201, p. 295-302, mar. 2019.

CALLISTER, Jr. W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais**: uma introdução. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002

CAO, Y. *et al.* The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste. **Cement and Concrete Composites**. v. 56, p. 73-83, fev. 2015.

CASTRO, J; SPRAGG, R.; WEISS, J. Water Absorption and Electrical Conductivity for Internally Cured Mortars with a W/C between 0.30 and 0.45. **Journal of Materials in Civil Engineering**. v. 24, n. 2, p. 223-231, fev. 2012.

CENGIZ, A.; KAYA, M.; BAYRAMGIL, N.P. Flexural stress enhancement of concrete by incorporation of algal cellulose nanofibers. **Construction and Building Materials**. v. 149, p. 289-295, 2017.

- CEUKELAIRE, L. DE. The determination of the most common crystalline alkali-silica reaction product. **Materials and Structures**. v. 24, p. 169-171, 1991.
- CHATTERJI, S. Chemistry of alkali-silica reaction and testing of aggregates. **Cement and Concrete Research**. v. 27, p. 788-795, 2005.
- CHEN, H.; SOLES, J.A.; MALHOTRA, V.M. Investigations of supplementary cementing materials for reducing alkali-aggregate reactions. **Cement and Concrete Composites**. v. 15, p. 75-85, 1993.
- CHEN, L. *et al.* Use of precipitated silica with silanol groups as an inorganic chain extender in polyurethane. **Materials and Design**. v. 87, p. 324-330, dez. 2015.
- CHEN, W. *et al.* Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**. v. 83, n. 4, p. 1804-1811, fev. 2011.
- CHERIAN, B.M. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate Polymers**. v. 86, n. 4, p. 1790-1798, out. 2011.
- CHERIAN, B.M. *et al.* A Novel Method for the Synthesis of Cellulose Nanofibril Whiskers from Banana Fibers and Characterization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. v. 56, n. 14, p. 5617-5627, jun. 2008.
- CLARAMUNT, J. *et al.* Mechanical performance of ductile cement mortar composites reinforced with nanofibrillated cellulose. In: INTERNATIONAL RILEM CONFERENCE ON STRAIN HARDENING CEMENTICIOUS COMPOSITES, 2., 2011, Rio de Janeiro. **Anais** [...] Rio de Janeiro: 2011. p. 131-138.
- CLARAMUNT, J.; ARDANUY, M.; FERNANDEZ-CARRASCO, L.J. Wet/Dry cycling durability of cement mortar composites reinforced with micro and nanoscale cellulose pulps. **BioResources**. v. 10, n. 2, p. 3045-3055, 2015.
- CLARO, F. C. *et al.* Enhanced microfibrillated cellulose-based film by controlling the hemicellulose content and MFC rheology. **Carbohydrate Polymers**. v. 218, p. 307-314, ago. 2019.
- COLE, W.F.; LANCUCKI, C.J. Products formed in an aged concrete the occurrence of okenite. **Cement and Concrete Research**. v. 13, p. 611-618, 1983.
- COOLEY, L.A.; J.W. BRUMFIELD. **Final Report – ASR Benchmarking Workshop**. U.S. Department of Transportation. Chicago, 2006.
- CORREIA, V. da C. *et al.* Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials. **Construction and Building Materials**. v. 160, p. 376-384, jan. 2018.
- CORREIA, V. da C. **Produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu para reforço de compósitos cimentícios**. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

- COSTA, M. do R. de M.M. da. **Análise comparativa de argamassas colantes de mercado através de parâmetros reológicos**. 2006, 131f. Tese (Doutorado em Engenharia de Construção Civil e Urbana) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- COUTO, T.A. **Reação álcali-agregado**: estudo do fenômeno em rochas silicosas. 2008, 191 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 2008.
- COUTTS, R. S. P.; WARDEN, P. G. Air-cured Abaca reinforced cement composites. **The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**. v. 9, n. 2, maio 1987.
- CUBA-CHEIM, L.T. *et al.* In Situ Particle Film ATR FTIR Spectroscopy of Carboxymethyl Cellulose Adsorption on Talc: Binding Mechanism, pH Effects, and Adsorption Kinetics. **Langmuir**. v. 24, n. 15, p. 8036-8044, jun. 2008.
- DE GENNES, P. G.; BROCHARD-WYART, F.; QUÉRÉ, D. **Capillarity and Wetting Phenomena**. 1 Ed. Springer, New York, 2004, p. 51.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. **NORMA DNIT 090/2006 – ES – Patologia do concreto**: especificação de serviço. Rio de Janeiro: DNIT, 2006.
- DIAMOND, S. A review of alkali-silica reaction and expansion mechanisms – 1: Alkalies in cements and in concrete pore solutions. **Cement and Concrete Research**. v. 5, n.4, p. 329-345, jul. 1975.
- DIMOV, D. Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene – Concrete Composites for Multifunctional Applications. **Advanced Functional Materials**. v. 28, n. 1705183, 2018.
- DUFRESNE, A. Cellulose nanomaterial reinforced polymer nanocomposites. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 29, p. 1-8, mai. 2017.
- EICHHORN, S.J. *et al.* Review: current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. **Journal of Materials Science**. v. 45, p. 1-33, 2010.
- ESKRIDGE, A.E. *et al.* **Mitigation Techniques for In-Service Structures with Premature Concrete Deterioration**: A Literature Review. Federal Highway Administration. Report No. FHWA/TX-05/0-4069-1. FHWA: Austin, 2004.
- EYHOLZER, C. *et al.* Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. **Cellulose**. v. 17, p. 19-30, 2010.
- EYLEY, S.; THIELEMANS, W. Surface modification of cellulose nanocrystals. **Nanoscale**. v. 6, p. 7764-7779, 2014.
- FAN, M.; DAI, D.; HUANG, B. Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres. **IntechOpen**. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/chapters/37067>> doi: 10.5772/35482>. Acesso: 03 de jun. 2022.

