

Daniel Vicente Filipak Vanin

**DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-
MECÂNICAS DO NANOCOMPÓSITO PASTA DE
CIMENTO/NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas.

Orientador: Prof. Dr. Claudimir A. Carminatti

Joinville
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Vanin, Daniel Vicente Filipak
DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS
DO NANOCOMPÓSITO PASTA DE CIMENTO/NANOCRISTAIS DE
CELULOSE / Daniel Vicente Filipak Vanin ;
orientador, Claudimir Antonio Carminatti, 2019.
135 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós
Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas,
Joinville, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2.
Nanocompósitos. 3. Pasta de Cimento. 4. Nanocristais
de Celulose. 5. Propriedades dinâmico-mecânicas. I.
Carminatti, Claudimir Antonio. II. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação
em Engenharia e Ciências Mecânicas. III. Título.

Daniel Vicente Filipak Vanin

**DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DINÂMICO-
MECÂNICAS DO NANOCOMPÓSITO PASTA DE
CIMENTO/NANOCRISTAIS DE CELULOSE**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de
“Mestre” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Engenharia e
Ciências Mecânicas

Joinville, 14 de fevereiro de 2019.

Prof. Régis Kovacs Scalice, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Claudimir A. Carminatti, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Derce de Oliveira Souza Recouvreux, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, PhD.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Fernando Pelisser, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial minha mãe, Marli e minhas irmãs, Beatriz e Carolina, que sempre me apoiaram e me deram suporte no decorrer da vida acadêmica. Aos meus sobrinhos, que me proporcionaram alegrias renovadoras e inocentes.

Ao meu avô, *in memoriam*, que sempre acreditou em meu potencial e foi um dos grandes exemplos de minha vida.

Agradeço também ao apoio incondicional de Viviane, parceira que cruzou meu caminho neste período de foco e dedicação.

Os agradecimentos estendem-se também aos laboratórios que possibilitaram a realização desta pesquisa, bem como os técnicos e responsáveis envolvidos. Ao Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos, Laboratório de Vibrações e Acústica e o Laboratório de Construção Sustentável, do Centro Tecnológico de Joinville. Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica, ao Laboratório de Materiais e a Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, do Centro Tecnológico. À Central de Análises do Departamento de Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Todos Centros pertencentes à Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Também, ao Laboratório de Ensaio Mecânicos II da UNISOCIESC, ao Laboratório de Ecotoxicologia da Universidade da Região de Joinville (UNIVILLE) e ao Laboratório de Materiais e Estruturas do Centro de Estudos de Engenharia Civil da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

À CGP Applied Technologies e a Fibria Celulose S.A. pela doação dos materiais.

Ao meu orientador, prof. Dr. Claudimir Antonio Carminatti, pela confiança e orientação deste trabalho, além dos conselhos concedidos. Agradeço também à prof.^a Dra. Derce de Oliveira Souza Recouvreux pelos conselhos e sugestões, além de toda a ajuda dentro do laboratório. Ainda, agradeço ao prof. Dr. Thiago Antônio Fiorentin pela ajuda na execução de ensaios e interpretação dos resultados. O carinho estende-se também aos colegas do LPMC.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.

(Albert Einstein)

RESUMO

A produção anual de cimento em 2017 foi de aproximadamente 4,1 bilhões de toneladas, sendo responsável por cerca de 5 a 8% das emissões totais de CO₂ do planeta. Como alternativa para tornar sua hidratação mais eficaz, e também com um cunho ambiental, a adição de nanocristais de celulose (NCC) em pastas de cimento vem sendo explorada, estimando-se um consumo mundial de mais de 8 milhões de toneladas de NCC com esta prática. Com isso, esta pesquisa procurou caracterizar as propriedades dinâmico-mecânicas do nanocompósito pasta de cimento/NCC. Foram desenvolvidas formulações com cimento de alta resistência inicial, aditivo superplastificante de base policarboxilato, e 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0% de NCC, sendo os nanocompósitos analisados aos sete dias de hidratação quanto às propriedades mineralógicas, morfológicas, físico-químicas e dinâmico-mecânicas. Os resultados demonstraram que não houve variações na mineralogia, e o grau de hidratação dos nanocompósitos aumentou de forma semi-linear com a adição de NCC ($R^2 = 0,8722$). Para o maior teor de NCC foi identificado um aumento de 14,82% na hidratação em relação à referência. A adição de NCC resultou numa evolução retardada no módulo de elasticidade dinâmico, além de uma tendência de taxa de crescimento maior no fator de amortecimento. Os módulos de elasticidade dinâmicos determinados pela Velocidade do Pulso Ultrassônico apresentaram valores entre 10 e 40%, aproximadamente, maiores que na Técnica de Excitação por Impulso. Os resultados da Análise Dinâmico Mecânica mostraram que a adição de NCC conferiu uma redução na elasticidade dos nanocompósitos. Por fim, houve uma redução na resistência à compressão conforme o aumento no teor de NCC para os teores acima de 0,1%. Assim, pode-se concluir que a adição de NCC em pasta de cimento preparada com superplastificante, além de melhorar as propriedades dinâmico-mecânicas, confere uma redução na elasticidade ao material aos sete dias de hidratação.

Palavras-chave: Nanocompósitos. Pasta de cimento. Nanocristais de celulose. Propriedades dinâmico-mecânicas.

ABSTRACT

Annual cement production in 2017 was approximately 4.1 billion tons, accounting for about 5 to 8% of the world's total CO₂ emissions. As an alternative to make cement hydration more effective, and also with an environmental concern, the addition of cellulose nanocrystals (CNC) in cement pastes has been explored, estimating worldwide consumption of more than 8 million tons of CNC with this practice. Therefore, this research aimed to characterize the dynamic-mechanical properties of the cement paste/CNC nanocomposite. Formulations with initial high strength cement, polycarboxylate-based superplasticizer, and 0.1, 0.2, 0.5 and 1.0% CNC were developed, and the nanocomposites were analyzed on mineralogical, morphological, physico-chemical and dynamic-mechanical properties at seven hydration days. The results showed that there were no changes in the mineralogy, and the degree of hydration of the nanocomposites increased semi-linearly with increasing CNC loadings ($R^2 = 0.8722$). For the higher content of CNC an increase of 14.82% in degree of hydration was identified with respect to the reference. The addition of CNC resulted in a delayed evolution in the dynamic modulus of elasticity and in a tendency of higher growth rate in the damping factor. The dynamic modulus of elasticity determined by the Ultrasonic Pulse Velocity presented values between 10 and 40%, approximately, greater than those in the Impulse Excitation Technique. The results of the Dynamic Mechanical Analysis showed that the addition of CNC conferred a reduction in the elasticity of the nanocomposites. Finally, there was a reduction in the compressive strength as increasing CNC content for loadings above 0.1%. Thus, it can be concluded that the addition of CNC in cement paste prepared with superplasticizer, besides improving the dynamic-mechanical properties, confers a reduction in the elasticity of the material at seven hydration days.

Keywords: Nanocomposites. Cement paste. Cellulose nanocrystals. Dynamic-mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Trabalhos publicados com a temática pasta de cimento e nanocristais de celulose.....	31
Figura 2 - Estrutura molecular da Celulose.....	34
Figura 3 - Estrutura Hierarquizada da Celulose Vegetal.....	34
Figura 4 - Etapas de hidratação do grão de cimento	41
Figura 5 - Curva de fluxo de calor	44
Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura de C ₃ S com a) 1,5 h, b) 3 h, c) 6 h e d) 9 h de hidratação	45
Figura 7 - Representação esquemática do SP policarboxilato e o efeito de repulsão estérica das partículas de cimento	47
Figura 8 - Configuração de suporte, impacto e aquisição de dados para os modos transversal e torcional	49
Figura 9 - Definição dos pontos para aplicação do método da largura da meia potência	50
Figura 10 - Esquema ilustrativo das a) propriedades dinâmicas e b) suas relações.....	52
Figura 11 - Resultado típico do ensaio DMA.....	53
Figura 12 - Grau de hidratação de pasta de cimento adicionada de NCC e SP com 7 dias de hidratação	54
Figura 13 - Ilustração esquemática do <i>Short-circuit-diffusion</i>	55
Figura 14 - Desenho esquemático representando os aglomerados de NCC e o efeito do processo de dispersão	56
Figura 15 - Esquema dos dois tipos de CNC na pasta de cimento fresca	58
Figura 16 - Concentração de aNCC	58
Figura 17 - Curvas calorimétricas do cimento ASTM tipo I/II	61
Figura 18 - Curvas calorimétricas do cimento ASTM tipo V	61
Figura 19 - Fluxograma dos corpos de prova e respectivos ensaios	64
Figura 20 - Corpos de prova a) cilindro, b) prisma e c) pastilha	64
Figura 21 - Imagem do microscópio eletrônico TEM.....	68
Figura 22 - Processo de homogeneização dos NCC.....	68
Figura 23 - Etapas de mistura para a preparação da pasta de cimento ..	70
Figura 24 - Moldagem dos corpos de prova.....	71
Figura 25 - Imagem do difratômetro de raios-X	72
Figura 26 - Imagem dos microscópios eletrônicos a) SEM e b) FESEM	73
Figura 27 - Imagem da a) recobridora de ouro e b) amostras após recobrimento	73
Figura 28 - Imagem do analisador térmico	74

Figura 29 - Amostras em a) estufa e b) dessecador	75
Figura 30 - Banho Maria digital a) equipamento e b) disposição das amostras	76
Figura 31 - Configuração de apoio e posição do acelerômetro para o IET	77
Figura 32 - FRF do NC0,0_1	77
Figura 33 - Medição da UPV com o Pundit Lab+	78
Figura 34 - Equipamento DMA 242 E Artemis (Netzsch).....	79
Figura 35 - Prensa universal EMIC com célula de carga 2000 kN	79
Figura 36 - Micrografias de transmissão da solução de NCC 1%: a) dispersão, b) aglomerado e c) detalhe	82
Figura 37 - Corpos de prova prismáticos ($4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$).....	83
Figura 38 - Corpos de prova cilíndricos ($4 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$)	84
Figura 39 - Corpo de prova pastilha ($26 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$).....	84
Figura 40 - Difractogramas dos nanocompósitos formulados	85
Figura 41 - Concentrações de portlandita	86
Figura 42 - Concentração de tobermorita.....	87
Figura 43 - Concentração de etringita.....	87
Figura 44 - Concentração de alita	88
Figura 45 - Concentração da calcita.....	89
Figura 46 - Concentração de picos não definidos	89
Figura 47 - Micrografia do NC0,0 obtida no SEM com magnificação de a) 500×, b) 2000× e c) 5000×	91
Figura 48 - Micrografia do NC0,1 obtida no SEM com magnificação de a) 500×, b) 2000× e c) 8000×	93
Figura 49 - Micrografia do NC0,2 obtida no SEM com magnificação de a) 500×, b) 2000× e c) 8000×	94
Figura 50 - Micrografia do NC0,5 obtida no SEM com magnificação de a) 500×, b) 2000× e c) 8000×	95
Figura 51 - Micrografia do NC1,0 obtida no SEM com magnificação de a) 500×, b) 2000× e c) 8000×	96
Figura 52 – Micrografia do NC0,0 obtida no FESEM com magnificação de.....	98
Figura 53 - Micrografia do NC0,1 obtida no FESEM com magnificação de.....	99
Figura 54 - Micrografia do NC0,2 obtida no FESEM com magnificação de.....	100
Figura 55 - Micrografia do NC0,5 obtida no FESEM com magnificação de.....	101

Figura 56 - Micrografia do NC1,0 obtida no FESEM com magnificação de.....	102
Figura 57 - Curvas de decomposição térmica dos nanocompósitos	103
Figura 58 - Derivadas das curvas de decomposição térmica dos nanocompósitos.....	104
Figura 59 - Grau de hidratação dos nanocompósitos aos sete dias de hidratação	106
Figura 60 - Espectro analítico qualitativo NC0,0.....	107
Figura 61 - Espectro analítico qualitativo NC0,1	108
Figura 62 - Espectro analítico qualitativo NC0,2.....	109
Figura 63 - Espectro analítico qualitativo NC0,5	110
Figura 64 - Espectro analítico qualitativo NC1,0.....	111
Figura 65 - Massa específica seca dos nanocompósitos.....	112
Figura 66 - Índice de absorção e volume de poros permeáveis.....	113
Figura 67 - Módulo de elasticidade dinâmico determinado pelo IET .	115
Figura 68 - Módulo de cisalhamento dinâmico determinado pelo IET	116
Figura 69 - Coeficiente de Poisson dinâmico determinado pelo IET..	117
Figura 70 - Fator de amortecimento determinado pelo IET	118
Figura 71 - Módulos de elasticidade dinâmico determinado pelo UPV	119
Figura 72 - Comparativo do valores de Ed determinados por IET e UPV	120
Figura 73 - Módulo de armazenamento dos nanocompósitos	121
Figura 74 - Módulo de perda dos nanocompósitos	122
Figura 75 - Amortecimento do material - tan de δ dos nanocompósitos	123
Figura 76 - Módulo complexo dos nanocompósitos	123
Figura 77 - Resistência à compressão dos nanocompósitos	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Nanomateriais de celulose	36
Tabela 2 - Propriedades de materiais de reforço	36
Tabela 3 - Tipos de Cimento Portland (CP) conforme a ABNT NBR 16697.....	38
Tabela 4 - Notação Química Cimentícia	39
Tabela 5 - Morfologias do C-S-H.....	43
Tabela 6 - Potencial Zeta (ζ)	59
Tabela 7 - Propriedade mecânicas dos nanocompósitos pasta de cimento/NCC.....	62
Tabela 8 - Matriz experimental dos nanocompósitos.....	63
Tabela 9 - Características do CP V-ARI RS Votoran	65
Tabela 10 - Características dos Nanocristais de Celulose	66
Tabela 11 - Características do SP ADVA 567	67
Tabela 12 - Análise semi-quantitativa NC0,0 determinada por EDS..	107
Tabela 13 - Análise semi-quantitativa NC0,1 determinada por EDS..	108
Tabela 14 - Análise semi-quantitativa NC0,2 determinada por EDS..	109
Tabela 15 - Análise semi-quantitativa NC0,5 determinada por EDS..	111
Tabela 16 - Análise semi-quantitativa NC1,0 determinada por EDS..	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Alumina
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Afm	Mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado
AFM	Microscopia de força atômica
Aft	Etringita
aNCC	Nanocristal de celulose aderido
AQL	Água quimicamente ligada
ASTM	American Society for Testing Materials
a/c	Fator água/cimento
BNC	Nanocelulose bacteriana
C	Óxido de cálcio
C ₂ AH ₈	Aluminato dicálcico hidratado
C ₂ S	Belita
C ₃ A	Celita
C ₃ AH ₆	Aluminato tricálcico hidratado
C ₃ S	Alita
C ₄ AF	Felita
C ₄ AH ₁₉	Aluminato tetracálcico hidratado
C-A-S-H	Silicoaluminato de cálcio hidratado
CFM	Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
CH	Portlandita
CNF	Nanofibrilas de celulose
CP	Cimento Portland
CP V-ARI RS	Cimento Portland tipo V de alta resistência inicial resistente à sulfatos
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CTC	Centro Tecnológico
CTJ	Centro Tecnológico de Joinville
DLS	Dispersão de luz dinâmica
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
<i>E'</i>	Módulo de armazenamento
<i>E''</i>	Módulo de perda
<i>E*</i>	Módulo complexo

E_A	Módulo de elasticidade axial
E_d	Módulo de elasticidade dinâmico
E_T	Módulo de elasticidade transversal
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
f	Frequência
F	Óxido de ferro III
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i>
FESEM	Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo
f_r	Frequência de ressonância
FRF	Função resposta em frequência
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
G_d	Módulo de cisalhamento dinâmico
H	Água
IET	Técnica de excitação por impulso
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
INCC	Nanocristal de celulose livre
LPMC	Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos
n'	Frequência natural transversal
n''	Frequência natural torcional
NBR	Norma Brasileira
NC	Nanocompósito
NCC	Nanocristal de celulose
P_c	Limite de percolação
pH	Potencial de hidrogênio
S	Sílica
\bar{S}	Sulfato
SBS	<i>Step-by-step</i>
SCD	<i>Short-circuit-diffusion</i>
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
SP	Superplastificante
TEM	Microscopia eletrônica de transmissão
TGA	Análise termogravimétrica
TRF	Transformada rápida de Fourier
u.a.	Unidade arbitrária

UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UPV	Velocidade do pulso ultrassônico
μ_d	Coefficiente de Poisson dinâmico
XRD	Difração de raios-X
δ	Diferença de fase
ε	Etringita
ε_0	Deformação
ζ	Potencial zeta
ξ	Fator de amortecimento crítico
π	Portlandita
ρ	Densidade
σ_0	Tensão
σ_f	Resistência à tração
Ψ	Calcita
τ	Tobermorita
ω	Espinho de NCC aglomerados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	29
1.1	JUSTIFICATIVA.....	30
1.2	OBJETIVOS	31
1.2.1	Objetivo geral	32
1.2.2	Objetivos específicos	32
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	32
2	REFERENCIAL TEÓRICO	33
2.1	CELULOSE	33
2.1.1	Estrutura Molecular da Celulose.....	33
2.1.2	Hierarquização	34
2.1.3	Nanocristais de Celulose	35
2.2	PASTA DE CIMENTO.....	37
2.2.1	Cimento Portland.....	37
2.2.1.1	Produção de CP	37
2.2.1.2	Tipos de CP.....	38
2.2.1.3	Composição química do CP.....	39
2.2.2	Hidratação do CP.....	40
2.2.2.1	Mecanismos de Hidratação	40
2.2.2.2	Hidratação dos Aluminatos	41
2.2.2.3	Hidratação dos Silicatos.....	42
2.2.2.4	Fluxo de Calor.....	43
2.2.2.5	Grau de hidratação	45
2.2.3	Aditivos e nanotecnologia associada ao CP.....	46
2.2.3.1	Agentes redutores de água	46
2.2.3.2	Inclusão de Nano Partículas	47
2.2.4	Propriedades dinâmico-mecânicas da pasta de cimento..	47
2.2.4.1	Técnica de excitação por impulso (IET)	48
2.2.4.2	Velocidade de pulso ultrassônico (UPV)	51

2.2.4.3	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	51
2.3	NANOCOMPÓSITO PASTA DE CIMENTO/NCC.....	53
2.3.1	Grau de hidratação.....	54
2.3.1	Mecanismos de Hidratação.....	55
2.3.2	Dispersão dos NCC na pasta de cimento.....	56
2.3.3.1	Potencial Zeta (ζ).....	59
2.3.3	Calorimetria.....	59
2.3.4	Estudos encontrados na literatura.....	62
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	63
3.1	MATERIAIS.....	65
3.1.1	Cimento Portland.....	65
3.1.2	Nanocristais de Celulose.....	66
3.2	METODOLOGIA.....	67
3.2.1	Caracterização dos NCC.....	67
3.2.2	Preparação dos Nanocompósitos.....	68
3.2.3	Caracterização dos Nanocompósitos.....	71
3.2.3.1	Mineralogia.....	71
3.2.3.2	Morfologia.....	72
3.2.3.3	Propriedades físico-químicas.....	73
3.2.4	Determinação das propriedades Dinâmico-Mecânicas....	76
3.2.4.1	Excitação por impulso (IET).....	76
3.2.4.2	Velocidade do pulso ultrassônico (UPV).....	78
3.2.4.3	Análise dinâmico-mecânica (DMA).....	78
3.2.5	Resistência à compressão.....	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	81
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS NCC.....	81
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	83
4.3	CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA.....	84
4.4	CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS.....	90

4.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	90
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FESEM).....	97
4.5	CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	103
4.5.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	103
4.5.2	Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....	106
4.5.3	Massa específica seca e índices de absorção.....	112
4.6	PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS	114
4.6.1	Excitação por impulso (IET)	114
4.6.2	Velocidade de Pulso Ultrassônico (UPV)	118
4.6.3	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA).....	120
4.6.4	Resistencia à compressão.....	124
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	125
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	126

1 INTRODUÇÃO

O cimento é o material mais consumido atualmente pelo homem, sendo superado apenas pelo consumo de água. Isso deve-se ao fato dele ser o principal constituinte do concreto, o material mais utilizado na construção civil, com produção anual em 2017 de 4,1 bilhões de toneladas (USGS, 2018). Contudo, na produção do cimento ocorre a calcinação do calcário (CaCO_3), resultando em Óxido de Cálcio (CaO) e também Dióxido de Carbono (CO_2). Com a elevada produção, as emissões equivalem entre 5-8% do total de CO_2 emitido em todo o planeta, colaborando fortemente para o efeito estufa (COWIE et al., 2014; JUILLAND et al., 2010; SCHNEIDER et al., 2011).

Como alternativa para melhorar a eficiência do concreto como material estrutural, tem-se aumentado o interesse pela utilização de fibras em sua composição, destacando-se fibras de carbono, de aço, e as fibras naturais (BRANDT, 2008; CHUNG, 2000; ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016; SONG; HWANG, 2004). Devido ao alto impacto que a produção de cimento traz ao efeito estufa, as fibras naturais tendem a ser uma alternativa ambientalmente amigável, tendo em vista a premissa da campanha *Future Fibers*, lançada em 2009 pela *Food and Agriculture Organization* (FAO).

Sendo a biomassa mais abundante do planeta, a celulose pode ser desconstruída em blocos cada vez menores até atingir a escala nanométrica, resultando em nanomateriais de celulose (ABITBOL et al., 2016; KLEMM et al., 2011, 2018). A nanocelulose, quando adicionada a outros materiais, pode melhorar ou até mesmo conferir-lhes novas propriedades, apresentando também grandes resultados quando adicionada às misturas de base cimentícia (CAO et al., 2015, 2016a, 2016b; MEJDOUB et al., 2016; SUN et al., 2016), colaborando assim para a conservação de recursos naturais, baixo consumo de energia, e também a sustentabilidade.

Estudos recentes com nanocristais de celulose (NCC) têm demonstrado a relevância na inclusão deste material aos compósitos de base cimentícia. Esta prática torna mais eficaz a hidratação do cimento, aumentando assim a performance dos compósitos cimentícios quanto à sua dureza e módulo reduzido (CAO et al., 2016b), resistência à flexão (CAO et al., 2015, 2016a; FU et al., 2017) e resistividade elétrica (FLORES; KAMALI; GHAREMANINEZHAD, 2017). Além disso, uma tese de doutorado foi encontrada na literatura explorando as propriedades dinâmico-mecânicas que a adição de NCC confere à

compósitos de base cimentícia no estado fresco. Este estudo de Dousti (2018), foi publicado após o início desta pesquisa.

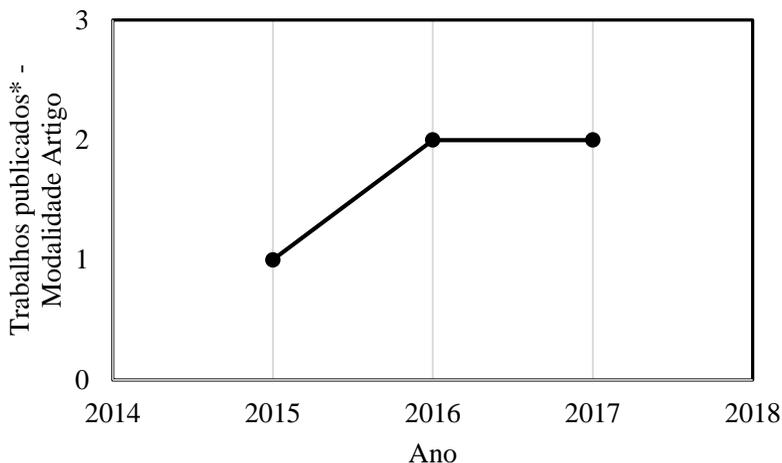
A caracterização dinâmico-mecânica dos materiais é de fundamental importância quando estes são aplicados em estruturas que suportarão cargas dinâmicas, pois estas têm a capacidade de amplificar-se em estruturas de grande porte, podendo gerar esforços internos que superam os esforços estáticos, e quando isto acontece pode ocorrer o colapso estrutural. Cargas deste perfil na construção civil são geradas por diversos fatores, como os naturais, originados por ventos e abalos sísmicos, e os de uso, como o tráfego de veículos em pontes e viadutos (RESENDE, 2003).

Assim, faz-se necessário o entendimento das propriedades dinâmico-mecânicas que a adição de NCC podem conferir aos nanocompósitos pasta de cimento/NCC.

1.1 JUSTIFICATIVA

Este estudo justifica-se devido sua atualidade, que é expressa com a escassez de trabalhos publicados nos últimos anos. Como pode ser observado na Figura 1, em uma pesquisa realizada na base de dados *SCOPUS*, apenas cinco trabalhos foram publicados até o presente momento.

Figura 1 - Trabalhos publicados com a temática pasta de cimento e nanocristais de celulose



*de acordo com a base de dados SCOPUS, atualizada em 10/01/2019 utilizando como dados de entrada: (TITLE-ABS-KEY (cement AND paste AND cellulose AND nanocrystals)).

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Além dos trabalhos supracitados, ainda foram encontrados um artigo publicado em 2017, que não encontra-se na base de dados *SCOPUS*, e uma tese de doutorado de 2018.

Assim, dado o fato do cimento ser o material manufaturado mais consumido pela humanidade, a busca por novas tecnologias tende a ser uma crescente realidade para a preservação de recursos naturais e para uma utilização mais eficaz deste material. Além disso, os avanços tecnológicos vêm possibilitando um melhor entendimento das aplicações do cimento, permitindo o desenvolvimento de novas combinações com metais e polímeros, possibilitando avanços significativos em diversas áreas do nosso cotidiano.

1.2 OBJETIVOS

A fim de explorar as propriedades que este novo nanocompósito pode oferecer, estabelece-se um objetivo geral para a pesquisa, que posteriormente é subdividido em três objetivos específicos.

1.2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é a caracterização das propriedades físico-químicas e dinâmico-mecânicas do nanocompósito pasta de cimento/nanocristais de celulose (NCC) aos sete dias de hidratação.

1.2.2 Objetivos específicos

- a) Preparar nanocompósitos de pasta de cimento/NCC com diferentes concentrações de NCC;
- b) Caracterizar os nanocompósitos produzidos, determinando suas modificações na mineralogia (XRD), morfologia (SEM e FESEM) e propriedades físico-químicas (TGA, DTG, EDS, massa específica e índices de absorção);
- c) Determinar as propriedades dinâmico-mecânicas em estado endurecido dos nanocompósitos, como o módulo de elasticidade dinâmico (E_d), módulo de cisalhamento dinâmico (G_d), coeficiente de Poisson dinâmico (μ_d), fator de amortecimento (ξ), módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E''), diferença de fase (δ) e resistência à compressão.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho encontra-se dividido em seis capítulos, conforme descrição abaixo:

Capítulo 1 Introdução: além da introdução ao tema proposto, são apresentados a justificativa do trabalho e os objetivos.

