



Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Aloysio Gomes de Souza Filho

Estudo da influência da utilização de celulose microcristalina (MCC) e fibras de sisal como reforço multiescala de compósitos cimentícios.

julho de 2020



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Aloysio Gomes de Souza Filho

**Estudo da influência da utilização de celulose microcristalina (MCC) e fibras de sisal como reforço multiescala de compósitos cimentícios.**

Tese de Doutoramento

Doutoramento em Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação dos Professores

Doutor Raul Manuel Esteves Sousa Figueiro

Doutor Romel Dias Vanderlei

Julho de 2020

## DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.



**Atribuição-NãoComercial-Compartilhaigual**  
**CC BY-NC-SA**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

## AGRADECIMENTOS

Desejo exprimir a minha gratidão a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho. Aos meus orientadores, Professores Doutores Raul Fangueiro e Romel Vanderlei. Aos investigadores doutores: Shama Parveen, Sohel Rana, Diana Ferreira e Gonzalo Mármol. À equipa *Fibrenamics*, em especial ao Rui Magalhães. A todos os professores e técnicos da Universidade do Minho, em especial: aos técnicos de laboratório Carlos Jesus, Pokee, Marco, Matos, Marta Teixeira, Ângela, Edith, Cibeli, Joaquim Jorge e Maurício Borges. Ao técnico Valter de Souza e aos engenheiros mestres João Pedro Lopes e Livia Silva, da Universidade Estadual de Maringá, e ao professor João Castro da Universidade Beira Interior. Aos professores e técnicos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, em especial do Campus Apucarana e das Coordenações do Curso de Engenharia Civil e de Engenharia Têxtil. Aos professores Marcelo Ferreira, Edmilson Canesin, Cosmo, Luiz Farani, Ana, Manoel, André, Murilo, Luiz Pilatti, Vanessa Ishikawa e Paulo Adriano. Aos amigos: Livia Matté e Marcelo, Lara Braga, João Pedro, Gabriel, Livia Rosa e Shafagh, Pedro e Daniele, Leonardo e Rayana, Gustavo e Juliana, Caroline e Kleber, Virgínia e Joesito, Flávio, Samira, Fábio, Pitelli, Naomi, Josiany, Patricia Mello, Patricia Silva e demais. Aos amigos: Alexander (Alemanha), Mattia e Gianmarco (Itália), Shafagh (Irão), Shama e Sohel (Índia), Houcine (Tunísia), Reza (Irão), Mezgeen (Curdistão), Ali (Irão), Poria (Irão), Romã (França), Patrícia e Miranda (Portugal). Um agradecimento especial ao André, à minha família, em especial aos meus pais, Eder e Aloysio (*In Memoriam*), irmãs, Ana Paula e Adriana, cunhados Walter e Vicente e sobrinhos - Fernando, Camila, Eduardo e Vicente Júnior. À Deus, pelo dom da vida, nossa fortaleza, princípio, meio e fim.

Um agradecimento aos órgãos, pelo apoio e suporte financeiro. À Fundação Araucária (Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Paraná), por meio da Chamada Pública CP20/2013, Programa de Doutorado em Engenharia Têxtil em Parceria com Instituição Estrangeira (UMinho/UEM/UTFPR). À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Apucarana. À Universidade Estadual de Maringá (UEM), Departamento de Engenharia Civil e Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PCV). À Universidade do Minho, Centro de Ciência e Tecnologia Têxtil (2C2T), Projeto UID/CTM/00264/2019 – financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia – FCT, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior – MCTES. À Universidade da Beira Interior (UBI), Departamento de Engenharia Civil; e plataforma *Fibrenamics*.

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, 31 de março de 2020.

Nome completo: Aloysio Gomes de Souza Filho

Assinatura:



## RESUMO

O betão é o material de construção mais utilizado, sendo amplamente aplicado na construção civil. Apesar de os materiais de base cimentícia apresentarem excelente resistência à compressão, possuem algumas limitações e problemas, como baixas resistências à tração e capacidade de deformação, bem como problemas de fissuração. As fibras de base celulósica, nomeadamente as fibras de sisal, podem ser utilizadas para minimizar estes problemas. As fibras de sisal possuem excelentes propriedades mecânicas, não toxicidade, baixo custo e apresentam alta disponibilidade, sendo o Brasil o seu principal produtor a nível mundial. No entanto, o grande problema a ser vencido é a questão da durabilidade das fibras naturais. Por outro lado, a utilização de nano/micro materiais para a fabricação de compósitos de alto desempenho tem vindo a gerar enorme interesse. A celulose microcristalina (MCC) possui excelentes propriedades mecânicas e elevada cristalinidade. No entanto, a adição direta da MCC ao compósito cimentício apresenta problemas de aglomeração. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento e caracterização de compósitos cimentícios reforçados à multiescala, com a adição de celulose microcristalina (MCC) e fibras de sisal, procurando um efeito sinérgico, assumindo uma abordagem inovadora neste domínio, com o estudo do seu comportamento mecânico, da sua microestrutura e da durabilidade após envelhecimento em câmara climática. Para se atingir estes objetivos, primeiramente estudou-se a dispersão da MCC em água, com agitação magnética e ultrassonificação, e adição dos agentes dispersantes Pluronic e CTAB. Posteriormente, foram produzidos os compósitos cimentícios multiescala, avaliando-se a influência destas adições. A melhoria da dispersão da MCC foi atingida com as técnicas empregadas. Os compósitos multiescala apresentaram os maiores valores de resistência com a menor dosagem de MCC (0,1%). O compósito 0,1% MCC + 0,50% sisal + CTAB apresentou um incremento de 24,17% na resistência à compressão e de 18,2% à flexão, aos 28 dias. Verificou-se a melhoria da hidratação, em função da melhor dispersão da MCC, com a melhoria da microestrutura do compósito. A hidratação do cimento foi mais regular e efetiva, com a libertação gradativa da água absorvida pela MCC e pelo sisal. Verificou-se o comportamento de multifuncionalidade, com a MCC a atribuir maior rigidez ao compósito, e a atrasar o início da microfissuração, e o sisal a atuar como ponte nas microfissuras, a prolongar o tempo de propagação das mesmas. A análise inicial da durabilidade revelou a manutenção das resistências e ainda a integridade parcial da fibra de sisal.

**PALAVRAS-CHAVE:** celulose microcristalina (MCC), compósito cimentício, dispersão, fibras de sisal, reforço multiescala.

## **ABSTRACT**

Concrete is the most used construction material, being widely applied in civil construction. Although the cement-based materials have excellent resistance to compression, they have some limitations and problems, such as low tensile strength and deformation capacity and cracking problems. Cellulosic-based fibers, namely sisal fibers, can be used to minimize these problems. Sisal fibers have excellent mechanical properties, non-toxicity, low cost and are highly available, with Brazil being its main world producer. However, the big problem to be overcome is the question of the durability of natural fibers. On the other hand, the use of nano/micro materials for the manufacture of high-performance composites is generating enormous interest. Microcrystalline cellulose (MCC) has excellent mechanical properties and high crystallinity. However, the direct application of MCC to the cementitious composite presents problems of agglomeration. Therefore, the present work has as main objective the development and characterization of cementitious composites reinforced to multiscale, with the addition of microcrystalline cellulose (MCC) and sisal fibers, looking for a synergistic effect, taking an innovative approach in this domain, with the study of mechanical behavior, microstructure and durability after aging in a climatic chamber. To achieve these objectives, the dispersion of MCC in water was first studied, with magnetic stirring and ultrasonication, and the addition of dispersing agents (Pluronic and CTAB). Subsequently, multiscale cement composites were produced, evaluating the influence of these additions. The improvement of MCC dispersion was achieved with the techniques employed. Multiscale composites showed the highest strength values with the lowest dosage of MCC (0.1%). The 0.1% MCC + 0.50% sisal + CTAB composite showed an increase of 24.17% in compressive strength and 18.2% in flexion at 28 days. There was an improvement in hydration, due to the better dispersion of MCC, with the improvement of the composite microstructure. Cement hydration was more regular and effective, with the gradual release of water absorbed by MCC and sisal. The multifunctionality behavior was verified, with the MCC attributing greater rigidity to the composite, and delaying the beginning of the micro cracking and the sisal to act as a bridge in the macrofissures, prolonging their propagation time. The initial analysis of durability revealed the maintenance of the resistances and the partial integrity of the sisal fiber.

**KEYWORDS:** cementitious composite, dispersion, microcrystalline cellulose (MCC), multiscale reinforcements, sisal fibers.

## ÍNDICE

Direitos de autor e condições de utilização do trabalho por terceiros.....	ii
Agradecimentos.....	iii
Declaração de integridade .....	iv
Resumo .....	v
Abstract.....	vi
Índice .....	vii
Lista de abreviaturas e siglas .....	xii
Lista de Figuras .....	xv
Lista de Tabelas .....	xxv
<b>Capítulo I – Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento.....	1
1.2 Objetivo.....	4
1.2.1 Objetivos específicos .....	5
1.3 Motivação.....	5
1.4 Estrutura da Tese .....	6
<b>Capítulo II – Compósitos Cimentícios Multiescala (MCC + Sisal) – Estado da Arte .....</b>	<b>8</b>
2.1 Importância dos principais materiais utilizados na preparação dos compósitos cimentícios multiescala (MCC + sisal) .....	8
2.1.1 Importância do cimento .....	8
2.1.2 Importância das fibras do sisal .....	11
2.1.3 Importância da celulose microcristalina – MCC .....	13
2.2 Principais características da fibra de sisal e da MCC .....	14
2.2.1 Principais características da fibra de sisal .....	14
2.2.2 Principais características da MCC .....	16
2.3 Dispersão da MCC em água.....	17
2.4 Compósitos cimentícios .....	19



2.4.1	Compósitos cimentícios reforçados com celulose nanocristalina (NCC)	22
2.4.2	Compósitos cimentícios reforçados com celulose microcristalina (MCC)	23
2.4.3	Compósitos cimentícios multiescala reforçados com celulose microcristalina (MCC) e nanotubos de carbono (CNT)	33
2.4.4	Compósitos cimentícios multiescala, reforçados com celulose microcristalina (MCC) e fibras de sisal	34
<b>Capítulo III – Materiais e Métodos</b>		<b>49</b>
3.1	Materiais	49
3.1.1	Materiais principais	49
3.1.2	Materiais suplementares: agentes dispersantes, antiespumante e superplastificante	51
3.2	Métodos	53
3.2.1	Caracterização da celulose microcristalina - MCC e das fibras de sisal	57
3.2.2	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)	58
3.2.3	Determinação da massa linear e avaliação dimensional das fibras de sisal	60
3.2.4	Análise termogravimétrica (TGA)	62
3.2.5	Difração de raio-X (XRD)	62
3.2.6	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR ( <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )	64
3.2.7	Dispersão da celulose microcristalina em meio aquoso	65
3.2.8	Preparação dos compósitos cimentícios	69
3.2.9	Caracterização dos compósitos cimentícios	73
3.2.10	Índice de consistência por espalhamento – trabalhabilidade	74
3.2.11	Resistência à tração na flexão	75
3.2.12	Resistência à compressão	77
3.2.13	Energia de fratura, deslocamento de abertura da entrada do entalhe - CMOD ( <i>crack opening displacement</i> ), e análise da propagação da fissura por processamento digital de imagem (DIC – <i>Digital Image Correlation</i> )	79
3.2.14	Interação fibra-matriz: ensaio de arrancamento de fibra única de sisal da matriz – “ <i>Pull-out test</i> ”	81

3.2.15	Absorção de água por capilaridade .....	83
3.2.16	Absorção de água por imersão .....	84
3.2.17	Densidade dos compósitos cimentícios por picnometria a gás hélio .....	85
3.2.18	Distribuição do tamanho de poros e porosidade dos compósitos cimentícios por intrusão de mercúrio (MIP) - <i>Mercury intrusion porosimetry</i> .....	86
3.2.19	Evolução do processo de hidratação por Análise Termogravimétrica (TGA) .....	88
3.2.20	Difração de raio-X – XRD .....	89
3.2.21	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR ( <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> ) .....	89
3.2.22	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) .....	90
3.2.23	Carbonatação acelerada .....	91
3.2.24	Durabilidade em câmara climática .....	92
3.2.24.1	Resistência mecânica dos compósitos cimentícios comum e multiescala após envelhecimento em câmara climática.....	94
3.2.24.2	Microscopia eletrônica de varrimento (SEM).....	94
3.2.24.3	FTIR da fibra natural de sisal e imersas nos compósitos cimentícios multiescala após o envelhecimento em câmara climática.....	94
<b>Capítulo IV – Caracterização dos Materiais e Dispersão da MCC .....</b>		<b>95</b>
4.1	Caracterização da celulose microcristalina e das fibras de sisal .....	95
4.1.1	Caracterização da MCC e das fibras de sisal por microscopia eletrônica de varrimento .....	95
4.1.2	Massa linear e avaliação dimensional das fibras de sisal .....	99
4.1.3	Avaliação da estabilidade térmica da MCC e das fibras de sisal por análise termogravimétrica - TGA .....	100
4.1.4	Caracterização da celulose microcristalina e das fibras de sisal por difração de raio-X – (XRD) .....	102
4.1.5	Caracterização da celulose microcristalina e das fibras de sisal por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	104
4.2	Dispersão da celulose microcristalina em meio aquoso .....	106

4.2.1	Caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água por inspeção visual .....	106
4.2.2	Caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água por microscopia ótica .....	107
4.2.3	Caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água por espectroscopia no UV-Vis .....	113
<b>Capítulo V – Comportamento Mecânico dos Compósitos Cimentícios .....</b>		<b>117</b>
5.1	Caracterização dos compósitos cimentícios .....	117
5.1.1	Caracterização dos compósitos cimentícios no estado fresco .....	117
5.1.1.1	Influência do teor de fibras de sisal na consistência dos compósitos cimentícios no estado fresco .....	117
5.1.1.2	Influência do teor de MCC na consistência dos compósitos cimentícios no estado fresco.....	119
5.1.1.3	Influência do teor combinado de MCC e fibras de sisal na consistência dos compósitos cimentícios multiescala no estado fresco .....	120
5.1.2	Caracterização dos compósitos cimentícios no estado endurecido .....	124
5.1.2.1	Resistência à compressão .....	124
5.1.2.2	Resistência à tração na flexão.....	138
5.1.2.3	Energia de fratura.....	152
5.1.2.4	Análise da propagação das fissuras por processamento digital de imagen – DIC – <i>Digital Image Correlation</i> .....	155
5.1.2.5	Deslocamento de abertura da entrada do entalhe (CMOD – <i>Crack Mouth Opening Displacement</i> ) .....	162
5.1.2.6	Interação fibra-matriz. Ensaio de arrancamento de fibra única de sisal - <i>Pull-out</i> . .....	166
<b>Capítulo VI – Microestrutura dos Compósitos Cimentícios .....</b>		<b>172</b>
6.1	Avaliação da evolução da hidratação dos compósitos cimentícios comum e multiescala por análise termogravimétrica – TGA .....	172
6.2	Difração de raio-X dos compósitos cimentícios.....	188
6.3	FTIR - espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier dos compósitos cimentícios .....	190
6.4	Densidade dos compósitos cimentícios comum e multiescala por picnometria com gás hélio. ....	191

6.5 Porosidade e distribuição do tamanho dos poros dos compósitos cimentícios comum e multiescala por intrusão de mercúrio (MIP) .....	193
6.6 Absorção de água por capilaridade dos compósitos cimentícios comum e multiescala .....	196
6.7 Absorção de água por imersão dos compósitos cimentícios comum e multiescala .....	198
6.8 Carbonatação acelerada dos compósitos cimentícios comum e multiescala .....	199
6.9 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) .....	201
<b>Capítulo VII – Análise Inicial da Durabilidade dos Compósitos Cimentícios .....</b>	<b>204</b>
7.1 Resistência à compressão e à flexão dos compósitos cimentícios comum e multiescala após envelhecimento em câmara climática.....	204
7.2 Conservação e integridade das amostras.....	208
7.3 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) .....	209
7.4 Análise da degradação da fibra natural de sisal imersa nos compósitos cimentícios comum e multiescala após o envelhecimento em câmara climática, por FTIR .....	212
<b>Capítulo VIII – Conclusões e Perspetivas Futuras.....</b>	<b>215</b>
8.1 Conclusões.....	215
8.2 Perspetivas futuras .....	223
<b>Referências.....</b>	<b>225</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>236</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Å	Angstrom
ABCP	Associação Brasileira de Cimento Portland
a:c	água:cimento
Al	Alumínio
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>
Au-Pd	ouro e paládio
b	lado da secção quadrada do prisma (40 x 40 x 160 mm), em milímetros
BNC	celulose nano bacteriana ( <i>bacterial nano cellulose</i> )
BS	<i>British Standard</i>
C	Carbono
°C	graus Celsius
Ca	Cálcio
CaCO <sub>3</sub>	carbonato de cálcio
Ca(OH) <sub>2</sub>	hidróxido de cálcio
CEN	Comité Europeu de Normalização
CH	hidróxido de cálcio
CMC	carboximetilcelulose
CMOD	<i>Crack Mouth Opening Displacement</i>
CNT	nanotubos de carbono (do Inglês: <i>carbon nanotube</i> )
CO <sub>2</sub>	dióxido de carbono
COMCAP	Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa
Cr.I	Índice de cristalinidade
C-S-H	silicato de cálcio hidratado
CTAB	brometo de cetil trimetil amónio, (do Inglês: <i>cetyltrimethylammonium bromide</i> )
CT	CTAB - brometo de cetil trimetil amónio
Cu	cobre
CSFN	Câmara Setoriais de Fibras Naturais
d	dia
DIC	<i>Digital Image Correlation</i>
DRX	Difração de raio-X (XRD - <i>X-Ray Diffraction</i> )
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X ( <i>Energy Dispersive X-Ray Spectrometer</i> )
EDX	Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X ( <i>Energy Dispersive X-ray Analysis</i> )
EN	European Standard
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations
F <sub>c</sub>	carga máxima na rotura, no ensaio de resistência à compressão, em Newton
F <sub>f</sub>	carga aplicada ao centro do prisma (40 mm x 40 mm x 160 mm), na rotura, no ensaio de resistência à flexão, em Newton
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
FTIR-ATR	Infravermelho por Transformada de Fourier com Refletância Total Atenuada

g	gramas
g/cm <sup>3</sup>	gramas por centímetro cúbico
g/mL	gramas por mililitro
g/mol	gramas por mol
GPa	gigapascal
h	hora
l	distância entre os apoios, na máquina universal de ensaios, na resistência à flexão, em milímetros
IEA	International Energy Agency
IPMA	Instituto Português do Mar e da Atmosfera
ISO	International Organization for Standardization
Kg	Quilogramas
KHz	Quilohertz (frequência)
Km	Quilómetro
kN	Quilonewton
Kv	Quilovolts
LVDT	<i>Linear Variable Differential Transformer</i>
mA	miliampere
MCC	<i>Microcrystalline cellulose</i> (celulose microcristalina)
MEV	Microscopia eletrónica de varrimento (ou <i>SEM - scanning electron microscope</i> )
MIP	<i>Mercury intrusion porosimetry</i> (porosimetria por intrusão de mercúrio)
min	minutos
mg	miligrama
mL	mililitro
mm	milímetro
MPa	megapascal
MWCNTs	Multi-walled carbon nanotube (nanotubos de carbono de parede múltipla)
N	Newton
NCC	celulose nanocristalina ( <i>nano crystalline cellulose</i> )
NFC	celulose nano fibrilada ( <i>nano fibrillar cellulose</i> ),
nm	nanómetro
OH <sup>-</sup>	hidroxila
pH	potencial de hidrogénio
Pluronic <sup>®</sup> F-127	Pluronic <sup>®</sup> 127, agente dispersante não-iónico, comercial, marca Sigma-Aldrich
PI	Pluronic <sup>®</sup> 127
ppm	partes por milhão
R <sub>c</sub>	resistência à compressão, em megapascal (MPa)
R <sub>f</sub>	resistência à flexão, em megapascal (MPa)
s	segundos
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i> (Microscopia Electrónica de Varrimento - MEV)
SEMAT	Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho
Si	silica
SWCNT	Single-walled carbon nanotubes ( <i>nanotubos de carbono de parede simples</i> )
TBP	<i>Tributyl Phosphate</i> (Fostato de tributila)
TEOS	ortossilicato de tetraetil

