

HAC2018 | V Congresso Ibero-americano sobre Betão Auto-compactável e Betões Especiais

Valência, 5 e 6 de Março de 2018

Estudo da microcelulose em compósitos cimentícios

Lívia Fernanda Silva ⁽¹⁾, Shama Parveen ⁽²⁾, Aloysio Gomes Filho ⁽³⁾, Raul Fangueiro ^(2,4),
Paula Sardeiro ⁽⁵⁾ e Romel Dias Vanderlei ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ PCV, Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá, Brasil.

⁽²⁾ Fibrous Materials Research Group, Universidade do Minho, Portugal.

⁽³⁾ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil.

⁽⁴⁾ Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho, Portugal.

⁽⁵⁾ Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Maringá, Brasil.

DOI: <http://dx.doi.org/10.4995/HAC2018.2018.6275>

RESUMO

Materiais em escala nano e micro oferecem novas possibilidades para compósitos cimentícios com melhor desempenho mecânico. Os tamanhos reduzidos permitem interações entre a celulose e o sistema de cimento, contribuindo de forma potencial para o combate das microfissuras e aumento da resistência do concreto. A metodologia da pesquisa seguiu um roteiro em que foram realizados ensaios com argamassas confeccionadas contendo diferentes dosagens de MCC (microcelulose cristalina) em relação à massa de cimento, em que foram feitos os ensaios de degradação em meio alcalino da MCC, e resistências à compressão e à flexão de compósitos cimentícios. Em relação a degradação em meio alcalino, observou-se pequenas alterações na estrutura química da MCC, e que as alterações se tornam mais efetivas quanto maior o tempo de exposição da MCC ao meio alcalino. Em relação às resistências à compressão, observou-se um aumento de resistência da ordem de 30% quando adicionado 0,2% de MCC, em relação a massa de cimento, se comparado aos compósitos sem MCC. Em relação à resistência à flexão, observou-se um aumento progressivo até a porcentagem de 0,6% de MCC, sendo esta que deteve o pico máximo de resistência de 7,67 MPa, representando aumento de 20% em relação aos compósitos sem MCC.

PALAVRAS-CHAVE: microcelulose, resistência à compressão, microfissuras.

1.-INTRODUÇÃO

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

Segundo [1], o concreto é composto de agregados finos e grosseiros mantidos juntos por um ligante de cimento hidratado, é um dos materiais de construção mais importantes e é utilizado em diversas áreas do projeto incluindo fundações, componentes estruturais, estradas e barragens. No entanto, a principal desvantagem do concreto é a sua natureza frágil o que é atribuído à sua fraca resistência à formação de fissuras, baixa resistência à tração e capacidade de deformação. Muitas tentativas têm sido direcionadas para melhorar o desempenho dos materiais com base no cimento, manipulando as propriedades dos compósitos de cimento com misturas, materiais cimentícios suplementares, e fibras [2].

A adição de nanopartículas permite que o concreto se torne mais denso e com uma melhor microestrutura, tornando-o mais durável e resistente à degradação ambiental [3].

Materiais em forma de nano e microfibras apresentam propriedades únicas quando comparadas com outras morfologias principalmente devido à elevada relação de área de superfície em relação ao peso, alto volume e pequena dimensão dos poros [4].

Fibras podem ser adicionadas à matriz cimentícia e apresentam vantagens como o aumento da capacidade de deformação, o aumento da resistência a impacto e controle de fissuras dos compósitos. Em muitas aplicações, o aumento destas propriedades é mais interessante do que um aumento na resistência [5].

As pesquisas em andamento buscam desenvolver uma nova geração de materiais de infraestrutura, como o cimento e concreto, com alto desempenho, multifuncional, com materiais renováveis, e fazer uma ruptura radical com a engenharia tradicional, quebrando paradigmas [6].

A nanotecnologia, ciência que se utiliza da matéria em nível atômico e molecular para a construção de novos produtos, tem despertado a atenção de pesquisadores das mais diversas áreas no mundo devido ao seu enorme potencial ainda não totalmente explorado e a grande possibilidade de aplicações nos mais variados setores [7].

Na engenharia civil, diversas áreas podem ser beneficiadas com a nanotecnologia, incluindo a concepção e processos de construção, tais como novos materiais estruturais com propriedades únicas, compósitos mais leves e fortes [8].