- FARIAS, M. M. *et al.* Caracterização da reatividade de agregados dos Campos Gerais do estado do Paraná. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PATOLOGIA DAS CONSTRUÇÕES, 4., 2020, Fortaleza. **Anais** [...] Fortaleza, 2020.
- FARZADNIA, N. *et al.* Effect of halloysite nanoclay on mechanical properties, thermal behavior and microstructure of cement mortars. **Cement and Concrete Research**. v. 48, p. 97-104, jun. 2013.
- FERNANDES, I. *et al.* Assessment of the alkali-reactivity potential of sedimentary rocks. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ALKALI AGGREGATE REACTION IN CONCRETE, 15., 2016, São Paulo. **Anais**... São Paulo: 2016.
- FLOURY, J. *et al.* Analysis of a new type of high pressure homogeniser. A study of the flow pattern. **Chemical Engineering Science**. v. 59, p. 843-853, 2004.
- FOLLIARD, K.J. **Interim Recommendations for the Use of Lithium to Mitigate or Prevent Alkali-Silica Reaction (ASR)**. Federal Highway Administration. Report No. FHWA-HRT-06-073. FHWA: McLean, 2006.
- FONSECA, J.M.M. da. *et al.* Alkali-Aggregate Reaction: Definition, Influence and Control. **Engineering and Applied Sciences**. v.3, n.1, p.12-20, março 2018.
- FORADADA, J. S. **Envejecimiento de presas por reacciones expansivas en hormigón**. Minor thesis. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona, 2005.
- FOURNIER, B.; BÉRUBÉ, M.A. Alkali-aggregate reaction in concrete: a review of basic concepts and engineering implications. **Canadian Journal of Civil Engineering**. v. 27, n.2, p. 167-191, 2000.
- FRANCO, T. S. *et al.* Nanocellulose obtained from residues of peach palm extraction (*Bactris gasipaes*). **Carbohydrate Polymers**. v. 218, p. 8-19, ago. 2019.
- FU, T. *et al.* **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications**. Cellulose nanomaterials as additives for cementitious materials. 1 Ed. Woodhead Publishing, 2017, p. 455-482.
- FURNAS. Equipe de Laboratório de Concreto. **Concreto massa, estrutural, projetado e compactado com rolo: Ensaio e propriedades**. São Paulo: Walton Pacelli de Andrade. PINI, 1997.
- GARCIA-DIAZ, E. *et al.* Mechanism of damage for the alkali-silica reaction. **Cement and Concrete Research**. v. 36, n. 2, p. 395-400, fev. 2006.
- GHOSAL, M.; CHAKRABORTY, A.K. Application of Nanomaterials on Cement Mortar and Concrete: A Study. **The IUP Journal of Structural Engineering**. v. 10, n. 1, p. 7-15, jan. 2017.
- GHOSH, A.; SAIRAM, V.; BHATTACHARJEE, B. Effect of nano-silica on strength and microstructure of cement silica fume paste, mortar and concrete. **The Indian Concrete Journal**. v. 87, p. 11-25, jun. 2013.

GLASSER, L.S.D. Osmotic pressure and the swelling of gels. **Cement and Concrete Research**. v.9, p. 515-517, 1979.

GLASSER, L.S.D; KATAOKA, N. Some observations on the rapid chemical test for potentially reactive aggregate. **Cement and Concrete Research**. v. 11, p. 191-196, 1981.

GOGUEL, R. Alkali release by volcanic aggregates in concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 25, n.4, p. 841-852, 1995.

GOMES, E.A. de O. **Recuperação estrutural de blocos de fundação afetados pela reação álcali-agregado** – a experiência do Recife. 2008, 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2008.

GONCALVES, J. *et al.* Cellulose nanofibres (CNF) for sulphate resistance in cement based systems. **Cement and Concrete Composites**. v. 99, p. 100-111, mai. 2019.

GONCALVES, J. R. A. **Effect of Cellulose Nanofibrils on Some Common Durability Issues of Cement-Based Systems**. Tese (Doutorado em Engenharia Estrutural) – University of Alberta, Alberta, 2019.

GONZAGA, A.L. **Madeira: Uso e Conservação** – Cadernos Técnicos. Brasília: IPHAN/MONUMENTA, 2006, p. 1-246.

GÜNEYISI, E. *et al.* Strength, permeability and shrinkage cracking of silica fume and metakaolin concretes. **Construction and Building Materials**. v. 34, p. 120-130, set. 2012.