Tex	Sistema internacional para determinação da densidade linear das fibras, onde o comprimento é medido em 1000 metros e a massa em gramas
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise termogravimétrica)
T <sub>max</sub>	Temperatura máxima de decomposição
UEM	Universidade Estadual de Maringá
UMinho	Universidade do Minho
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta/visível
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i> – (Difração de Raios-X)
W	Watt (potência)
w.r.t.	<i>with respect to</i> (em relação à)
wt %	<i>weight to</i> (percentagem em relação ao peso)
µm	micrómetro
ΔT <sub>dec</sub>	Diferencial entre as temperaturas de decomposição
% <sub>pm</sub>	Percentagem de perda de massa

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principais países na produção mundial de cimento de 2014 a 2018.....	9
Figura 2. Cultivo da planta de sisal (a); colheita (b); desfibrilamento mecânico (c)(d); separação e secagem (e)(f)(g); beneficiamento com lavagem, desembaraçamento, alinhamento e corte (h)(i)(j); enfardamento (k).....	12
Figura 3. Estrutura química da celulose. Fonte (S. P. C. Ferreira, 2016).....	15
Figura 4. Desenho esquemático da fibra de sisal - desde a escala macro até a escala micro da estrutura da fibra. Fonte: (Melo Filho, 2012).....	15
Figura 5. Ilustração da separação de partículas através da ultrassonificação.....	18
Figura 6. Estrutura química do Pluronic. Fonte: (S. Ferreira, 2016)(Sigma Aldrich, 2020b).....	19
Figura 7. Estrutura química do CTAB. Fonte: (S. Ferreira, 2016)(Sigma Aldrich, 2020a).....	19
Figura 8. Materiais utilizados na preparação dos compósitos de matriz cimentícia: cimento Portland, areia normalizada, MCC e fibras de sisal – 20 mm.....	49
Figura 9. Materiais suplementares utilizados na preparação dos compósitos cimentícios: (a) agente dispersante não-iônico Pluronic®F-127; (b) agente dispersante catiónico CTAB - brometo de cetiltrimetil amônio; (c) antiespumante TBP – fosfato de tributílica; (d) superplastificante MasterGlenium® SKY 526.....	52
Figura 10 Fluxograma dos procedimentos experimentais.....	56
Figura 11. Fluxograma das análises realizadas para a caracterização da MCC e das fibras de sisal....	57
Figura 12. Microscópio eletrônico de varrimento. (a) visão geral do equipamento; (b) detalhe da parte interna do SEM; (c) detalhe do porta-amostras com fibras de sisal.....	58
Figura 13. Preparação das fibras de sisal para a microscopia eletrônica de varrimento por meio de criogenia. (a) detalhe das fibras de sisal; (b) detalhe da imersão da fibra em azoto – ultracongelamento.....	59
Figura 14. Procedimento visando a preparação das fibras de sisal para a microscopia eletrônica de varrimento, por meio de impregnação em resina: (a) fixação das fibras em papel; (b) e (c) fibras fixadas em papel e dispositivo plástico para impregnação em resina; (d) fibras impregnadas; (e) (f) (g) e (h) polimento e corte com lâminas de diamante das fibras de sisal impregnadas em resina.....	60



Figura 15. Equipamentos utilizados para determinação da massa linear e para a avaliação dimensional das fibras: (a) equipamento de determinação de massa linear Maille metre Sodemat; (b) detalhe do equipamento; (c) balança analítica; (d) medidor de espessura. ....	61
Figura 16. Equipamento de análise termogravimétrica – TGA. ....	62
Figura 17. Equipamento de difração de Raio-X – XRD. (a) Vista geral do equipamento; (b) detalhe interno do dispositivo de difração de raio-X. ....	63
Figura 18. Equipamento de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR: (a) vista geral do equipamento acoplado ao computador; (b) vista do equipamento; (c) detalhe do dispositivo de refletância total atenuada – ATR, com a amostra; (d) detalhe dos resultados no computador. ....	64
Figura 19. Fluxograma das suspensões aquosas de MCC utilizadas para estudar a dispersão da MCC. ....	66
Figura 20. Fluxograma do processo para dispersão da MCC em meio aquoso e caracterização. ....	66
Figura 21. Caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água: (a) preparação das amostras; (b) balança analítica de precisão; (c) agitador magnético; (d) equipamento de ultrassonificação; (e) inspeção visual; (f) microscópio ótico; (g) equipamento de UV-Vis; (h) detalhe da cubeta com amostra para UV-Vis. ....	67
Figura 22. Fluxograma do programa experimental para preparação dos compósitos cimentícios: comum, reforçados com fibras de sisal, reforçados com MCC e multiescala – reforçados com MCC + fibras de sisal. ....	70
Figura 23. Equipamentos e materiais utilizados para a preparação dos compósitos cimentícios. (a) agitador magnético; (b) ultrassonificador; (c) suspensões de MCC em água; (d) misturador Hobart; (e) compactador; (f) forma prismática com 40 mm x 40 mm x 160 mm; (g) compósito cimentício. ....	71
Figura 24. Mesa de espalhamento para o ensaio de consistência do compósito no estado fresco: (a) vista geral do equipamento; (b) detalhe do molde cônico truncado e soquete padrão. ....	74
Figura 25. Equipamento de ensaio de resistência à flexão - LLOYD LR50K plus: (a) vista geral do equipamento acoplado ao computador; (b) detalhe do controlo computadorizado e dispositivo de flexão; (c) detalhe do dispositivo de flexão e apoios, distando um do outro em 100 mm; (d) detalhe do compósito cimentício a ser ensaiado. ....	76

Figura 26. Equipamento de ensaio de resistência à compressão – ELE AutoTest: (a) vista geral do equipamento); (b) detalhe do dispositivo de controlo computadorizado; (c) detalhe do dispositivo de compressão; (d) detalhe do provete do compósito cimentício no dispositivo de compressão no início do ensaio; (e) detalhe do provete do compósito cimentício no dispositivo de compressão no fim do ensaio – rutura. ....	78
Figura 27. Fluxograma do programa experimental para preparação dos compósitos cimentícios para os ensaios de energia de fratura e CMOD. ....	79
Figura 28. Ensaio de energia de fratura, CMOD e DIC: (a) conjunto de equipamentos; (b) detalhe da central de controlo do equipamento; (c) detalhe do provete pintado e com o entalhe; (d) câmara fotográfica digital e provete; (e) detalhe do provete com o LVDT. ....	80
Figura 29. Imagem do software GOM Correlate 2018: (a) área a ser analisada do compósito cimentício; (b) amostra sob tensão. ....	81
Figura 30. Ensaio de “pull-out” da fibra de sisal: (a) dispositivo para moldagem das amostras; (b) amostras dos compósitos reforçados com a fibra de sisal; (c) equipamento de “pull-out”; (d) detalhe do ensaio. ....	82
Figura 31. Ensaio de absorção de água por capilaridade. ....	83
Figura 32. Ensaio de absorção de água por imersão. ....	85
Figura 33. Equipamento para determinação da densidade – picnómetro a gás hélio. ....	86
Figura 34. Equipamento de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP). ....	87
Figura 35. Fluxograma do programa experimental para avaliação da evolução da hidratação dos compósitos cimentícios comum, reforçados com sisal, reforçados com MCC e multiescala (reforçados com MCC + sisal), no período de 4 h, 1 d, 3 d, 7 d, 28 d e 56 d. ....	88
Figura 36. Detalhe do equipamento de microscopia eletrónica de varrimento – SEM: (a) “porta-amostras”; (b) amostras de compósitos cimentícios. ....	90
Figura 37. Equipamento de carbonatação acelerada. ....	91
Figura 38. Câmara climática: vista geral (a); monitor a mostrar ciclos de -10°C a 30°C (b); vista interna da câmara com os provetes (c). ....	92
Figura 39. Variação da temperatura e tempo durante ciclos de 16 horas na câmara climática, de -10°C a +30°C. ....	93

Figura 40. Morfologia da celulose microcristalina por microscopia eletrônica de varrimento, sob diferentes magnitudes. Detalhes em escala: (a) 200 $\mu\text{m}$ ; (b) 50 $\mu\text{m}$ ; (c) 30 $\mu\text{m}$ .....	95
Figura 41. Imagens da fibra de sisal por SEM, sob diferentes magnitudes (500X, 800X, 1000X e 5000X): (a) superfície da fibra de sisal; (b) (c) e (d) diferentes formas da seção transversal da fibra - “ferradura”, arqueada e arco torcido; (e) e (f) detalhe da seção transversal e das fibrocélulas das fibras cortadas por criogenia; (g) e (h) detalhe dos lumens, lamela média e paredes das fibrocélulas.....	96
Figura 42. Estimativa da área da fibra de sisal efetuada pelo software Image J. ....	98
Figura 43. Distribuição da massa linear das fibras de sisal.....	99
Figura 44. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) da celulose microcristalina – MCC.....	100
Figura 45. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) da fibra natural de sisal. ....	101
Figura 46. Difratoograma de raio-X da celulose microcristalina – MCC.....	102
Figura 47. Difratoograma de raio-X das fibras de sisal.....	103
Figura 48. Comparação entre as espectroscopias de infravermelho por FTIR-ATR da MCC e fibras de sisal.....	104
Figura 49. Suspensões aquosas contendo 0-3% MCC preparadas sem agente dispersante e com 20% Pluronic, e 20%, 40% e 60% CTAB; (a) antes da ultrassonificação e (b) após a ultrassonificação. ....	106
Figura 50. Micrografias óticas de suspensões de MCC, variando de 0 a 3% MCC, diluídas sem dispersante, sob diferentes ampliações; (a) 4X; (b) 10X; (c) 20X; e (d) 40X.....	108
Figura 51. <i>Micrografias óticas (4X) de suspensões de MCC, 0-3% MCC, sem dispersante, 20% Pluronic, e 20%, 40% e 60% CTAB.</i> .....	109
Figura 52. <i>Micrografias óticas (10X) de suspensões de MCC, 0-3% MCC, sem dispersante, 20% Pluronic, e 20%, 40% e 60% CTAB.</i> .....	109
Figura 53. Micrografias óticas (20X) de suspensões de MCC, 0- 3% MCC, sem dispersante, 20% Pluronic, 20%, 40% e 60% CTAB.....	109

Figura 54. <i>Imagens processadas pelo software Image J das micrografias óticas (4X) das suspensões de MCC, 0-2% MCC, sem dispersante (a), com 20% Pluronic (b), 20% CTAB (c), 40% CTAB (d) e 60% CTAB (e).</i> .....	110
Figura 55. Influência da dispersão da MCC, com a adição de 20%, 40% e 60% CTAB, na área total de aglomerados de MCC.....	112
Figura 56. Influência da dispersão da MCC, sem e com dispersantes, na área total de aglomerados de MCC.....	112
Figura 57. Influência da dispersão da MCC, sem e com dispersantes, no tamanho médio de partículas. ....	113
Figura 58. <i>Curvas de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,1% a 3% MCC preparadas sem agente dispersante (a); com 20% Pluronic (b); 20% CTAB (c); 40% CTAB (d); e 60% CTAB (e).</i> .....	114
Figura 59. Curva de absorvância x concentração de MCC (%) no comprimento de onda 300 nm. ....	115
Figura 60. Ensaio de consistência na mesa de fluxo. (a) Compósito comum; (b) compósito reforçado com 0,5% sisal; (c) 1,0% sisal; e (d) 2,0% sisal. ....	117
Figura 61. Influência do volume de fibras na consistência dos compósitos cimentícios reforçados com sisal.....	118
Figura 62. <i>Influência da concentração de MCC e ultrassonificação na consistência dos compósitos cimentícios reforçados com MCC.</i> .....	119
Figura 63. Influência da concentração de MCC, fibras de sisal e agentes dispersantes (Pluronic ou CTAB) na consistência de compósitos cimentícios multiescala. ....	121
Figura 64. Influência do antiespumante TBP na formação de espuma nos compósitos cimentícios. .	123
Figura 65. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC – dispersas sem e com ultrassonificação, aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	125
Figura 66. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal, aos 28 e 56 dias.....	128
Figura 67. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,25% e 0,50% sisal + MCC (a variar de 0,1% a 1,5%), dispersas com Pluronic, aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	131

Figura 68. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,25% e 0,50% sisal + MCC (0,1% a 1,5%), com CTAB (variando a % de TBP), aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	134
Figura 69. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios comuns, reforçados com sisal, reforçados com MCC – sem e com ultrassonificação, e multiescala, reforçados com sisal + MCC, dispersas com Pluronic ou CTAB. ....	135
Figura 70. Comportamento à flexão do compósito cimentício comum aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	138
Figura 71. Comportamento à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC, aos 28 e 56 dias: (a) 0,1% MCC; (b) 1,0% MCC. ....	140
Figura 72. Resistência máxima à flexão dos compósitos reforçados com sisal (0,25%; 0,50%; 1,0%; e 2,0%) e compósito comum, aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	141
Figura 73. Comportamento à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com sisal, aos 28 e 56 dias: (a) 0,25% sisal; (b) 0,50% sisal; (c) 1,0% sisal; e (d) 2,0% sisal. ....	142
Figura 74. Comportamento à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com sisal (0,25%, 0,50%, 1,0 e 2,0%) aos: (a) 28 dias e (b) 56 dias de hidratação. ....	143
Figura 75. Resistência à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal e MCC (dispersa com Pluronic), aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	145
Figura 76. Comportamento à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal + MCC, dispersa com Pluronic. (a) MCC + 0,25% sisal – 28 dias; (b) MCC + 0,25% sisal – 56 dias; (c) MCC + 0,50% sisal – 28 dias; e (d) MCC + 0,50% sisal – 56 dias. ....	146
Figura 77. Resistência à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal e MCC, dispersa com CTAB, a variar a dosagem do antiespumante TBP, aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	149
Figura 78. Comportamento à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal e MCC, dispersa com CTAB, variando-se a dosagem do antiespumante TBP, aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	150
Figura 79. Comparativo entre os comportamentos à flexão dos compósitos cimentícios: (a) aos 28 dias; e (b) aos 56 dias. ....	151

Figura 80. Energia de fratura dos compósito cimentícios comum, reforçados com MCC, com fibras de sisal e multiescala, aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	153
Figura 81. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito cimentício comum aos 56 dias.....	155
Figura 82. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito reforçado com 0,5% sisal, aos 28 dias.....	156
Figura 83. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic, aos 28 dias.....	158
Figura 84. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 40% CTAB, aos 28 dias.....	159
Figura 85. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic, aos 56 dias de hidratação. ....	161
Figura 86. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 40% CTAB, aos 56 dias de hidratação. ....	162
Figura 87. CMOD dos compósitos cimentícios comum e reforçados com MCC (0,1% e 1,0%) (a) e (b); reforçados com sisal (0,25% e 0,5%) (c) e (d); multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB), aos 28 e 56 dias (e) e (f).....	163
Figura 88. CMOD dos compósitos cimentícios comum, reforçados com MCC (0,1% e 1,0%), reforçados com sisal (0,25% e 0,5%), e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB) aos 28 e 56 dias.....	164
Figura 89. CMOD e propagação das fissuras DIC dos compósitos aos 28 e 56 dias.....	165
Figura 90. Compósitos cimentícios comum e multiescala, reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, após 56 dias de hidratação e após o ensaio de energia de fratura.....	166
Figura 91. Pull-out da fibra de sisal imersa nos compósitos, aos 7 e 28 dias, respetivamente: (a)(b) compósito comum; (c)(d) compósito multiescala com 0,1% MCC + Pluronic; (e)(f) compósito multiescala com 0,1% MCC + CTAB. ....	167
Figura 92. Força máxima de arrancamento da fibra de sisal imersa nos compósitos: comum e multiescala (0,1% MCC + Pluronic/CTAB), aos 7 e 28 dias. ....	169

Figura 93. Interface fibra de sisal-matriz. Compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB: (a) aos 28 dias; (b) aos 56 dias de hidratação. ....	170
Figura 94. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios comum por TGA, a variar de 4 horas a 56 dias: (a) TGA; (b) DTG; (c), (d) e (e) detalhe dos picos (1)(2)(3) do DTG. ....	173
Figura 95. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios reforçados com 0,1% MCC, por TGA, a variar de 1 a 28 dias: (a) TGA; (b) DTG; (c)(d)(e) detalhe dos picos (1)(2)(3) do DTG. ....	175
Figura 96. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios reforçados com 0,5% sisal, por análise termogravimétrica, a variar de 4 horas a 28 dias: (a) TGA; (b) DTG; (c)(d)(e) detalhe dos picos (1)(2)(3) do DTG.....	176
Figura 97. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic por TGA, a variar de 4 horas a 56 dias: (a) TGA; (b) DTG; (c)(d)(e) detalhe dos picos (1)(2)(3) do DTG.....	177
Figura 98. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB por TGA, a variar de 4 horas a 56 dias: (a) TGA; (b) DTG; (c)(d)(e) detalhe dos picos (1)(2)(3) do DTG.....	178
Figura 99. Comparação da evolução do processo de hidratação entre os compósitos cimentício multiescala, por TGA, a variar de 4 horas a 56 dias, após a mistura, no pico (2), ~410°C: (a) 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic; (b) 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB. ....	179
Figura 100. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios, por análise termogravimétrica TGA-DTG: 4 horas após a mistura.....	180
Figura 101. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios, por análise termogravimétrica TGA-DTG: 1 dia após a mistura.....	181
Figura 102. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios, por análise termogravimétrica TGA-DTG: 3 dias após a mistura. ....	182
Figura 103. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios, por análise termogravimétrica TGA-DTG: 28 dias após a mistura. ....	183
Figura 104. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios comum e multiescala, reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, 56 dias após a mistura: (a) TGA; (b) DTG; (c), (d) e (e) detalhe dos picos (1), (2) e (3) do DTG. ....	184

Figura 105. Estimativa do grau de hidratação pela perda de massa pela desidratação do hidróxido de cálcio $\text{Ca(OH)}_2$ por TGA. ....	187
Figura 106. Padrão de XRD do compósito comum e compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, aos 28 dias de hidratação. ....	189
Figura 107. FTIR dos compósitos cimentícios multiescala, MCC + 0,25% sisal: (a) Pluronic); (b) CTAB. ....	190
Figura 108. Densidades dos compósitos cimentícios comum e multiescala aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	192
Figura 109. Volume de intrusão incremental de mercúrio versus diâmetro dos poros para os compósitos cimentícios comum e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB), aos 28 dias de hidratação. ....	194
Figura 110. Volume de intrusão incremental de mercúrio versus diâmetro dos poros para os compósitos cimentícios comum e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB), aos 56 dias de hidratação. ....	195
Figura 111. Absorção de água por capilaridade dos compósitos cimentícios comum e multiescala, durante 30 dias. ....	196
Figura 112. Coeficiente de absorção de água por capilaridade dos compósito cimentício comum e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB). ....	197
Figura 113. Carbonatação acelerada dos compósitos cimentícios comum e multiescala. ....	199
Figura 114. Área carbonatada dos compósitos cimentícios comum e multiescala. ....	200
Figura 115. Análises da microestrutura por microscopia eletrônica de varrimento: (a) compósito comum, 28 dias; (b) detalhe da MCC inserida no compósito multiescala; (c)(d)(e) e (f) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB aos 28 dias; (g)(h)(i) e (j) compósito multiescala 1,0% MCC + 0,5% sisal + Pluronic aos 28 dias. ....	201
Figura 116. Espectros EDX dos compósitos aos 28 dias: (a) compósito comum; (b) MCC no compósito cimentício; (c) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic; (d) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB. ....	203
Figura 117. Variação da resistência à compressão dos compósitos cimentícios submetidos a ciclos de envelhecimento em câmara climática. ....	205