Os nanomateriais apresentam elevada área superficial específica, possibilitam melhorar as propriedades mecânicas, durabilidade e módulo de elasticidade, diminuindo a porosidade e, portanto a prevenção de iniciação de trincas [9].

Portanto, a nanoengenharia abrange as técnicas de manipulação da estrutura à escala nanométrica para desenvolver uma nova geração de compósitos de cimentos adaptados, multifuncionais, o com o desempenho mecânico e durabilidade superiores tendo potencialmente uma gama de novas propriedades, tais como: baixa resistividade elétrica, capacidade de automonitoramento, auto-limpeza, auto-cura, alta ductilidade, e autocontrole de fissuras [10].

Segundo [11], a nanocelulose é um dos materiais que tem recebido crescente atenção mundial pelo seu grande potencial de aplicações e pela celulose possuir forte apelo sustentável por ser obtida a partir de fontes renováveis e, também, por ser biodegradável.

As pesquisas e desenvolvimentos em nanocelulose têm aumentado consideravelmente nos últimos anos, com a entrada de novas empresas, instituições e grupos de pesquisas, buscando novos conhecimentos, processos, composições e aplicações [11].

O conceito de utilização de nanocelulose como reforço foi originado a partir da possibilidade de explorar a elevada rigidez e resistência dos cristais de celulose em aplicações compostas [12].

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo principal apresentar algumas aplicações da nanotecnologia na engenharia civil, em especial, o uso da microcelulose cristalina (MCC), com o objetivo de melhorar o desempenho das matrizes cimentícias.

2. - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1.- Materiais

Utilizou-se para o desenvolvimento dos compósitos cimentícios desta pesquisa os seguintes materiais: cimento, areia, microcelulose cristalina (MCC) e água.

O cimento utilizado nos ensaios foi o CPV-ARI de acordo com os critérios da norma [13].

Foi utilizada a areia normal, padronizada conforme a norma [14].

A microcelulose cristalina utilizada nos ensaios possui coloração branca, formato em pó, Ph de 4,5 a 7,5, densidade de 0,6 g/ML. Foi adquirida do laboratório Sigma – Aldrich Corporation.

2.1.- Método

Para o desenvolvimento do trabalho a investigação experimental foi dividida em: análise da degradação alcalina da MCC, e análise das propriedades mecânicas de argamassas com diferentes quantidades de MCC.

2.1.1.- Degradação alcalina da MCC

Devido ao compósito cimentício ter em seu interior um Ph altamente alcalino, foi preparada uma solução com 0,01M de NaOH de Ph 12 e, em cada 100 ml foram adicionadas 10 mg de MCC. As amostras foram submetidas à exposição por degradação durante 3, 7 e 14 dias, sendo a temperatura controlada de 25 °C.

Após a exposição, às amostras foram colocadas em um filtro acoplado a uma bomba a vácuo e lavadas com água destilada para se obter a leitura de seu pH.

Em seguida, foi realizado os ensaios de FTIR em FT-IR VERTEX 70/70v da marca Bruker. Foram obtidos quatro resultados, um para a microcelulose sem sofrer degradação alcalina (sem ser submetida ao tratamento) e outros referentes as idades de degradação: 3, 7 e 14 dias . Ao longo de cada amostra o ensaio foi realizado com comprimento de onda de $600 - 4000\text{cm}^{-1}$.

2.1.2.- Propriedades da argamassas com e sem MCC

Foi desenvolvida argamassa de referência com o traço 1:3, definido pela norma [15], composta de cimento, areia normal e água, tendo como característica fixa o índice de consistência de $180\text{ mm} \pm 10\text{ mm}$.

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

O processo de dispersão da MCC em solução aquosa consistiu em colocar em um bécher 225ml de água e adicionar MCC na quantidade exigida para cada argamassa e aguardar 48 horas para total saturação da MCC. A amostra então foi levada ao agitador magnético durante 45 minutos a fim de mantê-la suspensa em água para a execução do traço. O processo de dispersão da MCC foi adaptado de [16].

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

A resistência à compressão foi avaliada nas idades de 3, 7, 28 e 56 dias, em corpos-de-prova cilíndricos, de tamanho de 5cm x 10cm, sendo 4 amostras por idade, que foram comprimidos axialmente até a ruptura conforme procedimentos de ensaio da norma [17].

A influência da microcelulose na resistência à tração na flexão das argamassas foi avaliada pelo ensaio de corpos-de-prova prismáticos, de tamanho 4cm x 4cm x 16cm, na idade de 56 dias, que foram rompidos à flexão em três pontos, conforme procedimentos de ensaio da norma [18].