Capítulo 2 Referencial teórico: uma breve discussão embasada na literatura é apresentada sobre os principais conceitos e definições sobre o tema proposto.

Capítulo 3 Materiais e métodos: são apresentados os materiais que foram utilizados neste trabalho, bem como a metodologia experimental definida para alcançar os objetivos previamente traçados.

Capítulo 4 Resultados e discussões: os resultados encontrados são apresentados e discutidos.

Capítulo 5 Considerações Finais: as principais conclusões do trabalho são apresentadas.

Capítulo 6 Sugestões para trabalhos futuros: são listadas algumas sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, são listadas todas as referências utilizadas nesta pesquisa.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este estudo abrange conhecimentos de duas áreas dentro do campo da engenharia de materiais, celulose e pasta de cimento, que juntam-se para a formação de um novo material de grande aplicabilidade, um nanocompósito de base cimentícia com adição de nanocristais de celulose (NCC).

2.1 CELULOSE

A celulose, conhecida desde 1838, foi descrita pelo químico francês Anselme Payen como um sólido fibroso resistente, resultado do tratamento de vários tecidos vegetais com ácido e amônia e subsequente extração com água, álcool e éter (KLEMM et al., 2005; NG et al., 2015; RÖMLING; GALPERIN, 2015). Através de Análise Elementar, Payen determinou sua fórmula molecular como sendo $C_6H_{10}O_5$, além de observar seu isomerismo com a molécula do amido (KLEMM et al., 2005).

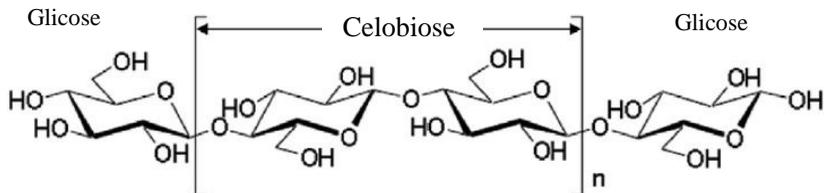
Sendo a biomassa mais abundante do planeta e grande constituinte do ciclo do carbono, a celulose é sintetizada em sua maior parte pelo reino vegetal. Porém, como descrito por Römling e Galperin (2015), as enzimas do complexo de celulose sintase claramente têm origem bacteriana, e foram herdadas pelas ancestrais cianobactérias e seus cloroplastos.

2.1.1 Estrutura Molecular da Celulose

A estrutura da celulose é composta por unidades repetitivas de glicose unidas por uma ligação glicosídica β (1 \rightarrow 4), com um giro de 180° em relação umas às outras, formando assim o monômero celobiose. Esta configuração garante a este biopolímero uma arquitetura única se comparada a outros polissacarídeos, visto que seus grupos funcionais interagem inter e intramolecularmente, assegurando assim uma alta resistência mecânica ao mesmo tempo que permite uma sensibilidade à hidrólise e oxidação (KLEMM et al., 2005; MOON et al., 2011).

A Figura 2 ilustra a estrutura molecular da celulose, destacando que cada monômero (celobiose) é formado por duas moléculas de glicose, que totalizam seis hidroxilas livres por unidade monomérica.

Figura 2 - Estrutura molecular da Celulose

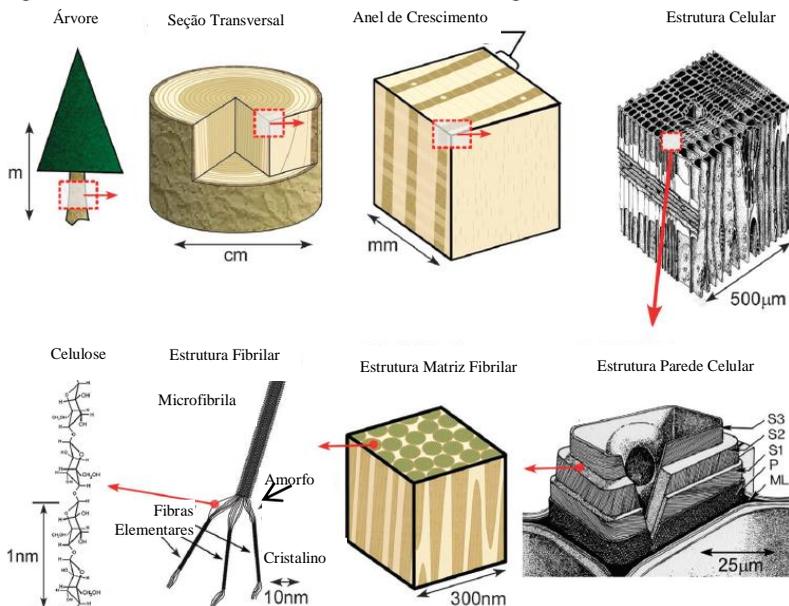


Fonte: NG et al. (2015)

2.1.2 Hierarquização

Como reportado por Moon et al. (2011) e Ng et al. (2015), no reino vegetal é possível encontrar estruturas baseadas em celulose natural, que extrapolam desde a macro até a nanoescala. Para atingir tamanha variedade, a natureza utilizou-se de uma estrutura hierarquizada, esquematizada na Figura 3, onde seus constituintes (troncos, folhas, caules, cascas, etc.) são formados por células vegetais, as quais possuem em suas paredes as fibras de celulose.

Figura 3 - Estrutura Hierarquizada da Celulose Vegetal



Fonte: Adaptado de MOON et al. (2011)

A parede celular vegetal é constituída por uma complexa matriz lamelar, que por sua vez é dividida em duas camadas: primária e secundária. A parede primária (P) assegura a coesão intracelular dos feixes de microfibrilas, sendo constituída basicamente por pectina, lignina e hemicelulose. Já a parede secundária pode ser subdividida em três camadas: S1, S2 e S3, sendo que a camada S2 é a mais espessa e responsável pela rigidez das fibras naturais, visto que são formadas por uma matriz fibrilar de cadeias de celulose bem orientadas (YAN; KASAL; HUANG, 2016).

As microfibrilas, já em escala nanométrica, possuem em suas cadeias de celulose algumas regiões cristalinas, devido à alta interação intramolecular. Porém, também ocorrem regiões onde há uma certa desorientação devido à falta de interação das pontes de hidrogênio, como pode ser observado na Figura 3 (região amorfa da estrutura fibrilar) (MOON et al., 2011).

Através de processos químicos, as regiões amorfas podem ser quebradas, obtendo-se assim nanocristais de celulose (NCC), sólidos cristalinos que possuem diversas aplicações nas áreas de ciências dos materiais, engenharia biomédica, eletrônica, catálise, entre outras (ABITBOL et al., 2016; BRANDES et al., 2018; ELAZZOUZI-HAFRAOUI et al., 2008; GEORGE, 2015; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; JOHAR; AHMAD; DUFRESNE, 2012; KLEMM et al., 2011; LU; HSIEH, 2012; MOON et al., 2011; NG et al., 2015).

2.1.3 Nanocristais de Celulose

Klemm et al. (2018) trazem a mais nova definição e subdivisão dos nanomateriais de celulose, de maneira comparativa, que é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Nanomateriais de celulose

Typo NCC	Sigla	Comprimento	Seção transversal	Grau de Polimerização	Cristalinidade/e estrutura cristalina
Nanocelulose bacteriana	NCB	Rede de diferentes tipos de nanofibras	20-100 nm	4000-10000	I α (casca) e I β (núcleo) – o maior grau de cristalinidade
Nanofibrilas de celulose	NFC	0,1-2,0 μ m	5-60 nm	\geq 500	Principalmente I β – menor grau de cristalinidade
Nanocristais de celulose	NCC	100-250 nm (plantas); 100 nm a alguns micrometros (tunicatos, algas, bactérias)	5-70 nm	500-15000	Principalmente I β , as vezes I α – grau de cristalinidade intermediário

Fonte: Adaptado de KLEMM et al. (2018)

A NCB é produzida biotecnologicamente por bactérias, enquanto os NFC são obtidos por delaminação mecânica de material celulósico de origem vegetal. Por sua vez, os NCC são isolados por tratamento químico, como hidrólise ou oxidação (KLEMM et al., 2018).

Os NCC tem se mostrado um excelente material de reforço, principalmente em compósitos poliméricos, possuindo propriedades mecânicas comparáveis aos materiais normalmente utilizados como reforço (MOON et al., 2011). É possível observar na Tabela 2, publicada por Moon et al. (2011) que os NCC possuem baixa densidade, comparáveis às fibras de Kevlar® e de carbono, porém bem inferior à do aço, além de possuir módulos de elasticidade axial e transversal superiores ao Kevlar® e nanotubos de carbono.

Tabela 2 - Propriedades de materiais de reforço

Material	ρ (g·cm ⁻³)	σ_f (GPa)	E_A (GPa)	E_T (GPa)
Fibra de Kevlar-49	1,4	3,5	124-130	2,5
Fibra de Carbono	1,8	1,5-5,5	150-500	-
Arame de Aço	7,8	4,1	210	-
Nanopalets de argila	-	-	170	-
Nanotubo de Carbono	-	11-63	270-950	0,8-30
Nanowhiskers de Boro	-	2,0-8,0	250-360	-
NCC	1,6	7,5-7,7	110-220	10-50

ρ : densidade; σ_f : resistência à tração; E_A : módulo de elasticidade axial; E_T : módulo de elasticidade transversal.

Fonte: Adaptado de MOON et al. (2011)

Em um estudo realizado por COWIE et al. (2014), as projeções de mercado dos NCC foram estimadas num âmbito mundial. Dentre as várias indústrias que apresentam grande potencial para sua utilização, a indústria cimenteira foi estimada com potencial para consumir mais de 8 milhões de toneladas de NCC anualmente. As estimativas foram realizadas com base no volume de produção anual de cimento, imersão em 50% do consumo mundial e no estudo de Stephenson (2011), que identificou um teor ótimo de 0,5% de NCC em relação à massa de cimento.

2.2 PASTA DE CIMENTO

O material que possibilitou todo o crescimento urbano, e assim transformou a infraestrutura moderna, foi o concreto.

O concreto é constituído por uma mistura de três fases distintas - o agregado graúdo, o agregado miúdo e a pasta de cimento hidratado, sendo a pasta de cimento a matriz responsável pela ligação dos demais constituintes (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Como relatam Mehta e Monteiro (2006), as três principais razões pelo extensivo uso do concreto são sua resistência à água, a facilidade de uso e o baixo custo, quando comparado a outros materiais de construção, como o aço e a madeira, por exemplo.

2.2.1 Cimento Portland

O cimento Portland (CP) originou-se com a patente de Joseph Aspdin, em 1824, com o processo de queima de argila, minerais aluminossilicatos e calcário. Porém, já na segunda metade do século XIX, Aspdin e seu filho avançaram nos estudos sobre a produção de cimento, tornando-o muito similar ao processo atual de produção (BIERNACKI et al., 2017).

Desta forma, o CP é definido pela ASTM C125 (2013) como um material inorgânico ou uma mistura de materiais inorgânicos que, por reação química com água, desenvolve resistência devido à formação dos produtos hidratados, podendo fazê-lo também embaixo d'água.

2.2.1.1 Produção de CP

Atualmente o CP é produzido através da mistura e processamento do calcário (CaCO_3) com argila ou outros componente de composição e reatividade similar, a uma temperatura de 1450 °C. Desta forma, há uma fusão parcial e a obtenção dos nódulos de *clinker*. Este material é

misturado com uma pequena quantidade de sulfato de cálcio (CaSO_4), moído e depois ensacado. A composição química típica do *clinker* é 67% CaO , 22% SiO_2 , 5% Al_2O_3 , 3% Fe_2O_3 e 3% de outros componentes (TAYLOR, 1997).

No cenário global são produzidas 4 bilhões de toneladas de CP anualmente, emitindo em média o equivalente à 83% em massa de gás carbônico, o que corresponde entre 5-8% das emissões totais de CO_2 do planeta (COWIE et al., 2014).

2.2.1.2 Tipos de CP

Como especifica a ASTM C150 (2007), há vários tipos de CP, dependendo de sua composição química e da sua aplicabilidade. No Brasil, os requisitos para o CP são regulamentados pela ABNT NBR 16697 (2018). A Tabela 3 relaciona os tipos de CP com suas respectivas siglas.

Tabela 3 - Tipos de Cimento Portland (CP) conforme a ABNT NBR 16697

Designação normativa (tipo)	Subtipo	Sigla	Classe de resistência (MPa aos 28 dias)	Sufixo		
Cimento Portland comum	Sem adição	CP I	25, 32 ou 40	RS ^a ou BC ^b		
	Com adição	CP I-S				
Cimento Portland composto	Com escória granulada de alto forno	CP II-E				
	Com material carbonático	CP II-F				
	Com material pozolânico	CP II-Z				
Cimento Portland de alto-forno		CP III			ARI ^c	
Cimento Portland pozolânico		CP IV				
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V				
Cimento Portland branco	Estrutural	CPB	25, 32 ou 40			
	Não estrutural	CPB	-	-		

^a Resistente a sulfatos; ^b Baixo calor de hidratação; ^c Alta resistência inicial

Fonte: Adaptado de ABNT NBR 16697 (2018)

2.2.1.3 Composição química do CP

A indústria cimenteira adotou uma notação química própria, que segue simplificada na Tabela 4.

Tabela 4 - Notação Química Cimentícia

Símbolo	Fórmula Química	Nomenclatura	Componente
C	CaO	Óxido de Cálcio	Constituinte primário
S	SiO ₂	Sílica	Constituinte primário
A	Al ₂ O ₃	Alumina	Constituinte primário
F	Fe ₂ O ₃	Óxido de Ferro III	Constituinte primário
H	H ₂ O	Água	Constituinte primário
\bar{S}	SO ₃	Sulfito	Constituinte primário
C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	Alita	<i>Clinker</i>
C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	Belita	<i>Clinker</i>
C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	Celita	<i>Clinker</i>
C ₄ AF	Ca ₂ AlFeO ₅	Felita	<i>Clinker</i>
C-S-H	(CaO) _x ·(SiO ₂) _y ·(H ₂ O) _z	Silicato de cálcio hidratado	Produto hidratado
C-A-S-H	(CaO) _x ·(Al ₂ O ₃) _y ·(SiO ₂) _w ·(H ₂ O) _z	Silicoaluminato de cálcio hidratado	Produto hidratado
CH	Ca(OH) ₂	Portlandita	Produto hidratado
Aft	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O	Etringita	Produto hidratado
Afm	Ca ₄ Al ₂ O ₆ (SO ₄)·14H ₂ O	Mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado	Produto hidratado

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

As quatro fases principais do CP são: alita, belita, celita e felita. Porém, outras fases podem ser encontradas em menor proporção. Contudo, o processo de endurecimento do CP é o resultado da reação das quatro fases principais com água, resultando assim em produtos hidratados (MEHTA; MONTEIRO, 2006; TAYLOR, 1997).

Taylor (1997) relata que em CPs comuns, a alita, belita, celita e felita correspondem, respectivamente, às faixas de 50-70%, 15-30%, 5-10% e 5-15%.

2.2.2 Hidratação do CP

Como descrito por Scrivener e Nonat (2011), a hidratação do cimento é um processo pelo qual uma suspensão fluidica é transformada em um sólido rígido, em temperatura ambiente e praticamente sem mudanças volumétricas. Essa densificação ocorre devido a dissolução de íons e subsequente formação de cristais.

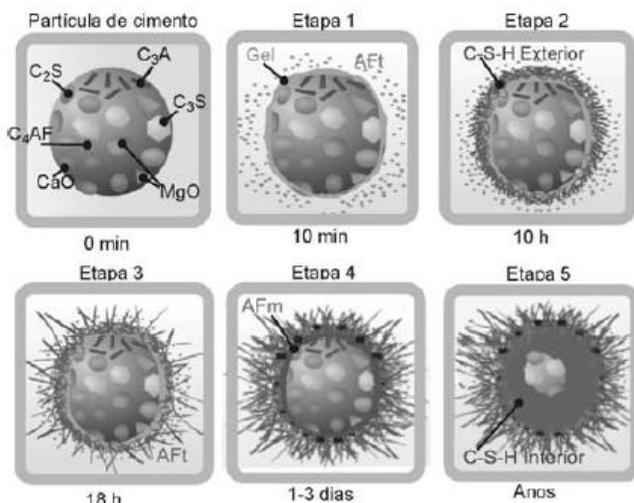
A hidratação do CP ocorre devido a interação de alguns processos químicos, cada qual com sua própria intensidade, dependentes da própria natureza do processo ou até mesmo do estado em que o sistema se encontra (BULLARD et al., 2011).

2.2.2.1 Mecanismos de Hidratação

Como Bullard et al. (2011) descrevem, os processos químicos através dos quais ocorre a hidratação do CP são a dissolução, a difusão, o crescimento, a nucleação, a complexação e a adsorção. Apesar desses processos serem conhecidos, a cinética resultante deles é complexa devido as várias possibilidades de combinação, o que torna o tema abrangente e com várias lacunas ainda a serem respondidas (BIERNACKI et al., 2017; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015).

A Figura 4 apresenta a evolução esquemática da hidratação do grão de cimento, destacando a formação dos produtos hidratados com o passar do tempo, desde o instante inicial até anos de hidratação. Após um grande período, o núcleo do grão ainda pode apresentar produto não hidratado devido a barreira criada pelos cristais C-S-H localizados em torno do grão, como descrito por Costa et al. (2009).

Figura 4 - Etapas de hidratação do grão de cimento



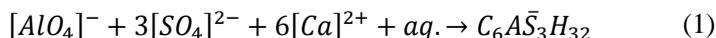
Fonte: COSTA et al. (2009)

2.2.2.2 Hidratação dos Aluminatos

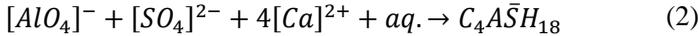
A reação entre C_3A com água é imediata, formando as estruturas C_3AH_6 , C_4AH_{19} e C_2AH_8 , e liberando grande quantidade de calor. Contudo, essas reações são retardadas pela presença de sulfato (\bar{S}). Outro ponto a ser destacado é que as hidratações dos aluminatos e dos ferroaluminatos geram produtos que apresentam estruturas bem similares, apesar da diferença em composição química (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Segundo Mehta e Monteiro (2006), uma das teorias que explica o motivo que a presença de \bar{S} retarda a hidratação do C_3A postula que devido a solubilização rápida do $CaSO_4$ e dos compostos alcalinos, a solubilização do C_3A é diminuída pela presença destes íons. Desta forma, dependendo das concentrações de aluminatos e sulfatos, ocorrem as Reações 1 e 2 de hidratação:

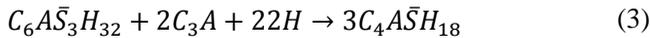
Etringita (Aft):



Mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado (Afm):

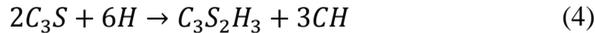


A Aft normalmente é o primeiro produto hidratado do CP, devido ao grande volume de íons disponíveis. É responsável pelo início da pega e pelas resistências iniciais da pasta. Com o passar do tempo e o consumo dos sulfatos, os índices de íons aluminatos sobem e começam as hidratações do C₃A e C₄AF, tornando a Aft instável e gradualmente convertida em Afm, pela Reação (3) (MEHTA; MONTEIRO, 2006):



2.2.2.3 Hidratação dos Silicatos

Como há uma grande variação na composição química durante a hidratação de C₃S e C₂S, tornou-se comum o termo C-S-H para referenciar os produtos hidratados nesta fase, visto que a notação não implica uma composição fixa. Porém, através de aproximação estequiométrica, determinou-se o produto final hidratado como C₃S₂H₃, que é formado pelas Reações 4 e 5 (MEHTA; MONTEIRO, 2006):



Mehta e Monteiro (2006) ainda destacam que a hidratação do C₃S resulta em 61% de C₃S₂H₃ e 39% de CH, enquanto o C₂S resulta em 82% de C₃S₂H₃ e 18% de CH. Sendo assim, CPs com maior teor de C₂S resultam em uma maior resistência final, devido às características mecânicas do C₃S₂H₃.

Zhang, Scherer e Bauer (2018) discutem as várias morfologias do C-S-H reportados na literatura (desde 1950 a 2014). A Tabela 5 traz de forma resumida as estruturas morfológicas do C-S-H.

Tabela 5 - Morfologias do C-S-H

Classificação	Período de hidratação ¹	Descrição
Tipo E	I e II	Lâmina/floco
Tipo O	III e IV	Camada amorfa gelatinosa
Tipo 2		Rede reticular, colmeia, esponjoso
Tipo I	V	Acicular, formato de ripa, fibroso, agulha
Tipo II		Lâmina, reticulado
Tipo III		Pequenos discos ou esferas
Tipo 1		Fibras cônicas para espaços > 1 µm
Tipo 1'		Fibras cônicas com ramificação
Tipo 3		Lâminas encrespadas em confinamento
Tipo 4/IV		Produto denso

¹Conforme Figura 5

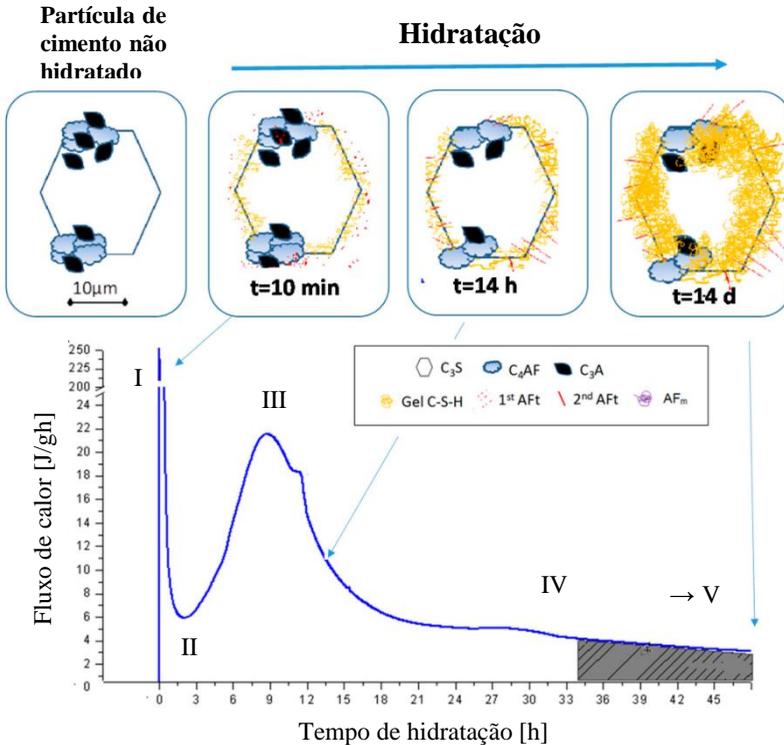
Fonte: Adaptado de ZHANG, SCHERER e BAUER (2018)

Contudo, seguindo uma tendência mais recente, Jennings (2000) apresenta um modelo de apenas duas estruturas que formam os diferentes arranjos mencionados. As estruturas de C-S-H são formadas por C-S-H de baixa e alta densidades, *low density* (LD C-S-H) e *high density* (HD C-S-H), respectivamente, dando origem então a todos os tipos apresentados na Tabela 5.

2.2.2.4 Fluxo de Calor

Uma maneira de analisar a evolução das reações químicas da hidratação do CP é através de uma curva de Fluxo de Calor. Uma curva típica é apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Curva de fluxo de calor



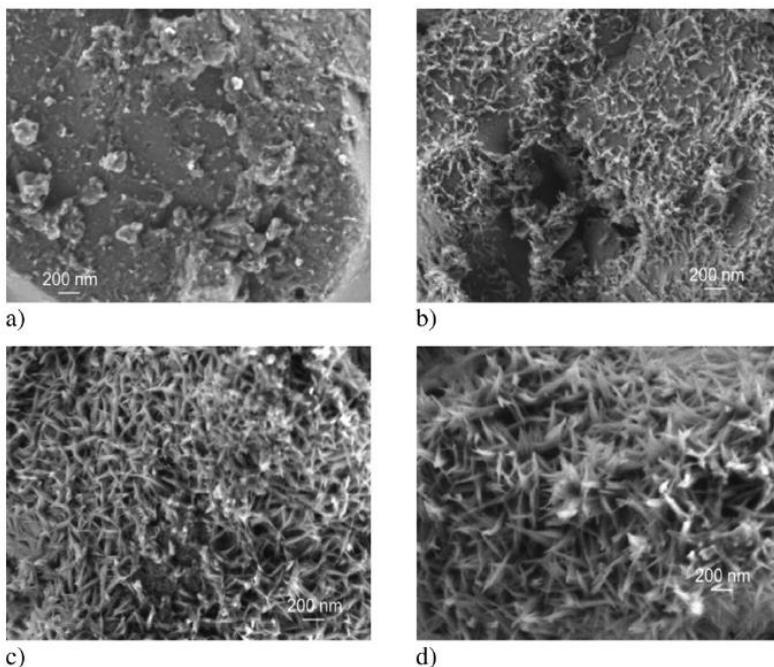
Fonte: Adaptado de GARCIA-LODEIRO et al. (2016)

Na Figura 5 é possível notar quatro estágios distintos. No estágio I, já nos primeiros instantes, ocorre uma grande liberação de calor devido a dissolução dos íons que entram em contato com a água. Após isto, no estágio II, conhecido como período de indução, há formação de um gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) que envolve as partículas de cimento, gerando assim apenas uma pequena taxa de hidratação. Depois, no estágio III, iniciam-se as formações dos C-S-H e também de hidróxido de cálcio (CH), resultado da saturação de íons da fase aquosa, atingindo um pico de liberação de calor. Por fim, no estágio IV, ainda continua a formação de produtos hidratados, porém com taxa de crescimento reduzida, podendo estender-se por anos (V) (MEHTA; MONTEIRO, 2006; ROMANO et al., 2016).

Na Figura 6 é possível notar o crescimento de C₃S através de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) para os quatro estágios de

hidratação, conforme descrito na Figura 5. Scrivener, Juilland e Monteiro (2015) comentam que cada etapa analisada corresponde a um estágio da curva de Fluxo de Calor (I a IV).