Figura 118. Variação da resistência à flexão do compósito comum submetido aos ciclos de envelhecimento em câmara climática.....	206
Figura 119. Variação da resistência à flexão do compósito multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic) submetido aos ciclos de envelhecimento em câmara climática. ....	206
Figura 120. Variação da resistência à flexão do compósito multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB) submetido aos ciclos de envelhecimento em câmara climática. ....	207
Figura 121. Compósitos cimentícios comum e multiescala antes e após 90 ciclos de envelhecimento. ....	208
Figura 122. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) das fibras de sisal natural e imersas nos compósitos cimentícios, comum e multiescala, após 28 e 56 dias de hidratação e após 9 e 90 ciclos em câmara climática, a variar a temperatura de -10°C a +30°C.....	210
Figura 123. Microscopia eletrônica de varrimento das fibras de sisal imersas nos compósitos cimentícios, multiescala, após 9 ciclos em câmara climática, a variar a temperatura de -10°C a +30°C. (a)(b)(c) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic; (d)(e)(f) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB.....	211
Figura 124. Microscopia eletrônica de varrimento das fibras de sisal imersas nos compósitos cimentícios, multiescala, após 90 ciclos em câmara climática, a variar a temperatura de -10°C a +30°C. (a)(b)(c) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic; (d)(e)(f) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB.....	211
Figura 125. FTIR da fibra natural de sisal e da fibra de sisal imersa em compósito cimentício multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB), após 90 ciclos em câmara climática.....	212

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Efeito de adição da MCC em compósitos cimentícios. Autor e adaptado de Balea et al. (2019). .....	38
Tabela 2. Principais propriedades dos materiais utilizados no presente trabalho. ....	50
Tabela 3. Principais propriedades dos materiais suplementares utilizados – agentes dispersantes, antiespumante e superplastificante. ....	53
Tabela 4. Etapas e atividades experimentais desenvolvidas. ....	54
Tabela 5. Consistência dos compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal. ....	118
Tabela 6. Consistência dos compósitos cimentício reforçados com MCC .....	119
Tabela 7. Consistência dos compósitos multiescala reforçados com MCC + sisal + 20% Pluronic ou 40% CTAB.....	121
Tabela 8. Resistência à compressão do compósito comum aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	124
Tabela 9. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC – dispersas sem e com ultrassonificação, aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	125
Tabela 10. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal, aos 28 e 56 dias. ....	128
Tabela 11. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,25% ou 0,50% sisal + MCC (a variar de 0,1% a 1,5%), dispersas com 20% Pluronic, aos 28 e 56 dias de hidratação.....	130
Tabela 12. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,25% e 0,50 sisal + MCC (a variar de 0,1% a 1,5%), com 40% CTAB (a variar a % de TBP), aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	133
Tabela 13. Resistências à flexão e deformações do compósito cimentício comum aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	138
Tabela 14. Resistência à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC (0,1% e 1,0%), aos 28 e 56 dias. ....	139
Tabela 15. Resistência à flexão e deformação na rutura dos compósitos cimentícios reforçados com 0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0% de fibras de sisal e compósito comum, aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	141

Tabela 16. Resistência à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal e MCC (dispersa com Pluronic), aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	145
Tabela 17. Resistência à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal e MCC (dispersa com CTAB), a variar a dosagem do antiespumante TBP, aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	148
Tabela 18. Energia de fratura dos compósitos cimentícios aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	154
Tabela 19. Início das fissuras e tempo dos ensaios. ....	160
Tabela 20. Início das fissuras e tempo de ensaio, dos compósitos com 56 dias de hidratação. ....	160
Tabela 21. Tensão máxima de arrancamento da fibra de sisal imersa na matriz cimentícia, aos 7 e 28 dias, e deformação máxima de pull-out. ....	168
Tabela 22. Perda de massa no processo de hidratação dos compósitos cimentícios, obtidos dos ensaios de TGA, nas temperaturas de 105°C, 300°C, 500°C, 750°C e 900°C. ....	186
Tabela 23. Estimativa do grau de hidratação pela perda de massa na desidratação do hidróxido de cálcio – Ca(OH) <sub>2</sub> por TGA. ....	187
Tabela 24. Índice de modos de vibração dos espectros de controle FTIR. ....	191
Tabela 25. Densidade dos compósitos cimentícios comum e multiescala, aos 28 e 56 dias de hidratação. ....	192
Tabela 26. Diâmetro médio dos poros e porosidade dos compósitos cimentícios comum e multiescala, aos 28 e 56 dias. ....	194
Tabela 27. Coeficiente de absorção de água dos compósitos cimentícios comum e multiescala. ....	197
Tabela 28. Absorção de água por imersão dos compósitos cimentícios comum e multiescala. ....	198
Tabela 29. Estimativa dos elementos químicos presentes nas amostras dos compósitos cimentício. ....	202
Tabela 30. Resistência à compressão dos compósitos submetidos a ciclos de envelhecimento em câmara climática. ....	204
Tabela 31. Diferença de massa dos compósitos cimentícios submetidos ao envelhecimento em câmara climática. ....	209

# Capítulo I

---

## Introdução

### 1.1 Enquadramento

O concreto é o material de construção mais utilizado, sendo amplamente aplicado na construção de edifícios, pontes, infraestruturas, etc. Produzido em mais de 150 países, a sua produção global foi de 4,1 mil milhões de toneladas em 2019 (U.S. Geological Survey, 2019)(TERI, 2017).

Apesar dos materiais de base cimentícia apresentarem elevada resistência à compressão, algumas limitações e problemas são-lhes inerentes, tais como baixos valores de resistência à tração e de capacidade de deformação, com problemas de fissuração, que afetam sua durabilidade a longo prazo (Alrekabi *et al.*, 2017)(Wei and Meyer, 2014a)(Torgal and Jalali, 2011). As fissuras na nanoescala são formadas durante a produção, bem como durante as etapas subsequentes, juntando-se para formar micro e microfissuras (Parveen, Rana and Fanguero, 2013a). A sua fragilidade e a suscetibilidade à formação e à propagação de fissuras levam a uma redução do seu desempenho e durabilidade (Parveen *et al.*, 2015).

Adicionalmente, a indústria da construção é responsável pelo esgotamento de grandes quantidades de recursos não-renováveis, com a geração de milhões de toneladas de resíduos e uma elevada emissão de gás carbónico (Torgal and Jalali, 2011).

Sendo assim, verifica-se atualmente uma preocupação crescente com a sustentabilidade. Neste sentido, novos materiais de construção baseados em recursos renováveis, nomeadamente com fibras vegetais, têm sido largamente estudados. As fibras de base celulósica têm vindo a ser amplamente estudadas como reforço de matrizes cimentícias, em função das suas propriedades mecânicas, disponibilidade e baixo custo, com vista à melhoria do comportamento mecânico destas matrizes, como forma de controlar a sua fissuração. A incorporação destas fibras de base celulósica, tais como sisal, juta, cânhamo e coco, pode melhorar significativamente as características de fratura dos materiais cimentícios, pois as fibras podem atrasar ou impedir a propagação de fissuras (Fu, Moon, *et al.*, 2017)(Peters *et al.*, 2010).

No que diz respeito à fibra de sisal, o Brasil é o principal produtor a nível mundial, constituindo-se a sua produção como fonte de rendimento e de desenvolvimento de regiões mais pobres. Por conseguinte, estas fibras assumem-se como soluções mais económicas e sustentáveis do que as fibras não-naturais normalmente utilizadas para estes fins.

As investigações levadas a cabo sobre a utilização de fibras naturais em materiais de base cimentícia, demonstraram que os compósitos resultantes apresentam maior capacidade de absorção de energia, conferindo-lhes uma certa capacidade de retenção de cargas após a rutura, contribuindo para o aumento da sua ductilidade (Ferreira *et al.*, 2017)(Izquierdo, 2015)(Ferreira *et al.*, 2015)(Lima, Toledo Filho and Melo Filho, 2014)(Silva *et al.*, 2010)(Silva, Chawla and Toledo Filho, 2008). No entanto, o grande problema a ser vencido prende-se com a questão da sua durabilidade, já que as fibras são degradadas no ambiente alcalino dos materiais de base cimentícia.

Por outro lado, a celulose microcristalina (MCC) possui excelentes propriedades mecânicas, nomeadamente resistência à tração, módulo de elasticidade, elevada cristalinidade, alta área superficial, razão de aspeto e baixa densidade, sendo atualmente considerada um reforço sustentável de materiais compósitos (Parveen, Rana and Figueiro, 2017).

Estudos mostraram o efeito positivo da adição de MCC nas propriedades mecânicas de materiais de base cimentícia (Silva *et al.*, 2018)(Parveen *et al.*, 2018)(Alshaghel *et al.*, 2018)(Moraes *et al.*,2018) (Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017)(Sartori, 2017)(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016)(S. P. C. Ferreira, 2016)(S. Ferreira, 2016)(Mohammed, Ahmed and Osman, 2014). Alguns destes trabalhos sugerem que as partículas de microcelulose melhoram o comportamento de hidratação dos materiais de base cimentícia, facilitando a difusão de moléculas de água na parte não hidratada do cimento (Alshaghel *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017)(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013). Adicionalmente, desenvolvimentos recentes em compósitos reforçados com fibras também destacaram o efeito positivo do uso de sistemas híbridos, com a adição de micro e macro fibras (Alrekabi *et al.*, 2017). No entanto, a adição direta de pó de MCC ao materiais de base cimentícia tem-se revelado pouco eficaz devido à aglomeração da MCC (Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013) pelo que a sua dispersão tem vindo a ser investigada com a utilização de várias técnicas, (Silva *et al.*, 2018)(Parveen *et al.*, 2018) (Moraes *et al.*,2018)(Alshaghel *et al.*, 2018)(Sartori, 2017)(Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017)(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016)(S. Ferreira, 2016).

A dispersão da MCC por processo mecânico e sua posterior utilização em compósitos cimentícios, foi investigada através da utilização de um processo simples de agitação magnética por 45 min (Silva *et al.*, 2018) ou com agitação magnética (10 min) e ultrassonificação (15, 30, 45 e 60 min) (Parveen *et al.*, 2018). Porém, foram encontrados problemas tais como o aumento considerável da aglomeração ou reaglomeração de MCC, para concentrações maiores de MCC ou devido ao tempo maior de ultrassonificação. Outro estudo utilizou agentes estabilizadores, nomeadamente, a carboximetilcelulose (CMC) e o Pluronic®F-127, tendo os resultados mostrado que a qualidade de dispersão foi inferior no caso da CMC comparativamente com o Pluronic, mesmo em baixas concentrações (Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017).

Para transpor este problema, o presente trabalho investiga a dispersão da MCC em água combinando a dispersão mecânica e química. A dispersão mecânica é realizada por meio de agitação magnética e ultrassonificação. Já a dispersão química, é realizada através da adição dos agentes dispersantes Pluronic®F-127 (não-iónico) ou CTAB (brometo de cetil trimetil amónio, catiónico), em diversas concentrações, sendo que segundo Alshaghel *et al.* (2018) a concentração ótima de CTAB para dispersão da MCC nunca foi relatada.

De forma complementar, tem sido frequentemente observado que o uso de MCC em materiais de base cimentícia, embora seja eficaz na melhoria da resistência e no módulo de elasticidade, não pôde melhorar significativamente as propriedades da fratura (Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017). A capacidade de deformação e a energia de fratura foram reduzidas, tanto em compósitos cimentícios como poliméricos, na presença de MCC, facto atribuído à sua estrutura rígida cristalina que dificulta a mobilidade dos materiais da matriz (Parveen *et al.*, 2018)(Haafiz *et al.*, 2013).

Neste sentido, a combinação de dois ou mais materiais de natureza diferente, nomeadamente, compósitos, pode ser uma alternativa. Essa combinação pode levar a vantagens distintas que não podem ser obtidas quando esses materiais são usados individualmente (Potluri, 2019).

Assim, vários trabalhos de investigação procuram melhorar as propriedades mecânicas de compósitos cimentícios usando diferentes materiais, sob diferentes escalas, nomeadamente multiescala (nano + micro ou micro + macro). No entanto, a maioria desses estudos relatam melhoria em apenas uma propriedade (força/módulo/energia de fratura), enquanto as outras foram mantidas ou, em alguns casos, deterioradas (Alshaghel *et al.*, 2018).

Sendo assim, recentemente um reforço multiescala compreendendo MCC e nanotubos de carbono (CNT) foi usado em compósitos cimentícios, observando a alta capacidade dos CNTs de melhorar as propriedades de fratura do compósito (Alshaghel *et al.*, 2018). Os CNTs possuem excelentes propriedades mecânicas, área superficial muito altas e, se dispersos homogeneamente, podem levar a fortes melhorias nas propriedades de resistência e elasticidade, bem como no desempenho de fraturas dos compósitos (Liew, Kai and Zhang, 2016)(Parveen *et al.*, 2015). Usando o reforço multiescala, foram obtidas melhorias significativas nas resistência à compressão e à flexão, no módulo de flexão e na energia da fratura (Alshaghel *et al.*, 2018). No entanto, os nanotubos de carbono são ainda bastante caros, apresentando problemas de toxicidade (Hisseine *et al.*, 2019) e de dispersão (Parveen, Rana, Fangueiro and M. C. Paiva, 2017)(Parveen, Rana and Fangueiro, 2013a), o que pode limitar a sua aplicação.

Com o intuito de se encontrar um material alternativo, a fibra de sisal é usada neste trabalho conjuntamente com a MCC, dispersa através das técnicas descritas, para desenvolver um novo reforço multiescala, de base natural e mais sustentável. O compósito de matriz cimentícia (cimento + areia + água) aqui proposto será então constituído por materiais de diferentes escalas (macro + micro), com a adição de fibras de sisal (macro) e MCC (micro). Espera-se conferir multifuncionalidade ao compósito, com as microfibras a atuar na ponte de microfissuras, a dificultar sua transformação subsequente em macrofissuras, e as macrofibras, a retardar ou a impedir a propagação das macrofissuras. Estudos mostraram que a incorporação de macrofibras em compósitos cimentícios foi considerada eficaz para retardar ou impedir a propagação de fissuras (Fu, Moon, *et al.*, 2017)(Peters *et al.*, 2010).

Portanto, a influência da utilização de MCC e fibras de sisal como reforço multiescala de compósitos cimentícios foi cuidadosamente investigada neste trabalho como forma de contribuição para a engenharia de compósitos, na procura da melhoria das propriedades mecânicas e da microestrutura do material.

## 1.2 Objetivo

O objetivo principal do presente trabalho é o desenvolvimento e caracterização de compósitos de matriz cimentícia (cimento + areia + água) reforçados à multiescala por celulose microcristalina (MCC) e fibras de sisal. Assim, pretende-se estudar a influência da adição destes elementos de base celulósica a diferentes escalas (micro e macro), no comportamento mecânico e na microestrutura destes compósitos.

### 1.2.1 Objetivos específicos

Como objetivos específicos neste trabalho, assinalam-se:

- Estudo da dispersão da celulose microcristalina – MMC em meio aquoso, através da agitação magnética, ultrassonificação e adição dos agentes dispersantes Pluronic®F-127 e CTAB - cetil trimetil amónio, em diversas concentrações.
- Preparação de compósitos de matriz cimentícia reforçados com fibras de sisal e MCC (dispersa previamente), em diferentes dosagens, e o estudo da influência das respetivas adições.
- Estudo da influência da adição da MCC e das fibras de sisal nos compósitos cimentícios com a avaliação das suas propriedades mecânicas e da microestrutura, e avaliação inicial da durabilidade.

### 1.3 Motivação

O desenvolvimento deste trabalho de investigação foi impulsionado pela procura da melhoria das propriedades mecânicas e de microestrutura de compósitos de matriz cimentícia em função das suas limitações mecânicas e problemas de fissuração. Estudou-se a influência da adição de fibras de sisal e de celulose microcristalina (MCC) como reforço multiescala de compósitos cimentícios, em função das suas excelentes propriedades e do facto de serem de base natural e mais sustentável. É motivado também pela procura de métodos de melhoria da dispersão de MCC em meio aquoso para posterior aplicação nestes compósitos, considerando que a MCC é altamente aglomerada em pó, sendo a sua dispersão um desafio.

O interesse no uso das fibras de sisal como elemento de reforço do compósito cimentício é originado na sua alta disponibilidade, baixo custo, excelentes propriedades mecânicas, tais como alta resistência, baixa densidade, capacidade de retenção de CO<sub>2</sub>, renovabilidade e não toxicidade (Mármol et al., 2019) (Elanchezhian *et al.*, 2018). O Brasil é o principal produtor mundial destas fibras (FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2017), com uma produção média anual de 80 mil toneladas, sendo responsável por mais de 60% da produção mundial (CSFN - Câmara Setoriais de Fibras



Naturais, 2019). Estima-se que atualmente mais de 85% da produção brasileira se destina ao mercado externo, principalmente Estados Unidos (69,7%) e China (11,2%) (CSFN - Câmara Setoriais de Fibras Naturais, 2019). A sua produção é fonte de desenvolvimento socioeconómico de regiões mais desfavoráveis, com capacidade de gerar empregos e rendimentos para muitos trabalhadores não qualificados em toda a sua cadeia, desde a manutenção das lavouras, colheita, desfibramento e beneficiamento da fibra, até a industrialização e confecção de artesanato (Dellaert, 2014)(Martin *et al.*, 2009). O setor envolve aproximadamente 500 mil pessoas no meio rural (CSFN - Câmara Setoriais de Fibras Naturais, 2019). Adicionalmente, o sisal desenvolve-se bem em condições climáticas pouco favoráveis e em solos de baixa fertilidade, muitas vezes inadequados para a exploração de outras culturas, evitando assim o êxodo rural e a desertificação (Santos *et al.*, 2014).

Complementarmente, a celulose microcristalina (MCC) é originária da celulose - uma das fontes renováveis, não fósseis e biodegradáveis mais abundantes na natureza, razão pela qual tem despertado um grande interesse académico e industrial (Fidale, 2010). Apresenta igualmente excelentes propriedades mecânicas, sendo atualmente considerada um reforço sustentável de materiais compósitos (Parveen, Rana and Fanguero, 2017).

Sob o ponto de vista científico, o presente trabalho assume-se como um contributo para o avanço do conhecimento acerca do efeito combinado de elementos de reforço, principalmente fibras, em diferentes escalas, em compósitos de matriz cimentícia. Neste sentido, a abordagem seguida reveste-se de carácter inovador pela tipologia dos materiais utilizados como reforço e pelo enfoque colocado na combinação entre o desempenho desejado e a sustentabilidade das soluções estudadas.

#### **1.4 Estrutura da Tese**

A tese está estruturada em forma de capítulos, organizada de maneira a facilitar a sua leitura e a compreensão do presente estudo.

No *Capítulo I*, designado por *Introdução*, são apresentados o enquadramento, o objetivo e os objetivos específicos, a motivação da investigação e a estrutura da tese.

O *Capítulo II*, denominado *Compósitos Cimentícios Multiescala (MCC + Sisal) - Estado da Arte*, apresenta os temas, elementos e alguns estudos já realizados, de relevância para a compreensão do presente estudo.

O *Capítulo III* descreve os *Materiais e Métodos* utilizados no presente trabalho para se atingir os objetivos propostos de investigação da influência da adição de celulose microcristalina (MCC) e fibras de sisal como reforço multiescala de compósitos cimentícios.

No *Capítulo IV*, denominado por *Caracterização dos Materiais e Dispersão da MCC*, são apresentados os resultados da caracterização da MCC e da fibra de sisal, bem como o estudo da dispersão da MCC.

O *Capítulo V*, apresenta o *Comportamento Mecânico dos Compósitos Cimentícios*, em diferentes dosagens.

Já no *Capítulo VI*, é apresentado o estudo da *Microestrutura dos Compósitos Cimentícios*, com a dosagem otimizada.