3. - RESULTADOS

2.1.- Espectroscopia de infravermelho (FTIR) da MCC

O FTIR permite a completa caracterização da estrutura química ao identificar os grupos funcionais presentes em cada amostra [19].

E ainda, segundo [20], a espectrofotometria é uma técnica adequada para estabelecer as variações introduzidas pelos diferentes tratamentos sobre a estrutura química de fibras naturais. Na Figura 1 observa-se os espectros de FTIR para a MCC sem tratamento e com a MCC em tratamento de 3, 7 e 14 dias . Os picos para a vibração dos grupos funcionais característicos da MCC e referentes aos comprimentos de onda são identificados com a numeração correspondente ao comprimento de onda nos espectros.

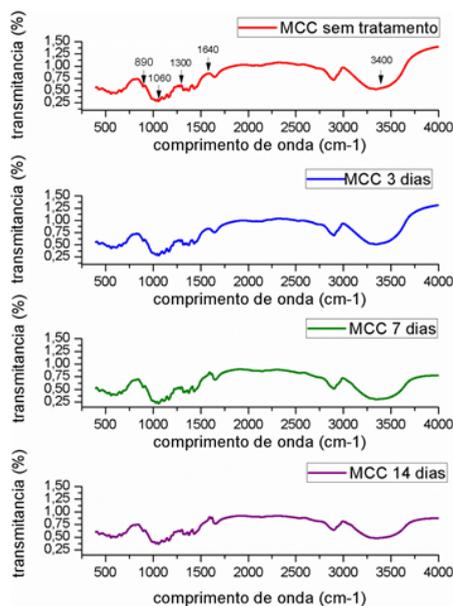


Figura 1. Espectros da MCC sem degradação e com degradação aos 3, 7 e 14 dias

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

A celulose é composta principalmente de alcanos, aromáticos, ésteres, cetonas e álcoois, com diferentes grupos funcionais contendo oxigênio [19].

Devida a exposição da MCC aos dias de tratamento observa-se pequenas alterações morfológicas em presença do pH alcalino e a temperatura de 25 °C.

Segundo [21], os picos de 890 cm^{-1} e 1060 cm^{-1} são relacionados as forças de vibração de C-O e ao movimento de vibrações de C-H da celulose. Observa-se que neste pico não houve alteração após o tratamento de degradação alcalina.

O pico localizado em torno de 1300 cm^{-1} representa uma mudança de simetria em comparação a MCC sem tratamento e aos 14 dias de tratamento do grupo C-H [22]. Segundo [23], o pico relacionado a 1640 cm^{-1} é devido a uma modificação de absorção de água. Observa-se alteração na absorção antes e após a degradação.

O pico em torno de 3400 cm^{-1} é representado por C-H e grupo de O-H. O pico corresponde a ligações de hidrogênio e grupos de hidroxila (OH) da estrutura da MCC. Estes resultados podem indicar que a MCC não foi removida durante o tratamento de degradação alcalina e que sua estrutura é comum em todas as amostras [24].

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

2.2.- Propriedades mecânicas

As resistências à compressão dos compósitos cimentícios foram analisadas de acordo com a quantidade de MCC e as suas idades, e os resultados são mostrados na Figura 2.

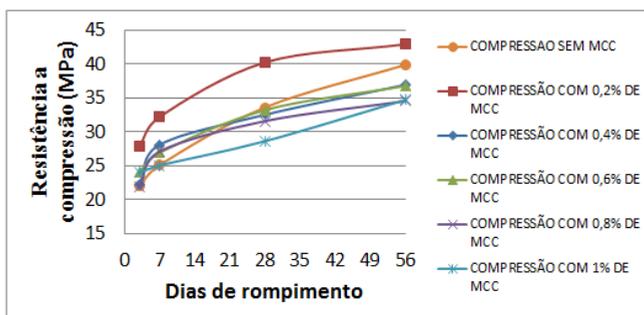


Figura 2. Comportamento da resistência à compressão com a idade

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

Em estudo com cristais de celulose em pasta de cimento, [25] conclui que isto pode ser causado por aglomeração da celulose promovendo defeitos na pasta.

Na Figura 3, é possível observar que as resistências à compressão em todas as idades de rompimento possuem comportamentos parecidos, sendo que em todas há um ganho considerável na taxa de 0,2% de adição de MCC e que nas demais porcentagens a resistência se manteve praticamente estável.