Figura 6 - Microscopia Eletrônica de Varredura de C_3S com a) 1,5 h, b) 3 h, c) 6 h e d) 9 h de hidratação



Fonte: SCRIVENER, JUILLAND e MONTEIRO (2015)

2.2.2.5 Grau de hidratação

O grau de hidratação de uma pasta de cimento, segundo o método proposto por Pane e Hansen (2005), consiste em que a perda de massa de pastas de cimento, entre o intervalo 140-1100 °C, corresponde à massa de água quimicamente ligada (AQL) em produtos hidratados, com o auxílio de uma Análise Termogravimétrica (TGA). Contudo, algumas considerações devem ser tomadas na aplicação do método, como a decomposição do $CaCO_3$ que ocorre no intervalo 600-780 °C. Esta decomposição é equivalente à mais ou menos 1% da massa inicial da amostra. Assim, o grau de hidratação do cimento é calculado pela divisão da massa da AQL pela massa final da amostra, resultando no percentual

de AQL por grama de cimento não hidratado. Os autores ainda encontraram que para um CP tipo I encontrar-se totalmente hidratado são necessárias 0,23 g de AQL para cada 1,0 g de cimento, concordando com estudos de Copeland, Kantro e Verbeck (1960).

2.2.3 Aditivos e nanotecnologia associada ao CP

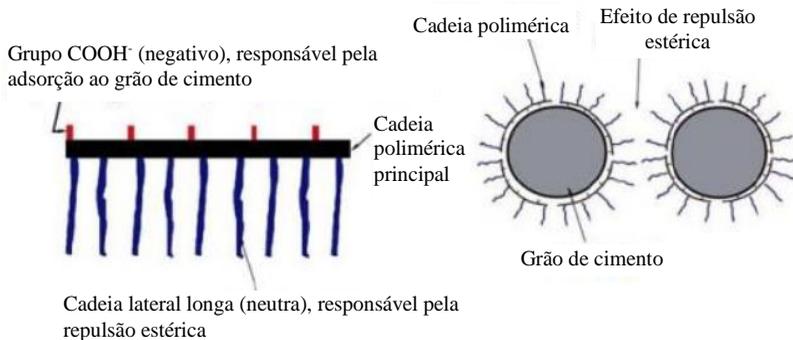
Como descrito por Bastos et al. (2016), há um grande interesse no aprimoramento das propriedades dos materiais de base cimentícia desde sua ascensão como material de construção. O primeiro e grande exemplo desta aplicação é a inclusão de barras de aço para melhorar a resistência à tração do material.

Recentemente, com o advento da nanotecnologia e das técnicas de instrumentação, abriu-se um grande leque de possibilidades, desde aumento de eficiência frente a determinadas solicitações, como também o provimento de novas características (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010).

2.2.3.1 Agentes redutores de água

Os aditivos superplastificantes (SP) são produtos químicos, podendo ser de base policarboxilato, adicionados junto aos materiais cimentícios para reduzir o consumo de água, garantindo assim uma maior resistência final devido ao caráter hidrofílico proferido ao sistema grão de cimento/aditivo (CARLESSO, 2015). O esquema de interação entre o aditivo e o grão de cimento e o efeito de repulsão estérica é representado na Figura 7.

Figura 7 - Representação esquemática do SP policarboxilato e o efeito de repulsão estérica das partículas de cimento



Fonte: Adaptado de COLLEPARDI (2005)

Quando o cimento é misturado à água, não ocorre uma boa dispersão por dois motivos: a alta tensão superficial da água e a tendência de aglomeração dos grãos de cimento devido à atração eletrostática. Com a adição de polímeros hidrofílicos, cria-se uma tendência de afastamento entre os grãos de cimento, facilitando o transporte de água entre os mesmos para que ocorra a hidratação (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Como discutido por Liu et al. (2015), pastas de cimento com adição de SP de base policarboxilato apresentam potencial zeta estável em torno de -12,6 mV.

2.2.3.2 Inclusão de Nano Partículas

Segundo Bastos et al. (2016), existem dois tipos de nano partículas que são adicionadas às misturas cimentícias: as baseadas e as não baseadas em carbono. Das baseadas em carbono destacam-se os nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, óxido de grafeno, nanoplatelets de grafite e o *carbon black*. Já as nano partículas não baseadas em carbono são pozolonas ou óxidos, que tendem à melhorar o empacotamento da mistura ou ainda influenciar nas reações de hidratação dos silicatos de cálcio.

2.2.4 Propriedades dinâmico-mecânicas da pasta de cimento

Segundo Resende (2003), os esforços internos oriundo das ações dinâmicas podem ser amplificados em estruturas de concreto, dependendo dos intervalos de aplicação, podendo até mesmo superar os

esforços internos devido à cargas estáticas. Desta forma, torna-se de grande importância o conhecimento das propriedades dinâmico-mecânicas dos materiais constituintes de estruturas civis e militares para que estes esforços sejam resistidos.

Como relatado por Lee et al. (2017), os ensaios não destrutivos para estimar as propriedades elásticas de concretos incluem a velocidade do pulso ultrassônico (UPV) e testes de frequência ressonante, incluindo a técnica de excitação por impulso (IET). O módulo de elasticidade determinado pelos métodos não destrutivos são tipicamente denominados de módulo de elasticidade dinâmico (E_d), e são geralmente maiores que o módulo de elasticidade estático, regidos por normativas ASTM C469 (2017) ou ABNT NBR 5739 (2007), por exemplo.

Os módulos dinâmicos são assumidos como tangente ao início da curva tensão-deformação, correspondente então à uma tensão praticamente nula, devido ao princípio físico destes testes. Desta forma, os módulos de elasticidade dinâmicos podem chegar a valores até 40% maiores que os estáticos, reduzindo esta relação conforme o aumento de resistência (LEE et al., 2017; MEHTA; MONTEIRO, 2006).

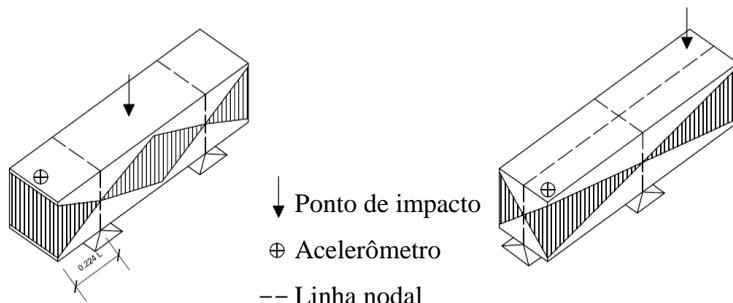
2.2.4.1 Técnica de excitação por impulso (IET)

A técnica consiste em excitar os modos de ressonância transversal e/ou torcional fundamentais, através de um leve e breve impacto mecânico. É regida pela ASTM E1876-15 (2001), aplicando-se a corpos de prova de base cimentícia através da ASTM C215 (2014).

Dependendo da configuração de suporte, do posicionamento do acelerômetro e do ponto de impacto, diferentes modos são excitados, revelando assim as frequências naturais ou de ressonância (f_r) (ROEBBEN et al., 1997).

A Figura 8 ilustra os modos vibracionais transversal e torcional de um corpo de prova prismático.

Figura 8 - Configuração de suporte, impacto e aquisição de dados para os modos transversal e torcional



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

2.2.4.1.1 Módulo de elasticidade, módulo de cisalhamento e coeficiente de Poisson

Com as frequências naturais transversal (n) e torcional (n'') é possível a resolução das equações de Pickett (1945), trazidas pela ASTM C215 (2014). Assim, o módulo de elasticidade dinâmico (E_d), módulo de cisalhamento dinâmico (G_d) e coeficiente de Poisson dinâmico (μ_d) são determinados pelas Equações 6 a 8:

$$E_d = CMn^2 \quad (6)$$

$$G_d = BM(n'')^2 \quad (7)$$

$$\mu_d = \left(\frac{E}{2G}\right) - 1 \quad (8)$$

Os parâmetros C e B são parâmetros geométricos e são calculados pelas Equações 9 e 10. M é a massa do corpo de prova, L o comprimento, b a largura, t a espessura, A a área da seção transversal e R é tomado como 1,183 para os corpos de prova de seção quadrada. O fator de correção T' varia de acordo com o coeficiente de Poisson, e é determinado pela Equação 11, onde K é o raio de giração.

$$C = 0,9464 \left(\frac{L^3 T'}{bt^3}\right) \quad (9)$$

$$B = 4LR/A \quad (10)$$

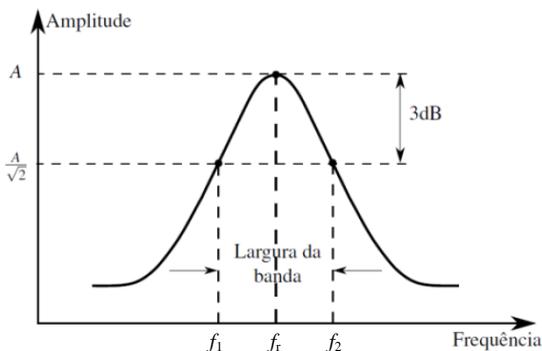
$$T' = T \left[\frac{1 + (0,26\mu + 3,22\mu^2) \cdot K/L}{1 + 0,1328 \cdot K/L} \right] \quad (11)$$

2.2.4.1.2 Amortecimento interno

O amortecimento interno, ou ainda, atrito interno de um material, é a propriedade que descreve a dissipação de energia em um sistema dinâmico, sendo o método da banda da meia potência adequado para a determinação de baixos amortecimentos. A técnica de excitação por impulso também é utilizada para este fim (BRATTI, 2011; MASOTTI, 2013).

Ao determinar-se a função resposta em frequência (FRF), obtém-se o pico correspondente à frequência de ressonância (f_r), e a determinação do amortecimento se dá ao encontrar os pontos f_1 e f_2 , em ambos os lados do pico da FRF na metade de sua amplitude, definidos como os pontos em 3 dB abaixo da f_r . A Figura 9 ilustra os pontos acima descritos.

Figura 9 - Definição dos pontos para aplicação do método da largura da meia potência



Fonte: Adaptado de BRATTI (2011)

O fator de amortecimento crítico (ξ) é calculado pela Equação (12):

$$\xi = \frac{f_2 - f_1}{2f_r} \quad (12)$$

2.2.4.2 Velocidade de pulso ultrassônico (UPV)

O ensaio de velocidade do pulso ultrassônico (UPV), segundo Lee et al. (2017), consiste na propagação de ondas-P, que movem-se paralelamente às partículas na direção de propagação, irradiando-se por qualquer meio (sólido, líquido ou gasoso). A Equação 13 relaciona a velocidade de propagação com o módulo de elasticidade dinâmico longitudinal. Neste método, ρ é a densidade do corpo de prova.

$$V = \sqrt{\frac{E(1 - \mu)}{\rho(1 + \mu)(1 - 2\mu)}} \quad (13)$$

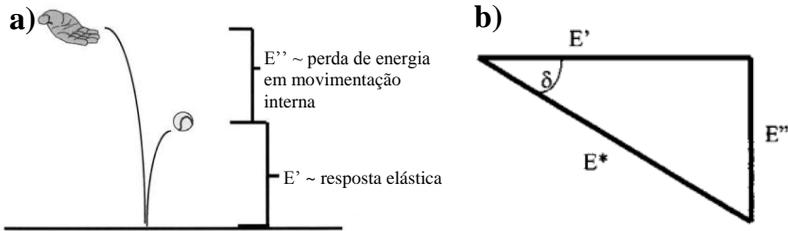
2.2.4.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

A partir da CONCREEP10, conferência mundial sediada na cidade de Viena, Áustria, em 2015, originou-se um trabalho de Azenha, Granja e Oliveira (2015), que visa uma nova tratativa quanto ao entendimento do comportamento viscoelástico do concreto. A técnica, consiste em explorar através de uma ótica diferenciada os resultados do ensaio *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA), ensaio originalmente desenvolvido para a ciência de polímeros (AZENHA; GRANJA; OLIVEIRA, 2015).

O DMA consiste basicamente em expor um corpo de prova em uma câmara com controle de temperatura, e excitá-lo sob uma carga dinâmica com amplitude e frequência conhecidas. O equipamento é dotado de instrumentação para aferição de deformações (AZENHA; GRANJA; OLIVEIRA, 2015).

A Figura 10 ilustra de forma esquemática como as propriedades dinâmicas de um material podem ser interpretadas, além de como elas são correlacionadas.

Figura 10 - Esquema ilustrativo das a) propriedades dinâmicas e b) suas relações



Fonte: Adaptado de MENARD (1999)

Menard (1999) traz que para se entender as propriedades dinâmicas de um material, pode-se comparar com o quicar de uma bola, onde a altura inicial, ou ainda, a energia potencial do sistema, pode ser decomposta em duas partes, o módulo de armazenamento (E'), correspondente à resposta elástica do material (altura do repique), e o módulo de perda (E''), correspondente à perda de energia devido à processos dissipativos do material (diferença de altura). Ainda, estas propriedades são correlacionadas de maneira triangular, visto que o módulo complexo (E^*) possui uma parte real e uma imaginária.

Eftekhari e Fatemi (2016) relatam que para os materiais viscoelásticos, diferentemente dos materiais puramente elásticos, há uma perda de energia quando um ciclo de carga e descarga é aplicado. Ainda, definem que o E' é a rigidez de um material viscoelástico, e é proporcional a energia armazenada em um ciclo de carga e descarga. Já o E'' é proporcional à energia dissipada não recuperável em um ciclo de carga e descarga. Por fim, o amortecimento ($\tan \delta$), é a razão entre a energia dissipada e a quantidade de energia máxima armazenada durante um ciclo de carga e descarga.

A Figura 11 ilustra um resultado típico de um ensaio DMA, onde a tensão imposta (σ_0) tem caráter senoidal e frequência (f) 1 Hz, neste caso, e causa uma deformação (ε_0) na mesma f , porém com uma diferença de fase que pode ser atribuída aos processos dissipativos do material. Com base nesses dados, é possível determinar as propriedades ângulo de fase (δ), módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o módulo complexo (E^*) utilizando as Equações 14 a 17 (AZENHA; GRANJA; OLIVEIRA, 2015; MENARD, 1999).

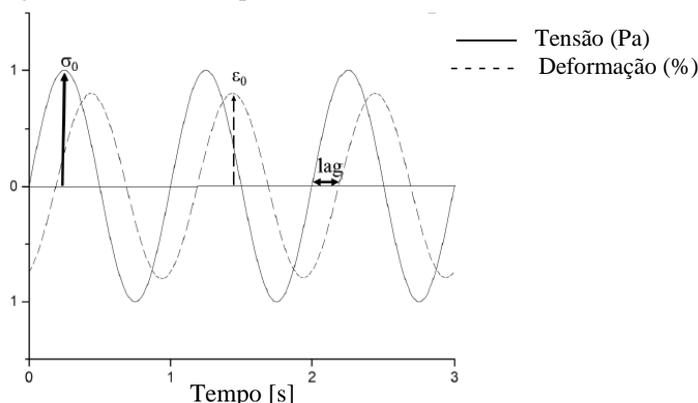
$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (14)$$

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (15)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (16)$$

$$E^* = E' + iE'' \quad (17)$$

Figura 11 - Resultado típico do ensaio DMA



Fonte: AZENHA, GRANJA e OLIVEIRA (2015)

2.3 NANOCOMPÓSITO PASTA DE CIMENTO/NCC

A inclusão de NCC em pastas de cimento tem-se mostrado uma maneira eficaz de melhorar as propriedades mecânicas do material. Através do Método *step-by-step* (SBS) proposto por Liu (1997) para um modelo esférico, a Lei da Mistura aplicada às nanopartículas garante que as propriedades do reforço melhorem efetivamente as propriedades da matriz, resultando em um novo material ou então um nanocompósito, neste caso uma matriz cerâmica com reforço polimérico.

Além disso, o estudo de Nalet e Nonat (2016) sobre o efeito de moléculas orgânicas na hidratação do C_3S mostrou que, de modo geral, os compostos orgânicos tem a capacidade de prolongar o período de indução, além de aumentar a taxa máxima de fluxo de calor, o que indiretamente pode ser relacionado com uma melhor eficiência na formação de produtos hidratados.

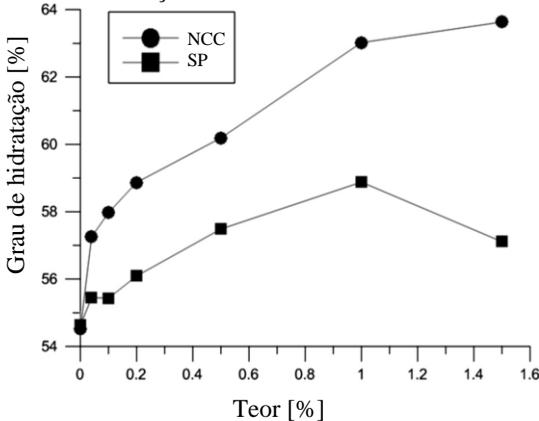
2.3.1 Grau de hidratação

Através do método Pane e Hansen (2005), é possível avaliar que a adição de pequenas quantidades de NCC na pasta de cimento favorecem sua hidratação. Consequentemente, há uma maior perda de massa nos intervalos propostos associados à AQL.

Cao et al. (2015) avaliaram o grau de hidratação de pastas de cimento com a adição de vários teores de NCC aos 7, 14 e 28 dias de hidratação.

Um ponto a ser destacado do estudo de Cao et al. (2015), é que com o aumento de teor de NCC junto às pastas de cimento, há uma perda maior em massa com o aumento de temperatura, o que caracteriza mais AQL, portanto um maior grau de hidratação. É válido destacar que o aumento do grau de hidratação do corpo de prova com 1,5% de NCC em relação à referência, aos 7, 14 e 28 dias de hidratação foram de 14%, 16% e 20%, respectivamente.

Figura 12 - Grau de hidratação de pasta de cimento adicionada de NCC e SP com 7 dias de hidratação



Fonte: Adaptado de CAO et al. (2015)

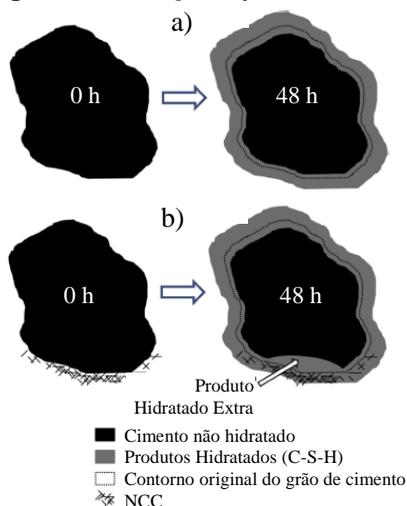
A Figura 12 traz o grau de hidratação encontrado por Cao et al. (2015), com sete dias de hidratação quando adicionados NCC e SP. Os autores argumentam que no caso do SP ocorre o efeito da repulsão estérica, e este apresenta um provável limite de saturação em teores acima de 1%, devido à queda apresentada no grau de hidratação pelo último teor de SP. Em contrapartida, os NCC apresentam um aumento no grau de

hidratação com relação ao aumento de concentração de NCC, e que provavelmente ocorre outro efeito além da repulsão estérica. Para os autores, os NCC agem pelo mecanismo *short-circuit-diffusion* (SCD).

2.3.1 Mecanismos de Hidratação

Durante a hidratação do grão de cimento ocorre uma densificação de produtos hidratados, que acabam enclausurando o núcleo do grão de cimento, evitando assim uma hidratação completa. Desta forma, Cao et al. (2015) propuseram uma hipótese para explicar a eficácia da adição de NCC no aumento de grau de hidratação das pastas de cimento. Para os autores, o *short-circuit-diffusion* (SCD) estabelece um caminho preferencial de transporte de água, de fora para dentro do grão, uma vez que os nanocristais encontram-se alojados dentro desta casca fechada de produtos hidratados. Uma ilustração esquemática proposta pelos autores é apresentada como Figura 13.

Figura 13 - Ilustração esquemática do *Short-circuit-diffusion*



Fonte: Adaptado de CAO et al. (2015)

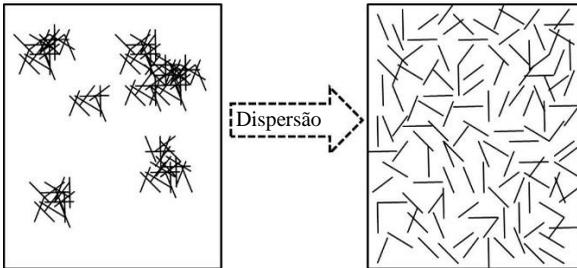
Os autores explicam que a hidratação do grão de cimento ocorre de fora para dentro, como pode ser observado na Figura 13a, e que após 48 h de hidratação (contorno inicial tracejado) apresenta seu núcleo intacto. Porém, na pasta de cimento com a adição de NCC (Figura 13b),

parte dos NCC são adsorvidos pelo grão, que então começam a hidratar-se, e depois de 48 h de hidratação os NCC encontram-se alojados na densa camada de produtos hidratados, facilitando a difusão de água para a região interna do grão, resultando em uma porção extra de produtos hidratados (CAO et al., 2015).

2.3.2 Dispersão dos NCC na pasta de cimento

Como reportado por Cao et al. (2015), a taxa de saturação de NCC em pasta de cimento é de 0,20 % (vol.%), a qual demonstrou uma melhora de 20-30% para resistência à flexão. Acima desta concentração, uma redução em propriedade mecânica foi observada. Assim, em seu trabalho seguinte, Cao et al. (2016a) investigaram o efeito de aglomeração dos NCC através de uma abordagem teórica e também por medições reológicas. Como reportado, quando os NCC aglomeram, eles podem agir como defeitos ou concentradores de tensões, reduzindo assim as propriedades mecânicas. A Figura 14 representa de forma esquemática os aglomerados de NCC e uma dispersão de NCC após um adequado processo de dispersão.

Figura 14 - Desenho esquemático representando os aglomerados de NCC e o efeito do processo de dispersão



Fonte: Adaptado de Cao et al. (2016a)

Afim de calcular teoricamente o limite de percolação em um ambiente inerte, Garboczi et al. (1995) desenvolveram uma equação que considera apenas os parâmetros geométricos das inclusões, negligenciando assim os parâmetros físicos e químicos. A fração volumétrica crítica é determinada pela Equação 18, em que a variável x é a razão de aspecto da inclusão.

$$P_c = \frac{9,875x + x^2}{7,742 + 14,610x + 12,330x^{2/3} + 1,763x^2 + 1,658x^3} \quad (18)$$

Cao et al. (2016a) encontraram que o limite de percolação teórico para os NCC é de 1,38% (vol. %) quando considerado uma razão de aspecto de 50 na Equação 16. Este valor de razão de aspecto foi reportado por Araki et al. (1998) e também por Moon et al. (2011) quando determinado por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) que o comprimento e a largura médios dos NCC são de 200 e 4 nm, respectivamente.

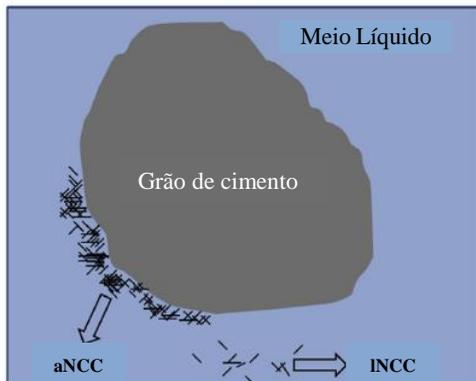
Em contraste com o limite de percolação teórico, as medições reológicas de suspensões de NCC em água deionizada (ambiente inerte), apresentaram um caráter mais fino em cisalhamento em concentrações acima de 1,35% (vol. %). Este comportamento é explicado com o alinhamento das partículas na direção do fluxo com o aumento das tensões de cisalhamento (FÖRSTER; KONRAD; LINDNER, 2005). A abordagem reológica obtida em laboratório valida os resultados teóricos.

Porém, quando um ambiente carregado com nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) é utilizado para simular uma solução de pasta de cimento (pH ~ 12), uma redução na fração crítica é encontrada, devido à tendência de aglomeração dos NCC. Para diferentes concentrações de NCC e $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, o limite de saturação ocorre entre 0,18 e 0,46% (vol. %) (CAO et al., 2016a).

Esta diferença no valor de limite de saturação de 0,20% em seu primeiro estudo (CAO et al., 2015) e o limite teórico explanado anteriormente é atribuído ao efeito de aglomeração dos NCC, assim como o valor limite determinado no ambiente carregado. Desta forma, um tratamento ultrassônico foi realizado para que ocorresse uma dispersão adequada, de modo a permitir maiores concentrações de NCC (Cao et al., 2016a).

Mais adiante, com a intenção de entender o comportamento dos NCC dentro da pasta de cimento, Cao et al. (2016b) propuseram que existem dois comportamentos de NCC na solução: aNCC - aderida ao grão de cimento, e INCC - livres em solução. Um esquema representativo é apresentado como Figura 15.

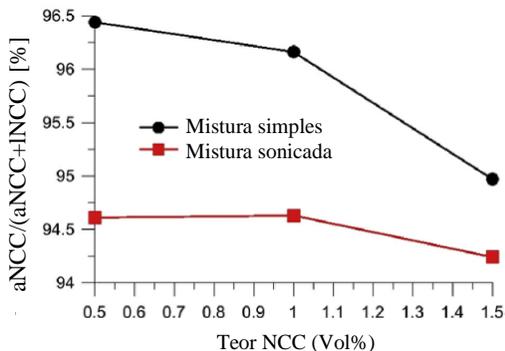
Figura 15 - Esquema dos dois tipos de CNC na pasta de cimento fresca



Fonte: Adaptado de CAO et al. (2016b)

Essa classificação torna-se importante a partir do momento que associa-se aNCC ao efeito do SCD. Para tanto, através de centrifugação e filtragem determinou-se a concentração de aNCC da solução. O estudo mostrou que os efeitos de sonicação não interferem na adsorção do NCC pelo grão de cimento, conforme Figura 16.

Figura 16 - Concentração de aNCC



Fonte: Adaptado de (CAO et al., 2016b)

Cao et al. (2016b) encontraram que o teor de aNCC encontra-se entre 94,5-96,5% para as misturas com e sem o tratamento ultrassônico, respectivamente.

2.3.3.1 Potencial Zeta (ζ)

A diferença de potencial entre a camada líquida adjacente a um sólido e da fase líquida da suspensão é definida como Potencial Zeta (ζ). Assim, esta propriedade exprime a atração ou repulsão eletrostática entre partículas (CAO et al., 2015; NÄGELE, 1985).