O *Capítulo VII*, designado de *Avaliação Inicial da Durabilidade dos Compósitos Cimentícios*, apresenta os resultados obtidos da investigação da durabilidade destes compósitos, após ciclos de envelhecimento em câmara climática.

As *Conclusões e Perspetivas Futuras* são apresentadas no *Capítulo VIII*, descrevendo-se as principais conclusões do presente trabalho, bem como as perspetivas para futuras investigações.

Finalmente, são relacionadas as referências bibliográficas que fundamentaram esta investigação.

## Capítulo II

---

### Compósitos Cimentícios Multiescala (MCC + Sisal) - Estado da Arte

Neste capítulo apresenta-se o *Estado da Arte* com base no estudo de trabalhos de investigação realizados anteriormente, com importância para a compreensão do presente estudo. São apresentados temas como a importância do cimento, das fibras de sisal e da MCC, e das suas principais características. Para além disso, analisa-se de forma crítica estudos sobre a dispersão da MCC em água, compósitos cimentícios, compósitos cimentícios reforçados com celulose nanocristalina (NCC), reforçados com celulose microcristalina (MCC), reforçados com celulose microcristalina (MCC) e nanotubos de carbono (CNT), e reforçados com celulose microcristalina (MCC) e fibras de sisal.

#### 2.1 Importância dos principais materiais utilizados na preparação dos compósitos cimentícios multiescala (MCC + sisal)

Os principais materiais utilizados para a preparação dos compósitos cimentícios multiescala, neste trabalho, foram o cimento Portland, a celulose microcristalina (MCC) e as fibras de sisal. A importância de cada material é resumidamente relatada de seguida.

##### 2.1.1 Importância do cimento

O cimento é o principal material de construção usado como aglomerante, sendo largamente utilizado pela civilização humana, com uma história muito longa. Passou por diversos avanços, sendo o mais significativo, a invenção do "cimento Portland", produzido pelo aquecimento conjunto de misturas de substâncias calcárias e argila a temperaturas adequadamente elevadas (Page and Page, 2007). Os avanços posteriores, com mudanças significativas nas características de composição e propriedades dos cimentos também revolucionaram a variedade de métodos de fabricação, permitindo uma rápida expansão na sua aplicação em grandes projetos de construção, como edifícios, estradas, barragens, etc.

(Page and Page, 2007)(MacLaren and White, 2003). Avanços tecnológicos mais recentes, com investigações científicas e técnicas de caracterização de materiais, permitiram o exame sistemático da química do cimento e dos complexos processos em torno de sua produção e hidratação (MacLaren and White, 2003).

O crescimento populacional global (com uma população mundial de 7,7 mil milhões em 2020), e os padrões de urbanização, juntamente com as necessidades de desenvolvimento de infraestrutura, aumentam a demanda por cimento nas construções, importante para a qualidade de vida e o bem-estar social e econômico (IEA - International Energy Agency, 2018). O cimento Portland participa, portanto, no desenvolvimento dos países, sendo utilizado nos mais diversos sistemas construtivos e aplicações, tais como: edificações, estradas, barragens, pré-fabricados, alvenaria, pavimentos, pisos, obras-de-arte, artefactos etc., em betão e argamassas (ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland, 2019).

Sendo assim, o cimento é produzido em mais de 150 países (TERI, 2017), com uma produção global de 4,1 mil milhões de toneladas em 2019 (U.S. Geological Survey, 2019). A Figura 1 ilustra os principais países produtores de cimento, com suas respectivas produções nos últimos anos (2014 a 2018), sendo fortemente liderado pela China (58% da produção global), seguida da Índia (7%) e Estados Unidos (2%) (Statista, 2020)(U.S. Geological Survey, 2019).

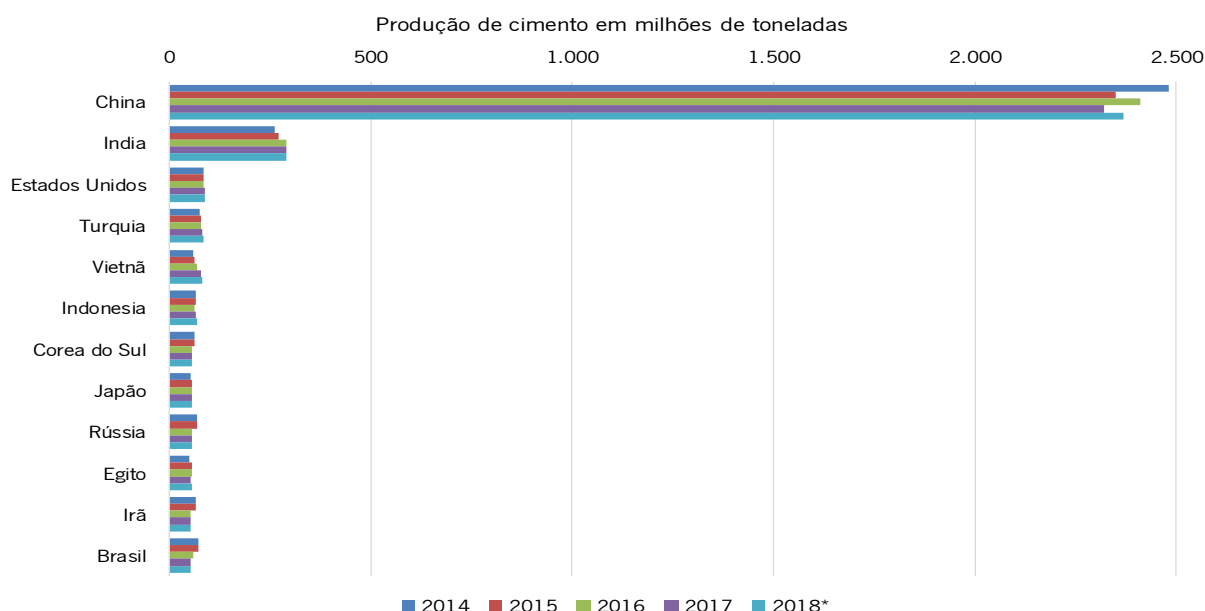


Figura 1. Principais países na produção mundial de cimento de 2014 a 2018.

Fonte:(Statista, 2020)(U.S. Geological Survey, 2019).

Aloysio Gomes de Souza Filho

O alto volume de produção do cimento faz da indústria global de cimento um dos maiores produtores de CO<sub>2</sub>, responsável por cerca de 7% das emissões globais (Visedo and Pecchio, 2019)(Possan, Fogaça and Pazuch, 2012). Isto porque na produção do cimento Portland convencional, o calcário moído e argila são aquecidos a 1.400°C - 1.500°C para produção de clínquer, que são então moídos e misturados com outros materiais (tais como minério de ferro ou cinzas) (Independent Group of Scientists appointed by the Secretary-General, 2019). Portanto, a produção de cimento consome muita energia e é uma fonte importante de emissão de CO<sub>2</sub>, a contribuir para o efeito estufa e impacto ambiental. Sendo assim, é importante que novos materiais em desenvolvimento levem em consideração os aspetos ambientais associados.

Com a crescente preocupação ambiental, esforços vêm sendo realizados para minimizar a emissão de CO<sub>2</sub> das indústrias cimentícias com ações tais como: melhoria da eficiência energética, adições ou substituições de clínquer (uso de escória de alto-forno, cinzas volantes, etc.), uso de combustíveis alternativos (co-processamento de resíduos) e tecnologias inovadoras e emergentes (Visedo and Pecchio, 2019)(IEA - International Energy Agency, 2018).

Adicionalmente, toda ação que vise a otimização do uso do cimento na construção, como a redução do desperdício, reutilização e reciclagem, maximização da vida útil, utilização das suas propriedades e diminuição do seu consumo, são estratégias importantes nesta área, como contributo para a redução das emissões de CO<sub>2</sub> (IEA - International Energy Agency, 2018). Assim, investigações que resultem no aumento da resistência dos materiais de base cimentícia, com conseqüente diminuição do consumo de cimento, contribuem indiretamente para a promoção da sustentabilidade, com menor consumo de energia e menor emissão de CO<sub>2</sub> (Lima and Toledo Filho, 2008).

Adicionalmente, os materiais de base cimentícia apresentam uma excelente resistência à compressão, mas possuem algumas limitações e problemas inerentes, como baixas resistência à tração e capacidade de deformação, com problemas de fissuração.

Para minimizar esta problemática é comum o uso de fibras naturais e não-naturais, como reforço de materiais de base cimentícia. A utilização de fibras naturais como reforço destes materiais apresenta uma larga vantagem em relação às fibras não-naturais, em função da sua disponibilidade, baixo custo, biodegradabilidade, baixa densidade, etc., e podem ser utilizadas, por exemplo, em substituição da fibra

de amianto, que devido a sua toxicidade, reconhecidamente cancerígena, tem seu uso proibido em muitos países (Lima, Toledo Filho and Lima, 2013).

Neste aspecto, como tem crescido o interesse em materiais e elementos construtivos que apresentem tais soluções e incorporem conceitos de sustentabilidade, a utilização de materiais de base natural, apresenta-se com uma alternativa. Sendo assim, a utilização de fibras vegetais, nomeadamente as fibras de sisal, e MCC, podem apresentar-se como uma alternativa interessante.

### 2.1.2 Importância das fibras do sisal

A fibra de sisal é uma fibra natural celulósica extraída das folhas da planta de sisal (*Agave sisalana*). A planta é originária da península de Yucatã, no México, tendo recebido este nome de uma erva nativa chamada *zizal-xiu* (Martin *et al.*, 2009). É amplamente cultivada em países tropicais e subtropicais (Bai *et al.*, 2002), sendo o Brasil o maior produtor e exportador mundial da fibra de sisal (60% da produção mundial), seguido da China (11%), Tanzânia (10%), Quênia (8%), Madagáscar (4,5%), Venezuela (3,5%) e México (5%), (CSFN - Câmara Setoriais de Fibras Naturais, 2019)(FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2018). O sisal também é cultivado no Haiti, África do Sul e Moçambique, porém em menor escala (FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2017).

A produção atual média de sisal no Brasil, é de 81.300 toneladas por ano (CSFN - Câmara Setoriais de Fibras Naturais, 2019)(FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2018). Da produção brasileira, 85% destina-se ao mercado externo, principalmente Estados Unidos (69,7%) e China (11,2 %) (CSFN - Câmara Setoriais de Fibras Naturais, 2019), mas o mercado europeu é também um nicho para as fibras e fios de sisal de alta qualidade (FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2017).

A fibra de sisal é produzida no Brasil desde 1903 (Dellaert, 2014)(Barreto *et al.*, 2011)(Martin *et al.*, 2009), sendo que o seu cultivo, concentra-se na região Nordeste, principalmente nos estados da Bahia, Paraíba, Rio Grande do Norte e Ceará (Melo Filho, 2012).

O cultivo do sisal é de grande importância para o desenvolvimento económico e social das regiões onde são produzidas, pois na maioria das vezes são cultivadas em regiões pobres, por pequenos produtores, com predomínio do trabalho familiar e de subsistência (FAO - Food and Agriculture Organization of the

United Nations, 2017)(Melo Filho, 2012)(Martin *et al.*, 2009)(Lima and Toledo Filho, 2008). Dados do setor revelam que aproximadamente 850.000 pessoas são direta ou indiretamente empregadas no setor do sisal no Brasil, dependendo deste cultivo para a sua sobrevivência (Dellaert, 2014)(Melo Filho, 2012). Para além de constituir uma fonte de rendimento e emprego para um grande número de trabalhadores, é um importante agente de fixação do homem à região semi-árida nordestina, sendo muitas vezes, a única alternativa de cultivo e renda (Martin *et al.*, 2009) (Lima and Toledo Filho, 2008).

Segundo o Sindicato das Indústrias de Fibras Vegetais no Estado da Bahia, a produção de sisal no Brasil ocupa uma área aproximada de 200 mil hectares, envolvendo 112 municípios, cerca de 1.000 unidades de desfibramento itinerante, 06 exportadores de matéria-prima, 14 indústrias, 08 cooperativas e 04 associações (CSFN - Câmara Setoriais de Fibras Naturais, 2019).

A cadeia produtiva do sisal envolve o plantio, colheita, desfibramento, secagem, escovação, classificação, beneficiamento (lavagem, desembaraçamento, alinhamento e corte), enfardamento e a industrialização dos fios, que são transformados em cordas e outros produtos para comercialização (Santos, 2016)(Melo Filho, 2012), conforme ilustrado na Figura 2.



*Figura 2. Cultivo da planta de sisal (a); colheita (b); desfibrilamento mecânico (c)(d); separação e secagem (e)(f)(g); beneficiamento com lavagem, desembaraçamento, alinhamento e corte (h)(i)(j); enfardamento (k).*

*Fonte: Adaptado de (Candido Fillho, Siqueira and Araujo, 2017)(Santos, 2016) (Carvalho, 2012)(Melo Filho, 2012).*

A fibra de sisal é utilizada principalmente na indústria automobilística (como reforço de compósitos), mas também na fabricação de cordas, barbantes, cabos marítimos, tapetes, sacos, vassouras, estofos, calçados, chapéus, bolsas e artesanato (Elanchezhian *et al.*, 2018)(Martin *et al.*, 2009). São utilizadas também na fabricação de pasta celulósica para produção do papel Kraft de alta resistência, e de outros tipos de papel fino, como para cigarro, filtro, absorvente higiênico, fralda, etc. (Martin *et al.*, 2009). A utilização do sisal em materiais compósitos é promissora nos próximos anos, devido ao seu baixo custo, às suas excelentes propriedades mecânicas, por ser mais leve que os materiais de construção tradicionais e devido à sua elevada disponibilidade no mercado (FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2017)(Melo Filho, 2012).

### 2.1.3 Importância da celulose microcristalina - MCC

A celulose é uma das fontes renováveis, não fósseis e biodegradáveis mais abundantes da natureza, razão pela qual tem despertado um grande interesse acadêmico e industrial (Dufresne, 2012) (Fidale, 2010)(Bondeson, Mathew and Oksman, 2006). As plantas são as principais fontes de celulose, entretanto, esta pode também ser isolada a partir de algas, produzida por bactérias (*Acetobacter xylinum*) e, até mesmo, por animais marinhos (funicados) (Fidale, 2010).

A fonte comum para a produção da celulose microcristalina é a polpa de madeira ou o algodão, mas outras fontes de celulose podem ser utilizadas para a produção de MCC, como sisal, bagaço de cana, resíduos agrícolas, etc. (Oliveira, 2018). A MCC consiste principalmente de cadeias de celulose cristalina e pode ser extraída por hidrólise ácida (Fu, Moon, *et al.*, 2017). Na hidrólise ácida, as regiões amorfas da celulose, que são orientadas aleatoriamente e atuam como “defeitos estruturais”, são removidas deixando intactas as regiões cristalinas (Dufresne, 2012).

A primeira patente para a fabricação da MCC foi concedida em 1961, com novos avanços a seguir (Vanhatalo, 2017). Já em 1962, foi construída a primeira indústria de MCC, nos Estados Unidos, com capacidade anual de produção de 6.800 toneladas. Atualmente, 120.000 toneladas de MCC são produzidas globalmente a cada ano (Vanhatalo, 2017).



Os avanços nos últimos anos em investigação e desenvolvimento têm mostrado um potencial enorme no uso de micro e nanomateriais, nomeadamente a celulose microcristalina. As propriedades da MCC, como o tamanho em escala micro, inodoro, insípido e termicamente estável, são qualidades que fizeram a MCC ser amplamente utilizada (Vanhatalo, 2017). A MCC é utilizada principalmente na indústria farmacêutica, alimentícia e de cosméticos, sendo também utilizada como aditivo em aplicações de papel e compósitos (Fu, Moon, *et al.*, 2017)(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013)(Dufresne, 2012). Na indústria farmacêutica é utilizada como aglutinante de comprimidos e na indústria alimentícia, como agente texturizante e substituto de gordura (Dufresne, 2012). No entanto, Fu *et al.* (2017) afirmam que ainda existem poucos trabalhos de investigação sobre a aplicação de MCC em materiais cimentícios.

A estrutura rígida da MCC confere-lhe um enorme grau de funcionalidade mecânica, e quando misturada com outro material, poderá atribuir-lhe propriedade estrutural e novas funcionalidades (S. P. C. Ferreira, 2016). Portanto, a investigação sobre a influência da adição da MCC em compósitos cimentícios pode trazer um contributo ao desenvolvimento de novos materiais e à ciência dos materiais.

## **2.2 Principais características da fibra de sisal e da MCC**

As principais características da fibra de sisal e da MCC são descritas a seguir.

### **2.2.1 Principais características da fibra de sisal**

As fibras de sisal são fibras naturais, de fonte vegetal, extraídas da folha da planta no sentido longitudinal, e podem medir entre 1,0 e 1,5 m de comprimento, com uma espessura média equivalente em torno de 0,1 - 0,3 mm. Cada folha pesa aproximadamente 600 g (Barra, 2014), podendo conter de 700 a 1400 fibras (Santos, 2016)(Santos, 2015)(Barra, 2014)(Melo Filho, 2012)(Satyanarayana, Guimarães and Wypych, 2007).

As fibras de sisal apresentam diferentes tipos de morfologia: forma de “ferradura”, arqueada e arco torcido (Silva *et al.*,2011)(Silva, Chawla e Toledo Filho, 2008).

Os principais constituintes das fibras naturais vegetais são a celulose, a hemicelulose e a lignina. A celulose é um polímero hidrofílico glucano que consiste de uma cadeia linear de unidades de anidra-glicose ( $C_6H_{11}O_5$ ), com grupos de hidroxila, conforme Figura 3. Estes grupos de hidroxilas formam fortes

ligações de hidrogénio inter- e intramoleculares (Melo Filho, 2012). A celulose é um polímero semicristalino, isto é, apresenta regiões cristalinas, altamente organizadas e regiões amorfas, onde as cadeias estão agrupadas de maneira mais irregular (Fidale, 2010).

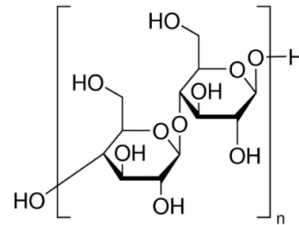


Figura 3. Estrutura química da celulose. Fonte (S. P. C. Ferreira, 2016)

As fibras de sisal têm sido largamente caracterizadas por diversos investigadores, sendo que os seus teores médios da composição são 66,5% de celulose, 18,6% de hemicelulose e 7,9% de lignina (Santos, 2015), sendo os dois últimos amorfos. Outros valores próximos são encontrados na literatura (Ferreira *et al.*, 2017)(Barra, 2014)(Taipina, 2012)(Fidale, 2010). A quantidade de celulose, hemicelulose e lignina pode variar de acordo com a localização na planta, maturação, condições climáticas e tipo de solo (BLEDZKI; GASSAN, 1999, MARTIN *et al.*, 2009). Isto significa que as propriedades mecânicas também podem variar ao longo do comprimento da fibra e são fatores que explicam a variabilidade de resultados encontrados na literatura (Martin *et al.*, 2009).

A Figura 4 mostra um desenho esquemático desde a escala macro até a escala micro da estrutura da fibra de sisal.

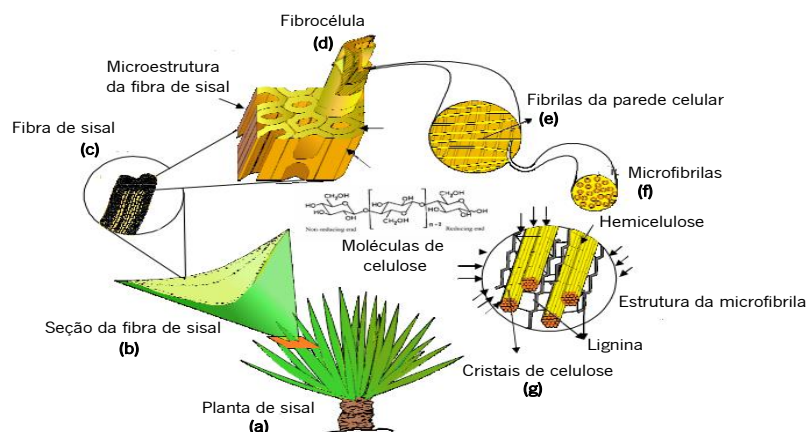


Figura 4. Desenho esquemático da fibra de sisal - desde a escala macro até a escala micro da estrutura da fibra. Fonte: (Melo Filho, 2012)

A fibra de sisal pode ser considerada um compósito natural, onde a celulose é o constituinte mais abundante, sendo responsável pela estruturação, enquanto a hemicelulose funciona como uma matriz e a lignina, um componente responsável pela solidificação da parede celular, conforme Figura 4 (g) (Taipina, 2012)(S. P. C. Ferreira, 2016).