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

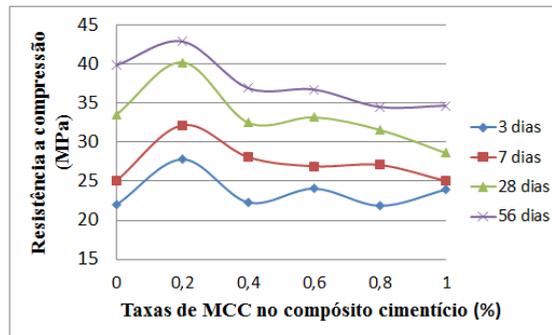


Figura 3. Comportamento da resistência à compressão com a adição da MCC

As resistências à flexão nos compósitos cimentícios com o aumento da taxa da MCC foram medidas na idade de 56 dias com corpos-de-prova prismáticos, de tamanho 4cm x 4cm x 16cm, rompidos à flexão em três pontos, conforme procedimentos de ensaio [18].

Os resultados das resistências à flexão são mostrados na Figura 4.

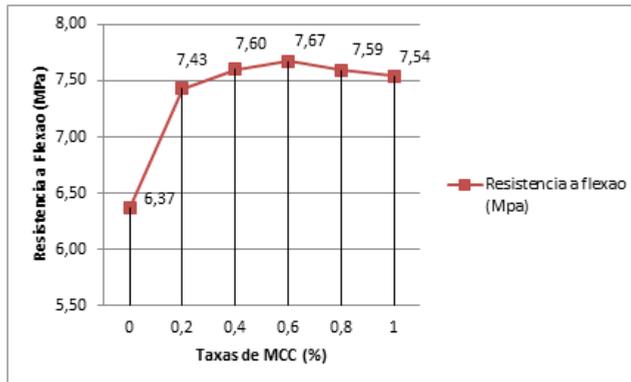


Figura 4. Comportamento da resistência à flexão com a adição da MCC

Na Figura 4 observa-se um aumento progressivo até a porcentagem de 0,6% de MCC, sendo esta que deteve o pico máximo de resistência à flexão de 7,67 MPa, este aumento foi de cerca de 20% em relação ao compósito sem MCC. Após isto há um decréscimo na resistência em decorrência do aumento das taxas de MCC. Segundo [25], os seus ensaios mostram um aumento na resistência à flexão de cerca de 30% com apenas volume de 0,2% de cristais de nanocelulose em relação ao cimento.

Em relação ao pico máximo de resistência à flexão ser com taxa de MCC de 0,6% e em resistência à compressão de 0,2% de MCC, [26] explica que em ensaios de tensão à flexão em compósitos com adição de celulose há a tendência ao comportamento de um elastômero

em que redistribui tensões no compósito, o que provoca microfendas ou fissuras em muitos locais resultando assim num mecanismo de dissipação de energia mais eficiente.

4. -CONCLUSÕES

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

Em relação a resistência à compressão, a taxa de 0,2% de adição de MCC em compósitos cimentícios, em relação a massa de cimento, em todas as idades apresentou um aumento significativo da resistência, sendo que nas idades de 7 e 28 dias apresentaram o maior ganho, em torno de 30%, comparado ao compósito sem adição de MCC. E, que nas adições de MCC nas taxas de 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1% não acrescem a resistência porem também não prejudicam as propriedades mecânicas dos compósitos.

Em ensaio de resistência à tração na flexão houve um aumento progressivo até a porcentagem de 0,6% de MCC, sendo esta que deteve o pico máximo de resistência de 7,67MPa, este aumento foi de cerca de 20% em relação ao compósito sem MCC. Após isto há um decréscimo na resistência em decorrência do aumento das taxas de MCC.

REFERÊNCIAS

- [1] MO, Y. L.; ROBERTS, R. H.; Carbon nanofiber concrete for damage detection of infrastructure. **Advances in Nanofibers**, chapter 5, p. 125-143, 2013.
- [2] CHUAH, S. P. Z.; SANJAYAN, J. G.; WANG, C. M.; DUAN, W. H. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. **Construction and Building Materials**, v. 73, p.113–124, 2014.
- [3] HARSH, S.; ALI, M. M.; PAHUJA, A. Application of nanotechnology in cement and concrete for greater sustainability. **National Council for Cement and Building Materials Ballabgarh**, 12th NCB INTERNATIONAL SEMINAR, New Delhi, 2011.
- [4] KRIEGLER, C.; ARRECHI, A.; KIT, K.; MCCLEMENTS, D.; WEISS, J. **Functional nanofibers and their applications**. Cambridge, 2008.
- [5] MOTTA, L. A. C.; AGOPYAN, V. **Caracterização de Fibras Curtas Empregadas na Construção Civil**. Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo. 16p, 2007.
- [6] CAO, Y.; WEISS, W.J.; YOUNGBLOOD, J.; MOON R.; ZAVATTIERI, P. Performance-enhanced cementitious materials by cellulose nanocrystal additions.