A diferença de ζ entre partículas de cimento e de NCC foi explorada por Cao et al. (2015), onde além de mensurá-las em solução de água deionizada com pH 7, uma solução aquosa de cimento, que apresenta pH 12,71, foi utilizada. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Potencial Zeta (ζ)

Ambiente (pH)	Cimento (mV)	NCC (mV)
Água Deionizada (7)	-10,4	-64,0
Solução de cimento (12,71)	-9,1	-51,0

Fonte: CAO et al. (2015)

Como é possível observar, não há grandes mudanças nos valores de ζ com a variação de pH. Contudo, os valores de ζ do cimento são absolutamente inferiores aos dos NCC. Desta forma, há uma tendência maior de aglomeração entre os grão de cimento do que entre os NCC.

2.3.3 Calorimetria

Como o ensaio de calorimetria tem sido usado para a determinação da cinética de hidratação de pastas de cimento devido as reações exotérmicas de hidratação, os efeitos da adição de NCC podem ser associados com a hidratação de cada uma de suas fases. Como reportado por Cao et al. (2015) e Fu et al. (2017), os NCC retardam o pico de liberação de calor. Como sugerido, isso pode acontecer porque os NCC aderem ao grão de cimento, bloqueando o contato inicial com a água. Um comportamento similar ocorre com alguns agentes redutores de água. Um outro indicativo deste fenômeno é o baixo grau de hidratação nas primeiras horas que as pastas de cimento contendo NCC e agente redutores de água apresentam (CAO et al., 2015).

Fu et al. (2017) exploraram as diferenças nas curvas calorimétricas de cimentos do tipo ASTM I/II e V. O cimento ASTM tipo V é carente da fase C_3A , e por este motivo desenvolve sua resistência com maior

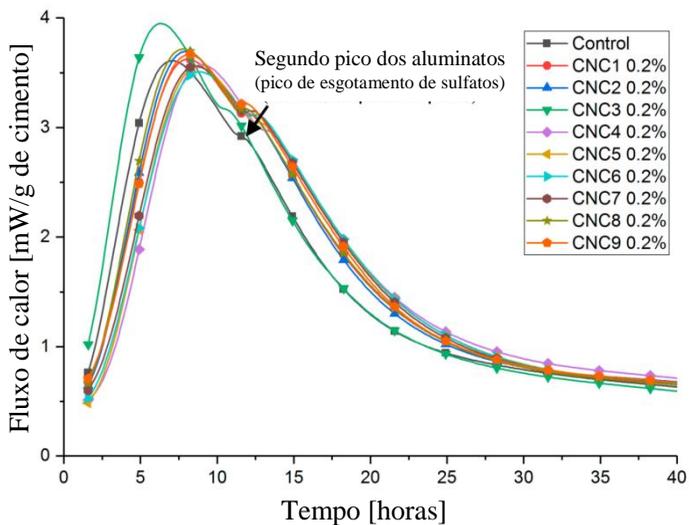
velocidade, além da alta resistência à sulfatos. No Brasil este tipo de CP é equivalente ao CP V-ARI RS.

Os autores encontraram que as curvas calorimétricas para os cimentos tipo I/II apresentaram maiores picos nas regiões identificadas como a segunda hidratação dos aluminatos. Além disso, baixas dosagens de NCC (menor que 1,5% (vol. %)) praticamente não apresentam aumento de hidratação nos picos dos silicatos, os quais aumentam quando as dosagens de NCC passam para 2,0%.

Em contra partida, o cimento tipo V apresenta um aumento significativo nos picos de hidratação dos silicatos conforme aumento dos teores de NCC (FU et al., 2017). Como sugerido, os NCC assim como alguns agentes redutores de água, preferencialmente aderem à C_3A (CHEUNG et al., 2011; NAWA, 2006; PLANK; HIRSCH, 2007), mas algum tipo de saturação ocorre para teores de NCC de 1,5% (vol. %), e os teores além deste valor então permitem hidratação extra nas fases C_3S e C_2S . Curvas calorimétricas que suportam esta teoria são apresentadas como Figura 17 e Figura 18.

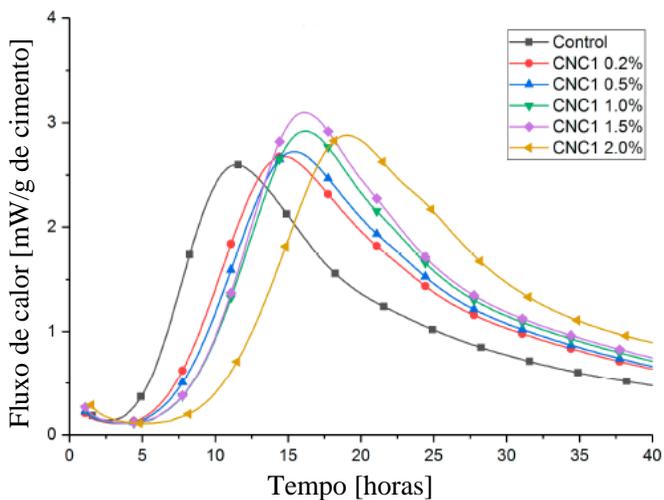
No estudo de Fu et al. (2017), vários tipos de NCC foram utilizados, assim, diferentes curvas denominadas CNC1-9. Vale a pena mencionar que todas as curvas da Figura 17 são de pastas de cimento com o mesmo teor de 0,2% (vol %) de NCC. O parâmetro de variação foi a fonte e processo de obtenção dos NCC.

Figura 17 - Curvas calorimétricas do cimento ASTM tipo I/II



Fonte: Adaptado de FU et al. (2017)

Figura 18 - Curvas calorimétricas do cimento ASTM tipo V



Fonte: FU et al. (2017)

2.3.4 Estudos encontrados na literatura

Alguns estudos trazem as melhorias que a adição de NCC promovem junto as propriedades mecânicas de pasta de cimento, porém, destaca-se que não há uma fração ideal de NCC para misturas cimentícias, e que a maior parte dos estudos investigam qual a concentração ótima de NCC para atingir o melhor resultado na propriedade explorada. Vale ressaltar que, dentre outros fatores, a dispersão tem papel fundamental no resultado final.

A Tabela 7 exprime os principais resultados encontrados na literatura. Assim, é possível observar a eficácia da adição de NCC em pastas de cimento, dentre as propriedades já exploradas.

Tabela 7 - Propriedade mecânicas dos nanocompósitos pasta de cimento/NCC

Propriedade	Tipo cimento (ASTM)	Idade (dias)	a/c	%CNC (vol.%)	Resultado principal (aumento em relação à referência)	Referência
Flexão	V	7	0,35	0,1	~17%	(CAO et al., 2015)
	V	28	0,35	0,2	~19%	(CAO et al., 2015)
	V	7	0,35	0,2	~18%	(CAO et al., 2016a)
	V	28	0,35	1,5 ^a	~22%	(CAO et al., 2016a)
	V	28	0,36	0,2 ^b	~45%	(FU et al., 2017)
	I/II	7	0,40	0,5 ^b	~21%	(FU et al., 2017)
Módulo Reduzido	V	28	0,35	1,5 ^a	~50%	(CAO et al., 2016b)
Dureza	V	28	0,35	1,5 ^a	~10%	(CAO et al., 2016b)

^a Tratamento ultrassônico, ^b agitação magnética.

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais, bem como a metodologia utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa. Definiu-se assim duas fases, sendo a primeira a preparação dos nanocompósitos pasta de cimento/NCC e a segunda a execução dos ensaios de caracterização e determinação das propriedades dinâmico-mecânicas.

A primeira etapa consistiu em preparar os nanocompósitos com teores de 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0% de teor de NCC em relação ao volume de cimento, bem como um corpo de prova sem adição de NCC (branco). A Tabela 8 retrata as proporções utilizadas para a preparação dos nanocompósitos.

Tabela 8 - Matriz experimental dos nanocompósitos

Mistura	Cimento		Água	SP	a/c	NCC		
	g	cm ³	g	g		g	cm ³	% (vol)
NC0,0	1600,00	538,72	560,00	16,00	0,35	0,00	0,00	0,0
NC0,1	1600,00	538,72	560,00	16,00	0,35	0,82	0,54	0,1
NC0,2	1600,00	538,72	560,00	16,00	0,35	1,72	1,08	0,2
NC0,5	1600,00	538,72	560,00	16,00	0,35	4,31	2,69	0,5
NC1,0	1600,00	538,72	560,00	16,00	0,35	8,62	5,39	1,0

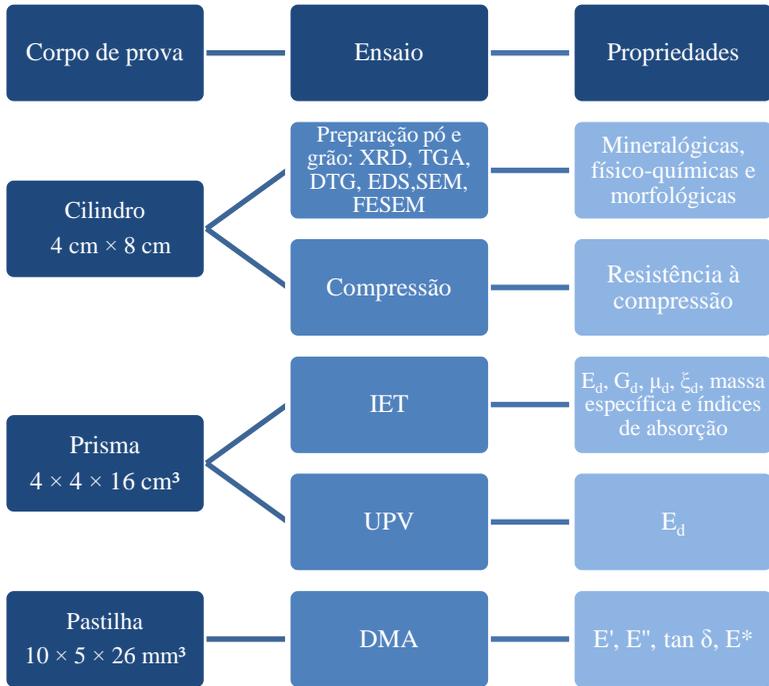
a/c: relação água/cimento

Fonte: Elaborado pelo Autor (2019)

Já a segunda etapa consistiu em caracterizar os nanocompósitos quanto as modificações devido aos diferentes teores de NCC na mineralogia, morfologia e propriedades físico-químicas, sendo também determinadas as propriedades dinâmico-mecânicas.

A Figura 19 ilustra de forma esquemática os corpos de prova preparados associados ao respectivo ensaio e também a propriedade examinada.

Figura 19 - Fluxograma dos corpos de prova e respectivos ensaios



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A Figura 20 mostra imagens dos corpos de prova preparados.

Figura 20 - Corpos de prova a) cilindro, b) prisma e c) pastilha



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

3.1 MATERIAIS

Para a preparação dos nanocompósitos utilizou-se o Cimento Portland tipo CP V-ARI RS Votoran, da Votorantim Cimentos, devido à alta resistência inicial que apresenta. Os NCC foram gentilmente cedidos pela Celluforce Inc. (Windsor, Quebec, Canadá), sendo extraídos de polpa de madeira não identificada pelo fornecedor, através de hidrólise ácida (ácido sulfúrico). Foi utilizado o aditivo SP ADVA 567 da GRACE, adquirido junto à CGP Applied Technologies e a água utilizada foi destilada no laboratório.

3.1.1 Cimento Portland

As características do CP são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Características do CP V-ARI RS Votoran

Características Químicas		
	Limite Normativo	Média
Perda ao Fogo (%)	≤6,5	4,4
MgO (%)	N/A	5,8
SO ₃ (%)	≤4,5	3,2
Resíduos Insolúveis (%)	N/A	10,8
Características Físicas e Mecânicas		
	Limite Normativo	Média
Finura #200 (%)	≤6,0	0,1
Finura #325 (%)	N/A	1,4
Blaine (cm ² /g)	≥3000	5013
Densidade (g/cm ³)	N/A	2,97
Água de consistência (%)	N/A	30,4
Início Pega (min)	≥60	241
Fim Pega (min)	≤600	308
Expansão a quente (mm)	≤5,0	0,3
Resistência compressão 1 dia (MPa)	≥ 11,0	22,5
Resistência compressão 3 dias (MPa)	≥ 24,0	33,3
Resistência compressão 7 dias (MPa)	≥ 34,0	39,4
Resistência compressão 28 dias (MPa)	-*	

*Não especificado pela NBR 16697

Fonte: Adaptado de VOTORANTIM (2018)

3.1.2 Nanocristais de Celulose

As características dos NCC são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Características dos Nanocristais de Celulose

Apresentação	Pó (spray dryer)
Aparência (cor)	Branca
Densidade aparente	0,7 g/cm ³
Fórmula molecular	$[(C_6O_5H_{10})_{22-28}SO_3Na]_{4-6}$
Área superficial específica	400 m ² /g
Massa molar	14700-27850 g/mol
Umidade (pó)	4-6%
Tamanho da partícula (pó)	1-50 µm
Diâmetro da partícula (cristal)	2,3-4,5 nm ⁽¹⁾
Comprimento da partícula (cristal)	44-108 nm ⁽¹⁾
Fração cristalina	0,88 ⁽²⁾
Densidade do cristal	1,5 g/cm ³
Teor de enxofre	0,86-0,89%
Teor de sulfato	246-261 mmol/kg
pH (disperso em água)	6-7
Diâmetro hidrodinâmico	70 nm ⁽³⁾
Força iônica	230-270 mmol/kg
Potencial Zeta	-37 mV

⁽¹⁾por AFM; ⁽²⁾por XRD; ⁽³⁾por DLS

Fonte: CELLUFORCE (2016)

As características do SP são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Características do SP ADVA 567

Característica	Valor
Base química	Policarboxilato
Estado físico	Líquido
Cor	Laranja
Solubilidade em água	Solúvel totalmente
pH (25 °C)	~ 4
Densidade (25 °C)	1,1 g/cm ³
Teor de sólidos (%)	38,5 ± 1
Viscosidade (mPa.s)	450

Fonte: Adaptado de GRACE (2015)

3.2 METODOLOGIA

Este subitem trata dos procedimentos para a preparação dos nanocompósitos, determinação das mudanças na mineralogia, morfologia e propriedades físico-químicas, e posterior determinação das propriedades dinâmico-mecânicas.

3.2.1 Caracterização dos NCC

Uma dispersão de 1% de NCC foi examinada através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), afim de se observar além dos nanocristais dispersos, uma possível aglomeração dos mesmos. Foi utilizado um microscópio JEOL JEM 1011, com solução gotejada em *grid* de cobre com camada ultra fina de carbono, da Electron Microscopy Sciences, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) do Centro Tecnológico (CTC) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

A dispersão dos NCC foi realizada em um banho ultrassônico, da Unique, modelo USC-1880A com 37 kHz de frequência, disponível no Laboratório de Polímeros e Materiais Compósitos (LPMC) do Centro Tecnológico de Joinville (CTJ) da UFSC. O banho ultrassônico propicia uma dispersão parcial dos NCC, dado o fato de apresentar uma intensidade inferior ao homogeneizador ultrassônico com sonda.

A Figura 21 apresenta o microscópio eletrônico utilizados para a realização dos ensaio TEM.

Figura 21 - Imagem do microscópio eletrônico TEM



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

3.2.2 Preparação dos Nanocompósitos

A dispersão dos NCC foi realizada através de um homogeneizador ultrassônico por 30 min, em água destilada, sendo utilizada a água de amassamento de cada mistura, conforme estudo de Cao et al. (2016).

Foi utilizado o homogeneizador Bandelin Sonopuls UW 2200, com a sonda MS73, frequência de operação de 20 kHz e amplitude de 100%, disponível no Laboratório de Ecotoxicologia da UNIVILLE.

A Figura 22 é uma fotografia do processo de homogeneização.

Figura 22 - Processo de homogeneização dos NCC



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Após a devida dispersão dos NCC na água de amassamento, as pastas de cimento foram preparadas com o auxílio de um misturador da marca Kitchen Aid modelo KEA30, com potência de 300 W e velocidade de operação de 58-220 rpm. Foi utilizado o batedor tipo plano, disponível no Laboratório de Construção Sustentável do CTJ.

O seguinte método foi aplicado para a preparação das pastas, afim de evitar interação entre os NCC e o aditivo SP isoladamente:

- Mistura do cimento com aproximadamente 90% do volume da água de amassamento, em velocidade baixa de aproximadamente 90 rpm por 45 s;
- Adição do SP, com subsequente lavagem do recipiente com o restante da água de amassamento;
- Mistura por 45 s, em velocidade baixa, interrompendo para raspagem do batedor e das bordas e fundo da tigela; e
- Mistura por 1 min e 30 s, em velocidade de aproximadamente 150 rpm.

A Figura 23 apresenta as etapas na fase de mistura da pasta de cimento.

Figura 23 - Etapas de mistura para a preparação da pasta de cimento



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Após a mistura, três corpos de prova para cada teor de NCC foram moldados seguindo as especificações da ASTM C192 (2016), onde os moldes foram cobertos com plástico impermeável afim de evitar evaporação de água, como pode ser observado na Figura 24. Após 24 h de cura, os corpos de prova foram desformados e submetidos a imersão em água saturada com hidróxido de cálcio, no LPMC do CTJ. O tempo de cura para os ensaios em estado endurecido foi de sete dias.

Figura 24 - Moldagem dos corpos de prova



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

3.2.3 Caracterização dos Nanocompósitos

Foram conduzidos ensaios para verificar a evolução das mudanças na mineralogia, morfologia e propriedades físico-químicas dos nanocompósitos com a variação do teor de NCC.

Para os ensaios XRD, TGA e DTG, que requeriam amostra em pó para serem realizados, este foi obtido com o auxílio de um martelo e posterior seleção em peneira #200, com partículas passantes menor que 75 μm .

3.2.3.1 Mineralogia

Para a realização do ensaio XRD as amostras foram inseridas em um porta amostra e submetidos ao ensaio em um Enraf – Nonius modelo CAD4 usando $\text{Cu K}\alpha$ ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) como incidente de radiação, operando em 30 kV e 10 mA. O ensaio foi conduzido na extensão de 5 a 55° (2 θ) com incremento de 0,05° na Central de Análises do Departamento de Química do Centro de Ciências Físicas e Matemáticas (CFM) da UFSC. A identificação dos picos foi realizada com auxílio do *software* Match! 3 com referência à base de dados COD-inorganics. A Figura 25 apresenta o equipamento utilizado.

Figura 25 - Imagem do difratômetro de raios-X



Fonte: centraldeanalises.paginas.ufsc.br (2019)

3.2.3.2 Morfologia

A microestrutura e morfologia dos nanocompósitos foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (SEM), para identificação visual dos efeitos dos NCC na hidratação do cimento. O ensaio foi realizado com um microscópio JEOL JSM-6390 LV, com aceleração dos elétrons com voltagem de 10 e 15 kV. Uma camada de cerca de 30 nm de ouro foi depositada com auxílio de uma recobridora de ouro Leica EM SCD 500 por processo de *sputtering*.

Foi também realizado um ensaio de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) utilizando um equipamento JEOL JSM-6701F, com aceleração de 10 kV, para atingir maiores ampliações, ambos no LCME do CTC.

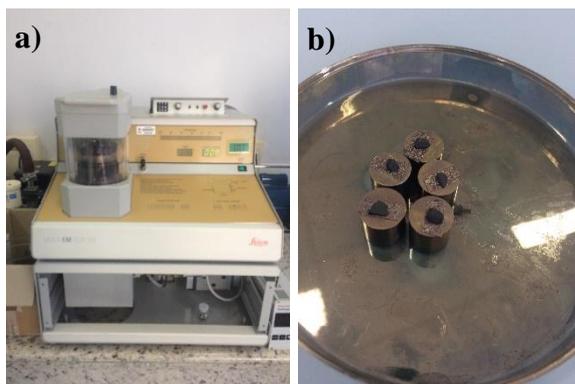
A Figura 26 apresenta os microscópios eletrônicos utilizados para a realização dos ensaio SEM e FESEM, enquanto a Figura 27 apresenta imagens da recobridora de ouro e das amostras após o recobrimento.

Figura 26 - Imagem dos microscópios eletrônicos a) SEM e b) FESEM



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Figura 27 - Imagem da a) recobridora de ouro e b) amostras após recobrimento



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

3.2.3.3 Propriedades físico-químicas

3.2.2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

Cerca de 10 mg de cada amostra foram preparados em uma célula de platina e aquecidos até 1000 °C a uma taxa de 20 °C/min em um equipamento TGA-50 Thermogravimetric Analyzer da Shimadzu, na Central de Análises do Departamento de Química do CTC, em uma atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min, com o objetivo

de evitar carbonatação. A massa da amostra foi tomada como 100% aos 140 °C para a eliminação da água livre.

A Figura 28 mostra o equipamento utilizado para a realização da análise de TGA.

Figura 28 - Imagem do analisador térmico



Fonte: shimadzu.com (2019)

3.2.2.3.2 Espectroscopia por energia dispersiva

O espectro analítico qualitativo e uma análise semi-quantitativa da composição química dos nanocompósitos foi avaliada pelo ensaio EDS, acoplada junto ao microscópio JEOL JSM-6390 LV.

3.2.2.3.3 Massa específica e índices de absorção

A determinação dos índices de absorção após imersão, absorção após imersão e fervura, massa específica seca e volume de poros permeáveis foram determinados de acordo com a ASTM C642 (2013), conforme as equações 19 a 22.

Absorção após imersão [%]:

$$[(B - A)/A] \times 100 \quad (19)$$

Absorção após imersão e fervura [%]:

$$[(C - A)/A] \times 100 \quad (20)$$

Massa específica seca [g/cm³]:

$$[A/(C - D)] \times \rho_{\text{água}} \quad (21)$$

Volume de poros permeáveis [%]:

$$[(C - A)/(C - D)] \times 100 \quad (22)$$

Onde A é a massa da amostra seca em estufa à temperatura de 110 ± 5 °C por 24 h. B é a massa da amostra após imersão em água por 48 h. C é a massa da amostra saturada após imersão e fervura por 5 h e subsequente resfriamento por 14 h. D é a massa da amostra aparente submersa, determinada em balança hidrostática. $\rho_{\text{água}}$ é a densidade da água.

Para a determinação das massas em cada estado foi utilizado uma balança de precisão, com capacidade para 2200 g e precisão de ± 0,01 g, da Bel Engineering, modelo S2202. Para a secagem foi utilizada uma estufa Fanem 515 e posterior resfriamento em dessecador para evitar absorção de água da atmosfera, como pode ser observado na Figura 29.

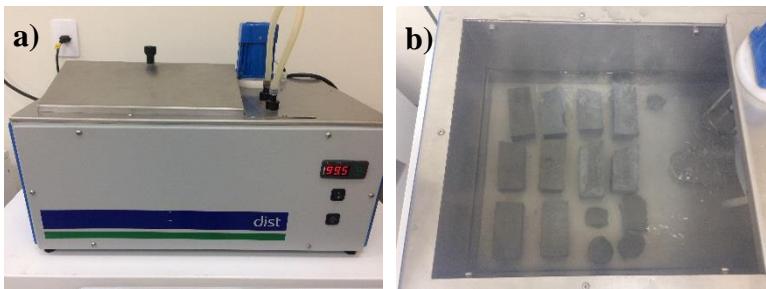
Figura 29 - Amostras em a) estufa e b) dessecador



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Para a fervura das amostras foi utilizado um Banho Maria digital (Dist), mantido em 100 °C por 5 h. O equipamento, bem como a disposição das amostras pode ser observado na Figura 30.

Figura 30 - Banho Maria digital a) equipamento e b) disposição das amostras



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

As medições de massa, bem como os procedimentos acima descritos, foram realizados no LPMC do CTJ.

3.2.4 Determinação das propriedades Dinâmico-Mecânicas

Os nanocompósitos, após cura de 7 dias, foram ensaiados quanto ao efeito da adição de NCC em suas propriedades dinâmico-mecânicas. Porém, o ensaio de excitação por impulso foi realizado nas idades 3, 5 e 7 dias, para assim verificar-se a evolução e ganho de propriedade com o passar do tempo.

3.2.4.1 Excitação por impulso (IET)

Afim de excitar os modos vibracionais de um corpo de prova, um breve impacto mecânico foi imposto com um martelo de impacto (Brüel & Kjør) de 100 g de massa sísmica efetiva. Um acelerador (PCB Piezotronics) de 2 g e 10 kHz foi utilizado para a aquisição do sinal, o qual foi processado por um analisador de ondas (LMS Pimento).

Assim que o acelerômetro capturou o sinal, este foi convertido em um sinal elétrico e então foi amplificado pelo analisador de ondas, que aplicou a Transformada Rápida de Fourier (TRF), revelando as frequências vibracionais de cada modo, depois da obtenção da curva função da resposta em frequência (FRF). Este ensaio foi realizado no Laboratório de Vibrações e Acústica do CTJ.

A Figura 31 mostra a configuração de apoio, bem como a posição do acelerômetro para a aquisição dos dados. O ponto de impacto encontra-se no quadrante oposto ao do acelerômetro para que fossem excitados os modos transversal e torcional, simultaneamente.

Figura 31 - Configuração de apoio e posição do acelerômetro para o IET

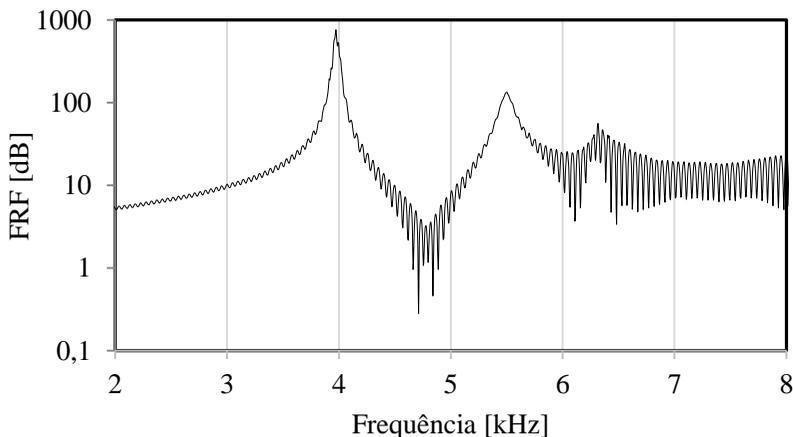


Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Foi utilizado uma tira de tecido de *Nylon* para suspender o corpo de prova, uma vez que este não interfere na leitura das frequências naturais.

A Figura 32 ilustra uma curva FRF da leitura do corpo de prova NC0,0_1 no terceiro dia de hidratação. Todas as medições foram realizadas em triplicata, sendo a média o valor reportado.