Algumas características das propriedades físicas da fibra de sisal são: massa específica de  $1370 \text{ Kg/m}^3$ , cristalinidade de  $72,2 \%$  e ângulo micro fibrilar de  $20^\circ$  (Satyanarayana, Guimarães and Wypych, 2007). Valores médios da caracterização morfológica das fibras de sisal são: área dos lúmens de  $5796,9 \mu\text{m}^2$ , espessura da parede celular de  $2,6 \mu\text{m}$ , espessura do lúmen de  $8,2 \mu\text{m}$ , número de fibro-células de 144 e área total de  $0,023 \text{ mm}^2$  (Ferreira *et al.*, 2017)(Alves Fidelis *et al.*, 2013).

As propriedades mecânicas da fibra de sisal apresentam valores médios de  $19,5 \pm 4,5 \text{ GPa}$  para o módulo de elasticidade,  $484 \pm 135 \text{ MPa}$  de resistência à tração e  $3,3 \pm 1,6 \%$  de alongamento na rutura (Alves Fidelis *et al.*, 2013). Outros valores próximos são encontrados na literatura (Barra, 2014)(Melo Filho, 2012)(Silva, Chawla and Toledo Filho, 2008)(Satyanarayana, Guimarães and Wypych, 2007) (Agopyan *et al.*, 2005)(Silva, 2002)(Savastano Jr. *et al.*, 1999).

## 2.2.2 Principais características da MCC

A MCC é derivada da celulose, extraída por hidrólise ácida seguida de homogeneização, e está disponível comercialmente (Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017). As fibras celulósicas consistem tipicamente em microfibrilas de macromoléculas, constituídas de duas partes: as regiões amorfas, caracterizadas pela flexibilidade e as regiões cristalinas, que contribuem para a resistência específica. Pelo tratamento químico da fibra de celulose, especialmente o tratamento ácido, a maior parte da porção amorfa da fibra longa pode ser reduzida ou eliminada, resultando na fibra curta, constituída principalmente de regiões cristalinas (Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016).

A MCC possui uma elevada área de superfície e grande capacidade de retenção de água, sendo altamente hidrofílica. Estes grupos  $\text{OH}^-$  livres conferem à MCC a capacidade de interação através de ligações de hidrogénio com outros compostos contendo átomos de hidrogénio na sua estrutura, como a água e os produtos da hidratação do cimento C-S-H e hidróxido de cálcio (CH) (Silva *et al.*, 2018)(Silva, 2016)(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013).

Algumas características da MCC Avicel® PH-101, em pó, utilizada são: cristalinidade de 91,7% (Silva *et al.*, 2018)(Park *et al.*, 2010), espessura média de 49,1 µm, tamanho das partículas 2 a 260 µm e massa específica de 1,54 g/cm<sup>3</sup> (Sigma-Aldrich, 2017).

A MCC possui excelentes propriedades mecânicas, com módulo de elasticidade de aproximadamente 150 GPa, superior às fibras de vidro (85 GPa) e fibras de aramida (65 GPa) (Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016) e resistência à tração de 7,5 GPa, (Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017).

Do ponto de vista financeiro, teoricamente, em função da MCC ser de origem vegetal, pressupõe-se que seja um material barato. Entretanto, em função do seu processamento, seu custo é ainda relativamente caro. O custo atual de 1kg da MCC utilizada nesse trabalho (Avicel®PH-101), em Portugal, é de aproximadamente 160€, em 2020. Considerando uma dosagem de 0,1% de MCC em relação ao cimento, obtém-se uma estimativa de preço de 6,4€ para um saco de 40 Kg de cimento. Contudo, no futuro, em função do aumento da sua produtividade e da sua utilização, os preços tendem a diminuir (S. P. C. Ferreira, 2016).

### 2.3 Dispersão da MCC em água

A MCC em pó, disponível comercialmente é altamente aglomerada. Portanto, a dispersão da MCC deve ser melhorada por meios físicos ou químicos, pois trabalhos de investigação anteriores mostraram que a MCC aglomerada foi incapaz de melhorar o desempenho mecânico de compósitos cimentícios (Parveen *et al.*, 2018). A dispersão da MCC tem influência direta nas propriedades mecânicas, pois a aglomeração da MCC pode reduzir significativamente sua eficiência de reforço e levar a defeitos em materiais cimentícios (Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017).

A dispersão da MCC em água pode ocorrer por processos mecânicos (agitação magnética e ultrassonificação) ou por modificação da superfície, com a adição de agentes dispersantes.

Onuaguluchi and Banthia (2016) relatam que ainda há poucos estudos sobre o uso de nanofibras de celulose como reforço em compósitos cimentícios, nomeadamente sobre sua dispersão homogênea. Parveen *et al.* (2017) também relatam que, até aquele momento, não se notou nenhuma técnica otimizada de dispersão da nanocelulose ou MCC para reforço de compósitos cimentícios.

A ultrassonificação é um processo bastante utilizado na dispersão de pós em líquidos, com o auxílio de ondas sonoras para a separação de partículas, conforme ilustrado na Figura 5.

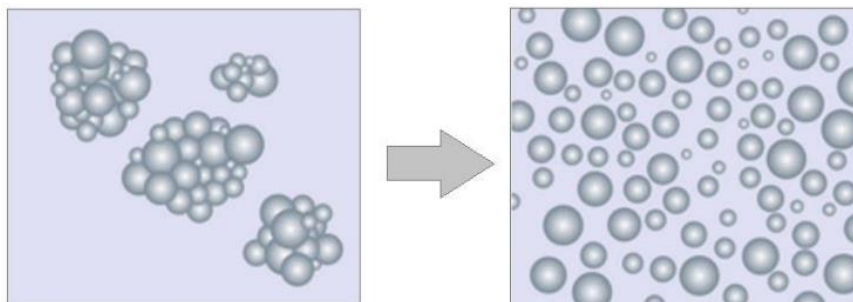


Figura 5. Ilustração da separação de partículas através da ultrassonificação.

Fonte: (S. P. C. Ferreira, 2016). ([www.hielscher.com](http://www.hielscher.com))

Recentemente, foram desenvolvidos alguns trabalhos de investigação sobre a dispersão da MCC em água, com diferentes combinações, tais como tempos de agitação magnética e ultrassonificação. Estes trabalhos mostram resultados com as seguintes combinações: sem dispersão, somente saturação em água por 2 dias, agitação magnética (5, 10, 15, 20, 30, 40 e 45 min), ultrassonificação (15, 30, 45 e 60 min), e agitação magnética a 60°C após ultrassonificação (Parveen *et al.*, 2018)(Silva *et al.*, 2018)(Alshaghel *et al.*, 2018)(Moraes *et al.*, 2018)(Moraes, 2017)(Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017)(Sartori, 2017)(Silva, 2016)(S. Ferreira, 2016)(S. P. C. Ferreira, 2016)(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013).

Silva *et al.* (2018) mostraram que a simples agitação magnética não foi suficiente para superar as ligações intermoleculares do hidrogénio e as interações de Van der Waals entre as moléculas da MCC, resultando na sua aglomeração em suspensão aquosa.

Agentes dispersantes têm sido amplamente utilizados para dispersar CNTs, NCCs e MCCs. Para tal, diferentes agentes são utilizados, catiónicos e não iónicos, tais como o brometo de hexadeciltrimetilamónio (HDTMA), brometo de cetiltrimetilamónio (CTAB), brometo de didecimetilamónio (DMAB), etc., além da acetilação e esterificação, cationização, oxidação por TEMPO (N-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), etc. (Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017).

Entre vários agentes dispersantes, o Pluronic® F-127 é um dispersante biocompatível, não-iónico, que contém segmentos hidrofóbicos e hidrofílicos de óxido de polipropileno (PPO) e óxido de polietileno (PEO),

sendo que os segmentos de PPO podem ser adsorvidos em MCC, enquanto os segmentos de PEO se estendem para a água, proporcionando estabilização estérica (Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017). A Figura 6 ilustra a estrutura química do Pluronic.

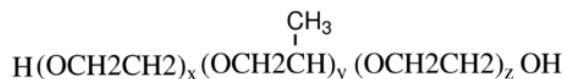


Figura 6. Estrutura química do Pluronic. Fonte: (S. Ferreira, 2016)(Sigma Aldrich, 2020b)

O uso de Pluronic para a dispersão da MCC e posterior utilização em matriz cimentícia foi estudado por Alshaghel *et al.* (2018), Parveen, Rana, Fangueiro and Maria Conceição Paiva (2017) e S. Ferreira (2016), e suas influências nas resistências dos compósitos serão apresentadas adiante.

Já o agente dispersante CTAB - brometo de cetiltrimetilamônio (C<sub>19</sub>H<sub>42</sub>BrN), é um agente catiónico, com cabeça catiónica e cauda hidrofóbica. Foi utilizado recentemente por Alshaghel *et al.* (2018) para a dispersão da MCC-CNT, e por S. Ferreira (2016) para a dispersão da MCC. Adicionalmente, o CTAB, com a sua longa cadeia hidrofóbica, pode ajudar a dispersar as partículas de cimento produzindo bolsas de ar (ponte ar-cimento-ar) em torno das partículas de cimento (Alshaghel *et al.*, 2018). A Figura 7 ilustra a estrutura química do CTAB.

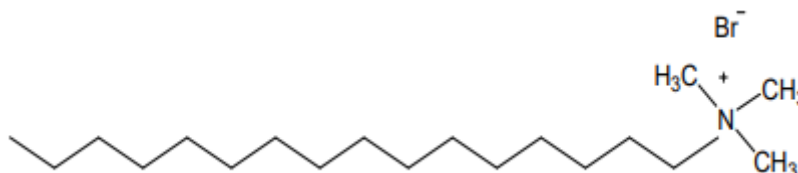


Figura 7. Estrutura química do CTAB. Fonte: (S. Ferreira, 2016)(Sigma Aldrich, 2020a)

## 2.4 Compósitos cimentícios

Os materiais compósitos são uma classe de materiais que são obtidos pela combinação de dois ou mais materiais de naturezas distintas (com propriedades químicas, físicas e mecânicas diferentes), mas que quando combinados, podem possuir melhores propriedades do que as de cada componente individual usado individualmente (Potluri, 2019)(Jiang, 2014). Hoje em dia, há uma demanda crescente por

materiais compósitos, que devido às excelentes propriedades, são amplamente utilizados em diferentes campos, como construção civil, aeroespacial, de defesa, naval, médico, esportes, etc. (Potluri, 2019)(Jiang, 2014).

Neste trabalho, o compósito cimentício será constituído de cimento, areia normalizada e água, nomeadamente argamassa, chamado de compósito comum.

Os materiais de base cimentícia possuem boas propriedades de compressão, mas apresentam baixa resistência à tração. Adicionalmente, outra problemática envolve a formação de nano/micro fissuras a partir do estágio de moldagem, que se juntam e formam as macro fissuras (Alshaghel *et al.*, 2018).

Como as fissuras presentes nos compósitos cimentícios têm dimensão multiescala, o desenvolvimento de um compósito cimentício multiescala poderá ser uma solução ideal para a minimização desta problemática (Alshaghel *et al.*, 2018). As macro fibras podem melhorar o comportamento pós-fissura, ao fazer uma ponte sobre as macro fissuras, enquanto que as microfibras, podem atuar como ponte nas nano/micro fissuras, atrasando a propagação das fissuras na matriz cimentícia (Alshaghel *et al.*, 2018). Inúmeras fibras naturais e não naturais são adicionadas às matrizes cimentícias para melhorar o seu comportamento à tração e diminuir a fissuração. Adições de fibras, tais como fibras de vidro, carbono, basalto, aço e poliméricas, e mais recentemente, nanotubos de carbono, apresentam excelentes resultados (Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017).

No últimos tempos, as fibras vegetais vêm se assumindo como concorrentes das fibras para reforço de matrizes cimentícias, em substituição principalmente à fibra de amianto, proibida em vários países, por causar doenças do sistema respiratório, asbestose e cancro (Pickering, Efendy and Le, 2016) (Lertwattanaruk and Suntijitto, 2015)(Lima, Toledo Filho and Lima, 2013)(Lima and Toledo Filho, 2008). Recentemente, há um interesse crescente na utilização de fibras naturais tais como as fibras de sisal, linho, cânhamo, juta, etc., como reforço de compósitos poliméricos, bem como para compósitos cimentícios, em função de sua disponibilidade, preço, características mecânicas, baixa densidade, e devido a preocupação com meio ambiente e sustentabilidade (Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017)(Pickering, Efendy and Le, 2016)(Barra, 2014).

Inúmeros trabalhos têm mostrado a possibilidade de se utilizar fibras vegetais para reforçar compósitos cimentícios, em especial as fibras de sisal (Ferreira *et al.*, 2018)(Izquierdo, 2015)(Izquierdo and Ramalho, 2014)(Barra, 2014)(Melo Filho, Silva and Toledo Filho, 2013)(Tonoli *et al.*, 2011)(Fernando

and Jalali, 2011)(Toledo Filho *et al.*, 2009)(Tonoli *et al.*, 2009)(Agopyan *et al.*, 2005)(Silva, 2002) (Savastano Júnior, 2000).

Entretanto, uma grande preocupação é sobre a questão da durabilidade, devido à degradação da fibra vegetal no ambiente alcalino do cimento (Onuaguluchi and Banthia, 2016)(Wei, 2014). O comprometimento da integridade da fibra vegetal na matriz cimentícia ocorre pela degradação da fibra através da remoção da hemicelulose e lignina, devido a elevada alcalinidade da matriz, e pela mineralização, associado à migração de hidróxido de cálcio da matriz para o lúmen, vazios e paredes das fibrilas, causando redução no desempenho mecânico e na durabilidade (Barra, 2014)(Melo Filho, Silva and Toledo Filho, 2013)(Melo Filho, 2012).

Para minimizar este problema, pode-se modificar a matriz ou fazer um pré-tratamento das fibras, com uma série de métodos. A modificação da matriz, pode ser realizada com a substituição do cimento ou adições como o metacaulim ou cinzas, para reduzir a alcalinidade (Ferreira *et al.*, 2018)(Wei, 2018) (Wei and Meyer, 2014b)(Lima and Toledo Filho, 2008). Já o pré-tratamento da fibra, pode ser realizado com o tratamentos químicos, físicos e/ou térmicos, tais como a hornificação (ciclos de molhagem e secagem), carbonatação acelerada ou a modificação da superfície (Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016)(Onuaguluchi and Banthia, 2016)(Ferreira *et al.*, 2014)(Wei and Meyer, 2014a)(Barra, 2014)(Claramunt *et al.*, 2011)(Tonoli *et al.*, 2009).

Da mesma forma que se tem ampliado o uso de fibras naturais em compósitos, considerando a preocupação com o meio ambiente, sustentabilidade e em função de suas propriedades, têm-se intensificado os estudos e aplicações industriais de reforços às escalas nano e micro, com o uso de nanocelulose, por exemplo, celulose nano fibrilada (NFC), celulose nanocristalina (NCC), e celulose nano bacteriana (BNC), além da celulose microcristalina (MCC) (Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017). As investigações sobre a adição de nano e microcelulose em materiais cimentícios são relativamente recentes e têm demonstrado resultados satisfatórios (Moraes, 2017). A adição de nano/micro materiais de celulose, tais como a NCC ou MCC, oferecem novas possibilidades para dotar os compósitos cimentícios com melhor desempenho mecânico (Cao *et al.*, 2013). As propriedades como o módulo de elasticidade, resistência à tração, resistência à flexão, energia de fratura e resistência ao impacto podem ser melhoradas (Cao *et al.*, 2015).



As dimensões reduzidas da NCC e MCC, pode permitir maior interação com a matriz cimentícia, preencher os vazios, combater o microfissuramento e aumentar a resistência do compósito. São, portanto, uma família promissora de materiais de reforço para matrizes de base cimentícia, nas escalas nano ou micro, pois possuem características únicas, como alta relação de aspecto, alto módulo de elasticidade e resistência, baixa densidade e superfícies reativas que facilitam sua funcionalização. Adicionalmente, são extraídos de fontes sustentáveis e biodegradáveis (Cao *et al.*, 2013).

#### 2.4.1 Compósitos cimentícios reforçados com celulose nanocristalina (NCC)

Cao *et al.* (2015) e Cao *et al.* (2013) investigaram a influência da adição de NCC sobre o desempenho da pasta de cimento, avaliando o processo de hidratação, propriedades mecânicas e microestrutura. Utilizaram as dosagens de 0,04%, 0,1%, 0,2%, 0,5%, 1% e 1,5% de NCC (volume de cimento) e relação água/cimento de 0,35. Cao *et al.* (2013) afirmam ser aquele o primeiro estudo a investigar a aplicação da NCC em matrizes cimentícias, e portanto, de grande importância. A NCC é constituída por nanopartículas tipo haste (tipicamente 0,05 – 0,5  $\mu\text{m}$  de comprimento e 3 - 5 nm de largura). Pode ser obtida de fontes naturais e apresenta vantagens tais como: renovabilidade, sustentabilidade, baixa toxicidade e relativo baixo custo (Cao *et al.*, 2015).

Cao *et al.* (2015) e Cao *et al.* (2013) verificaram que a resistência à flexão melhorou em até 30% com a adição de 0,2% NCC, aos 28 dias. Para dosagens maiores de NCC, a resistência à flexão diminuiu e isto foi atribuído à aglomeração da NCC.

Por outro lado, constataram a melhoria do grau de hidratação das pastas cimentícias com a adição da NCC. Melhorias de 14%, 16% e 20% foram obtidas com a adição de 1,5% de NCC, aos 7, 14 e 28 dias, respectivamente. Tal foi atribuído aos mecanismos de estabilização estérica, com a melhor dispersão das partículas de cimento, mas principalmente, ao mecanismo de difusão curto-circuito, com a NCC aderida às partículas de cimento, a formar um caminho para transportar água mais facilmente para o núcleo interno do cimento não hidratado (Cao *et al.*, 2015)(Cao *et al.*, 2013).

Observaram também que o fluxo de calor de hidratação do cimento é atrasado com o aumento da concentração de NCC. O pico de 12 h, para a pasta cimentícia de referência, foi atrasado para 17 h, com 1,5% de NCC. Isto foi explicado por Cao *et al.* (2015) e Cao *et al.* (2013) pelo fato da NCC ter

aderido às partículas de cimento, reduzindo a área de superfície de reação entre o cimento e a água, retardando assim o início da reação com a água.

Das imagens de microscopia eletrônica de varrimento, Cao *et al.* (2015) e Cao *et al.* (2013) sugerem que as NCCs se aderiram às partículas de cimento, formando um anel ao redor das mesmas, a contribuir para a hidratação do cimento.

Por outro lado, Mazlan, Din, Tokoro e Ibrahim (2016), estudaram a influência da adição da NCC na argamassa cimentícia, realizando ensaios à compressão aos 7, 14 e 28 dias. A NCC foi produzida a partir de resíduos agrícolas, e aplicada em estado líquido, nas dosagens de 0,2%, 0,4% e 0,6% NCC. Diferentes dosagens de água/cimento foram estudadas (0,475, 0,50, 0,55 e 0,6), para verificação da trabalhabilidade, sendo utilizada a dosagem de 0,5 para a fabricação dos compósitos. Os resultados mostram que as maiores resistências à compressão foram obtidas com a menor dosagem de NCC, ou seja, 0,2%, seguida de uma diminuição, com 0,4% e um leve aumento com 0,6%. O uso de 0,2% NCC aumentou aproximadamente 45% a resistência à compressão, aos 28 dias, comparativamente a matriz sem NCC. Após a adição de 0,6% NCC, os compósitos cimentícios tornam-se ligeiramente mais densos, tendo este facto sido atribuído à formação do C-S-H e com as NCCs a preencher as lacunas da matriz cimentícia. Mazlan *et al.* (2016) recomendou estudos mais detalhados sobre o comportamento de compósitos cimentícios reforçados com NCC.