HABIBI, Y.; DUFRESNE, A. Highly Filled Bionanocomposites from Functionalized Polysaccharide Nanocrystals. **Biomacromolecules**. v. 9, p. 1974-1980, 2008.

HABIBI, Y.; LUCIA, L.A.; ROJAS, O.J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. **Chemical Reviews**. v. 110, p. 3479-3500, 2010.

HANNA, R.A. *et al.* Solid state ²⁹Si and ²⁷Al NMR and FTIR study containing industrial wastes and of cement pastes organics. **Cement and Concrete Research**. v. 25, n. 7, p. 1435-1444, out. 1995.

HANZIC, L.; KOSEC, L.; ANZEL, I. Capillary absorption in concrete and the *Lucas-Washburn* equation. **Cement and Concrete Composites**. v. 32, n. 1, p. 84-91, jan. 2010.

HAQUE, M. I. *et al.* A comparative investigation on the effects of nanocellulose from bacteria and plant-based sources for cementitious composites. **Cement and Concrete Composites**. v. 125, 104316, 2022.

HASPARYK, N. P. **Investigação de concretos afetados pela reação álcali-agregado e caracterização avançada do gel exsudado**. 2005, 326 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

HASPARYK, N.P. **Investigação dos mecanismos da reação álcali-agregado** – efeito da cinza de casca de arroz e da sílica ativa. 1999, 257f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás. Goiânia, 1999.

HASSAN, M. L. *et al.* Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. **Wood Science and Technology**. v. 46, n.1, p. 193-205, jan. 2012.

HELENE, P.; CARVALHO, M.; PACHECO, J. Engineering field tests for alkali-aggregate reaction. **Structural Concrete**. v. 18, p. 349-355, maio 2016.

HIDALGO, A. *et al.* Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature - Part I: Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**. v. 37, n. 1, p. 63-70, jan. 2007.

HISSEINE, O.A. *et al.* Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems. **Construction and Building Materials**. v. 206; p. 84-96, 2019.

HISSEINE, O.A. *et al.* Feasibility of using cellulose filaments as a viscosity modifying agent in self-consolidating concrete. **Cement and Concrete Composites**. v. 94, p. 327-340, 2018.

HISSEINE, O.A.; OMRAN, A.F.; TAGNIT-HAMOU, A. Influence of Cellulose Filaments on Cement Paste and Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**. v. 30, n. 6, p. 1-14, 2018.

HOBBS, D.W. **Alkali-silica reaction in concrete**. 1 ed. Londres: Thomas Telford Publishing, 1988, 192 p.

HONG, S. *et al.* Water distribution characteristics in cement paste with capillary absorption. **Construction and Building Materials**. v. 240, p. 117767, abr. 2020.

HORGNIES, M.; CHEN, J.J.; BOUILLON, C. Overview about the use of Fourier Transform Infrared spectroscopy to study cementitious materials. **Materials Characterisation**. v. 77, p. 251-262, 2013.

HOYOS, C. G. *et al.* Cellulose nanofibrils extracted from fique fibers as bio-based cement additive. **Journal of Cleaner Production**. v. 235, p. 1540-1548, out. 2019.

HUGHES, T.L. *et al.* Determining Cement Composition by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Advanced Cement Based Materials**. v. 2, n. 3, p. 91-104, mai. 1995.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES. **Estatísticas da Indústria Brasileira de Árvores**. Disponível em: <<https://iba.org/datafiles/publicacoes/pdf/45-cenarios.pdf>>. Acesso em: 04 abr. 2020.

IRSHIDAT, M.R.; AL-SALEH, M.H.; SANAD, S. Effect of Nanoclay on Expansive Potential of Cement Mortar due to Alkali-Silica Reaction. **ACI Materials Journal**. v. 112, n. 1-6, p. 1-8, dez. 2015.

ISLAM, M.S.; GHAFOORI, N. Relation of ASR-induced expansion and compressive strength of concrete. **Materials and Structures**. v. 48, p. 4055-4066, 2015.

ISOgai, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**. v. 3, p. 71-85, 2011.

ITAMBÉ. **Relatórios de ensaio**. Disponível em:

<<https://www.cimentoitambe.com.br/relatorios-de-ensaio/?pro=368&chave=2021-2>>. Acesso em 31 mar. 2021.

JANSEN, D. *et al.* Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer — Calculation of heat flow curves from XRD data. **Cement and Concrete Research**. v. 42, n. 2, p. 327-332, fev. 2012.

JENNINGS, H.M. *et al.* Characterization and Modeling of Pores and Surfaces in Cement Paste: Correlations to Processing and Properties. **Journal of Advanced Concrete Technology**. v. 6, n. 1, p. 5-29, fev. 2008.

Ji, T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. **Cement and Concrete Research**. v. 35, p. 1943-1947, 2005.

JIAO, L. *et al.* Natural Cellulose Nanofibers As Sustainable Enhancers in Construction Cement. **PLoS ONE**. p. 1-13, dez. 2016.

KAMASAMUDRAM, K.S.; ASHRAF, W.; LANDIS, E.N. Cellulose nanofibrils with and without nanosilica for the performance enhancement of Portland cement systems. **Construction and Building Materials**. v. 285, p. 121547, mai. 2021.