Figura 32 - FRF do NC0,0_1



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

O primeiro pico é correspondente à frequências natural transversal (n) e o segundo à frequência natural torcional (n''). Estes são dados de entrada para a determinação do módulos dinâmico pelo IET.

3.2.4.2 Velocidade do pulso ultrassônico (UPV)

Para a medição da UPV foi utilizado o medidor Pundit Lab+ da Proceq, com largura da banda de 20 a 500 kHz, resolução de medição de 0,1 μ s com formato de pulso quadrado. Todas as medições foram realizadas com uma confiabilidade de 100% no Laboratório de Materiais e Estruturas da Universidade Federal do Paraná. A Figura 33 mostra a medição da UPV. Todas as medições foram realizadas em duplicata, sendo a média o valor reportado.

Figura 33 - Medição da UPV com o Pundit Lab+



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

3.2.4.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

O ensaio de DMA foi realizado com um DMA 242 E Artemis da Netzsch, em configuração de balanço engastado, sendo selecionadas as frequências de 0,1, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 e 50,0 Hz para uma varredura completa. A deformação mínima do equipamento foi escolhida para evitar fraturas do tipo frágil da amostra. Além disso, o ensaio foi conduzido sem variação de temperatura no Laboratório de Materiais do CTC. A Figura 34 mostra o equipamento em operação.

Figura 34 - Equipamento DMA 242 E Artemis (Netzsch)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

3.2.5 Resistência à compressão

Para a determinação da resistência à compressão, uma prensa universal EMIC com célula de carga de 2000 kN foi utilizada no Laboratório de Ensaios Mecânicos da UNISOCIESC. A Figura 35 mostra o equipamento utilizado. Todas as medições foram realizadas em duplicata, sendo a média o valor reportado.

Figura 35 - Prensa universal EMIC com célula de carga 2000 kN



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo os resultados quanto à caracterização dos NCC e sua influência na preparação dos nanocompósitos são discutidos.

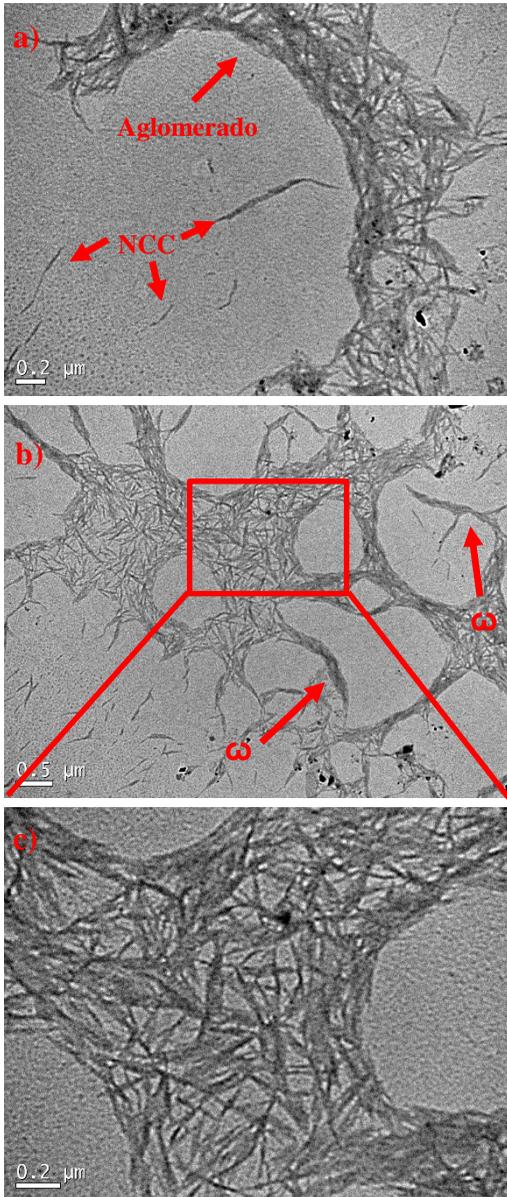
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS NCC

Uma solução de 1% de NCC foi submetida ao ensaio de TEM para a verificação de sua geometria, bem como o comportamento da dispersão. É possível observar na Figura 36 as estruturas em forma de agulha dos NCC, como relatado por Klemm et al. (2011) e Moon et al. (2011).

Analisando a Figura 36 pode-se notar que os NCC possuem comprimento da ordem de 100 a 200 nm, sendo também possível observar que existe uma tendência dos nanocristais aglomerarem, formando espinhos nas extremidades.

Além disso, é possível observar a dispersão na Figura 36-a), e a tendência de aglomeração dos NCC na Figura 36-b), formando uma estrutura reticulada de NCC. Ainda, há a formação de “espinhos” (ω) com comprimento de 1-2 μm , aproximadamente, nas extremidades dos aglomerados, como indicado na Figura 36-b). A estrutura reticulada é apresentada com mais detalhes na Figura 36-c).

Figura 36 - Micrografias de transmissão da solução de NCC 1%: a) dispersão, b) aglomerado e c) detalhe



ω : espinhos de NCC aglomerados.
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Após o procedimento de homogeneização, descrito no item 3.2.2, percebeu-se que as dispersões de NCC na água de amassamento das amostras NC0,5 e NC1,0 apresentaram nódulos de NCC aglomerados. Assim, os mesmos foram submetidos a um período prolongado de tratamento ultrassônico por não apresentarem uma devida dispersão após os 30 min previamente estabelecidos. Os tempos adicionais foram de 10 e 20 min, respectivamente. Não houve variações notáveis no volume da água de amassamento devido à estes períodos adicionais de sonicção.

Contudo, devido à logística necessária para a preparação das amostras, um período de 15 min foi necessário para o deslocamento do local onde foram realizadas as homogeneizações até o laboratório para a preparação dos nanocompósitos, passível de causar aglomerações dos NCC.

A Figura 37 mostra os corpos de prova prismáticos de $4 \times 4 \times 16$ cm³ já moldados e desformados.

Figura 37 - Corpos de prova prismáticos ($4 \times 4 \times 16$ cm³)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A Figura 38 mostra os corpos de prova cilíndricos com diâmetro de 4 cm e altura de 8 cm.

Figura 38 - Corpos de prova cilíndricos (4 cm × 8 cm)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A Figura 39 mostra os corpos de prova em formato de pastilha com dimensões de $26 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$.

Figura 39 - Corpo de prova pastilha ($26 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$)



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

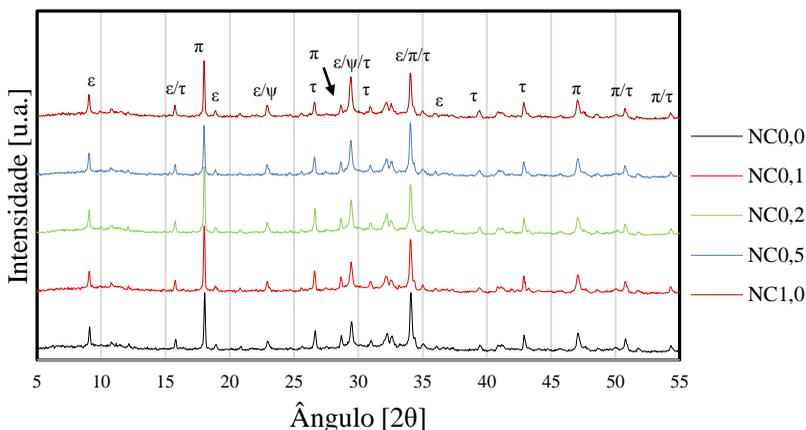
Todos os corpos de prova foram curados submersos em solução saturada de hidróxido de cálcio, sendo retirados com aproximadamente 1 h de antecedência, lavados e secos superficialmente com papel toalha para a realização dos ensaios.

4.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

A caracterização mineralógica foi realizada utilizando-se difração de Raios-X. Os difratogramas das análises dos nanocompósitos mostram que não houve alteração na mineralogia com a variação de concentração

de NCC. A Figura 40 apresenta os resultados da análise de XRD, sendo destacados os picos de difração referentes aos produtos hidratados cristalinos.

Figura 40 - Difratogramas dos nanocompósitos formulados



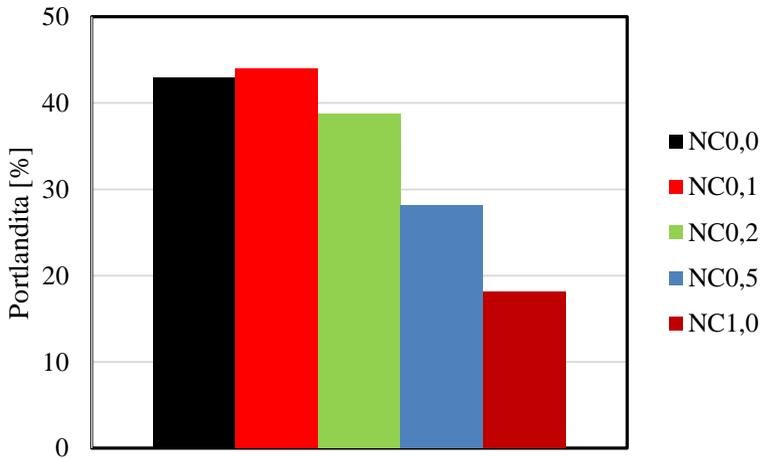
ε: etringita; π: portlandita; ψ: calcita; τ: tobermorita.
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Na Figura 40 foram identificados os picos de difração típicos de pasta de cimento, destacando-se os picos em $2\theta = 18,1^\circ$ da portlandita, $2\theta = 29,5^\circ$, que é uma sobreposição da calcita, etringita e tobermorita, e o pico em $2\theta = 34,6^\circ$, outra sobreposição da etringita, portlandita e tobermorita.

No entanto, não foi possível visualizar os picos de difração dos NCC devido aos baixos teores adicionados. Estes encontram-se em $2\theta = 16,5^\circ$, $22,5^\circ$ e $34,6^\circ$ (SOFLA et al., 2016). Mesmo que houvesse uma sobreposição junto ao pico em $2\theta = 34,6^\circ$, os outros picos também estariam em evidência, fato não observado.

Contudo, com o auxílio do *software* Match! 3, foi possível quantificar os principais produtos hidratados que se apresentam em forma cristalina através do método de Rietveld, sendo possível então uma relação semi-quantitativa para comparação. Para a identificação e quantificação dos produtos hidratados, foram selecionados registros na base de dados *COD-inorganics* da portlandita, tobermorita, etringita, alita e calcita. A Figura 41 mostra as concentrações da portlandita determinadas pelo *software* nos nanocompósitos.

Figura 41 - Concentrações de portlandita



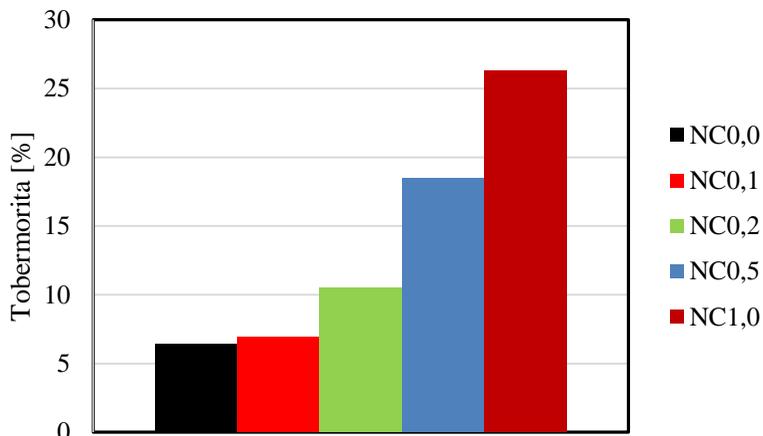
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Como a maior parte dos silicatos de cálcio hidratados não se apresentam em forma cristalina, estes não são detectados no ensaio XRD. É possível notar na Figura 41 que quanto maior a concentração de NCC, menor a concentração de portlandita formada.

Contudo, um C-S-H de estrutura bem definida, e que se apresenta em forma cristalina, é a tobermorita (RICHARDSON, 2004), e esta é detectada no XRD. A concentração de tobermorita é apresentada na Figura 42.

É possível notar claramente que a concentração de tobermorita aumentou conforme o aumento no teor de NCC. Houve uma formação de aproximadamente cinco vezes maior de tobermorita para o NC1,0 do que para o NC0,0. Com isso, afirma-se, como relatado por Fu et al. (2017), que a adição de NCC favorece a hidratação dos C-S-H.

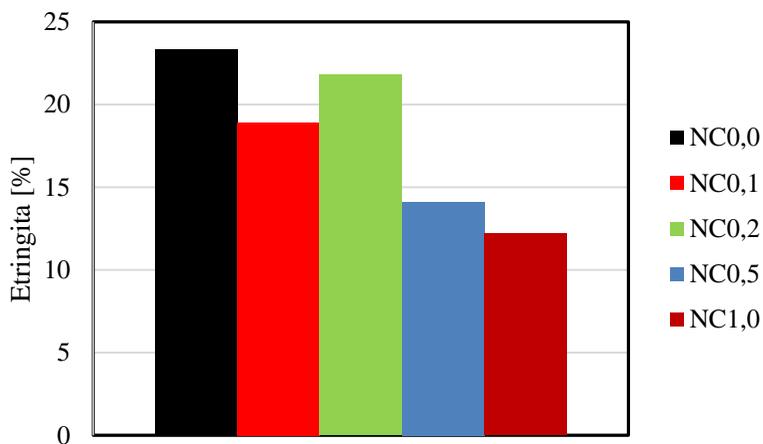
Figura 42 - Concentração de tobermorita



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A Figura 43 traz as concentrações de etringita. Como relatado na seção 2.2.2.2, a etringita é um dos primeiros produtos hidratados a se formar, porém, torna-se instável à medida que a concentração dos sulfatos caem, podendo ser convertida em mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado. Mas observa-se uma tendência de caimento deste produto hidratado conforma o aumento no teor de NCC.

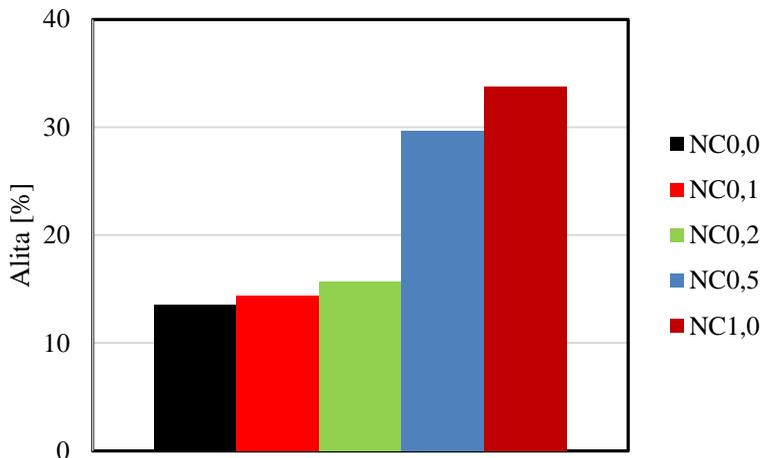
Figura 43 - Concentração de etringita



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Além disso, com o auxílio do *software*, foi possível determinar a concentração de alita em cada amostra, ou seja, uma das fases não hidratadas do cimento. É possível notar que quanto maior a concentração de NCC, maior a concentração de alita. Como relatado por Cao et al. (2015) e Fu et al. (2017), os NCC podem agir como bloqueadores do contato inicial da água com o cimento, retardando a hidratação da alita.

Figura 44 - Concentração de alita



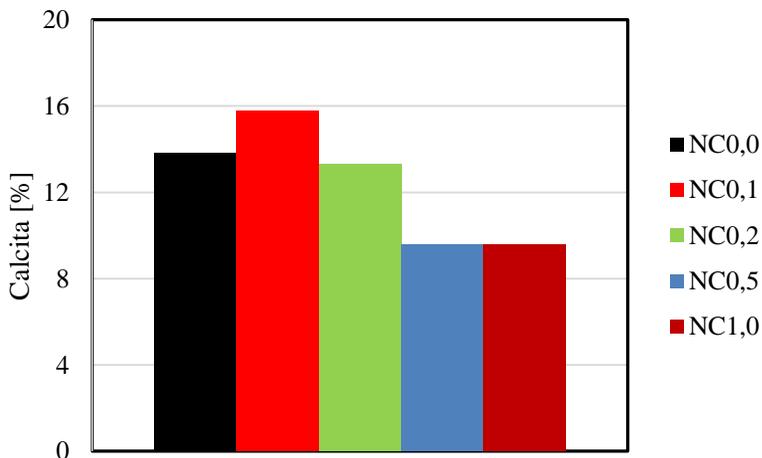
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A Figura 45 mostra as concentrações da calcita, determinadas pelo *software* utilizado.

TAYLOR (1997) relata que a calcita é um produto da reação entre C-S-H e CO₂ da atmosfera, principalmente no tocante aos ensaios laboratoriais, em que é necessário a manipulação das amostras, alterando assim a composição real da pasta de cimento.

Contudo, uma observação deve ser ressaltada. A preparação das amostras para o ensaio de XRD se deu com a fragmentação com auxílio de um martelo e posterior seleção na peneira #200. Porém, um rigor metodológico foi empregado, e todas as amostras foram preparadas da mesma forma e praticamente no mesmo período de tempo, justamente para evitar reações diferenciadas.

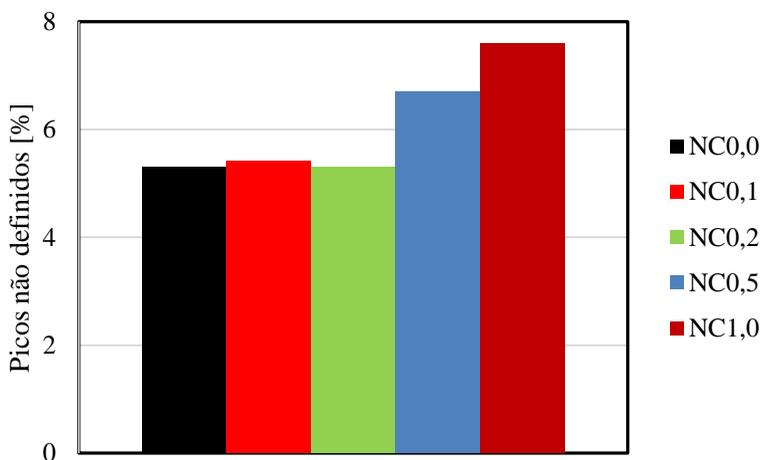
Figura 45 - Concentração da calcita



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Por fim, foram determinadas as concentrações de picos não identificados pelo *software*. Estes picos correspondem a uma variedade de produtos hidratados que podem conter magnésio (Mg), sódio (Na), potássio (K), entre outros elementos presentes no cimento. A concentração de picos não definidos é apresentado na Figura 46.

Figura 46 - Concentração de picos não definidos



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Percebe-se que há uma formação de produtos hidratados não identificados maior para os maiores teores de NCC.

4.4 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS

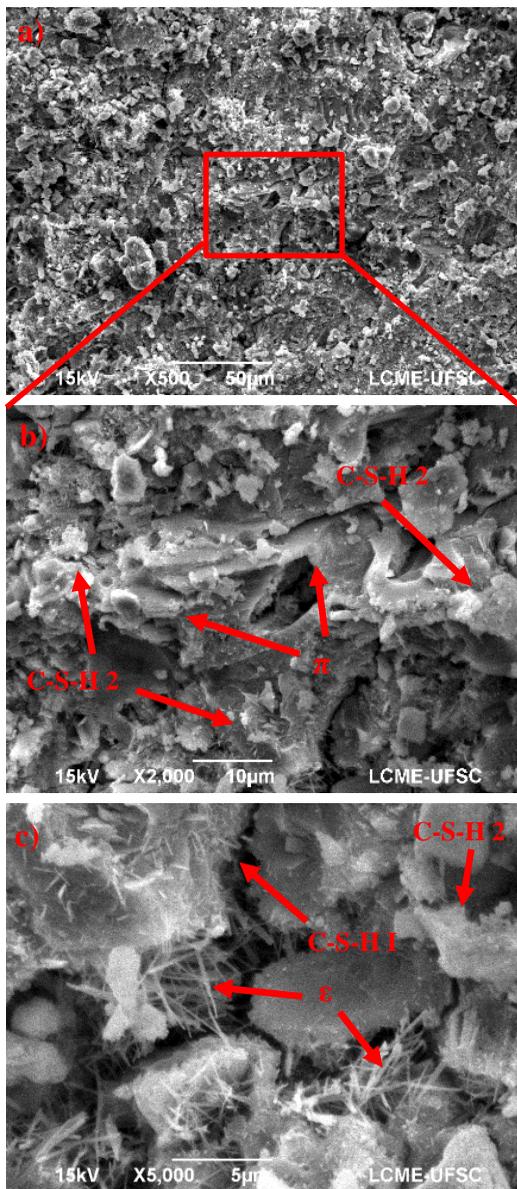
A identificação morfológica dos produtos hidratados se deu de forma visual, conforme relatado na literatura (MEHTA; MONTEIRO, 2006; TAYLOR, 1997; ZHANG; SCHERER; BAUER, 2018), considerando as informações da Tabela 5 para a identificação do silicatos de cálcio hidratados (C-S-H).

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A morfologia dos nanocompósitos foi explorada com a técnica SEM. As micrografias são apresentadas nas Figura 47 a 51, destacados os principais produtos hidratados. A técnica foi empregada afim de se observar a microestrutura dos nanocompósitos.

A Figura 47-a) com magnificação de 500× mostra uma microestrutura típica de uma pasta de cimento. Na Figura 47-b), com magnificação de 2000×, é possível observar estruturas do tipo C-S-H 2 e da portlandita, que apresentam formato hexagonal (TAYLOR, 1997). Com magnificação de 5000×, na Figura 47-c) é possível notar formações de C-H-S I e C-S-H 2 e as estruturas em forma de agulha da etringita.

Figura 47 - Micrografia do NC0,0 obtida no SEM com magnificação de a) 500 \times , b) 2000 \times e c) 5000 \times



ϵ : etringita; π : portlandita.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

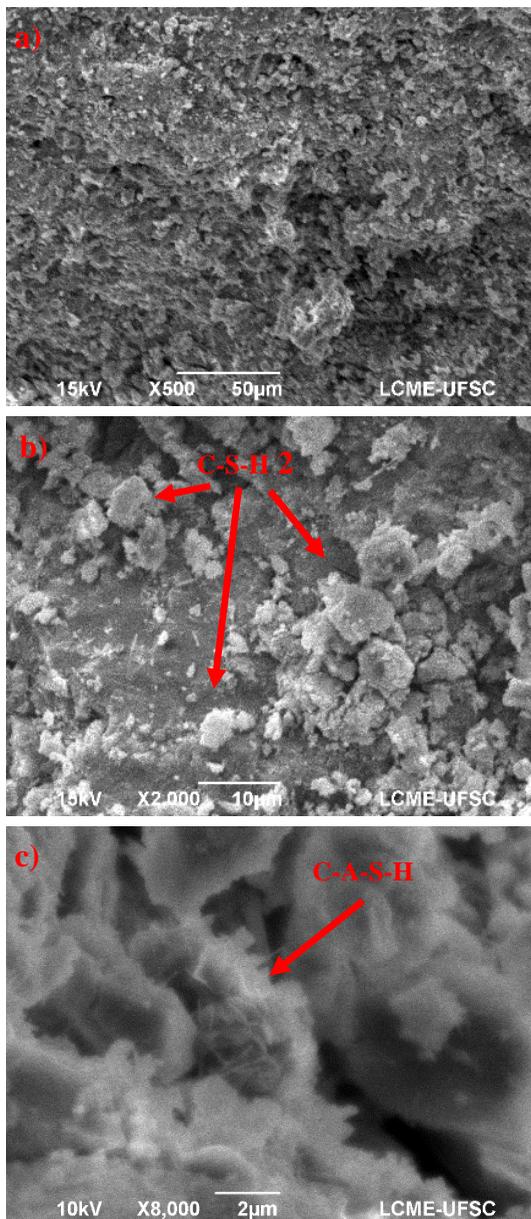
A Figura 48-a), com magnificação de $500\times$, mostra a microestrutura do NC0,1. Na Figura 48-b), com magnificação de $2000\times$, observam-se apenas estruturas C-S-H. Além disso, na Figura 48-c), a magnificação de $8000\times$ indica a formação de uma possível estrutura de silicoaluminato de cálcio hidratado (C-A-S-H), como indicado no espectro analítico quantitativo, obtido através da técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) (Figura 61).

É possível notar claramente duas estruturas de portlandita na Figura 49-a), com $500\times$ de magnificação. A Figura 49-b), com magnificação de $2000\times$, traz a identificação de um corpo esférico de cinza volante, que foi explorado também com as técnicas de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (FESEM) para maiores magnificações (Figura 52). A Figura 49-c), traz estruturas de etringita e C-S-H 2, com $8000\times$ de magnificação.

Na Figura 50-a) a microestrutura do nanocompósito NC0,5 é apresentado com magnificação de $500\times$. Na Figura 50-b), estruturas de portlandita e etringita são notadas com magnificação de $2000\times$. Na Figura 50-c), a magnificação de $8000\times$ possibilitou a observação de estruturas de C-S-H 2, etringita, além da cinza volante.

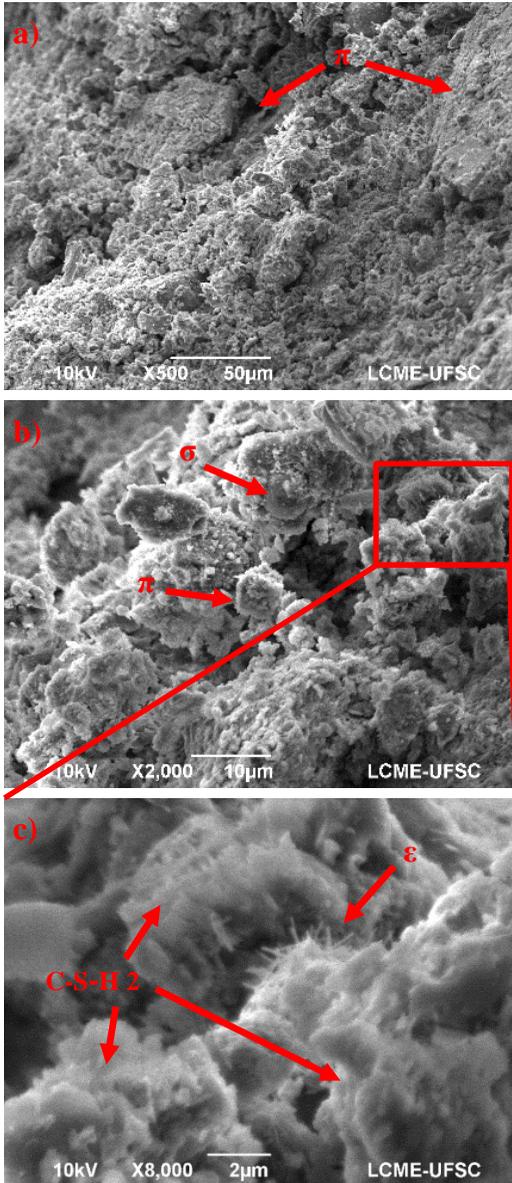
A morfologia do nanocompósito NC1,0 é mostrado na Figura 51-a), com a micrografia com magnificação de $500\times$. Na Figura 51-c) é possível notar as formações de C-S-H 2 e uma abundância em cristais C-S-H I.