#### **2.4.2 Compósitos cimentícios reforçados com celulose microcristalina (MCC)**

Hoyos, Cristia and Vázquez (2013) avaliaram a influência da adição de 3,0% de MCC na matriz cimentícia, afirmando que até aquela data, não havia publicação conhecida sobre o seu uso em argamassas cimentícias. A MCC foi adicionada à matriz após saturação em água, por 2 dias, sem pré-dispersão. Os materiais foram submetidos à cura regular por 28 dias e cura acelerada (7 dias à temperatura ambiente, seguido de 7 dias a 50°C).

Os autores verificaram que as interações entre a MCC, partículas de cimento e água, diminuíram a trabalhabilidade do compósito em 17,6%. Isto foi atribuído à natureza hidrofílica e presença de grupos

hidroxilo na superfície da MCC, a fazer com que a MCC interagisse com partículas de cimento, produtos de hidratação e água (Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013).

Verificaram também que a adição de 3,0% MCC diminuiu as propriedades mecânicas da matriz cimentícia, com uma redução de 13,5% na resistência à compressão com a cura regular, e de 7,3% com a cura acelerada (Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013).

Na análise de TGA, observaram que tanto a cura acelerada como a adição de MCC aumentaram o grau de hidratação, devido ao aumento da temperatura, e da capacidade de retenção e libertação de água pela MCC, respetivamente. Observaram que a adição de 3% MCC atrasou a reação de hidratação, atribuindo também ao maior número de grupos hidroxila da MCC e suas interações. Hoyos, Cristia and Vázquez (2013) também notaram uma redução na temperatura adiabática de 5,2%, afirmando ser útil para utilização em estruturas com grandes massas de betão, tais como barragens e fundações, onde o calor não pode ser facilmente liberado, e as tensões devido a contração térmica e restrição estrutural, podem causar fissuras.

Mohammed, Ahmed and Osman (2014) estudaram a influência da adição de MCC, nas dosagens de 0,5%, 0,75%, 1% e 3%, como reforço de pasta cimentícia. Além das propriedades de resistência à compressão, foram avaliados também a densidade aparente, porosidade e a microestrutura do compósito por meio de análises de SEM, FTIR e XRD.

Mohammed, Ahmed and Osman (2014) observaram que a a resistência à compressão dos compósitos com MCC foi aumentada, usando baixas dosagens de MCC. A resistência à compressão apresentou um aumento de aproximadamente 30%, com a adição de 0,5% e 0,75% MCC, aos 28 dias. Este aumento foi atribuído ao fato dos grupos hidroxila na MCC absorverem água, tendo um caráter de adesão, e que devido ao tamanho reduzido da MCC, as mesmas preenchem os vazios entre as partículas, até certo ponto.

Constataram que a densidade aparente de todas as amostras foi aumentada com o tempo de cura, atribuído à precipitação dos produtos de hidratação nos espaços originalmente cheios de água que constituem os poros capilares da matriz, sendo que a menor dosagem de MCC (0,5%) produziu a maior densidade. A porosidade aparente diminuiu com o tempo de cura e foi atribuído à hidratação contínua

do cimento e ao acúmulo de produtos de hidratação nos poros da matriz (Mohammed, Ahmed and Osman, 2014).

Da análise FTIR, verificaram os picos característicos esperados para pastas de cimento, não havendo indicação para a formação de novas fases. Os padrões de XRD também não apresentaram diferenças significativas entre a pasta referência e a reforçada com MCC. Além disso, nenhuma interação foi relatada entre a MCC e os constituintes do cimento com base nas análises realizadas (Mohammed, Ahmed and Osman, 2014).

Estudos levados a cabo por Parveen *et al.* (2018) e S. P. C. Ferreira (2016) utilizaram dosagens de 1%, 2%, 3%, 4% e 5% MCC para a dispersão da MCC em água, e depois as dosagens de 0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0% e 2,5% para reforço de argamassas cimentícias. A MCC foi previamente dispersa em água por agitação magnética, durante 5 minutos, e saturada em água por 48 horas. Entretanto, verificaram que apenas a agitação magnética não era suficiente para a dispersão da MCC, já que apresentava elevada sedimentação, tendo recorrido a ultrassonificação, com diferentes tempos (15 min, 30 min, 45 min e 60 min) para aumentar o grau de dispersão (Parveen *et al.*, 2018). Os resultados mostraram que o tempo de ultrassonificação não mostrou influência significativa na área aglomerada, até 2% de MCC. No entanto, para dosagens maiores de MCC, notou-se uma ligeira diminuição nos aglomerados até 30 min, seguida de reaglomerações, para tempos maiores.

Após a conclusão dos ensaios do índice de consistência, verificaram que devido às propriedades hidrofílicas da MCC, estas absorviam a água do compósito e assim resultava numa pasta pouco ou nada fluida. A razão água/cimento foi aumentada de 0,5 para 0,6%. Nos ensaios com os compósitos com 1% MCC, verificaram que com o aumento da razão de água/cimento, as resistências mecânicas diminuíram em aproximadamente 15% e 8%, na flexão e compressão, respetivamente. Parveen *et al.* (2018) afirmaram que a adição de água não complementou eficazmente a absorção imposta pela MCC, prejudicando a trabalhabilidade e os valores de resistência dos compósitos, não aproveitando ao máximo as propriedades dos materiais. A adição de um superplastificante, o Glenium® ACE 426, melhorou a fluidez do compósito, sendo que a dosagem de MCC foi reduzida para 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 2,5% de MCC.

S. Ferreira (2016) afirmou que a incorporação da MCC no compósito cimentício resultou em uma matriz com maior rigidez e menor elasticidade. No entanto, um aumento adicional na dosagem de MCC, deteriorou a resistência à flexão, tendo sido atribuído à aglomeração da MCC (Parveen et al., 2018). Os melhores resultados de resistência à flexão foram obtidos para a menor dosagem de MCC (0,5%), com um acréscimo de 19,2% em relação ao compósito comum, aos 28 dias. Semelhante à resistência à flexão, a resistência à compressão do compósito também aumentou com a adição da MCC. Melhorias na resistência à compressão de 33,7% e 33,8% foram alcançadas, usando as menores dosagens, 0,5% e 1% MCC, em relação ao compósito comum de referência. O aprimoramento do desempenho mecânico foi atribuído principalmente à melhoria da hidratação, com o refinamento da microestrutura (Parveen *et al.*, 2018).

Da análise de TGA com a argamassa comum e reforçada com 1,0% de MCC, Parveen *et al.* (2018) identificaram os três picos principais, característicos de matrizes cimentícias, sendo o primeiro pico a  $\sim 105^{\circ}\text{C}$ , atribuído à evaporação da água livre e da desidratação do silicato de cálcio hidratado C-S-H, o segundo pico a  $\sim 400^{\circ}\text{C}$ , devido ao  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , e o pico a  $\sim 650^{\circ}\text{C}$  atribuído à decomposição do  $\text{CaCO}_3$ . Parveen *et al.* (2018) verificaram a melhoria da microestrutura com a adição de MCC. O tamanho dos poros principais reduziu de 95 nm para 77 nm e aumentou os volumes de poros menores, 14 nm e 10 nm, para 1,0% MCC. O diâmetro médio dos poros dos compósitos cimentícios diminuiu de 47,4 nm para 29,9 nm, devido à adição de 1% da MCC.

Das análises de SEM, foi verificada uma boa interface entre a MCC e a matriz cimentícia, indicando a presença da MCC, pela análise de EDS, com o aumento da percentagem de C(%), e diminuição dos teores de Al, Si e Ca (%).

Estudos anteriores, desenvolvidos por Silva *et al.* (2018) e Silva (2016), avaliaram a influência da adição da MCC nas propriedades mecânicas da argamassa cimentícia, com as dosagens de 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1% MCC, e relação água cimento de 0,48. Os autores realizaram ensaios no estado fresco e endurecido, determinando o índice de consistência, resistência à compressão, resistência à flexão, absorção de água e análise da microestrutura por microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Para isto, a MCC foi previamente dispersa em água por agitação magnética, durante 45 min.

No ensaio de índice de consistência, realizado com a adição das diferentes dosagens de MCC à matriz cimentícia, constataram a perda gradativa da trabalhabilidade em função da quantidade de MCC adicionada, a atingir 19,9% de perda, com a adição de 1% de MCC. Isto se deu em função da retenção de água pela MCC, devido ao seu caráter altamente hidrofílico, já que a presença de grupos  $\text{OH}^-$  na superfície da MCC formam ligações de hidrogênio com a água, e também com os produtos de hidratação do cimento (como o C-S-H ou hidróxido de cálcio - CH) (Silva *et al.*, 2018)(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013). Silva *et al.* (2018) e Silva (2016) sugerem então a adição de superplastificantes.

Nos ensaios de resistência à compressão nas diferentes idades, 3, 7, 28 e 56 dias, Silva *et al.* (2018) e Silva (2016) observaram que a menor dosagem de MCC (0,2%) foi a que apresentou as melhores resistências entre todas as idades. Com a adição de 0,2% de MCC, o aumento da resistência à compressão foi de aproximadamente 19% aos 28 dias, e de 7% aos 56 dias, em relação a matriz cimentícia referência. Nas idades de 7 e 28 dias, o aumento da resistência foi maior, em relação à matriz cimentícia comum, e atribuíram à uma maior contribuição da MCC na hidratação nas idades iniciais. Isto foi explicado pela MCC atuar como centro de nucleação para a hidratação do cimento devido à presença dos grupos  $\text{OH}^-$ , fazendo com que os produtos C-S-H cresçam na superfície da MCC, resultando em uma formação geral mais alta de produtos de hidratação nos estágios iniciais. Com o aumento das dosagens de MCC, as resistências à compressão foram diminuídas e isto foi atribuído à da aglomeração da MCC, a causar defeitos no compósito e concentração de tensões (Silva *et al.*, 2018)(Silva, 2016).

Em relação aos ensaios de resistência à flexão, aos 56 dias, Silva *et al.* (2018) e Silva (2016) observaram um aumento da resistência até 0,6% de MCC e depois uma redução com o aumento da dosagem de MCC, assim como na resistência à compressão. Com 0,6% de MCC, o aumento da resistência à flexão foi de 20,4%, embora com 0,2% de MCC o aumento tenha sido de 16,6%. O desempenho mecânico aprimorado foi explicado devido à melhor interface entre os cristais individuais de MCC, com maior área de superfície em comparação aos aglomerados de MCC, com melhor transferência de força entre a MCC e a matriz cimentícia. Com o aumento da dosagem de MMC, o número de MCC bem dispersa diminui, com um conseqüente aumento do número de aglomerados, levando a um desempenho mecânico inferior.

Os ensaios de absorção de água nos compósitos cimentícios, realizados por Silva *et al.* (2018) e Silva (2016), após 35 dias, mostraram que quanto maiores foram as dosagens de MCC, maiores foram os

índices de absorção, tendo um suave declínio da taxa de 0,8% a 1% de MCC. Os índices de vazios nos compósitos cimentícios reforçados com MCC aumentaram gradativamente com o aumento da dosagem da MCC. Isto foi explicado em função da melhor hidratação com a menor dosagem de MCC e as aglomerações nas dosagens maiores. A adição da menor dosagem de MCC (0,2%) apresentou o maior aumento da densidade aparente (6%), em comparação à matriz comum. Isto foi atribuído à pequena estrutura da MCC ( $\approx 50 \mu\text{m}$ ), que ajudou a dispersar as partículas de cimento ( $\approx 1-70 \mu\text{m}$ ) de forma eficiente, semelhante às partículas de cinzas volantes ( $\approx 20 \mu\text{m}$ ), a resultar uma formação mais homogênea de produtos de hidratação e uma microestrutura mais densa. O aumento da concentração de MCC resultou em uma diminuição da densidade aparente, devido à menor dispersão e aglomeração da MCC, já que a aglomeração da MCC leva à formação de vazios na matriz, ao redor dos aglomerados da MCC (Silva *et al.*, 2018).

Posteriormente, Silva *et al.* (2018), realizaram ensaios de distribuição do tamanho dos poros por intrusão de mercúrio (MIP) da matriz cimentícia e de uma amostra do compósito reforçado com 0,6% de MCC. Verificaram uma diminuição do tamanho médio dos poros de 47,4 nm para 30,3 nm, quando da adição de 0,6% de MCC, atribuído à melhor hidratação do cimento. Entretanto, observou um aumento da porosidade, de 10,5% para 12,9%, quando da adição de 0,6% de MCC, atribuído ainda a aglomeração da MCC.

Posteriormente, Silva *et al.* (2018) apresentaram a observação da presença da MCC na matriz cimentícia, a sugerir uma boa integração com os produtos de hidratação, em função dos grupos  $\text{OH}^-$  livres da MCC, com sua capacidade de interagir através de ligações de hidrogênio. Os resultados da espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), apresentaram a presença de elementos como Ca, Si, Al, nos espectros na superfície da MCC, a sugeriu o crescimento da fase C-S-H nesta superfície.

Silva *et al.* (2018) realizaram também a análise termogravimétrica (TGA) para uma estimativa dos diferentes produtos de hidratação, como C-S-H e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , com a matriz cimentícia e reforçada com 0,6% de MCC, aos 28 dias de hidratação, não demonstrando aumento do grau de hidratação. Observaram os picos característicos, atribuídos à evaporação da água e porção de água não evaporável da fase C-S-H (até  $\sim 200^\circ\text{C}$ ), a representar a decomposição do hidróxido de cálcio ( $\sim 400-500^\circ\text{C}$ ) e a indicar a decomposição do carbonato de cálcio ( $\sim 650-750^\circ\text{C}$ ). No entanto, não observaram diferenças significativas nos primeiros picos, que indicam os produtos da hidratação, C-S-H e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , já que o

compósito com 0,6% não foi o que apresentou os melhores resultados de resistência mecânica e de microestrutura. Os melhores resultados encontrados nas fases anteriores foram para 0,2% de MCC. Silva *et al.* (2018) sugerem mais estudos para os compósitos reforçados com MCC, inclusive de durabilidade. Adicionalmente, Silva (2016) fez a caracterização da MCC, estudando o efeito da sua degradação em meio alcalino (solução de 0,01M de NaOH com pH 12), numa temperatura de 25°C, nos tempos de 3, 7 e 14 dias. Os resultados indicaram sua integridade, com a estrutura química praticamente comum em todas as idades investigadas.

Moraes *et al.* (2018) e Moraes (2017) avaliaram também a influência da adição da MCC nas propriedades mecânicas de argamassa cimentícia, com índice de consistência fixo em  $180 \pm 10$  mm, levando em consideração o caráter hidrofílico e a capacidade de retenção de água da MCC. As dosagens de MCC estudadas foram de 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0%, as mesmas estudadas anteriormente por Silva (2016), porém, com a diferença do acréscimo da relação água cimento. Realizaram ensaios do compósito no estado fresco (índice de consistência) e no estado endurecido (resistência à compressão, resistência à tração na flexão e ensaios de absorção de água por imersão), além da microscopia eletrônica de varrimento, para o compósito com 1% MCC. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados aos 3, 7, 28 e 56 dias, e os demais aos 28 dias.

Dos ensaios de índice de consistência, Moraes *et al.* (2018) e Moraes (2017) verificaram a perda progressiva da trabalhabilidade a medida em que se aumenta o teor de MCC. A perda da trabalhabilidade chegou a 25%, quando da adição de 1% MCC. A relação água/cimento para a matriz comum foi de 0,48. Para os compósitos com adição de MCC, foram adicionadas água, progressivamente até atingir o índice fixado de consistência, chegando-se às seguintes relações água/cimento: 0,48, 0,50, 0,50, 0,51, 0,52 e 0,53, para as quantidades respectivas de MCC, 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0% de MCC.

O compósito cimentício reforçado com a menor dosagem de MCC (0,2%) foi o que apresentou as melhores resistências à compressão, aos 3, 7, 28 e 56 dias, com acréscimo de 3,5%, 9%, 2% e 2%, respectivamente. Os compósitos com dosagens maiores de MCC (0,4%, 0,6%, 0,8% e 1%) apresentaram queda em suas resistências à compressão, de maneira progressiva. Então, Moraes *et al.* (2018) e Moraes (2017) sugerem o estudo de métodos mais eficiente para a dispersão da MCC.



Com relação aos ensaios de resistência à tração na flexão, o único aumento constatado foi o de 6% para o compósito com a menor dosagem de MCC (0,2%), em relação ao compósito comum. Dosagens maiores de MCC (0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0) apresentaram queda progressiva nas resistências, todas com o valor menor que o compósito comum (Moraes *et al.*, 2018)(Moraes, 2017).

No ensaio de absorção de água por imersão, novamente o compósito com a menor dosagem de MCC (0,2%) foi o que apresentou a menor absorção de água e o menor índice de vazios, até mesmo que o compósito comum, e foi atribuído à sua melhor hidratação. Nas dosagens superiores de MCC, a absorção de água e o índice de vazios cresceram gradativamente. Na microscopia eletrônica de varrimento, Moraes *et al.* (2018) e Moraes (2017) identificaram a MCC nos vazios da matriz cimentícia, já que nos demais sítios, a mesma tende a ser envolvida pelos produtos da hidratação.

Considerando o decréscimo das resistência dos compósitos cimentícios em função da maior relação água/cimento, Moraes *et al.* (2018) e Moraes (2017) recomendam a utilização de aditivo superplastificante.

Devido à similaridade dos estudos realizados por Silva *et al.* (2018), Moraes *et al.* (2018), Moraes (2017) e Silva (2016), à exceção do fator água/cimento progressivo em função do aumento da MCC, para os últimos dois autores, faz-se uma comparação entre os resultados obtidos. Enquanto Silva *et al.* (2018) e Silva (2016) obtiveram melhorias da resistência à compressão de 19,8% com 0,2% MCC, aos 28 dias, Moraes *et al.* (2018) e Moraes (2017) obtiveram uma melhoria de 2%. Esta diferença se deu em função do aumento na relação água/cimento, de 0,48 para 0,50, para manter o índice de consistência fixo em  $180 \pm 10$  mm, com implicação na perda da resistência. Da mesma forma, as resistências à flexão diminuíram de 16,6% com 0,2% de MCC, nos primeiros estudos, para 6%, nos dois últimos. Além do aumento da relação a/c, Moraes (2017) cita a possibilidade das dosagens de 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0% de MCC não estarem totalmente dispersas, a causar a queda na resistência, devido à aglomeração de MCC e defeitos no compósito.