KARGARZADEH, H. *et al.* Advances in cellulose nanomaterials. **Cellulose**. v. 25, p. 2151-2189, fev. 2018.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**. v. 82, n. 2, p. 337-345, set. 2010.

KAWABATA, Y. *et al.* Impact of temperature on expansive behavior of concrete with a highly reactive andesite due to the alkali–silica reaction. **Cement and Concrete Research**. v. 125, p. 1-14, nov. 2019.

KHALIL, H.P.S.A.; BHAT, A.H.; YUSRA, A.F.I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**. v. 87, p. 963– 979, 2012.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KOLOUR, H.H. **An Investigation on the Effects of Cellulose Nanofibrils on the Performance of Cement Based Composites**. 2019, 113f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – The University of Maine, Orono, 2019.

- KOLOUR, H.H. *et al.* An Investigation on the Effects of Cellulose Nanofibrils on the Performance of Cement Paste and Concrete. **Advances in Civil Engineering Materials**. v. 7, n.1, p. 463-478, set. 2018.
- KUMAR, S. *et al.* Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Mechanical Strength of Cement Paste. **Journal of Materials in Civil Engineering**. v. 4, p. 84-91, jan. 2012.
- KURTIS, K.E.; MONTEIRO, P.J.M. Chemical additives to control expansion of alkali-silica reaction gel: proposed mechanisms of control. **Journal of Materials Science**. v. 38, p. 2027-2036, 2003.
- KUTCHARLAPATI, S.; SINGH, S.B.; RAJAMANE, N.P. Influence of nano cellulose fibres on portland cement matrix. **Metals Materials And Processes**. v. 20, n. 3, p. 307-314, jan. 2008.
- LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose**. 2015, 79 f. Dissertação (Mestrado em Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2015.
- LEEMANN, A. *et al.* Types of alkali–aggregate reactions and the products formed. **Construction Materials**. v. 169, p. 128-135, jun. 2016.
- LI, X. *et al.* Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 10, p. S2534-S2538, mai. 2017.
- LIU, H. *et al.* Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 5685-5692, 2010.
- LOPES, L. E. **Modelagem Mecânica e Numérica da Reação Álcali-Agregado com Aplicação a Barragens de Concreto**. 2004, 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- LU, D. *et al.* Evaluation of laboratory test method for determining the potential alkali contribution from aggregate and the ASR safety of the Three-Gorges dam concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 36, p. 1157-1165, 2006.
- MARAGHECHI, H. **Development and assessment of alkali activated recycled glass-based concretes for civil infrastructure**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual da Pensilvânia. 2014.
- MARAGHECHI, H. *et al.* Effect of calcium on dissolution and precipitation reactions of amorphous silica at high alkalinity. **Cement and Concrete Research**. v. 86, p. 1-13, set. 2016.
- MARIKUNTE, S.; SOROUSHIAN, P. Statistical Evaluation of Long-Term Durability Characteristics of Cellulose Fiber Reinforced Cement Composites. **Materials Journal**. v. 91, p. 607-616, nov. 1995

MARSH, B.K.; DAY, R.L. Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**. v.18, n. 2, p. 301-310, mar. 1988.

MATTESON, A.; HERRON, M. M. End-member feldspar concentrations determined by FTIR spectral analysis. **Journal of Sedimentary Petrology**. v. 63, n. 6, p. 1144-1148, nov. 1993.

MEDEIROS-JUNIOR, R.A.; MUNHOZ, G.S.; MEDEIROS, M.H.F. Correlações entre absorção de água, resistividade elétrica e resistência à compressão de concreto com diferentes teores de pozolana. **Revista ALCONPAT**. v. 9, n. 2, p. 152-166, mai-ago. 2019.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto - estrutura, propriedades e materiais**. 3. ed. São Paulo: Pini, 2008. 674 p.

MEJDOUB, R. *et al.* Nanofibrillated cellulose as nanoreinforcement in Portland cement: Thermal, mechanical and microstructural properties. **Journal of Composite Materials**. v. 51, n. 17, p. 2491-2503, 2017.

MICROANALYSIS. **PYCNOMETRY – ABSOLUTE DENSITY, BULK AND TAMPED DENSITY ANALYSIS**. Disponível em: <

[https://www.microanalysis.com.au/techniques/pycnometry-absolute-density-bulk-tamped-density-](https://www.microanalysis.com.au/techniques/pycnometry-absolute-density-bulk-tamped-density-analysis/#:~:text=Pycnometry%20%E2%80%93%20absolute%20density%2C%20bulk%20and%20tamped%20density%20analysis,-Enquire%20Now&text=Our%20Micromeritics%20Multypc%20is%20an,value%20accuracy%20following%20ASTM%20D4892.>)

[analysis/#:~:text=Pycnometry%20%E2%80%93%20absolute%20density%2C%20bulk%20and%20tamped%20density%20analysis,-](https://www.microanalysis.com.au/techniques/pycnometry-absolute-density-bulk-tamped-density-analysis/#:~:text=Pycnometry%20%E2%80%93%20absolute%20density%2C%20bulk%20and%20tamped%20density%20analysis,-Enquire%20Now&text=Our%20Micromeritics%20Multypc%20is%20an,value%20accuracy%20following%20ASTM%20D4892.>)

[Enquire%20Now&text=Our%20Micromeritics%20Multypc%20is%20an,value%20accuracy%20following%20ASTM%20D4892.>](https://www.microanalysis.com.au/techniques/pycnometry-absolute-density-bulk-tamped-density-analysis/#:~:text=Pycnometry%20%E2%80%93%20absolute%20density%2C%20bulk%20and%20tamped%20density%20analysis,-Enquire%20Now&text=Our%20Micromeritics%20Multypc%20is%20an,value%20accuracy%20following%20ASTM%20D4892.>). Acesso em: 06 de jul. 2022.