Figura 48 - Micrografia do NC0,1 obtida no SEM com magnificação de a) 500×, b) 2000× e c) 8000×



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

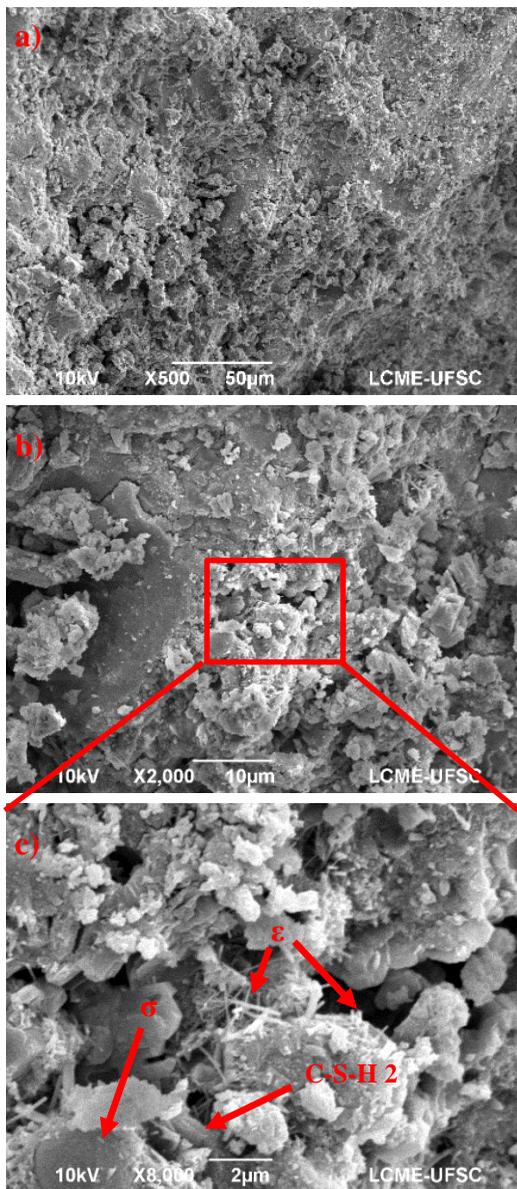
Figura 49 - Micrografia do NC0,2 obtida no SEM com magnificação de a) 500×, b) 2000× e c) 8000×



π : portlandita; ϵ : etringita; σ : cinza volante.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

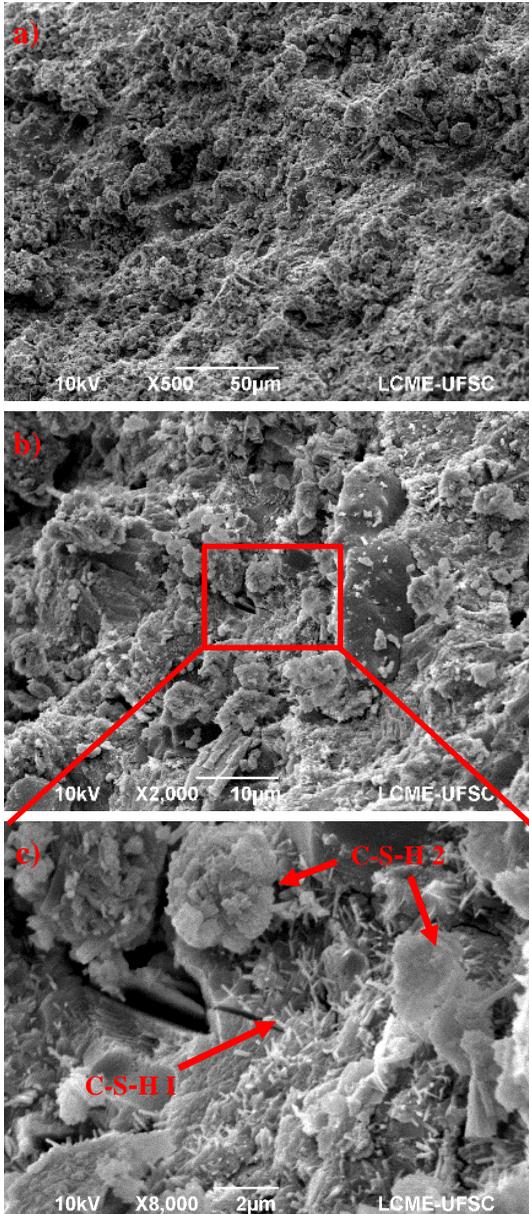
Figura 50 - Micrografia do NC0,5 obtida no SEM com magnificação de a) 500 \times , b) 2000 \times e c) 8000 \times



ϵ : etringita; σ : cinza volante.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Figura 51 - Micrografia do NC1,0 obtida no SEM com magnificação de a) 500×, b) 2000× e c) 8000×



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

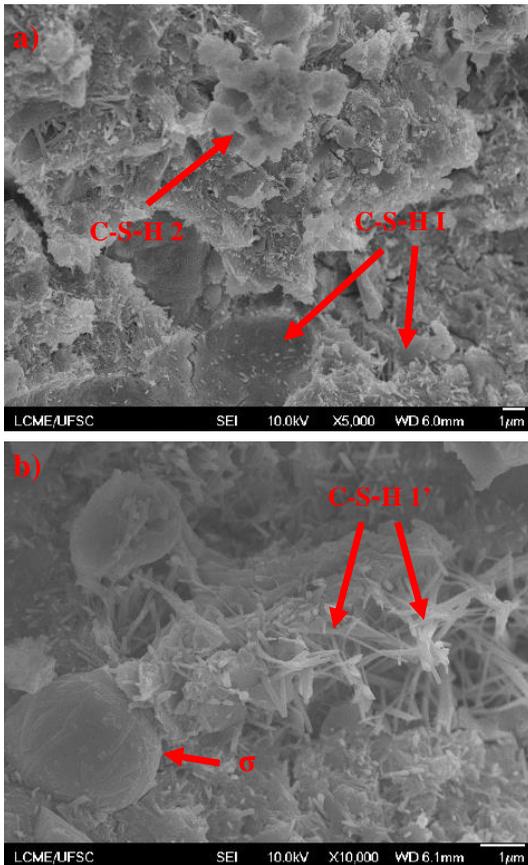
Apesar da exploração da microestrutura dos produtos hidratados formados com a variação de teor de NCC ter sido realizada através da técnica SEM, é difícil afirmar que houve mudanças drásticas, uma vez que numa escala microscópica, os nanocompósitos apresentaram composição similar, destacando principalmente a formação de C-S-H 2.

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (FESEM)

Buscando explorar com mais detalhes a morfologia dos nanocompósitos e possivelmente a observação dos NCC, a técnica FESEM foi empregada, chegando a magnificações de 50000 \times . Contudo, esta análise foi realizada aos 14 dias de hidratação, revelando assim uma microestrutura mais desenvolvida que as análises reportadas na seção anterior. As micrografias são apresentadas nas Figura 52 a 56.

A Figura 52-a) mostra o nanocompósito NC0,0 com magnificação de 5000 \times , revelando as estruturas de C-S-H 2 e I. Na Figura 52-b) é possível notar o corpo esférico da cinza volante e estruturas C-S-H 1' com a magnificação de 10000 \times .

Figura 52 – Micrografia do NC0,0 obtida no FESEM com magnificação de a) 5000× e b) 10000×



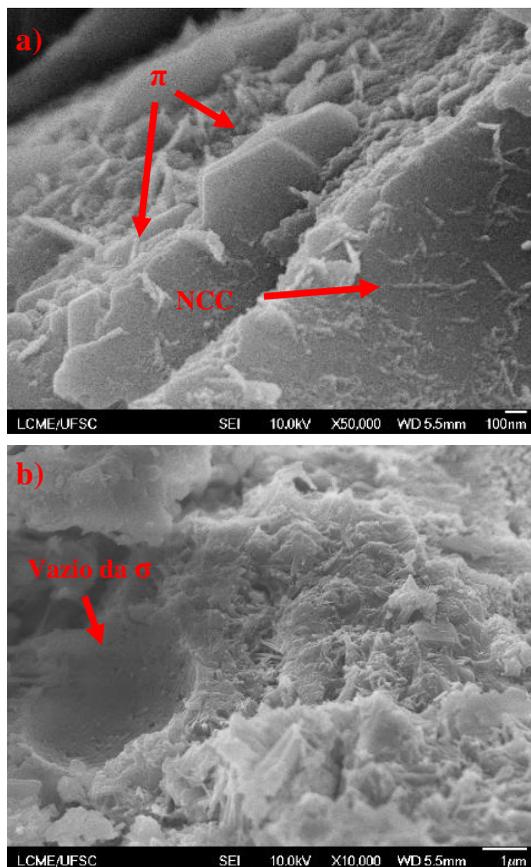
σ : cinza volante.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Na Figura 53-a), com a magnificação de 50000×, é possível notar a formação dos cristais hexagonais da portlandita e cristais em forma de agulhas < 200 nm de comprimento. Estes cristais podem ser NCC, visto que um cristal C-S-H I (Figura 54-b)) apresenta dimensões bem maiores, na ordem de 1 μ m. Além disso, esses cristais apresentam a mesma morfologia encontrada em imagens obtidas por TEM da dispersão de NCC, como pode ser notado na Figura 36-b).

Na Figura 53-b) é possível notar o formato deixado por uma partícula de cinza volante, removida no processo de fragmentação da amostra para o ensaio.

Figura 53 - Micrografia do NC0,1 obtida no FESEM com magnificação de a) 50000× e b) 10000×

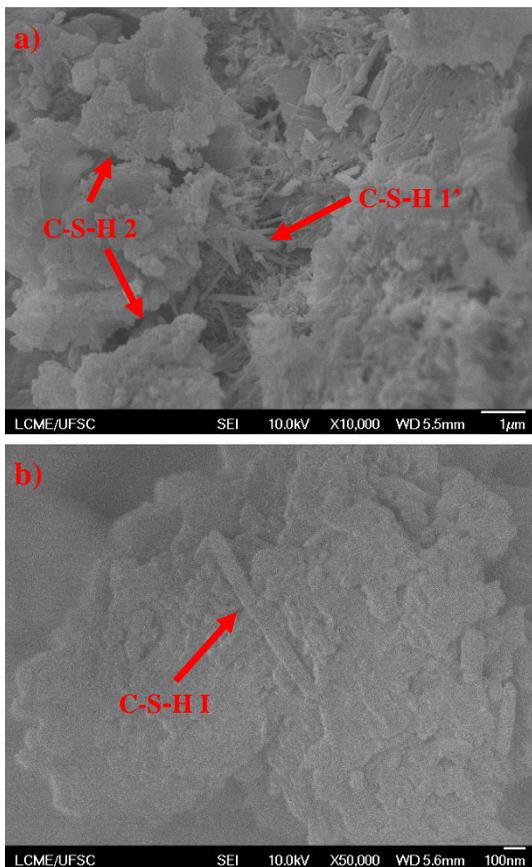


π : portlandita; σ : cinza volante.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Na Figura 54-a), com magnificação de 10000×, é notória a formação de estruturas de C-S-H 2 e C-S-H 1'. Já na Figura 54-b), a magnificação de 50000× possibilitou a visualização do C-S-H I.

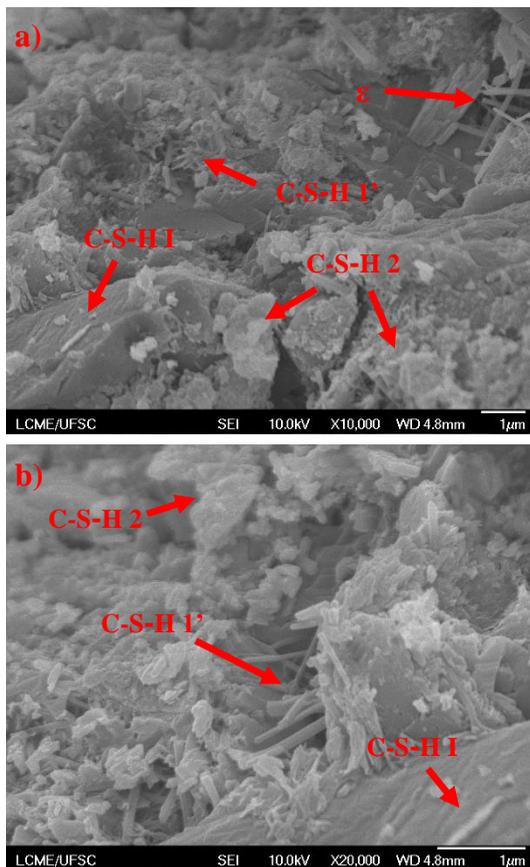
Figura 54 - Micrografia do NC0,2 obtida no FESEM com magnificação de a) 10000× e b) 50000×



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Na Figura 55-a), a magnificação de 10000× possibilitou a visualização de três tipos de C-S-H, além da etringita. Já a Figura 55-b), com magnificação de 20000×, apresentou apenas estruturas de C-S-H.

Figura 55 - Micrografia do NC0,5 obtida no FESEM com magnificação de a) 10000× e b) 20000×

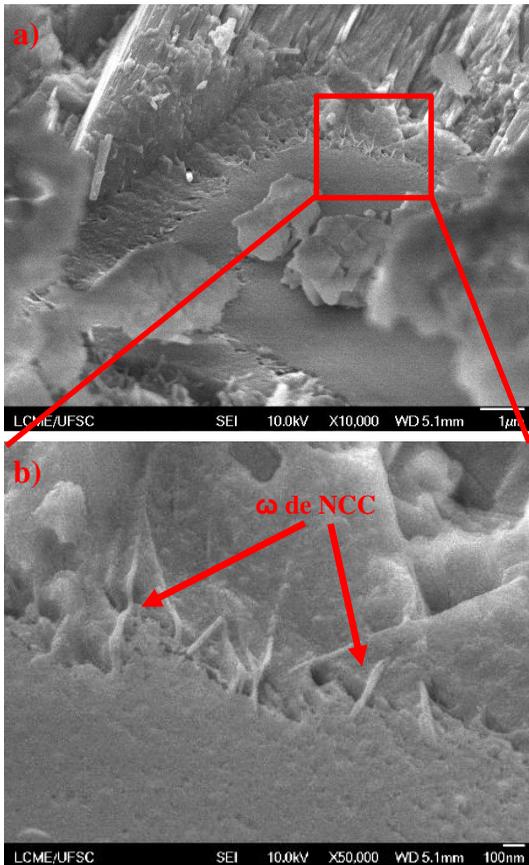


e: etringita.

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A Figura 56 mostra possivelmente o SCD. A Figura 56-a), com magnificação de 10000× foi ampliada para maiores detalhes. É apresentada, com 50000× de magnificação como Figura 56-b). É possível observar, devido a morfologia ondulada apresentada, que formaram-se os “espinhos” de NCC como observado na Figura 36-a), possivelmente devido à aglomeração causada pela logística necessária entre os processos de dispersão dos NCC e preparação da pasta.

Figura 56 - Micrografia do NC1,0 obtida no FESEM com magnificação de a) 10000× e b) 50000×



ω: espinho de NCC aglomerados.
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

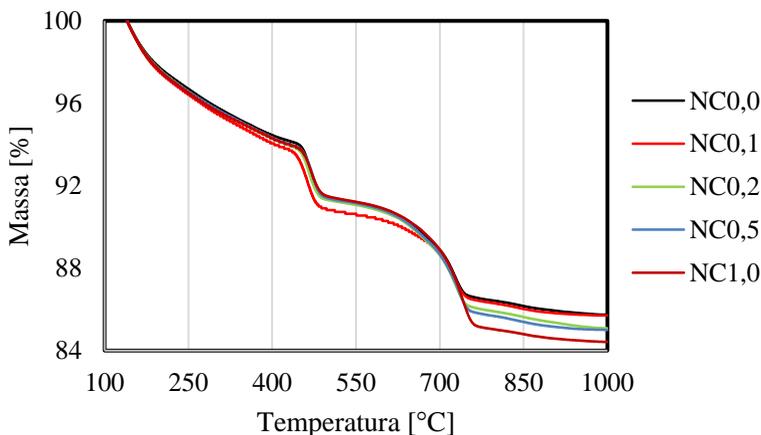
4.5 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

Para a caracterização físico-química dos nanocompósitos, foram realizados ensaios térmicos como a análise termogravimétrica (TGA). Também foi realizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), afim de se realizar uma análise química quantitativa dos produtos hidratados. Por último, os parâmetros de massa específica seca e índices de absorção foram determinados. Todos os ensaios foram realizados com sete dias de hidratação.

4.5.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA são apresentadas na Figura 57, sendo adotado o método Pane e Hansen (2005), com modificação, visto que o equipamento utilizado limitava o aquecimento até 1000 °C. Porém, como pode ser observado na Figura 57, há uma tendência de estabilização na perda de massa a partir dos 900 °C, não influenciando drasticamente os resultados finais.

Figura 57 - Curvas de decomposição térmica dos nanocompósitos



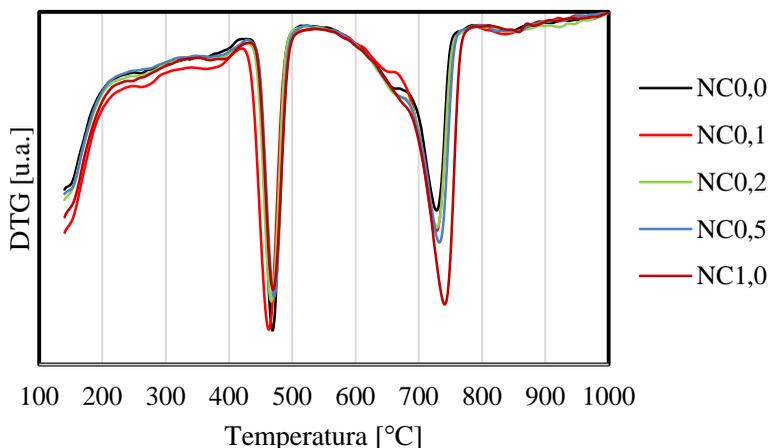
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Nota-se na Figura 57 que o NC0,1 apresenta uma decomposição térmica mais acentuada que os outros nanocompósitos para as temperaturas mais baixa, mas, ocorre uma inversão na faixa dos 700 °C, e a partir de então, o NC1,0 apresenta a maior perda de massa.

Como a técnica TGA registra a massa da amostra com relação a variação de temperatura, foi adotada como referência (100%) a massa correspondente à temperatura de 140 °C, para que ocorresse a liberação da água livre, conforme o método selecionado. Assim, foi possível a identificação da decomposição dos produtos hidratados (PANE; HANSEN, 2005).

As derivadas das curvas de decomposição térmica (DTG) são apresentadas na Figura 58, as quais podem ser utilizadas, segundo Pane e Hansen (2005), para identificação das faixas de decomposição das diferentes fases do cimento hidratado.

Figura 58 - Derivadas das curvas de decomposição térmica dos nanocompósitos



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

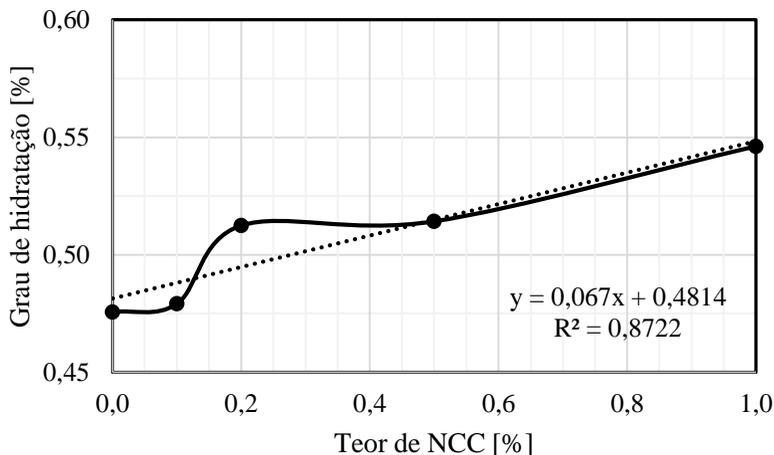
Como é possível notar na Figura 58, o primeiro grande pico de decomposição ocorre entre 445 e 500 °C. Para Pane e Hansen (2005), a decomposição da portlandita ocorre entre 440-520. Para Midgley (1979), a decomposição da portlandita pode ser tomada como a água liberada entre 410-560 °C, e segundo Hager (2013), esta ocorre na faixa de 460 a 540 °C. Sendo assim, a intensidade dos picos de decomposição da portlandita pode ser diretamente relacionada com os resultados encontrados pela XRD, em que os nanocompósitos NC0,5 e NC1,0 apresentam os menores valores, como pode ser notado na Figura 41, que traz a intensidade dos picos de XRD para esta fase.

O segundo pico notório na Figura 58, entre as temperaturas de 600 e 770 °C, é correspondente à decomposição da calcita. Para Pane e Hansen (2005), a decomposição desta fase ocorre entre 600 e 780 °C, mas para Rodriguez-Navarro et al. (2009) esta estende-se até os 850 °C. É possível observar que o nanocompósito NC1,0 apresenta a maior decomposição neste intervalo de temperatura. Ainda, conforme as análises de espectroscopia por energia dispersiva, seção 4.5.2, todos os nanocompósitos sofreram carbonatação, contribuindo assim para a formação da calcita.

Como o ensaio de XRD traz as intensidades das fases presentes na amostra pela identificação das estruturas cristalinas, e o DTG traz as intensidades de decomposição específica de cada fase pela determinação de perda de massa de acordo com o aumento de temperatura, estes dois ensaios se complementam, apresentando uma caracterização com maior grau de confiabilidade.

A Figura 59 traz o grau de hidratação dos nanocompósitos. Este, que foi determinado conforme o item 2.2.2.5, leva em conta a perda de massa devido a liberação da AQL, considerando a decomposição de todos os produtos hidratados. Contudo, devido à alta taxa de formação de calcita, optou-se pela subtração do índice de perda ao fogo, reportado pelo fabricante na Tabela 9, ao invés de apenas 1% da massa inicial referente à CaCO_3 , como sugerido por Pane e Hansen (2005). Foi encontrado que houve um aumento de 0,74, 7,73, 8,11 e 14,82% no grau de hidratação em relação a formulação NC0,0 para os nanocompósitos NC0,1, NC0,2, NC0,5 e NC1,0, respectivamente.

Figura 59 - Grau de hidratação dos nanocompósitos aos sete dias de hidratação



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Com relação ao estudo de Cao et al. (2015), que avaliou os efeitos separadamente da adição de NCC e SP no grau de hidratação de pasta de cimento aos sete dias de hidratação (Figura 12), pode-se destacar que com um teor de 1% (vol. %) de SP, o aumento no grau de hidratação em relação à referência foi de apenas 4% e que o aumento referente à adição de NCC, também em 1% (vol. %), foi de 8%. Neste estudo, a combinação de NCC e SP resultou em um aumento de 14,82% no grau de hidratação em relação ao nanocompósito NC0,0.

Ainda, os graus de hidratação encontrados neste estudo seguem a mesma tendência dos graus de hidratação encontrados aos sete dias por Cao et al. (2015), como pode ser observado na Figura 59.

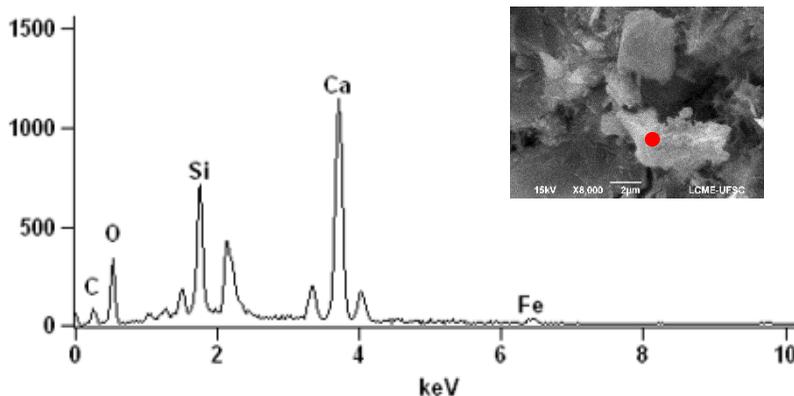
4.5.2 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Outra análise química realizada foi através da técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), com o intuito de caracterizar os produtos hidratados dos nanocompósitos.

Nos espectros analíticos, o pico correspondente a 2,12 keV é referente ao ouro utilizado para recobrimento das amostras. Porém, o elemento enxofre (S), que possui $K\alpha$ em 2,31 keV sobrepõe-se ao ouro. Desta forma, a leitura do pico nesta faixa de energia foi desconsiderada nas análises.

A Figura 60 traz o espectro analítico quantitativo do nanocompósito NC0,0, em uma formação de C-S-H 2.

Figura 60 - Espectro analítico qualitativo NC0,0



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A Tabela 12 traz a análise semi-quantitativa da estrutura C-S-H 2 do espectro da Figura 60.