Parveen, Rana, Fanguero and Paiva (2017) estudaram o efeito da adição da MCC em argamassas cimentícias, caracterizando as suas resistências mecânicas aos 28 dias, à flexão e à compressão, e a microestrutura. A MCC foi previamente dispersa em água com a adição do agente dispersante Pluronic

ou carboximetilcelulose (CMC). A quantidade de MCC adicionada à matriz foi de 0,25%, 0,5% e 0,75% em relação ao cimento, no caso do Pluronic; e 0,5%, 1% e 1,5% no caso do uso do CMC. Utilizaram a agitação magnética por 10 min, saturação em água por 48 horas, seguida de agitação magnética por 5 min e ultrassonificação por 15 min. Em algumas suspensões a ultrassonificação foi evitada, realizando apenas a agitação por 30 min. Em outras, foi utilizado uma agitação magnética adicional de 30 min, a 60°C, após a ultrassonificação. A relação água cimento foi de 0,5, exceto para algumas amostras, em que a relação foi aumentada para 0,6, para o estudo de sua influência. Foi utilizado um agente antiespumante, fosfato de tributila (TBP) na proporção de 50% em relação ao Pluronic, e um superplastificante, o MasterGlenium® SKY 526. Ensaio de densidade aparente, energia de fratura e análises complementares tais como TGA, XRD e SEM também foram realizados em algumas amostras. Os resultados obtidos por Parveen, Rana, Figueiro and Paiva (2017) mostraram que a dispersão com o Pluronic foi mais eficaz em prover boa suspensão estável, em comparação com o CMC. A trabalhabilidade foi reduzida em 15% com a adição de 0,5% MCC, em comparação à 0,25% MCC, ambos com Pluronic e a/c de 0,5. Os resultados mostraram que as técnicas de dispersão da MCC influenciaram significativamente as resistências à compressão e flexão. Os melhores resultados das resistências foram obtidos com a dispersão realizada por meio da ultrassonificação e Pluronic, em comparação ao CMC. Somente a agitação magnética ou a agitação magnética posterior à ultrassonificação, com temperatura de 60°C, reduziram as resistências e isto foi atribuído à não efetiva dispersão ou reaglomeração da MCC. Os autores verificaram um aumento de 31% na resistência à flexão e de até 66% na resistência à compressão, com a adição de 0,5% de MCC, dispersa com o Pluronic. No entanto, a energia de fratura foi reduzida significativamente, quando da adição da MCC, atribuído à sua alta cristalinidade e forte interface com a matriz cimentícia. O uso de maior quantidade de água, em vez do superplastificante, reduziu a resistência, atribuído à maior porosidade e a ausência dos efeitos positivos do superplastificante, na dispersão das partículas de cimento.

Os resultados alcançados por Parveen, Rana, Figueiro and Paiva (2017) mostraram uma melhoria de 7% na densidade dos compósitos reforçados com 0,5% MCC, atribuído à dispersão das partículas de cimento, através do mecanismo de estabilização estérica, e porosidade reduzida do compósito. Da análise de TGA, do compósito com 0,75% de MCC e da matriz comum, constatou-se que os picos a ~100°C e 400°C, foram maiores para o compósito reforçado com MCC, a representar uma maior

formação do C-S-H e  $\text{Ca(OH)}_2$ , e portanto maior grau de hidratação. Isto foi atribuído à maior capacidade de retenção de água pela MCC, e sua posterior liberação, à medida que a hidratação se processa. A maior formação de  $\text{Ca(OH)}_2$ , para o compósito com 0,75% de MCC foi também observada na análise de XRD. Análise de SEM mostraram que a MCC estava bem incorporada na matriz, e análise de EDS mostrou o aumento relativo de C% e a diminuição de Ca% e Si%. Os autores comprovaram a presença da MCC no compósito, e indicam que a MCC foi revestida pelos produtos de hidratação do cimento. Afirmam ainda que a forte ligação interfacial resultou em uma transferência de carga muito boa entre a MCC e a matriz de cimento, a melhorar o desempenho mecânico. Da análise por intrusão de mercúrio (MIP), verificaram que o diâmetro médio dos poros diminuiu devido à adição de MCC, de 47,4 nm para 39,8 nm, e que a maioria dos poros também diminuiu de ~95 nm para ~50 nm de diâmetro, para amostras com MCC. No entanto, as amostras com MCC continuam maior número de poros maiores, em comparação à matriz comum, atribuído ainda à aglomeração da MCC (Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017).

Anju, Ramamurthy and Dhamodharan (2016) estudaram o desempenho de argamassa cimentícia reforçada com MMC, com sua superfície modificada com o tetraetil ortossilicato (TEOS), um agente silano. Esta modificação da superfície da MCC pode minimizar a absorção de água, possibilitando o aprimoramento das propriedades mecânicas do compósito. Estudaram as dosagens de água/cimento de 0,4%, 0,45% e 0,50%, a adição de superplastificante (0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0%) e relação cimento:areia de 1:2,5 e 1:3,0.

Pela modificação da superfície da MCC, a natureza hidrofílica da celulose foi reduzida e, portanto, a razão de a/c de 0,45 foi suficiente para a hidratação do cimento. A melhor trabalhabilidade foi atingida com o compósito com 1,0% de superplastificante e 0,4 de água/cimento (Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016).

Um aumento de 94% na resistência à flexão e de 45% na resistência à compressão foi observado com o compósito com 2,5% MCC, modificada com o TEOS, com traço de 1:3:0,45 (cimento, areia, água). A adição de 2,5% MCC, sem modificação, causou reduções da resistência à compressão de até 21,45%, possivelmente em função da aglomeração da MCC. O aprimoramento da resistência à compressão e à flexão foi atribuída à modificação da superfície da MCC pelo TEOS e pela melhor dispersão adequada da

MCC, de menor tamanho nos poros do compósito cimentício (Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016).

#### **2.4.3 Compósitos cimentícios multiescala reforçados com celulose microcristalina (MCC) e nanotubos de carbono (CNT)**

A nanotecnologia tem sido recentemente aplicada nos estudos de materiais cimentícios, entre os quais, os compósitos reforçados com nanotubos de carbono (CNT), investigados nas últimas décadas por vários autores. Os estudos mostraram resultados interessantes, com melhorias das propriedades mecânicas e de microestrutura.

Li, Wang and Zhao (2005), por exemplo, observaram uma melhoria de 19% na resistência à compressão e de 25% na resistência à flexão, com a adição de 0,5% de CNT de paredes múltiplas (MWCNTs). Konsta-Gdoutos, Metaxa and Shah (2010) obtiveram melhorias de 30-40% na resistência a flexão, e de 35% no módulo de elasticidade, dos compósitos reforçados com 0,025% MWCNT. Parveen, Rana, Figueiro and Paiva (2017) mostraram melhorias na energia de fratura de até 164% com compósitos reforçados com 0,1% SWCNT. Parveen *et al.* (2015) conseguiram melhorias de 72% no módulo de flexão, 7% na resistência à flexão e 19% à compressão, de compósitos cimentícios reforçados com 0,1% SWCNT.

No entanto, um fator limitante da incorporação de nanotubos de carbono em matrizes cimentícias é seu elevado custo, dificuldade de dispersão homogênea, em função de sua forte tendência de aglomeração, e sua toxicidade (Silva, 2016).

Entretanto, num estudo inovador, Alshaghel *et al.* (2018) investigaram o efeito da adição da MCC e CNT, como reforço multiescala (micro + nano) de argamassas cimentícias. Para isto, adicionaram MCC (0,4% e 1%) e CNT (0,2% e 0,6%), dispersos com os agentes dispersantes (CTAB e Pluronic), numa matriz cimentícia. Para a dispersão, utilizaram a agitação magnética por 10 min, seguida de saturação por 48 horas, agitação magnética por 5 min e ultrassonificação por 1 hora. As dosagens de CTAB utilizadas foram de 40%, 60%, 80% e 100% em relação à concentração de CNT, para uma dosagem fixa de 0,2% CNT e 1,0% MCC, e utilizou-se 3% de Pluronic. O antiespumante TBP foi utilizado, na dosagem de 50% em relação ao Pluronic ou 75% e 100% para o CTAB.

Os resultados obtidos por Alshaghel *et al.* (2018) mostraram que a trabalhabilidade do compósito diminuiu em até 9% com a adição de 0,2% MCC + 0,1% CNT + CTAB. Uma melhoria máxima na resistência à flexão de 12,3%, com o compósito 0,5% MCC+0,3% CNT, com 100% TBP em relação ao CTAB, aos 28 dias, foi atingida. Com o Pluronic não se verificou melhoria acentuada na resistência à flexão aos 28 dias. Aos 56 dias, as melhorias na resistência à flexão para ambos os surfactantes foram discretas. Observou-se que a concentração de antiespumantes (TBP) desempenhou um papel importante nas propriedades de flexão. Percebeu-se que a proporção 100% TBP (em relação ao CTAB) resultou em melhores propriedades mecânicas em comparação com 75%. A resistência à compressão aumentou em aproximadamente 16% com os compósitos 0,2% MCC + 0,1% CNT, com o uso do Pluronic, ou com 0,5% MCC + 0,3% CNT, com o CTAB.

Alshaghel *et al.* (2018) verificaram também um aumento da densidade dos compósitos multiescala de até 8,24%, para o compósito com 0,2% MCC+0,1%CNT+Pluronic e de 4,5% com 0,5% MCC+0,3%CNT + CTAB. E uma diminuição do diâmetro médio dos poros de até 40,51%, de 47,4 nm para 28,2 nm, com o compósito 0,2% MCC + 0,1% CNT + Pluronic, e para 30,3 nm para 0,5% MCC+ 0,3%CNT + CTAB. Isto foi atribuído à melhor dispersão da MCC e CNT, em função do uso dos agentes dispersantes, em função da MCC e CNT atuarem como agentes nucleadores da hidratação do cimento, bem como o preenchimento dos nano poros.

Das análises de TGA, notaram a melhoria do grau de hidratação dos compósitos multiescala, com MCC + CNT, em função dos maiores picos a representar a perda de água do C-S-H e do Ca(OH)<sub>2</sub>. Das análises de SEM, sugerem uma boa dispersão da MCC e CNT, em função dos agentes dispersantes, e identificam a presença da MCC, por meio da análise elementar, por EDS. Isto, em função do aumento da dosagem de C(%) e diminuição do Ca(%). No entanto, a presença de Ca, Si, Al, etc. indicou que as partículas de MCC estavam bem revestidas com os produtos de hidratação do cimento.

#### **2.4.4 Compósitos cimentícios multiescala, reforçados com celulose microcristalina (MCC) e fibras de sisal**

Considerando que os materiais de base cimentícia apresentam baixa resistência à tração e grande suscetibilidade a fissuras, a utilização de materiais em diferentes escalas (micro e macro), com a adição

de MCC e fibras vegetais, por exemplo, constitui-se como uma importante opção, com potencial para alterar a microestrutura e propriedades do compósito (Zampieri, Capelin and Vanderlei, 2018).

Neste sentido, recentemente, Zampieri, Capelin and Vanderlei (2018) iniciaram os estudos sobre a influência da adição de MCC e fibras de coco nas propriedades mecânicas do compósito cimentício. Estudaram as dosagens de 0,1%, 0,2%, 0,3% de fibras de coco e de 0,2%, 0,3% e 0,4% de MCC, em relação à massa de cimento. Os resultados iniciais obtidos por estes autores apresentam um maior aumento da resistência à compressão de 12%, com o compósito com 0,1% de fibra de coco + 0,3% de MCC, aos 28 dias. Verificaram que as adições melhoraram o desempenho dos compósitos aos 28 dias, porém apresentaram considerável redução no valor das resistências à compressão, aos 56 dias. Em relação à resistência à flexão, o maior aumento foi de 66% com o compósito com 0,3% de fibra de coco + 0,3% de MCC. Os autores recomendam uma investigação mais detalhada, a longo prazo, para se entender melhor o comportamento da adição das fibras de coco e da MCC nas propriedades de materiais cimentícios.

Relativamente à adição de fibras de sisal e MCC, um primeiro estudo, realizado por S. Ferreira (2016), avaliou o comportamento do compósito cimentício reforçado à multiescala, com a adição destes materiais. Este estudo preliminar, avaliou o comportamento mecânico de uma argamassa cimentícia, com a incorporação de 0,25% e 0,5% de fibras de sisal, de 20 mm, e de 0,2%, 0,5% e 0,75% de MCC (em relação à massa de cimento), através de ensaios de flexão e compressão, aos 28 dias. Foram utilizados os agentes dispersantes Pluronic (20%) e CTAB (20%, 40%, 60%, 80% e 100%), para a dispersão prévia da MCC, além de inibidor do espuma TBP - fosfato de tributila (Sigma Aldrich, 2020c) e superplastificante. Verificou-se a diminuição da trabalhabilidade, em função das características hidrofílicas da MCC e das fibras de sisal. Os resultados obtidos mostram que compósito multiescala com 0,25% sisal + 0,75% MCC reduziu a trabalhabilidade em: 12% sem o agente dispersante; 8,8% com 20% Pluronic; e 7,1 com 40% CTAB. Em termos de resistência à compressão, os resultados mostraram claramente que não houve melhoria, com exceção do compósito cimentício reforçado com 0,5% de MCC, dispersa previamente com 20% Pluronic, que apresentou um acréscimo de 10,9%. Com esta mesma dosagem de MCC (0,5%), o compósito com a MCC dispersa sem agentes dispersantes, apresentou uma

leve diminuição (-1,5%) em relação ao compósito comum. Ressalta-se igualmente a drástica redução da resistência à compressão (-56,8%) deste compósito quando a MCC foi dispersa com 40% CTAB (melhor dosagem notada na fase da dispersão da MCC). Todos os demais compósitos, reforçados com sisal, MCC ou multiescala, apresentaram diminuição das resistências à compressão, sendo que as maiores reduções foram observadas com o uso do CTAB. Salienta-se que a dosagem do antiespumante TBP utilizada foi de 50% em relação ao Pluronic ou ao CTAB. S. Ferreira (2016) comenta que os resultados insatisfatórios poderiam ter advindo do uso incorreto do CTAB, e recomenda estudos adicionais. Com relação ao comportamento de flexão, observou um aumento da rigidez, módulo de flexão, quando da adição de MCC em todos os compósitos cimentícios, e uma leve contribuição das fibras de sisal. Em termos dos valores da resistência à flexão, seguiu o comportamento da resistência à compressão, com o maior valor (31,7%) obtido com o compósito reforçado com 0,5% MCC, dispersa com Pluronic, e as diminuições com os compósitos reforçados com sisal ou multiescala, em especial, a abrupta diminuição com a dispersão com o CTAB. Em conclusão, S. Ferreira (2016) afirmou que a incorporação de MCC e fibras de sisal, no compósito cimentício multiescala, não resultou em melhoria da resistência, em função da natureza higroscópica de ambos, afirmando igualmente, que, no futuro, deve-se estudar principalmente a otimização da dispersão da MCC, nomeadamente sobre o uso do agente dispersante CTAB, bem como sobre a influência da MCC na hidratação da matriz cimentícia, em diferentes idades.

Posteriormente, Sartori (2017) também estudou o comportamento mecânico de argamassa cimentícia reforçada com fibras de sisal (20 mm), nas dosagens de 0,5%, 1,0% e 1,5%; e de MCC, nas dosagens de 0,2%, 0,4% e 0,6% (em relação à massa de cimento). A MCC foi previamente dispersa em água por agitação magnética por 40 min.

Os resultados encontrados por Sartori (2017) mostraram que a adição de fibras de sisal e de MCC, diminuíram gradativamente os índices de consistência. A adição de 1,5% de fibras de sisal diminuiu a trabalhabilidade em até 17%, e a adição de 0,6% de MCC reduziu em até 26% a trabalhabilidade. Por outro lado, a adição conjunta das fibras de sisal e MCC potencializou a absorção de água, chegando a uma redução de até 32% com a adição de 0,2% de MCC e 1,5% de sisal.

Com relação aos ensaios de resistência mecânica, o compósito com a adição da menor dosagem de MCC (0,2%) resultou nos maiores acréscimos, sendo de 18,5% na resistência à compressão e de 34%

na resistência à flexão, aos 28 dias. O compósito multiescala com a adição de 0,2% de MCC + 0,5% de sisal, apresentou acréscimo na resistência à compressão de até 12,8%, aos 28 dias. Já o compósito com 0,2% de MCC + 1,0% de sisal aumentou a resistência à flexão em 37% aos 28 dias. Dosagens maiores de MCC apresentaram uma diminuição nas resistências, e isto foi atribuído por Sartori (2017) à aglomeração da MCC, devido a dispersão não ter sido eficiente, ou pela absorção de água pela microcelulose. Na microscopia eletrônica de varrimento, inferiu que não houve uma boa adesão das fibras de sisal à matriz, bem como a aglomeração das mesmas, a indicar que não foram bem dispersas no momento da mistura. Sartori (2017) recomenda a modificação da superfície das fibras de sisal, com a inserção de polímeros ou o pré-tratamento das mesmas. O autor sugere também o aumento da relação de água/cimento para melhorar as propriedades mecânicas do compósito.

A Tabela 1 apresenta uma síntese dos resultados alcançados com as investigações recentes sobre compósitos cimentícios reforçados com celulose nanocristalina (NCC), com celulose microcristalina (MCC) e multiescala, com MCC+CNT (nanotubos de carbono) e MCC + fibras de sisal, levantadas na literatura (Parveen *et al.*, 2018)(Silva *et al.*, 2018)(Alshaghel *et al.*, 2018)(Moraes *et al.*, 2018)(Zampieri, Capelin and Vanderlei, 2018)(Sartori, 2017)(Moraes, 2017)(Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017)(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016)(Mazlan *et al.*, 2016)(S. Ferreira, 2016)(S. P. C. Ferreira, 2016)(Silva, 2016)(Cao *et al.*, 2015)(Mohammed, Ahmed and Osman, 2014)(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013)(Cao *et al.*, 2013).



Tabela 1. Efeito de adição da MCC em compósitos cimentícios. Autor e adaptado de Balea et al. (2019).

Tipo/fonte MCC/NCC	Melhor dosagem	Melhoria da resistência	Material cimentício	Método de dispersão	Efeitos nas propriedades mecânicas	Outros efeitos	Autores
NCC (eucalipto) Lab. Produtos Florestais do Dep. de Agricultura dos Estados Unidos - USDA	0,2%	+30% à flexão com 0,2% NCC, aos 28 dias	<b>Pasta cimentícia</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>0,04%, 0,1%, 0,2%, 0,5%, 1% e 1,5% NCC</li> <li>Cimento Portland de alta resistência inicial – V</li> <li>Água:cimento = 0,35</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Suspensão em água.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à flexão: +30% com 0,2% NCC, aos 28 dias</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Maior grau de hidratação com NCC</li> <li>TGA: perda de peso de -14%, -16% e -20%, com 1,5% NCC, aos 7, 14 e 28 dias.</li> </ul>	(Cao et al., 2013)  (Cao et al., 2015)
			<b>Argamassa cimentícia</b> 0,2%, 0,4% e 0,6% NCC <ul style="list-style-type: none"> <li>Cimento Portland</li> <li>Areia fina e média</li> <li>Água:cimento = 0,475, 0,5, 0,55 e 0,6</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Na forma líquida.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à compressão: +45% com 0,2% NCC (menor dosagem). Diminuição com dosagens maiores de NCC.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Trabalhabilidade: não apresentou alterações significativas. Adotado a/c=0,5 para os compósitos</li> <li>Densidade: +1% com 0,6% NCC</li> </ul>	(Mazlan et al., 2016)
NCC produzida a partir de resíduos agrícolas	0,2%	+45% à compressão com 0,2% NCC, aos 28 dias	<b>Argamassa cimentícia</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>3,0% MCC</li> <li>Cimento Portland de baixa alcalinidade CP40.</li> <li>Cimento:areia = 1:2,7</li> <li>Areia normalizada.</li> <li>Água/cimento: 0,45</li> <li>Cura regular por 28 dias e cura acelerada (7 dias regular + 7 dias a 50°C)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sem dispersão.</li> <li>Somente saturação em água por 2 dias.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Redução das propriedades mecânicas.</li> <li>Resistência à compressão: -13,5%, cura regular de 28 dias - 7,3% com cura acelerada.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Trabalhabilidade:- 17,6%.</li> <li>Temperatura adiabática: - 5,3%.</li> <li>Atraso na reação de hidratação.</li> <li>Melhoria do grau de hidratação (em especial com a cura acelerada)</li> </ul>	(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013)
MCC comercial Sigma Aldrich. (algodão)	3,0%	-13,5% à compressão com cura regular e -7,3% com cura acelerada	<b>Argamassa cimentícia</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>3,0% MCC</li> <li>Cimento Portland de baixa alcalinidade CP40.</li> <li>Cimento:areia = 1:2,7</li> <li>Areia normalizada.</li> <li>Água/cimento: 0,45</li> <li>Cura regular por 28 dias e cura acelerada (7 dias regular + 7 dias a 50°C)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sem dispersão.</li> <li>Somente saturação em água por 2 dias.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Redução das propriedades mecânicas.</li> <li>Resistência à compressão: -13,5%, cura regular de 28 dias - 7,3% com cura acelerada.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Trabalhabilidade:- 17,6%.</li> <li>Temperatura adiabática: - 5,3%.</li> <li>Atraso na reação de hidratação.</li> <li>Melhoria do grau de hidratação (em especial com a cura acelerada)</li> </ul>	(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013)

Tabela 1. Continuação. Efeito de adição da MCC em compósitos cimentícios. Autor e adaptado de *Balea et al. (2019)*.