MISSOUM, K. *et al.* Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. **Industrial Crops and Products**. v. 48, p. 98-105, jul. 2013.

MISSOUM, K. *et al.* Nanofibrillated cellulose surface grafting in ionic liquid. **Soft Matter**. v. 8, p. 8338-8349, jul. 2012.

MITCHELL, J.K.; SOGA, K. **Fundamentals of Soil Behavior**. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005. 560 p.

MIZUMOTO, C. **Investigação da Reação Álcali-Agregado (RAA) em Testemunhos de Concreto e Agregados Constituintes**. 2009, 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira, 2009.

MOHR, B.J.; HOOD, K.L.; KURTIS, K.E. Mitigation of alkali–silica expansion in pulp fiber–mortar composites. **Cement and Concrete Composites**. v. 31, n. 9, p. 677-681, out. 2009.

MOLLAH, M. Y. A. *et al.* A review of cement - Superplasticizer interactions and their models. **Advances in Cement Research**. v. 12, n. 4, p. 153-161, out. 2000.

MOON, R.J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**. v. 40, p. 3941-3994, 2011.

MOON, R.J.; SCHUENEMAN, G.T.; SIMONSEN, J. Overview of Cellulose Nanomaterials, Their Capabilities and Applications. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society**. v. 68, n. 9, p. 2383-2394, 2016.

MORADLLO, M.K.; SHEKARCHI, M.; HOSEINI, M. Time-dependent performance of concrete surface coatings in tidal zone of marine environment. **Construction and Building Materials**. v. 30, p. 198-205, 2012.

MORAES, M. C. de. *et al.* Alkali-Activated Cement Subject to Alkali-Aggregate Reaction. **ACI Materials Journal**. v. 118, n. 5, p. 137-147, set. 2021.

MOUNDOUNGOU, I. *et al.* Reduction of ASR expansion in concretes based on reactive chert aggregates: Effect of alkali neutralisation capacity. **Construction and Buildings Materials**. v. 54, p. 147-162, 2014.

MOURA, M.J.; FIGUEIREDO, M.M. Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de E. globulus. **Silva Lusitana**, v. 10, p. 207-216, 2002.

MUNHOZ, F. A. da C. **Efeito de adições ativas na mitigação das reações álcali-silica e álcali-silicato**. 2007, 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

MUNIZ, G. I. B; FRANCO, T. S. **Obtenção de nanofibras de celulose a partir de resíduos de corte da pupunheira (*Bactris gasipaes*)**. Depositante: Universidade Federal do Paraná. BR1020170195392. Depósito: 13 set. 2017. Concessão: 16 abr. 2019.

NÄGELE, E. THE ZETA-POTENTIAL OF CEMENT Part II: Effect of pH-Value. **Cement and Concrete Research**. v. 16, n. 6, p. 853-863, nov. 1986.

NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibers. **Cellulose**. v. 15, p. 323-331, 2008.

NASSIRI, S. *et al.* Comparison of unique effects of two contrasting types of cellulose nanomaterials on setting time, rheology, and compressive strength of cement paste. **Cement and Concrete Composites**. v. 123, p. 104201, out. 2021.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5 ed. São Paulo: Bookman Editora LTDA, 2016. 912 p.

NISHINO, T.; MATSUDA, I.; HIRAO, K. All-Cellulose Composite. **Macromolecules**. v. 37, p. 7683-7687, 2004.

NOGI, M. *et al.* Optically Transparent Nanofiber Paper. **Advanced Materials**. v. 21, p. 1595-1598, 2009.

NRC – NUCLEAR REGULATORY COMMISSION. **Information Notice 2011-20: Concrete Degradation by Alkali-Silica Reaction**. United States Nuclear Regulatory Commission. Washington, 2011.

ONUAGULUCHI, O.; BANTHIA, N. Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review. **Cement and Concrete Composites**. v. 68, p. 96-108, 2016.

ONUAGULUCHI, O.; PANESAR, D.K.; SAIN, M. Properties of nanofibre reinforced cement composites. **Construction and Building Materials**. v. 63, p. 119-124, jul. 2014.

ORTS, W.J. Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment**. v. 13, n. 4, p. 301-306, out. 2005.

OWSIAK, Z.; ZAPAŁA-SŁAWETA, J.; CZAPIK, P. Diagnosis of concrete structures distress due to alkali aggregate reaction. **Bulletin of the Polish Academy of Sciences**, Technical Sciences. v. 63, n. 1, mar. 2015.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. **Construction and Building Materials**. v. 25, p. 582-590, 2011.

PAULON, V.A. Entrevista com Vladimir Antonio Paulon. [Entrevista cedida a] IBRACON. **Revista Concreto e Construções**. v. 86, p. 30-38, jul/set. 2016. IBRACON, São Paulo.