Tabela 12 - Análise semi-quantitativa NC0,0 determinada por EDS

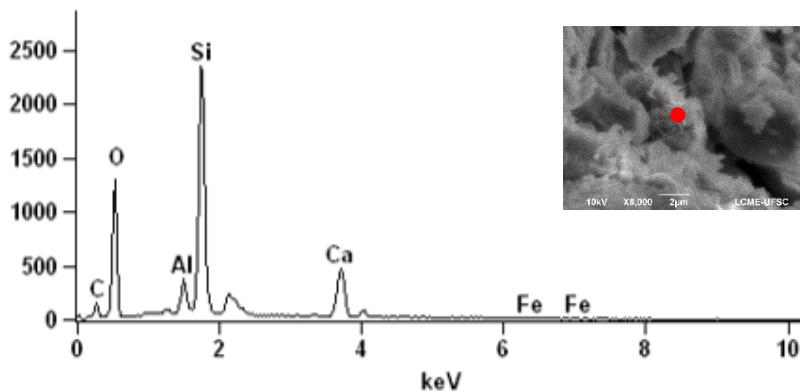
Elemento	Contagem	% mássica	Erro	% atômica	Erro
C	421	7,71	+/-0,44	16,30	+/- 0,93
O	1846	24,41	+/-0,78	38,75	+/- 1,24
Si	5432	9,47	+/-0,22	8,56	+/- 0,20
Ca	15501	54,91	+/-0,70	34,79	+/- 0,44
Fe	344	3,50	+/-0,44	1,59	+/- 0,20
Total		100,00		100,00	

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

É possível inferir através da Tabela 12 que houve uma pequena carbonatação do C-S-H, como relatado por Taylor (1997), devido à pequena quantidade de carbono presente na composição registrada pelo ensaio. Esta carbonatação ocorre devido à exposição ao CO₂ da atmosfera.

A Figura 61 apresenta o espectro analítico de uma estrutura C-A-S-H, sendo possível visualizar sua composição química na Tabela 13. Como reportado por Andersen, Jakobsen e Skibsted (2003), este tipo de estrutura é formada quando há uma baixa razão entre Ca/Si, sendo que íons de Al podem ocupar lacunas de Ca no processo de hidratação.

Figura 61 - Espectro analítico qualitativo NC0,1



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Tabela 13 - Análise semi-quantitativa NC0,1 determinada por EDS

Elemento	Contagem	% mássica	Erro	% atômica	Erro
C	740	15,76	+/-1,05	24,81	+/- 1,64
O	7634	42,22	+/-0,65	49,91	+/- 0,77
Al	1866	2,26	+/-0,16	1,59	+/- 0,11
Si	20282	24,79	+/-0,26	16,69	+/- 0,18
Ca	5607	14,49	+/-0,35	6,84	+/- 0,17
Fe	67	0,48	+/-0,22	0,16	+/- 0,07
Total		100,00		100,00	

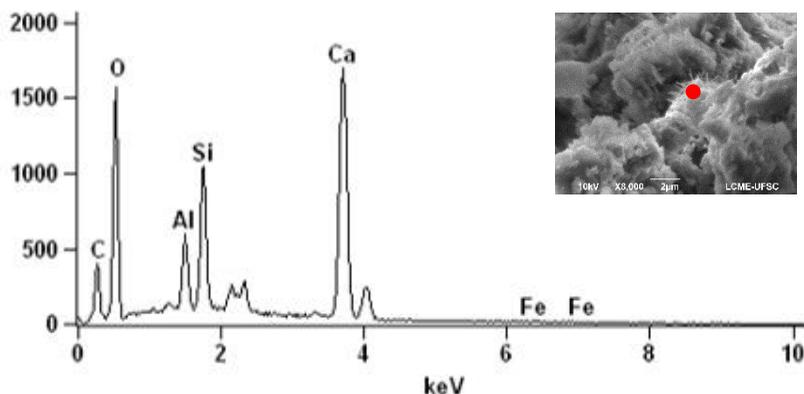
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Através da Tabela 13 é possível verificar que também ocorreu carbonatação, devido à presença do carbono, mesmo sendo uma estrutura C-A-S-H.

Na Figura 62 é possível observar os elementos predominantes da etringita. A alta taxa de oxigênio (O) se justifica devido a necessidade de várias moléculas de água para a hidratação do tri-sulfo-aluminato de

cálcio (MEHTA; MONTEIRO, 2006). Sua composição química é apresentada na Tabela 14.

Figura 62 - Espectro analítico qualitativo NC0,2



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

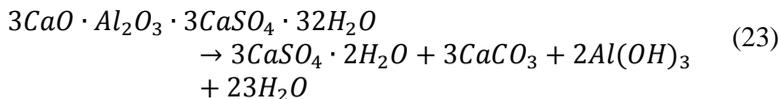
Tabela 14 - Análise semi-quantitativa NC0,2 determinada por EDS

Elemento	Contagem	% mássica	Erro	% atômica	Erro
C	2361	10,00	+/-0,31	19,88	+/- 0,62
O	9244	26,97	+/-0,37	40,27	+/- 0,55
Al	3407	2,66	+/-0,12	2,35	+/- 0,11
Si	8029	6,63	+/-0,16	5,64	+/- 0,13
Ca	21590	52,64	+/-0,55	31,38	+/- 0,33
Fe	70	1,11	+/-0,54	0,47	+/- 0,23
Total		100,00		100,00	

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

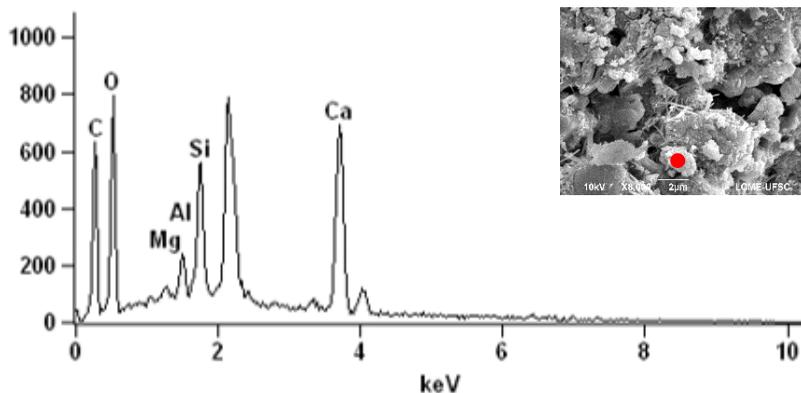
Também é possível notar na Tabela 14 a presença do carbono, porém em maior quantidade do que nas estruturas C-S-H e C-A-S-H. Como relatado por Grounds, Midgley e Nowell (1988), a etringita também sofre carbonatação quando exposta ao dióxido de carbono da atmosfera. Porém, para cada molécula de etringita que sofre carbonatação, há a formação de três moléculas de calcita, como pode ser notado na Reação 19 sugerida pelos autores.

Carbonatação da etringita:



A Figura 63 traz o espectro analítico de uma estrutura C-S-H 2, conforme indicado na Figura 50-c) (análise morfológica). Contudo, no espectro é possível observar uma alta taxa de carbono (C), oxigênio (O) e ainda, é possível notar uma alteração no pico usual referente à identificação do ouro utilizado no recobrimento da amostra, indicando também um possível presença de enxofre (S), sinalizando uma possível situação de SCD. O carbono presente seria proveniente dos NCC que alojaram-se junto ao grão de cimento para favorecer a hidratação da alita. Conforme a Tabela 10, os NCC possuem um teor de sulfato de 246-261 mmol/kg, proveniente de processo de isolamento através de hidrólise com ácido sulfúrico.

Figura 63 - Espectro analítico qualitativo NC0,5



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A análise semi-quantitativa do espectro da Figura 63 é apresentada na Tabela 15. Ainda, é possível notar os altos teores de carbono (C), oxigênio (O), silício (Si) e cálcio (Ca), não descartando-se uma provável carbonatação.

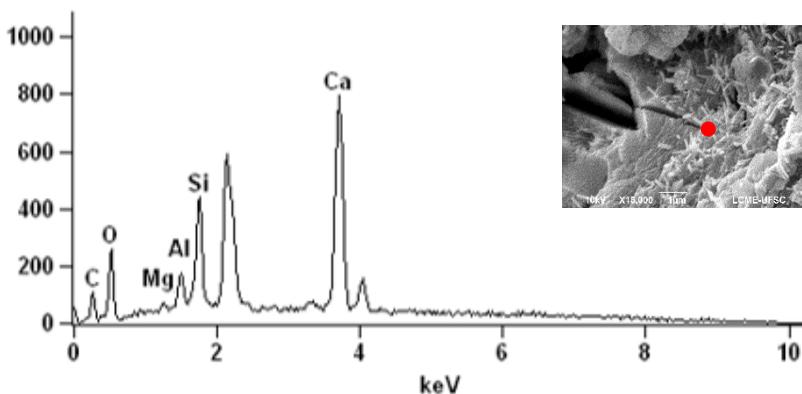
Tabela 15 - Análise semi-quantitativa NC0,5 determinada por EDS

Elemento	Contagem	% mássica	Erro	% atômica	Erro
C	3575	27,73	+/-0,61	45,31	+/- 1,00
O	4341	23,28	+/-0,55	28,56	+/- 0,68
Mg	356	0,46	+/-0,07	0,37	+/- 0,06
Al	1159	1,68	+/-0,20	1,22	+/- 0,14
Si	4970	7,66	+/-0,25	5,35	+/- 0,17
Ca	8488	39,18	+/-0,74	19,18	+/- 0,36
Total		100,00		100,00	

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A Figura 64 apresenta o espectro analítico do C-S-H I presente no nanocompósito NC1,0. Sua análise semi-quantitativa é apresentada na Tabela 16.

Figura 64 - Espectro analítico qualitativo NC1,0



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Tabela 16 - Análise semi-quantitativa NC1,0 determinada por EDS

Elemento	Contagem	% mássica	Erro	% atômica	Erro
C	520	6,51	+/-0,49	15,30	+/- 1,15
O	1502	14,28	+/-0,56	25,18	+/- 0,99
Mg	268	0,53	+/-0,07	0,61	+/- 0,08
Al	1095	2,41	+/-0,11	2,52	+/- 0,11
Si	3831	8,92	+/-0,16	8,96	+/- 0,16
Ca	9774	67,35	+/-1,21	47,41	+/- 0,85
Total		100,00		100,00	

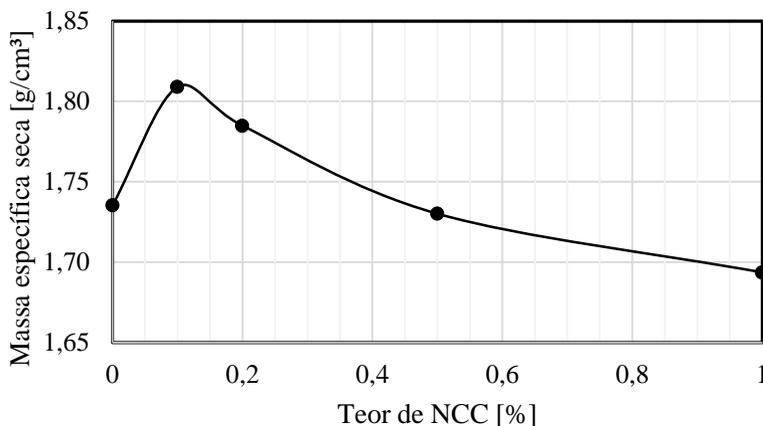
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Na Tabela 16 é possível notar a composição de estruturas C-S-H, além da presença de pequenas quantidades de magnésio (Mg) e alumínio (Al). A possibilidade de carbonatação não é descartada devido à presença de carbono (C).

4.5.3 Massa específica seca e índices de absorção

As massas específicas secas dos nanocompósitos, aos sete dias de hidratação, foram determinadas conforme a ASTM C642 (2013), e são apresentadas na Figura 65.

Figura 65 - Massa específica seca dos nanocompósitos



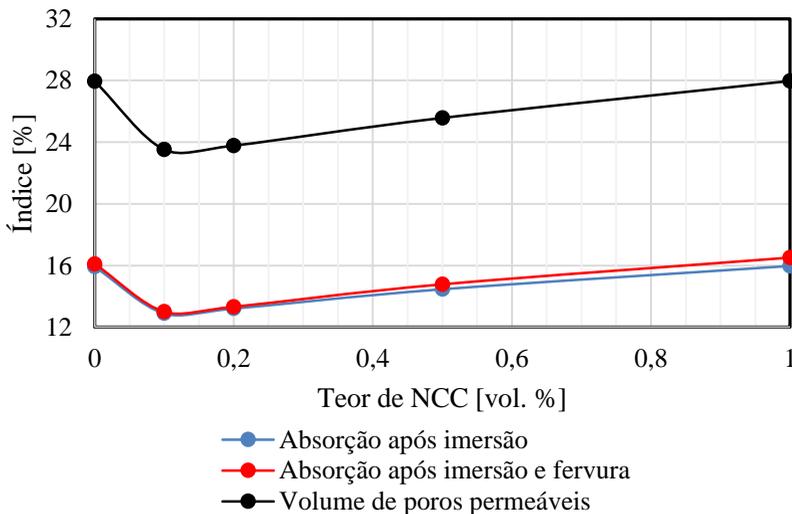
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

É possível notar que, aos sete dias de hidratação, o nanocompósito NC0,1 apresenta a maior massa específica seca entre todas as pastas, e que há uma redução gradual conforme o aumento do teor de NCC.

Este comportamento pode ser explicado através do efeito de aglomeração dos NCC, uma vez que ao se formar um aglomerado, ocorre uma absorção cada vez mais intensa de água conforme o aumento no teor de NCC, contribuindo para a formação de vazios.

Ainda, a massa específica seca está alinhada com o fato do nanocompósito NC0,1 apresentar os menores índices de absorção e, conseqüentemente, a menor taxa de poros permeáveis. Os índices de absorção, após imersão e após imersão e fervura, assim como o índice de poros permeáveis, são apresentados na Figura 66.

Figura 66 - Índice de absorção e volume de poros permeáveis



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A maior massa específica e os menores índices de absorção e volume de poros permeáveis do nanocompósito NC0,1 podem ser correlacionados com a formação da portlandita, conforme Figura 41, tendo em vista que esta indica também a formação de C-S-H.

É possível notar que o nanocompósito NC0,0 apresenta um comportamento típico de pasta de cimento, com uma porosidade de aproximadamente 28%, como relatam Mehta e Monteiro (2006).

4.6 PROPRIEDADES DINÂMICO-MECÂNICAS

Através da técnica de excitação por impulso (IET), foi possível avaliar o desenvolvimento do módulo de elasticidade dinâmico (E_d), módulo de rigidez dinâmico (G_d), coeficiente de Poisson dinâmico (μ_d), bem como o fator de amortecimento (ξ), aos 3, 5 e 7 dias de hidratação, sendo possível traçar uma tendência conforme o teor de NCC adicionado.

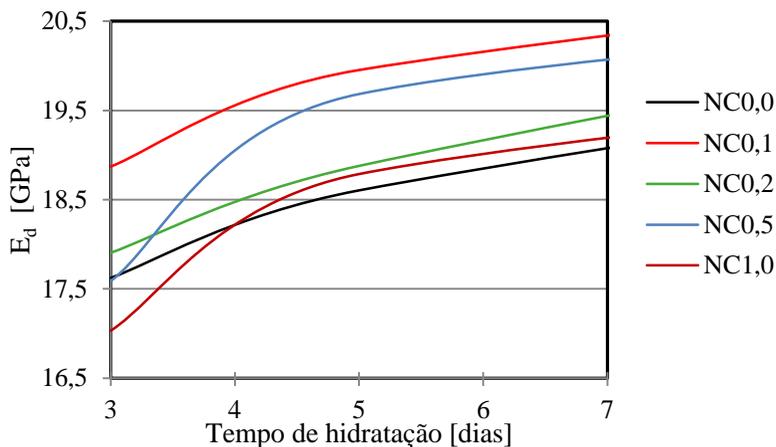
Além disso, a velocidade do pulso ultrassônico (UPV) e a análise dinâmico-mecânica (DMA) foram realizadas aos 7 dias de hidratação.

4.6.1 Excitação por impulso (IET)

O acompanhamento do desenvolvimento das propriedades examinadas podem ser constatados nas Figura 67 a 70.

Com a IET foi possível avaliar o comportamento dos nanocompósitos quanto ao desenvolvimento do módulo de elasticidade dinâmico (E_d). Aos três dias de hidratação, o nanocompósito NC0,1 apresentou o maior E_d , seguido do NC0,2, NC0,0, NC0,5 e por fim o NC1,0. Porém, antes dos cinco dias de hidratação, os nanocompósitos NC0,5 e NC1,0 apresentaram uma taxa de desenvolvimento superior aos demais, passando para a segunda e quarta posições, respectivamente. Isto pode ser explicado com o fato dos nanocompósitos com maiores teores de NCC desenvolverem suas resistências com um atraso em relação à referência, como identificado no estudo de FU et al. (2017), uma vez que em um CP V, os NCC influenciam diretamente na hidratação dos silicatos de cálcio, devido à baixa concentração de aluminatos. O atraso se dá devido ao bloqueio inicial do contato direto com a água.

Figura 67 - Módulo de elasticidade dinâmico determinado pelo IET



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Aos sete dias de hidratação os nanocompósitos NC0,1, NC0,5, NC0,2, NC1,0 e NC0,0 apresentaram E_d igual a 20,3, 20,1, 19,4, 19,2 e 19,1 GPa, respectivamente.

Para Haitao et al. (2014), que exploraram a evolução do E_d em pastas de cimento variando a relação a/c, também utilizando o método IET, foi encontrado que para um cimento ASTM tipo I/II, aos sete dias de hidratação e um fator a/c igual a 0,35, o E_d foi de aproximadamente 20 GPa.

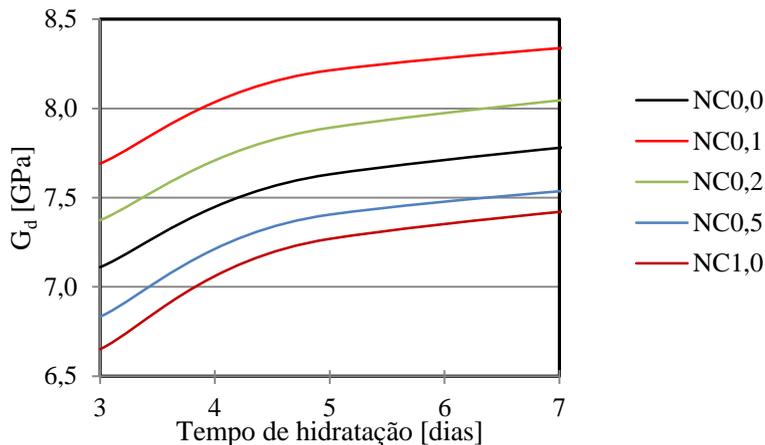
Já no estudo de Prošek et al. (2017), o IET foi utilizado em pasta de cimento preparada com cimento CEM I 42.5R e um a/c de 0,35, e aos sete dias foi encontrado um E_d de aproximadamente 16 GPa.

Sendo assim, os resultados aqui encontrados estão de acordo com os resultados encontrados na literatura, tendo em vista que aos sete dias de hidratação, os E_d ficaram entre 19,1 e 20,3 GPa.

Contudo, perante o desenvolvimento do módulo de cisalhamento dinâmico (G_d), é possível verificar na Figura 68 que todos os nanocompósitos comportaram-se de maneira semelhante.

Os NC0,1 e NC0,2 apresentaram um aumento de 7,06 e 3,33%, enquanto os NC0,5 e NC1,0 reduziram em 3,34 e 4,88% em relação ao NC0,0, provavelmente pelo alto índice de vazios presente desde o início da hidratação.

Figura 68 - Módulo de cisalhamento dinâmico determinado pelo IET



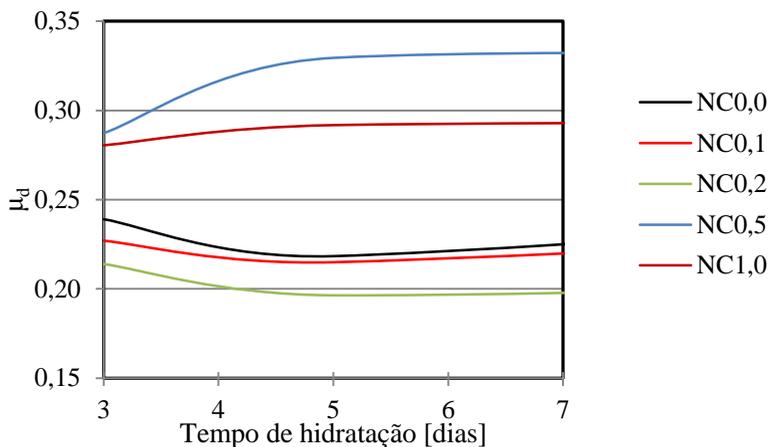
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

No estudo de Prošek et al. (2017), o G_d encontrado foi de aproximadamente 7 GPa aos sete dias de hidratação, enquanto neste estudo, os valores encontrados estão entre 7,4 e 8,3 GPa.

Já no tocante ao coeficiente de Poisson dinâmico (μ_d), percebe-se dois comportamentos bem distintos na Figura 69. Primeiro, os nanocompósitos NC0,0, NC0,1 e NC0,2 apresentam uma redução no valor de μ_d entre o terceiro e o quinto dia de hidratação, mantendo-se constante a partir de então. Já os nanocompósitos NC0,5 e NC1,0 aumentam o μ_d da primeira para a segunda medição, também mantendo-se constantes a partir do quinto dia de hidratação.

Dado o fato do desenvolvimento do G_d manter-se com o mesmo perfil para todos os nanocompósitos, esse comportamento está intrinsecamente associado ao desenvolvimento do E_d , visto que os NC0,5 e NC1,0 demonstraram um comportamento diferenciado nos primeiros dias de hidratação.

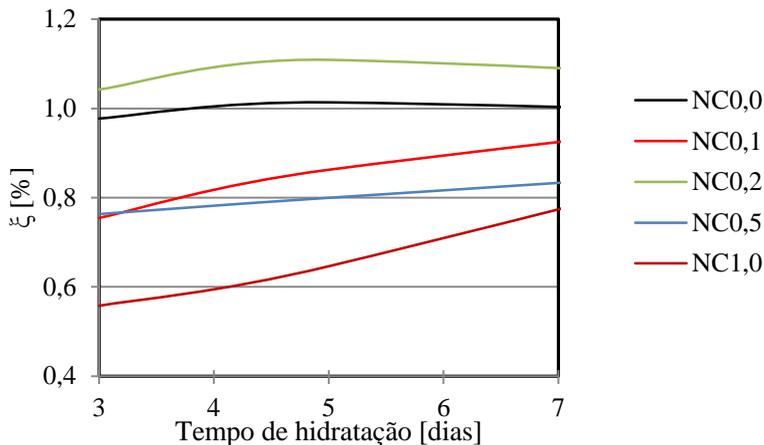
Figura 69 - Coeficiente de Poisson dinâmico determinado pelo IET



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Com relação ao fator de amortecimento (ξ), nota-se na Figura 70 que o comportamento dos nanocompósitos quanto aos processos dissipativos internos são bem distintos. Aos sete dias de hidratação, o NC0,2 apresentou o maior ξ , seguido do NC0,0, NC0,1, NC0,5 e por fim o NC1,0. Porém, é possível notar uma tendência de crescimento nos nanocompósitos NC0,1, NC0,5 e NC1,0. Isto pode ser associado ao fato destes nanocompósitos apresentarem uma taxa de hidratações superior aos demais, sendo assim, ainda aumentando o atrito interno aos sete dias de hidratação. Este comportamento não é observado nos NC0,0 e NC0,2.

Figura 70 - Fator de amortecimento determinado pelo IET



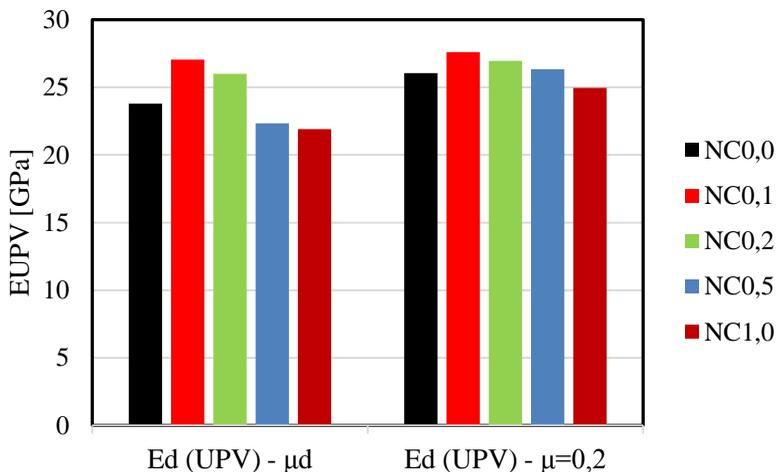
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

4.6.2 Velocidade de Pulso Ultrassônico (UPV)

A determinação do E_d através da UPV se deu aos sete dias de hidratação.

Uma prática comum ao se utilizar este ensaio é considerar que o coeficiente de Poisson (μ) é constante e igual a 0,2 para os materiais cimentícios (LEE et al., 2017). Contudo, como determinado no ensaio IET, o μ_d varia no tempo com o processo de hidratação. Sendo assim, foram determinados os E_d nas duas situações para comparação, isto é, utilizando um μ constante e igual a 0,2, e um μ calculado utilizando o método IET. Os valores para os módulos de elasticidade dinâmico determinados pelo UPV são apresentados na Figura 71.

Figura 71 - Módulos de elasticidade dinâmico determinado pelo UPV

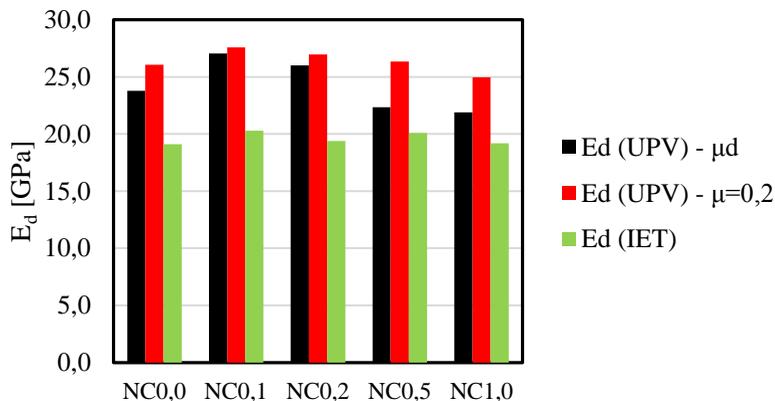


Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

É possível verificar que os E_d determinados com o $\mu=0,2$ são superiores aos determinados com o μ_d , chegando a uma diferença de 18% para o NC0,5. A utilização de um $\mu=0,2$ acaba superestimando os valores de E_d . Ainda, tanto para o caso do μ_d , como para $\mu=0,2$, o NC0,1 apresentou os maiores valores para o E_d , com um aumento de 13,7 e 5,9%, respectivamente.

Comparando os módulos de elasticidade dinâmicos determinados pelo IET (sete dias de hidratação) e pelo UPV, tanto com μ_d e com $\mu=0,2$, pode-se verificar na Figura 72 que o UPV sempre apresenta valores superiores ao IET, como reportado por Ulm, Constantinides e Heukamp (2004).