- Production and Application of Cellulose Nanomaterials.** Peachtree Corners, USA, p. 135-136, 2013.
- [7] VIANA, L. C. **Desenvolvimento de filmes celulósicos nanoestruturados a partir da polpa kraft de pinus sp.** 2013. 125 f. Tese (Doutorado em Engenharia Florestal) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- [8] BHUVANESHWARI, B.; SASMAL, S. ; RIYER, N. Nanoscience to nanotechnology for civil engineering – proof of concepts. **Recent Researches in Geography, Geology, Energy, Environment, and Biomedicine**, India, p. 230-235, 2011.
- [9] RAKI, L.; BEAUDOIN, J.; ALIZADEH, R.; MAKAR, J.; SATO, T. Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. **Materials** n. 3, 918-942, 2010.
- [10] SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2060–2071, 2010.
- [11] MILANEZ, D. H. **Nanotecnologia: indicadores tecnológicos sobre os avanços em materiais a partir da análise de documentos de patentes.** 2011. 176 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- [12] LEE, K. Y.; AITOMAKI, Y.; BERGLUND, L. A.; OKSMAN, K.; BISMARCK, A. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites Science and Technology**, Inglaterra, n. 105, p. 15-27, 2014.
- [13] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 5733. Cimento Portland com alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.
- [14] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 7214. Areia normal para ensaio de cimento. Rio de Janeiro, 1982.
- [15] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 7215. Cimento Portland – determinação da resistência a compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- [16] PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGUEIRO, R. A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites. **Journal of Nanomaterials**, vol. 2013, p. 1-19, 2013.
- [17] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 5739. Concreto -Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos Rio de Janeiro, 2007.
- [18] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM C348: Standard test method for flexural strength of hydraulic-cement mortars. Estados Unidos, 2014.

- [19] GONZALEZ, J. S.; LUDUEÑA, L. N.; PONCE, A.; ALVAREZ, V. A. Poly (vinyl alcohol) / celulosenanowhiskersnanocomposite hydrogels for potential wound dressings. **Materials Science and Engineering C**, Argentina, v. 34, p. 54-61, 2014.
- [20] GAÑAN, P.; CRUZ, J.; GARBIZU, S.; ARBELAIZ, A.; MONDRAGON, I. Stem and brunch banana fibers from cultivation wastes: effect of treatments on physic – chemical behavior. **Wiley InterScience**, Colombia, 2004
- [21] ALEMDAR, A.; SAIN, M. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – wheat straw and soy hulls. **Bioresource Technology**, Canada, v.99, p.1664-1671, 2007.
- [22] SUN, X.F.; XU, F.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M.S. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam – exploded wheat straw. **Carbohydrate Polymers**, China, v. 340, p. 97-106, 2005.
- [23] HAAFIZ, M. K. M.; HASSAN, A.; ZAKARIA, Z.; INUWA, I.M. Isolation and characterization of cellulose nanowhiskers from oil palm biomass microcrystalline cellulose. **Carbohydrate Polymers**, Malaysia, v. 103, p. 119-125, 2014.
- [24] JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibers and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, Malaysia, v. 37, p. 93-99, 2012.
- [25] CAO, Y., ZAVATERRI, P., YOUNGBLOOD, J., MOON R., WEISS, J. The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste. **Cement e Concrete Composites**, EstadosUnidos, v. 56, p. 73-83, 2015.
- [26] ESCAMILLA, G. C.; LAVIADA, J. R.; CAUICH-CUPUL, J.I.; MENDIZABAL, E.; PUIG, J.E; HERRERA- FRANCO, P. J. Flexural, impact and compressive properties of a rigid – thermoplastic matrix/cellulose fiber reinforced composites. **Composites: Part A 33**, Mexico, v.33, 2002, p. 539-549.