PAVIA, D.L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. 1. ed. São Paulo: Cengage CTP, 2010, 716 p.

PEI, A. *et al.* Surface quaternized cellulose nanofibrils with high water absorbency and adsorption capacity for anionic dyes. **Soft Matter**. v. 9, p. 2047-2055, 2013.

PEREIRA, E. **Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associada ao ataque interno por sulfato (ISA) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia**. 2018, 207 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

PEREIRA, E. *et al.* Avaliação do efeito combinado da reação álcali-agregado (RAA) e ataque interno por sulfatos (ISA) sobre as resistências mecânicas e microestrutura de argamassas em cura imersa em solução de hidróxido de sódio. **Revista técnico-científica do CREA-PR**, Ed. especial, p. 1-20, agosto. 2018

PETERS, S.J. *et al.* Nanocellulose and Microcellulose Fibers for Concrete. *Transportation Research Record Journal*. v. 2142, p. 25-28, dez. 2010.

PIMENTA, P. *et al.* Caracterização de argamassas de cal aérea e terra. In: SIMPÓSIO DE ARGAMASSAS E SOLUÇÕES TÉRMICAS DE REVESTIMENTO, 1., 2014, Coimbra. **Anais** [...] Coimbra: 2014. p. 1-10.

PINKOSKI, I.M. **Identificação de produtos formados a partir da deterioração do concreto por cloretos e sulfatos e a sua influência nas propriedades mecânicas**. 2019, 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

POOLE, A. B. **Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete**. In: SWAMY, R. N. (Ed.). *The alkali-silica reaction in concrete*. Glasgow: Blackie and Son, p. 16-44, 1992

POON, C.S.; LAM, L.; WONG, Y.L. A study on high strength concrete prepared with large volumes of low calcium fly ash. **Cement and Concrete Research**. v.30, n. 3, p. 447-455, mar. 2000.

POULSEN, E.; HANSEN, T.S.; SORENSEN, H.E. Release of alkalis from feldspar in concrete and mortar. In: ACI INTERNATIONAL CONFERENCE ON DURABILITY OF CONCRETE, 5., 2000, Barcelona. **Anais...** Barcelona, 2000. p. 1-18.

POWERS, T.C.; STEINOUR, H.H. An interpretation of some published researches on the alkali-aggregate reaction. Part 1- The chemical reactions and mechanism of expansion. **Journal of the American Concrete Institute**. v. 26, n. 6, p. 497-516, fev. 1955.

POYET *et al.* Chemical modelling of Alkali Silica reaction: Influence of the reactive aggregate size distribution. **Materials and Structures**. v. 40, p. 229-239, 2007.

PREZZI, M.; MONTEIRO, P.J.M.; SPOSITO, G. The Alkali-Silica Reaction, Part I: Use of the Double-Layer Theory to Explain the Behavior of Reaction-Product Gels. **ACI Materials Journal**. v. 94, n.1, p. 10-17, fev. 1997.

PRISZKULNIK, S. Inspeção e diagnóstico de estruturas de concreto afetadas pelas reações cimento-agregado, ISAIA, GC (Ed.), **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. São Paulo: IBRACON, v. 2, p. 1017-1071, 2005.

RAJABIPOUR, F. *et al.* Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. **Cement and Concrete Research**. v. 76, p. 130-146, out. 2015.

RAMAKRISHNAN, A.; RAVISHANKAR, K.; DHAMODHARAN, R. Preparation of nanofibrillated cellulose and nanocrystalline cellulose from surgical cotton and cellulose pulp in hotglycerol medium. **Cellulose**. v. 26, p. 3127-3141, 2019.

RIBEIRO, D.V. *et al.* **Princípios da Ciência dos Materiais Cimentícios**: produção, reações, aplicações e avanços tecnológicos. 1. ed. Curitiba: Appris, 2021, 569 p.

ROY, D.M. *et al.* Influence of Portland Cement Characteristics on Alkali Silica Reactivity. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT (ICCC), 11., 2003, Durban. **Anais...** Durban, 2003.

RUZENE, D.S. **Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar**. 2005, 132f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena, 2005.

SAHA, A.K. Effect of class F fly ash on the durability properties of concrete. **Sustainable Environment Research**. v. 28, n. 1, p. 25-31, jan. 2018.

SALIM, C.S. *et al.* Branqueamento EFC (Elemental Chlorine Free) de celulose de bagaço de cana-de-açúcar. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21., 2016, Fortaleza. **Anais [...]** Fortaleza, 2016.

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

SANTOS, R. F. *et al.* Nanofibrillated cellulose and its applications in cement-based composites: A review. **Construction and Building Materials**. v. 288, p. 123122, jun. 2021.

SAVASTANO JUNIOR, H.; PIMENTEL, L.L. Viabilidade do aproveitamento de resíduos de fibras vegetais para fins de obtenção de material de construção. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 4, n. 1, p. 103-110, 2000.

SAVASTANO JÚNIOR, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**. v. 22, n. 5, p. 379-384, out. 2000.

SEGAL, L. *et al.* An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**. v. 29, n. 10, p. 786-794, out. 1962.