As diferenças no E_d determinados pelo IET e pelo UPV com o μ_d variaram entre 11,13 e 34,04%, enquanto que para os E_d determinados com $\mu=0,2$ as diferenças variaram entre 30,06 e 39,02%.

Figura 72 - Comparativo do valores de E_d determinados por IET e UPV

Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

4.6.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

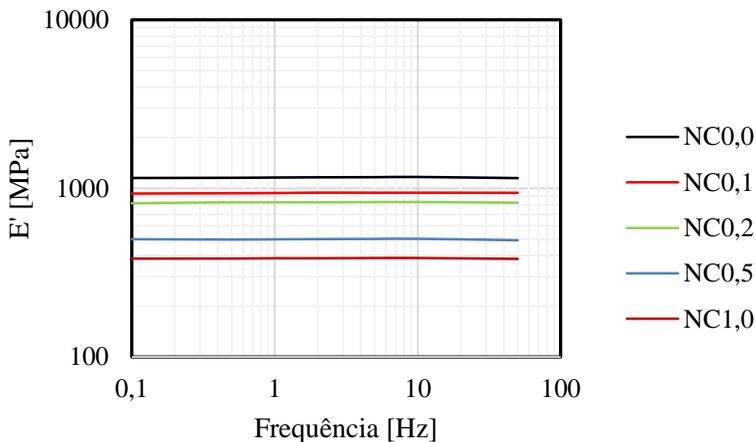
É possível encontrar estudos recentes na literatura que se utilizam da análise dinâmico-mecânica (DMA) para a caracterização de materiais de base cimentícia. Pourbeik et al. (2014) exploraram as propriedades do C-S-H. A adição de óxido de grafeno (LONG et al., 2017a) e EVA (ZHANG; WANG; WU, 2012) em pastas de cimento também foram exploradas. Além disso, também foram determinadas as propriedades de concretos preparados com cimentos misturados com escórias de alto forno (LONG et al., 2017b, 2017c) e, ainda mais recente, Dousti (2018) investigou a influência da adição de NCC em sistemas de cimento para poços petrolíferos. Contudo, estas análises focaram ou nos efeitos que a temperatura causa nas propriedades dinâmico-mecânicas ou nas propriedades reológicas da pasta em estado fresco.

As investigações desta pesquisa foram nas propriedades dinâmico-mecânicas em pasta de cimento com adição de NCC aos sete dias de hidratação, com relação à variação da frequência entre 0,1 e 50 Hz da força dinâmica de excitação. As Figura 73 a 76 apresentam as propriedades examinadas.

A Figura 73 mostra o módulo de armazenamento (E') dos nanocompósitos. É possível notar que a variação da frequência de excitação não teve influência no valor absoluto do E' , relativo às propriedades elásticas do material, ou ainda, a capacidade de armazenar energia em um ciclo de carga e descarga (EFTEKHARI; FATEMI, 2016).

Porém, observa-se uma redução considerável de acordo com o aumento no teor de NCC, possivelmente devido à aglomeração e aumento no teor de vazios e das características dos NCC. Houve uma queda de 19,2, 29,3, 56,8 e 66,8% para os NC0,1, NC0,2, NC0,5 e NC1,0, respectivamente, em relação à referência, tomando por base o E' com 0,1 Hz de frequência de excitação.

Figura 73 - Módulo de armazenamento dos nanocompósitos



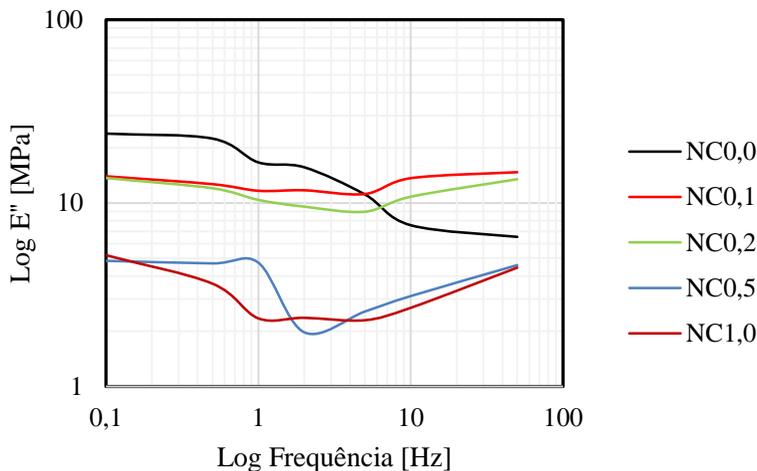
Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Na Figura 74 são apresentados os módulos de perda (E''), de acordo com a variação da frequência de excitação. Esta propriedade está relacionada à dissipação de energia não recuperável do material. É possível notar que para frequências entre 1 e 10 Hz há uma redução da propriedade, a qual tende a elevar-se para frequências mais altas (50 Hz) para os nanocompósitos que apresentam adição de NCC.

O fato de todos os nanocompósitos apresentarem redução desta propriedade na faixa de frequência em questão é desfavorável, visto que, como Achaoui et al. (2017) relatam, ondas sísmicas longas, na faixa de frequência entre 1 e 10 Hz, são de interesse substancial para manter a integridade estrutural dos edifícios susceptíveis a estes esforços.

Contudo, o nanocompósito NC0,0, não apresenta o retorno de E'' para a frequência de excitação mais alta, o que significa ter um desempenho de caráter mais elástico para maiores frequências. A capacidade de retorno desta propriedade está diretamente relacionada à $\tan \delta$, que exprime o fator de amortecimento do material.

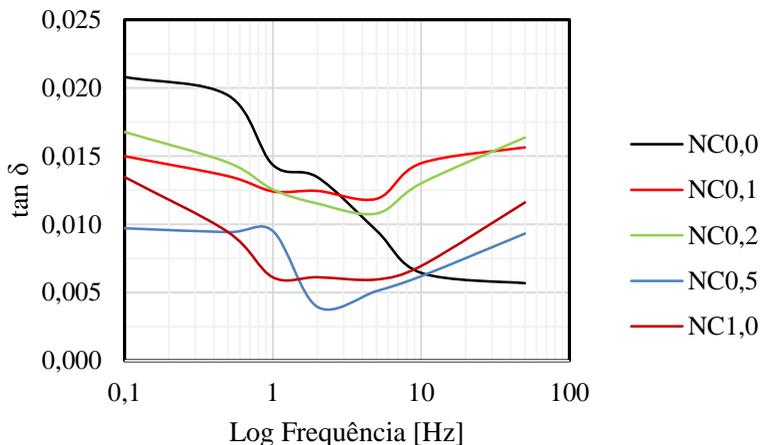
Figura 74 - Módulo de perda dos nanocompósitos



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

A Figura 75 traz a tangente do ângulo de fase, relacionado aos processos dissipativos, ou de amortecimento do material. Como é possível notar, para baixas frequências o amortecimento encontra-se entre 2,1 e 1,0%, aproximadamente, caindo para seu mínimo na faixa de frequências mencionadas anteriormente, exceto para o nanocompósito NC0,0 que cai indefinidamente. Para as frequências mais altas, os nanocompósitos que contém NCC apresentam um aumento no amortecimento, caracterizando um comportamento mais viscoelástico, sendo a intensidade da taxa de aumento maior para os nanocompósitos com maiores teores de NCC.

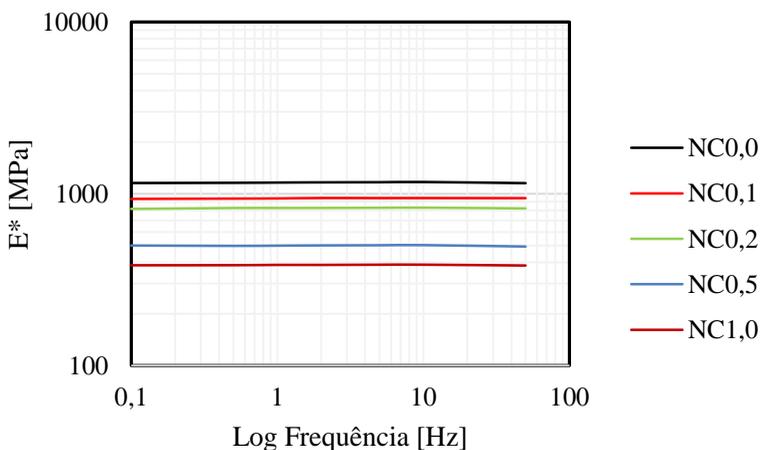
Figura 75 - Amortecimento do material - $\tan \delta$ dos nanocompósitos



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

Com relação ao módulo complexo (E^*), os valores são apresentados na Figura 76. Devido a grande diferença entre os valores de E' e E'' , o E^* tende a seguir a tendência do E' .

Figura 76 - Módulo complexo dos nanocompósitos

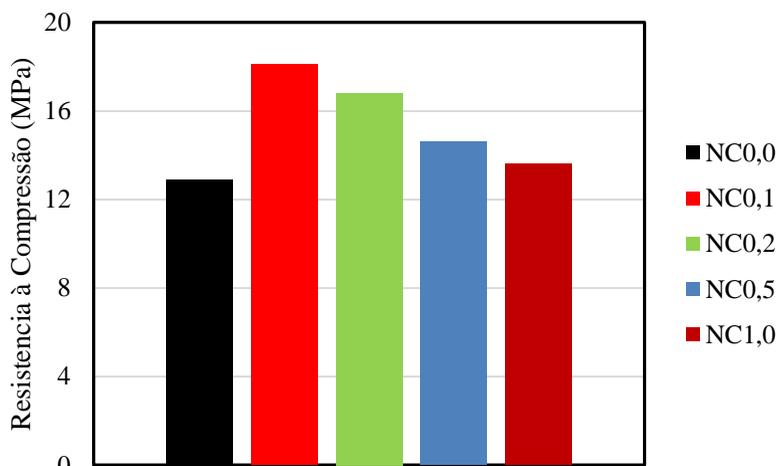


Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

4.6.4 Resistência à compressão

A resistência à compressão dos nanocompósitos pode ser observada na Figura 77. É possível notar uma melhora nesta propriedade de 40,31, 30,23, 13,18 e 5,43% para os nanocompósitos NC01, NC0,2, NC0,5 e NC1,0, respectivamente, em relação à referência NC0,0. O fato dos nanocompósitos NC0,0 e NC1,0 terem apresentado os maiores índices de vazios pode ter contribuído para a redução da resistência à compressão.

Figura 77 - Resistência à compressão dos nanocompósitos



Fonte: Elaborado pelo autor (2019)

O aumento na resistência à compressão é atribuído à formação diferenciada de produtos hidratados, bem como ao índice de vazios que a adição de NCC proporcionou aos nanocompósitos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nanocompósitos de pasta de cimento/nanocristais de celulose (NCC) foram preparados com adição de 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0% de teor de NCC (% em relação ao volume de cimento) afim de se determinar as modificações, aos sete dias de hidratação, na mineralogia, morfologia, propriedades físico-químicas e propriedades dinâmico-mecânicas. As pastas foram preparadas com cimento CP V-ARI RS, adição de superplastificante de base de policarboxilato (1% em relação à massa de cimento) e um fator água/cimento constante de 0,35 para todas as formulações.

Não foram identificadas mudanças na mineralogia causada pela adição de NCC. Contudo, diferentes proporções dos principais produtos hidratados foi constatada. Ainda, com as técnicas de microscopia eletrônica foi possível a visualização dos produtos hidratados, bem como a detecção de uma alta taxa de carbonatação, detectada pelas análises de TGA e EDS. Ainda, o grau de hidratação das pastas seguiu uma tendência semi-linear, e o NC1,0 apresentou um aumento de 14,82%, em relação à referência.

O nanocompósito NC0,1 apresentou a maior massa específica seca, que está alinhada com os menores índices de absorção e, conseqüentemente, a menor taxa de poros permeáveis entre todos os nanocompósitos.

Com relação às propriedades dinâmico-mecânicas, foi detectado que o nanocompósito NC0,1 apresentou os melhores resultados entre a maiorias das propriedades examinadas, chegando a uma melhora, em relação à referência, de 5,73% para o E_d e 7,06% para o G_d com a técnica IET. Já com a UPV, o E_d determinado com o μ_d melhorou em 13,69%, enquanto que com o $\mu = 0,2$ resultou numa melhora de 5,91%. Já para o ensaio de compressão, houve uma melhora de 40,31%. Infere-se que houve uma saturação para teores acima de 0,1% de NCC. No que diz respeito aos resultados do DMA, pode-se concluir que a adição de NCC diminui o comportamento elástico do material.

Assim, pode-se concluir que a adição de NCC em pasta de cimento preparada com superplastificante, além de melhorar as propriedades dinâmico-mecânicas, confere uma redução na elasticidade ao material aos sete dias de hidratação.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Fica como sugestão para trabalhos futuros alguns pontos que não foram explorados nesta pesquisa:

- interação do aditivo SP e NCC;
- avaliação das propriedades dinâmico-mecânicas aos 28 dias de hidratação;
- influência da adição de NCC na formação de CaCO_3 ;
- estudo da microestrutura através de técnicas como ressonância magnética nuclear (NMR).

REFERÊNCIAS

- ABITBOL, T. et al. Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 39, n. 1, p. 76–88, 2016.
- ABNT NBR 16697. Cimento Portland - Requisitos. **Norma Brasileira**, p. 12, 2018.
- ABNT NBR 5739. Concreto - Ensaio de Compressão de Corpos-de-prova cilíndricos. **Norma Brasileira**, p. 9, 2007.
- ABNT NBR NM 18. Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. **Norma Brasileira**, p. 4, 2012.
- ACHAOUI, Y. et al. Clamped seismic metamaterials : ultra-low frequency stop bands. **New Journal of Physics**, v. 19, p. 1–13, 2017.
- ANDERSEN, M. D.; JAKOBSEN, H. J.; SKIBSTED, J. Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C–S–H) of Hydrated Portland Cements : A High-Field 27 Al and 29 Si MAS NMR Investigation. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 2280–2287, 2003.
- ARAKI, J. et al. Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. **Colloids and Surfaces A**, v. 142, p. 75–82, 1998.
- ASTM C125-13. Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates. n. October 2002, p. 1–5, 2013.
- ASTM C150. Standard Specification for Portland Cement. **Annual Book of ASTM Standards**, n. April, p. 1–8, 2007.
- ASTM C192. Standard Practice for Making and Curing Concrete Test Specimens in the Laboratory. **American Society for Testing and Materials**, p. 1–8, 2016.
- ASTM C215. Standard test method for fundamental transverse, longitudinal, and torsional resonant frequencies of concrete specimens. **American society for testing and materials**, p. 1–7, 2014.
- ASTM C469. Standard Test Method for Static Modulus of Elasticity and Poisson's Ratio of Concrete. **ASTM International**, p. 1–5, 2017.

ASTM C642. Standard Test Method for Density, Absorption, and Voids in Hardened Concrete. **ASTM International**, p. 1–3, 2013.

ASTM E1876-15. Standard Test Method for Dynamic Young ' s Modulus, Shear Modulus, and Poisson ' s Ratio by Impulse Excitation of Vibration. v. i, p. 1–17, 2001.

AZENHA, M.; GRANJA, J.; OLIVEIRA, R. **Concreep 10**. Innovative Methods for the Continuous Monitoring of Concrete Viscoelastic Properties since Early Ages: Concept and Pilot Experiments. **Anais...Vienna, Austria: 2015**Disponível em: <<http://concreep10.conf.tuwien.ac.at/home/>>

BASTOS, G. et al. Nano-inclusions applied in cement-matrix composites: A review. **Materials**, v. 9, n. 12, p. 1–30, 2016.

BIERNACKI, J. J. et al. Cements in the 21st century: Challenges, perspectives, and opportunities. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 7, p. 2746–2773, 2017.

BRANDES, R. et al. Spherical Bacterial Cellulose/TiO₂Nanocomposite with Potential Application in Contaminants Removal from Wastewater by Photocatalysis. **Fibers and Polymers**, 2018.

BRANDT, A. M. Fibre reinforced cement-based (FRC) composites after over 40 years of development in building and civil engineering. **Composite Structures**, v. 86, p. 3–9, 2008.

BRATTI, G. **Determinação do amortecimento de painel aeronáutico com material viscoelástico**. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2011.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, p. 1208–1223, 2011.

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

CAO, Y. et al. The relationship between cellulose nanocrystal dispersion and strength. **Construction and Building Materials**, v. 119, p. 71–79, 2016a.

CAO, Y. et al. The influence of cellulose nanocrystals on the microstructure of cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 74, p. 164–173, 2016b.

CARLESSO, D. M. **Avaliação do Desempenho do Aditivo Superplastificante de Base Policarboxilato Pré-tratado por Sonicação no Comportamento Reológico de Pastas de Cimento Portland**. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.

CELLUFORCE. **Especificações do Produto** Montreal, Canadá, 2016. Disponível em: <www.celluforce.com>

CHEUNG, J. et al. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1289–1309, 2011.

CHUNG, D. D. L. Cement reinforced with short carbon ® bers : a multifunctional material. **Composites Part B: Engineering**, v. 31, p. 511–526, 2000.

COLLEPARDI, M. **ADMIXTURES-ENHANCING CONCRETE PERFORMANCE**. 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities. **Anais...**Dundee: 2005

COPELAND, L. E.; KANTRO, D. L.; VERBECK, G. **Chemistry of Hydration of Portland Cement**. Research and Development Laboratories of the Portland Cement Association. **Anais...**1960

COSTA, C. et al. Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, p. 31–35, 2009.

COWIE, J. et al. Market projections of cellulose nanomaterials-enabled products - Part 2: Volume estimates. **Tappi Journal**, v. 13, n. 6, p. 57–69, 2014.

DOUSTI, M. R. **Effect of Cellulose Nanocrystal Particles on Rheology, Transport and Mechanical Properties of Oil Well Cement Systems**. Edmonton, Canadá. University of Alberta, 2018.

EFTEKHARI, M.; FATEMI, A. On the strengthening effect of increasing cycling frequency on fatigue behavior of some polymers and their composites : Experiments and modeling. **International Journal of Fatigue**, v. 87, p. 153–166, 2016.

ELAZZOUI-HAFRAOUI, S. et al. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 1, p. 57–65, 2008.

FLORES, J.; KAMALI, M.; GHAREMANINEZHAD, A. An investigation into the properties and microstructure of cement mixtures modified with cellulose nanocrystal. **Materials**, v. 10, n. 5, 2017.

FÖRSTER, S.; KONRAD, M.; LINDNER, P. Shear thinning and orientational ordering of Wormlike Micelles. **Physical Review Letters**, v. 94, n. 1, p. 14–17, 2005.

FU, T. et al. The influence of cellulose nanocrystals on the hydration and flexural strength of Portland cement pastes. **Polymers**, v. 9, n. 9, 2017.

GARBOCZI, E. J. et al. Geometrical percolation threshold of overlapping ellipsoids. **Physical Review E**, v. 52, n. 1, p. 819–828, 1995.

GARCIA-LODEIRO, I. et al. Hydration of hybrid alkaline cement containing a very large proportion of fly ash: A descriptive model. **Materials**, v. 9, n. 8, 2016.

GEORGE, J. Cellulose nanocrystals : synthesis, functional properties, and applications. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. 8, p. 45–54, 2015.

GRACE. **Aditivo superplastificante (SP II) para concreto**. 2015.

GRANDS, T.; MIDGLEY, H. G.; NOWELL, D. V. Carbonation of ettringite by atmospheric carbon dioxide. **Thermochemica Acta**, v. 135, p. 347–352, 1988.

HABIBI, Y.; LUCIA, L. A.; ROJAS, O. J. Cellulose Nanocrystals : Chemistry, Self-Assembly , and Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479–3500, 2010.

HAGER, I. Behaviour of cement concrete at high temperature. **BULLETIN OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES**, v. 61, n. 1, p. 145–154, 2013.

HAITAO, Z. et al. Dynamic Elastic Modulus of Cement Paste at Early Age based on Nondestructive Test and Multiscale Prediction Model. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 29, n. 2, p. 321–328, 2014.

JENNINGS, H. M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. May 1999, p. 101–116, 2000.

JOHAR, N.; AHMAD, I.; DUFRESNE, A. Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk. **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 93–99, 2012.

JUILLAND, P. et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 831–844, 2010.

KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.

KLEMM, D. et al. Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 50, n. 24, p. 5438–5466, 2011.

KLEMM, D. et al. Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science : Today ' s state. **Materials Today**, v. 21, n. 7, p. 720–748, 2018.

LEE, B. J. et al. Evaluating the Dynamic Elastic Modulus of Concrete Using Shear-Wave Velocity Measurements. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2017, p. 1–13, 2017.

LIU, G. R. A step-by-step method of rule-of-mixture of fiber- and particle-reinforced composite materials. **Composite Structures**, v. 40, n. 3–4, p. 313–322, 1997.

LIU, M. et al. Preparation of Polycarboxylate-based Superplasticizer and Its Effects on Zeta Potential and Rheological Property of Cement Paste. **Journal of Wuhan University of Technology - Mater. Sci. Ed.**, v. 30, n. 5, p. 1008–1012, 2015.

LONG, W. et al. Dynamic Mechanical Properties and Microstructure of Graphene Oxide Nanosheets Reinforced Cement Composites. **Nanomaterials**, v. 7, n. 407, p. 1–19, 2017a.

LONG, W. et al. **Analysis on Dynamic Mechanical Properties and Surface Micro-Topography of Alkali-Activated Concrete under Different Temperatures**. 2016 International Conference on Materials Science, Resource and Environmental Engineering. **Anais...Xi'an City**: AIP, 2017b.

LONG, W. et al. Research on dynamic mechanical properties of alkali activated slag concrete under temperature-loads coupling effects. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 687–696, 2017c.

LU, P.; HSIEH, Y. LO. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 1, p. 564–573, 2012.

MASOTTI, D. **Comparação De Métodos De Determinação Do Amortecimento Estrutural Através De Técnicas De Ajuste De Curvas De Funções Resposta Em Frequência**. Florianópolis. Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: Microstructure, Properties and Materials**. 3 rd ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

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, 2016.

MENARD, K. P. **DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS A Practical Introduction**. Boca Raton: CRC Press, 1999.

MIDGLEY, H. G. The Determination of Calcium Hydroxide in Set Portland Cements. **Cement and Concrete Research**, v. 9, p. 77–82, 1979.

MOON, R. J. et al. **Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites**. v. 40. 2011.

NÄGELE, E. The Zeta-Potential of Cement. **Cement and Concrete Research**, v. 15, n. c, p. 453–462, 1985.

NALET, C.; NONAT, A. Effects of functionality and stereochemistry of small organic molecules on the hydration of tricalcium silicate. **Cement and Concrete Research**, v. 87, p. 97–104, 2016.

NAWA, T. Effect of Chemical Structure on Steric Stabilization of Polycarboxylate-based Superplasticizer. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 4, n. 2, p. 225–232, 2006.

NG, H. M. et al. Extraction of cellulose nanocrystals from plant sources for application as reinforcing agent in polymers. **Composites Part B: Engineering**, v. 75, p. 176–200, 2015.

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

PANE, I.; HANSEN, W. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 6, p. 1155–1164, 2005.

PICKETT, G. **Equations for Computing Elastic Constants from Flexural and Torsional Resonant Frequencies of Vibration of Prisms and Cylinders**. ASTEA, Am. Soc. Testing Mats. **Anais...**1945.

PLANK, J.; HIRSCH, C. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 537–542, 2007.

POURBEIK, P. et al. Dynamic mechanical thermoanalysis of layered calcium silicate hydrates. **Journal of Thermal Analysis & Calorimetry**, v. 118, p. 1–14, 2014.

PROŠEK, Z. et al. Utilization of the waste from the marble industry for application in transport infrastructure: Mechanical properties of cement pastes. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 236, n. 1, 2017.

RESENDE, F. M. **Influência das fibras de aço, polipropileno e sisal no amortecimento de concretos de resistência normal e de alto desempenho**. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

RICHARDSON, I. G. Tobermorite / jennite- and tobermorite / calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H : applicability to hardened pastes of tricalcium silicate , h -dicalcium silicate , Portland cement , and blends of Portland cement with blast-furnace slag. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1733–1777, 2004.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C. et al. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. **Amerian Mineralogist**, v. 94, p. 578–593, 2009.

ROEBBEN, G. et al. Impulse excitation apparatus to measure resonant frequencies, elastic moduli, and internal friction at room and high temperature. **Review of Scientific Instruments**, v. 68, n. 12, p. 4511–4515, 1997.

ROMANO, R. C. DE O. et al. Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. **Cerâmica**, v. 62, n. 363, p. 215–223, 2016.

RÖMLING, U.; GALPERIN, M. Y. Bacterial cellulose biosynthesis: Diversity of operons, subunits, products, and functions. **Trends in Microbiology**, v. 23, n. 9, p. 545–557, 2015.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete - A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 11, p. 2060–2071, 2010.

SCHNEIDER, M. et al. Sustainable cement production-present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 642–650, 2011.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, 2011.

SOFLA, M. R. K. et al. A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 7, n. 3, 2016.

SONG, P. S.; HWANG, S. Mechanical properties of high-strength steel fiber-reinforced concrete. **Construction and Building Materials**, v. 18, p. 669–673, 2004.

STEPHENSON, K. M. **Characterizing the Behavior and Properties of Nano Cellulose Reinforced Ultra High Performance Concrete**. [s.l.] The University of Maine, 2011.

SUN, X. et al. Cellulose Nanofibers as a Modifier for Rheology, Curing and Mechanical Performance of Oil Well Cement. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–9, 2016.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. Londres. 1997.

ULM, F.-J.; CONSTANTINIDES, G.; HEUKAMP, F. H. Is concrete a poromechanics materials?—A multiscale investigation of poroelastic properties. **Materials and Structures**, v. 37, n. 1, p. 43–58, 2004.

USGS. **Mineral Commodity Summaries 2018**. U.S. Geolo ed. Reston, Virginia. 2018.

VOTORANTIM. **Boletim de Ensaios de Cimento**. Rio Branco. 2018.

YAN, L.; KASAL, B.; HUANG, L. A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. **Composites Part B**, v. 92, p. 94–132, 2016.

ZHANG, Z.; SCHERER, G. W.; BAUER, A. Morphology of cementitious material during early hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 108, p. 85–100, 2018.

ZHANG, Z.; WANG, P.; WU, J. Dynamic Mechanical Properties of EVA Polymer-Modified Cement Paste at Early Age. **Physics Procedia**, v. 25, p. 305–310, 2012.