SEPAHVAND, S. *et al.* Surface modification of cellulose nanofiber aerogels using phthalimide. **Polymer Composites**. v. 41, n. 1, p. 219-226, ago. 2019.

SHAFIQ, N. Degree of Hydration and Compressive Strength of Conditioned Samples Made of Normal and Blended Cement System. **KSCE Journal of Civil Engineering**. v.15, n. 7, p. 1253-1257, 2011.

SHELBY, J.E. **Introduction to Glass Science and Technology**. 2 ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005, 292 p.

SHI, Z. *et al.* Synthesis, characterization, and water uptake property of alkali-silica reaction products. **Cement and Concrete Research**. v. 121, p. 58-71, jul. 2019.

SHIMADA, H. **Impacto da prospecção geológica na otimização do processo de produção de cimento Portland na fábrica de cimento Votoran, Votorantim, SP**. 1999, 250 f. Tese (Doutorado), Programa de Pós-Graduação em Recursos Minerais e Hidrologia, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.

SILVA, D. L. **Influência da adição de nanocristais e nanofibrilas de celulose extraídas de bagaço de cana-de-açúcar nas propriedades de embalagens biodegradáveis ativas à base de pectina**. 2016, 168 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2016.

SILVA, E. L. da. *et al.* Nanofibrillated cellulose, the small promising fiber: characteristics and potentialities. **FLORESTA**. v. 49, n. 3, p. 411 - 420, jul-set. 2019.

SILVA, G. A. da. **Recuperação de Blocos de Coroamento Afetados pela Reação Álcali-Agregado**. 2007, 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Católica de Pernambuco, Pernambuco, 2007.b.

SILVA, P. N. **Reação álcali-agregado nas usinas hidrelétricas do Complexo Paulo Afonso/CHESF**: Influência da reação nas propriedades do concreto. 2007, 220 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.a.

SILVA, R. *et al.* Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SILVEIRA, A.L.Z. de P. **Estudo da Reação Álcali-Agregado em Rochas Carbonáticas**. 2006, 180 f. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências, Universidade de Brasília. Brasília, 2006.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Produção nacional de cimento por regiões e estados - 2019**. Disponível em: < <http://snic.org.br/numeros-industria.php>>. Acesso em: 03 abr. 2020.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry**: Fundamentals and Applications. 1 ed. Londres: Academic Press, 1993.

SOBOLEV, K. *et al.* Nanomaterials and Nanotechnology for High-Performance Cement Composites. In: SOBOLEV, K.; SHAH, S.P. **Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives**. American Concrete Institute, 2008, p. 93-120.

SOUZA, L. O. de. *et al.* Investigation of dispersion methodologies of microcrystalline and nano-fibrillated cellulose on cement pastes. **Cement and Concrete Composites**. v. 126, p. 104351, fev. 2022.

SOUZA, L.O. de; SOUZA, L.M.S., SILVA, F.A. Influence of Nanofibrillated Cellulose (NFC) on the Mechanics of Cement Pastes. In: RILEM SPRING CONVENTION AND CONFERENCE, 3., 2021, Guimarães. **Anais [...]** Guimarães: 2020. p. 247-255.

STEFFENS, A.; LI, K.; COUSSY, O. Aging Approach to Water Effect on Alkali-Silica Reaction Degradation of Structures. **Journal of Engineering Mechanics**. v. 129, n. 1, p. 50-59, 2003.

SUN, D. *et al.* A process for deriving high quality cellulose nanofibrils from water hyacinth invasive species. **Cellulose**. v. 27, p. 3727-3740, 2020.

SUPIT, S.W.M.; NISHIWAKI, T. Compressive and Flexural Strength Behavior of Ultra-high Performance Mortar Reinforced with Cellulose Nano-fibers. **International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology**. v. 9, p. 365-372, fev. 2019.

SUSLICK, K.S. Sonochemistry. **Science**. v. 247, n. 4949, p. 1439-1445, mar. 1990.

TAKASI, P. **A Laboratory Investigation of Cement Based Materials with Cellulose Nanofibers**. 2019, 73f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – The University of Maine, Orono, 2019.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997. 459 p.

THOMAS, B.S. Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 82, p. 3913-3923, fev. 2018.

THOMAS, M.D.A. *et al.* **The Use of Lithium To Prevent or Mitigate Alkali-Silica Reaction in Concrete Pavements and Structures**. Federal Highway Administration. Report No. FHWA-HRT-06-133. FHWA: Austin, 2007.

THOMAS, M.D.A.; FOUNIER, B.; FOLLIARD, K.J. **Protocol for Selecting Alkali-Silica Reaction (ASR)-Affected Structures for Lithium Treatment**. Federal Highway Administration. Report No. FHWA-HRT-04-113. FHWA: McLean, 2004.

TIBOLLA, H. *et al.* Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and mechanical treatments: Characterization and cytotoxicity assessment. **Food Hydrocolloids**. v. 75, p. 192-201, fev. 2018.

TIECHER, F. **Reação álcali-agregado**: avaliação do comportamento de agregados do sul do Brasil quando se altera o cimento utilizado. 2006, 182 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2006.

TIMELL, T.E. Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicelluloses. **Wood Science and Technology**. v. 1, p. 45-71, 1967.

TISCHER, P.C.S. *et al.* Nanostructural Reorganization of Bacterial Cellulose by Ultrasonic Treatment. **Biomacromolecules**. v. 11, p. 1217–1224, 2010.

TOSUN, K.; FELEKOGLU, B.; BARADAN, B. The effect of cement alkali content on ASR susceptibility of mortars incorporating admixtures. **Building and Environment**. v. 42, p. 3444-3453, 2007.

ÚNIAO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR – ÚNICA. Disponível em: <<https://unica.com.br/setor-sucroenergetico/acucar/>>. Acesso em: 04 abr. 2020.

URHAN, S. Alkali silica and pozzolanic reactions in concrete. Part 1: interpretation of published results and an hypothesis concerning the mechanism. **Cement and Concrete Research**. v. 17, p. 141-152, 1987.

VALDUGA, L. **Reação álcali-agregado**: mapeamento de agregados reativos do estado de São Paulo. 2002, 213 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2002.

VALDUGA, L.; PAULON, V. A. Reação Álcali-agregado: mapeamento de agregados reativos do estado de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 2004, 46., 2004, Florianópolis. **Anais** [...] Florianópolis, 2004. v. 1. p. 143-152.

VIAJAMALA, S. *et al.* Heat and Mass Transport in Processing of Lignocellulosic Biomass for Fuels and Chemicals. In: SINGH, O.V.; HARVEY, S.P. **Sustainable Biotechnology: Sources of Renewable Energy**. Springer Science+Business Media, 2010, p. 1-18.

- VIEIRA, A. C. **Produção de nanocelulose a partir da casca de eucalipto iodegradada por “*Pycnopus Sanguineus*”**. 2018, 81 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Estadual Paulista. Botucatu, 2018.
- VISSER, J.H.M. Fundamentals of alkali-silica gel formation and swelling: Condensation under influence of dissolved salts. **Cement and Concrete Research**. v. 105, p. 18-30, mar. 2018.
- WANG, H.; WU, D.; MEI, Z. Effect of fly ash and limestone powder on inhibiting alkali aggregate reaction of concrete. **Construction and Building Materials**. v. 210, p. 620-626, jun. 2019.
- WANG, H; GILLOTT, J.E. Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide. **Cement and Concrete Research**. v. 21, p. 647-654, 1991.
- WANG, K. *et al.* Permeability study of cracked concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 27, n. 3, p. 381-393, mar. 1997.
- WANG, L. *et al.* Comparison between the effects of phosphorous slag and fly ash on the C-S-H structure, long-term hydration heat and volume deformation of cement-based materials. **Construction and Building Materials**. v. 250, 118807, jul. 2020.
- WANG, Q.Q. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**. v. 19, p. 1631-1643, 2012.
- WEI, J. *et al.* Mitigating alkali-silica reaction induced concrete degradation through cement substitution by metakaolin and bentonite. **Applied Clay Science**. v. 182, p. 1-14, dez. 2019.
- WU, Y-Z. *et al.* Degradation model of bond performance between deteriorated concrete and corroded deformed steel bars. **Construction and Building Materials**. v. 119, p. 89-95, ago. 2016.b.
- WU, Z. *et al.* Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC). **Cement and Concrete Composites**. v. 70, p. 24-34, 2016.a.
- WULANDARI, W.T.; ROCHLIADI, A.; ARCANA, I.M. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. **Materials Science and Engineering**. v. 107, p. 1-7, 2016.
- YANG, H.; LI, P., RAO, M. Long term investigation and inhibition on alkali-aggregates reaction of Three Gorges Dam concrete. **Construction and Building Materials**. v. 151, p. 673-681, out. 2017.
- YE, H.; JIN, N.; JIN, X. An Experimental Study on Relationship among Water Sorptivity, Pore Characteristics, and Salt Concentration in Concrete. **Periodica Polytechnica Civil Engineering**. v. 61, p. 530-540, 2017.
- ZAABA, N. F.; JAAFAR, M.; ISMAIL, H. Tensile and morphological properties of nanocrystalline cellulose and nanofibrillated cellulose reinforced PLA

bionanocomposites: A review. **Polymer Engineering and Science**. v. 61, n. 1, p. 22-38, out. 2020

ZEIDAN, M.; SAID, A.M. Effect of colloidal nano-silica on alkali-silica mitigation. **Journal of Sustainable Cement-Based Materials**. v. 6, n. 2, p. 126-138, mai. 2016.

ZHANG, D. *et al.* Engineered Cementitious Composites (ECC) with limestone calcined clay cement (LC3). **Cement and Concrete Composites**. v. 114, 103766, nov. 2020.

ZHANG, M.; ZHANG, W.; XIE, F. Experimental study on ASR performance of concrete with nano-particles. **Journal of Asian Architecture and Building Engineering**. v. 18, n. 1, p. 2-8, 2019.

ZHANG, X. *et al.* Graphite-reinforced Portland cement composites at alternate ultra-high temperatures. **Powder Technology**. v. 378, p. 647-658, jan. 2021.

ZUBKOVA, N.V. *et al.* Crystal structures of shlykovite and cryptophyllite: comparative crystal chemistry of phyllosilicate minerals of the mountainite family. **European Journal of Mineralogy**. v. 22, n. 4, p. 547-555, mai. 2010.