Tipo/fonte MCC/NCC	Melhor dosagem	Melhoria da resistência	Material cimentício	Método de dispersão	Efeitos nas propriedades mecânicas	Outros efeitos	Autores
MCC extraída de resíduos agrícolas, fornecida por EI-Gomhoria Chemicals Company	0,5%	+30% à compressão com 0,5% MCC, aos 28 dias	<b>Pasta cimentícia</b> MCC (0,5%, 0,75%, 1% e 3%) Cimento Portland Água:cimento = aumento gradativo com MCC	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sem dispersão,</li> <li>Misturada ao cimento por 1 hora.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à compressão: +30% com 0,5% MCC, aos 28 dias.</li> <li>Diminuição da resistência com maiores dosagens (1% e 3%).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Porosidade: -39% com 0,5% MCC, aos 90 dias.</li> <li>Densidade: -5% com 3% MCC, aos 90 dias.</li> <li>FTIR e XRD: sem indicação de novas fases</li> <li>SEM: nenhuma interação relatada entre a MCC e matriz</li> </ul>	(Mohammed, Ahmed and Osman, 2014)
MCC comercial Sigma Aldrich. (algodão)	0,5%	+33% à compressão e +19,2 à flexão, com 0,5% MCC, aos 28 dias	<b>Argamassa cimentícia</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>MCC: 1%, 2%, 3%, 4% e 5% (problemas com trabalhabilidade e resistência).</li> <li>MCC reduzidas para: 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 2,5% de MCC.</li> <li>Cimento Portland CEM I 42,5R</li> <li>Areia normalizada</li> <li>Cimento:areia = 1:3</li> <li>Água destilada</li> <li>Água/cimento: 0,5 e 0,6.</li> <li>Superplastificante.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Saturação em água por 48 horas.</li> <li>Agitação magnética por 5 min.</li> <li>Agitação magnética por 10 min + ultrassonificação (15 min, 30 min, 45 min ou 60 min)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à compressão: -15% com a/c = 0,6, para 1% MCC</li> <li>Resistência à flexão: -8% com a/c = 0,6, para 1% MCC.</li> <li>Resistência à compressão: +33% com a/c = 0,5, para 0,5% MCC</li> <li>Resistência à flexão: +19,2% com a/c = 0,5, para 0,5% MCC.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Agitação magnética: 5 min (não suficiente para dispersar a MCC).</li> <li>Tempo de ultrassom não mostrou significância influência na área aglomerada até 2% MCC.</li> <li>Trabalhabilidade: pouco ou nada fluída com altas dosagens de MCC e a/c = 0,5.</li> <li>Reduziram dosagens de MCC, adicionaram superplastificante e aumentaram a/c 0,6.</li> <li>Trabalhabilidade: -12,2% com 2,5% MCC, a/c=0,5 e superplastificante.</li> </ul>	(S. P. C. Ferreira, 2016) (Parveen <i>et al.</i> , 2018)

Tabela 1. Continuação. Efeito de adição da MCC em compósitos cimentícios. Autor e adaptado de Balea et al. (2019).

Tipo/fonte MCC/NCC	Melhor dosagem	Melhoria da resistência	Material cimentício	Método de dispersão	Efeitos nas propriedades mecânicas	Outros efeitos	Autores
MCC comercial Sigma Aldrich. (algodão)	0,2%	+19,8% à compressão com 0,2% MCC, aos 28 dias.  +20,5% à flexão, com 0,4% MCC, aos 56 dias	<b>Argamassa cimentícia</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0% MCC, em relação à massa de cimento.</li> <li>Cimento Portland de alta resistência inicial CPV-ARI</li> <li>Cimento:areia = 1:3</li> <li>Areia normalizada</li> <li>Água de rede pública</li> <li>Água/cimento = 0,48</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Saturação em água por 48 horas.</li> <li>Estudo da dispersão com agitação magnética (10, 20, 30 e 40 min)</li> <li>Na fase de aplicação na matriz, por 45 minutos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à compressão: +19,8% com 0,2% MCC. (diminuição de -3,2%, -1,1%, -6,0% e -14,8%, com 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0% MCC, aos 28 dias.</li> <li>Resistência à flexão: +16,6% com 0,2% MCC, aos 56 dias.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Trabalhabilidade: -19,9% com 1% MCC.</li> <li>Degradação alcalina da MCC: manteve a integridade (FTIR).</li> <li>Densidade: + 6% com 0,2% MCC.</li> <li>Tamanho médio dos poros: reduzido de 47,4nm p/ 30,6nm com 0,6% MCC.</li> <li>Absorção de água: menor com 0,2% MCC</li> <li>TGA: não demonstrou aumento do grau de hidratação.</li> <li>MEV: sugere boa integração da MCC com a matriz</li> </ul>	(Silva, 2016)  (Silva et al., 2018)
MCC comercial Sigma Aldrich. (algodão)	0,2%	+2% à compressão aos 28 dias.  +6% à flexão aos 28 dias	<b>Argamassa cimentícia</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0% MCC (w.r.t. cimento)</li> <li>Cimento Portland CPV-ARI</li> <li>Areia normalizada.</li> <li>Cimento:areia = 1:3</li> <li>Água da rede pública.</li> <li>Água/cimento inicial=0,48</li> <li>Índice de consistência fixo em 180±10mm.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>48 de saturação em água e agitação magnética por 45 minutos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à compressão: +2%, com 0,2% MCC, 28 dias; queda progressiva com 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1% MCC.</li> <li>Resistência à flexão: +6% com 0,2% MCC (único aumento), 28 dias. Queda progressiva com 0,4%, 0,6%, 0,8% e 1,0% MCC.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Trabalhabilidade: -25% com 1% MCC,</li> <li>Água:cimento p/índice de consistência fixo: 0,48, 0,50, 0,50, 0,51, 0,52 e 0,53, para 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0% MCC.</li> <li>Menor absorção de água: 7,5% com 0,2% MCC.</li> </ul>	(Moraes, 2017)  Moraes et al., (2018)

Tabela 1. Continuação. Efeito de adição da MCC em compósitos cimentícios. Autor e adaptado de Balea et al. (2019).

Tipo/fonte MCC/NCC	Melhor dosagem	Melhoria da resistência	Material cimentício	Método de dispersão	Efeitos nas propriedades mecânicas	Outros efeitos	Autores
MCC comercial Sigma Aldrich. (algodão)	0,5%	66% à compressão e 31% à flexão, aos 28 dias	<b>Argamassa cimentícia.</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>MCC: 0,25%, 0,5% e 0,75% para Pluronic; e 0,5%, 1% e 1,5% para CMC.</li> <li>Cimento Portland CEM I 42.5 R</li> <li>Cimento:areia = 1:3</li> <li>Areia nominalizada</li> <li>Água/cimento: 0,5 e 0,6</li> <li>Superplastificante</li> <li>Agentes dispersantes: Pluronic e CMC (20% MCC).</li> <li>Antiespumante: TBP (50% Pluronic)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Saturação em água por 48 horas.</li> <li>Agitação magnética por 15 min, seguida de ultrassonificação por 15 min.</li> <li>Algumas soluções somente com agitação magnética por 30 min; outras, agitação magnética adicional por 30 min a 60°C, após ultrassonificação.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à compressão: + 66% com 0,5% MCC + Pluronic, aos 28 dias.</li> <li>Resistência à flexão: + 31% com 0,5% MCC + Pluronic.</li> <li>Técnicas de dispersão influenciaram resistências</li> <li>Ultrassonificação com Pluronic apresentou os melhores resultados.</li> <li>Somente a agitação magnética ou agitação magnética após ultrassonificação, 60°C, reduziram as resistências (não efetiva dispersão ou reaglomeração da MCC).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Trabalhabilidade: -15% com 0,5% MCC em comparação à 0,25% MCC (ambos com Pluronic, a/c=0,5).</li> <li>Pluronic verificou-se ser eficaz em prover boa suspensão estável em comparação com CMC.</li> <li>Aumento do grau de hidratação com 0,75% de MCC.</li> <li>Microscopia eletrônica de varrimento: mostrou MCC bem incorporada à matriz.</li> </ul>	(Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017)
MCC hidrólise ácida do algodão	2,5%	-21,45% à compressão e +50% à flexão com 2,5% MCC	<b>Argamassa cimentícia</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Cimento Portland</li> <li>Areia de rio (&lt;2,36 mm)</li> <li>Cimento:areia = 1:3</li> </ul> Água/cimento = 0,45		<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à flexão: + 50%</li> <li>Resistência à compressão:-21,45%</li> </ul>		(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016)a
MCC hidrólise ácida do algodão	2,5%	+9,47% à compressão e +16% à flexão com 2,5% MCC	<b>Argamassa cimentícia</b> Cimento Portland <ul style="list-style-type: none"> <li>Areia de rio (&lt;2,36 mm)</li> <li>Cimento:areia = 1:2,5.</li> <li>a/c =0,4 +Superplastificante</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à flexão: + 16%</li> <li>Resistência à compressão:-9,47%</li> </ul>		(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016)a

Tabela 1. Continuação. Efeito de adição da MCC em compósitos cimentícios. Autor e adaptado de *Balea et al. (2019)*.

Tipo/fonte MCC/NCC	Melhor dosagem	Melhoria da resistência	Material cimentício	Método de dispersão	Efeitos nas propriedades mecânicas	Outros efeitos	Autores
MCC modificada com TEOS ortossilicato de tetraetil	2,5%	+45 à compressão e +94% à flexão com 2,5% MCC	<b>Argamassa cimentícia</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Cimento Portland</li> <li>Areia de rio (&lt;2,36 mm)</li> <li>Cimento:areia = 1:3</li> <li>Água/cimento = 0,45</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à flexão: + 94%</li> <li>Resistência à compressão: +45%</li> </ul>		(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016)a
MCC modificada com TEOS ortossilicato de tetraetil	2,5%	+57 à compressão e +59% à flexão com 2,5% MCC	<b>Argamassa cimentícia</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>Cimento Portland</li> <li>Areia de rio (&lt;2,36 mm)</li> <li>Cimento:areia = 1:3</li> <li>Água/cimento = 0,4</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à flexão: + 59%</li> <li>Resistência à compressão: +57%</li> </ul>		(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016)a
MCC comercial Sigma Aldrich. (algodão)	0,2% (+0,1% CNTs)	+16,98% à compressão e + 2,9% à flexão, com 0,2% MCC + 0,1% CNT + Pluronic	<b>Compósito multiescala. MCC + CNT cimentício</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>MCC (0,4% e 1%) e CNTs (0,2% e 0,6%)</li> <li>Dispersante: Pluronic</li> <li>Cimento Portland CEM I 42.5 R</li> <li>Cimento:areia = 1:3</li> <li>Areia normalizada</li> <li>Água:cimento = 0,5</li> <li>Antiespumante TBP (50% Pluronic)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Agitação magnética 10 min</li> <li>Saturação 48 horas</li> <li>Agitação magnética 5 min</li> <li>Ultrassonificação por 1 hora</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à flexão: +2,9% com 0,2% MCC + 0,1% CNT + 1,5%Pluronic + 0,50 TBP</li> <li>Resistência à compressão: +16,98%</li> <li>Energia de fratura: +16,1%</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Trabalhabilidade: +5% com 0,2% MCC + 0,1% CNT + 1,5%Pluronic + 0,50 TBP</li> <li>Densidade: +8,24%</li> <li>Diâmetro médio dos poros: -40,51%</li> <li>Porosidade: 32,38%</li> <li>Maior grau de hidratação</li> </ul>	(Alshaghel <i>et al.</i> , 2018)

Tabela 1. Continuação. Efeito de adição da MCC em compósitos cimentícios. Autor e adaptado de *Balea et al. (2019)*.

Tipo/fonte MCC/NCC	Melhor dosagem	Melhoria da resistência	Material cimentício	Método de dispersão	Efeitos nas propriedades mecânicas	Outros efeitos	Autores
MCC comercial Sigma Aldrich. (algodão)	0,5% (+0,3% CNTs)	+16,26% à compressão e + 12,3% à flexão, com 0,5% MCC + 0,3% CNT + CTAB	<b>Compósito multiescala. MCC + CNT</b> ▪ MCC (0,4% e 1%) e CNTs (0,2% e 0,6%) ▪ Agente dispersante: CTAB ▪ Cimento Portland CEM I 42.5R ▪ Cimento:areia = 1:3 ▪ Areia normalizada ▪ Água:cimento = 0,5 ▪ Antiespumante TBP: 75% e 100% CTAB)	▪ Agitação magnética 10 min ▪ Saturação 48 horas ▪ Agitação magnética 5 min ▪ Ultrassonificação por 1 hora	▪ Resistência à flexão: + 12,3% com 0,5% MCC + 0,3% CNT + CTAB ▪ Resistência à compressão: 16,26% ▪ Energia de fratura: + 85,2%	▪ Trabalhabilidade: -9% com 0,2% MCC + 0,1% CNT + CTAB + 0,75 TBP. ▪ Densidade: +4,49% ▪ Diâmetro médio dos poros: -36,08% ▪ Porosidade: 22,86% ▪ Maior grau de hidratação	(Alshaghel <i>et al.</i> , 2018)
MCC comercial Sigma Aldrich. (algodão)	0,3%	+12% à compressão e +66% à flexão, aos 28 dias.	<b>Compósito multiescala. MCC + fibras de coco.</b> ▪ 0,1%, 0,2%, 0,3% de fibras de coco e de 0,2%, 0,3% e 0,4% de MCC, em relação à massa de cimento. ▪ Cimento Portland de alta resistência inicial – CPV ARI. Areia natural.	▪ Não informado	▪ Resistência à compressão: +12%, com 0,1% de fibra de coco + 0,3% de MCC,  ▪ Resistência à flexão: +66% com 0,3% de fibra de coco + 0,3% de MCC, aos 28 dias.  ▪ Considerável redução no valor das resistências à compressão, aos 56 dias, de até 32%.		(Zampieri, Capelin and Vanderlei, 2018)

Tabela 1. Continuação. Efeito de adição da MCC em compósitos cimentícios. Autor e adaptado de *Balea et al. (2019)*.

Tipo/fonte MCC/NCC	Melhor dosagem	Melhoria da resistência	Material cimentício	Método de dispersão	Efeitos nas propriedades mecânicas	Outros efeitos	Autores
MCC comercial Sigma Aldrich. (algodão)	0,5%	+10,9% à compressão e +31,7% à flexão, com 0,5% MCC, aos 28 dias	<b>Compósito multiescala MCC + fibras de sisal (20 mm).</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>0,25% e 0,5% de fibras de sisal e 0,2%, 0,5% e 0,75 de MCC, em relação à massa de cimento.</li> <li>Cimento Portland de calcário CEM II/A-L 42,5 R</li> <li>Cimento:areia = 1:3</li> <li>Areia normalizada</li> <li>Água destilada</li> <li>Água/cimento = 0,5</li> <li>Dispersantes: Pluronic e CTAB</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Saturação em água por 48 horas. Agitação magnética por 15 min + ultrassonificação por 15 min.</li> <li>Agentes dispersantes Pluronic (20%) e CTAB (20%, 40%, 60%, 80% e 100%).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à compressão: não conseguiu melhorias com MCC, sem dispersante. Com 0,5% MCC: +10,9 com 20% Pluronic; -1,5% sem dispersante e -56,8% com 40% CTAB.</li> <li>Resistência à flexão, com 0,5% MCC: +31,7% com 20% Pluronic; +11,34 sem dispersante; -44% com 40% CTAB.</li> <li>O uso do CTAB reduziu drasticamente as resistências, em função da não otimização do antiespumante.</li> <li>Não obteve melhorias nos compósitos multiescala.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Trabalhabilidade: -12% com 0,25% Sisal + 0,75% MCC, sem o agente dispersante; -8,8 com 0,25% Sisal + 0,75% MCC + 20% Pluronic; -7,1% com 40% CTAB.</li> </ul>	(S. Ferreira, 2016)
MCC comercial Sigma Aldrich. (algodão)	0,2%	+18,5% na resistência à compressão e +34% na resistência à flexão, com 0,2% MCC, aos 28 das	<b>Compósito multiescala: MCC + fibras de sisal (20 mm).</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>0,5%, 1,0% e 1,5% de sisal e 0,2%, 0,4% e 0,6% de MCC (w.r.t. cimento)</li> <li>Cimento Portland CP V ARI</li> <li>Cimento:areia = 1:3</li> <li>Areia normalizada. Água da rede pública. a/c=0,48</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Saturação em água por 48 horas e agitação magnética por 40 min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Resistência à compressão: +18,5% com 0,2% MCC. + 12,8%, no compósito multiescala com 0,2% MCC + 0,5% sisal.</li> <li>Resistência à flexão: +34%, com 0,2% MCC; + 37% no compósito multiescala, 0,2% MCC + 1,0% sisal.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Trabalhabilidade: -17,8% com 1,5% sisal; -26,5% com 0,6% MCC; -32,8% com 0,2% MCC + 1,5% sisal.</li> <li>MEV: não apresentou uma boa adesão das fibras de sisal na matriz.</li> </ul>	(Sartori, 2017)

Em resumo, do levantamento da literatura, e da análise dos resultados apresentados na Tabela 1, segue-se as principais conclusões e recomendações.

A trabalhabilidade dos compósitos cimentícios reforçado com MCC e fibras de sisal diminuiu gradativamente em função do aumento das dosagens de MCC e sisal, devido à natureza hidrofílica de ambos, conforme constatado pelos investigadores (Silva *et al.*, 2018)(Alshaghel *et al.*, 2018)(Moraes *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017)(Sartori, 2017)(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016)(Silva, 2016)(S. Ferreira, 2016)(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013).

A trabalhabilidade dos compósitos cimentícios diminuiu em 17% com 1,5% sisal, 26% com 0,6% MCC e 32% no compósito multiescala com 0,2% MCC e 1,5% sisal (Sartori, 2017).

Adições maiores de água nos compósitos foram testados, mas reduziram as propriedades mecânica dos mesmos (Parveen *et al.*, 2018)(Moraes *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017)(Moraes, 2017)(Mazlan *et al.*, 2016)(S. P. C. Ferreira, 2016)(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016). Para minimizar este problema, sugeriram a adição de superplastificantes (Silva *et al.*, 2018)(Moraes *et al.*, 2018)(Moraes, 2017)(Silva, 2016).

As técnicas de dispersão da MCC influenciaram significativamente as propriedades mecânicas dos compósitos, em função da aglomeração da MCC. Somente a agitação magnética ou agitação magnética após ultrassonificação a 60°C, resultaram na redução das resistências, em função da não efetiva dispersão ou reaglomeração da MCC. Os melhores resultados foram obtidos quando a dispersão foi realizada por meio de ultrassonificação e utilização de agente dispersante, Pluronic ou CTAB, por exemplo (Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017). Recomenda-se um estudo mais detalhado sobre a otimização da dispersão da MCC, nomeadamente sobre o uso do agente dispersante CTAB (S. Ferreira, 2016).

Em relação às propriedades mecânicas, verificou-se que altas dosagens de MCC reduziram as propriedades mecânicas. Por exemplo, a adição de 3,0% MCC diminuiu a resistência à compressão em 13,5% (Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013). A adição de 2,5% MCC reduziu a resistência à compressão em até 21,45% (Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016). Por outro lado, com o tratamento da



superfície da MCC, para torná-la menos hidrofílica (modificada com o TEOS), a adição da mesma quantidade de MCC (2,5%) aumentou a resistência à compressão em 45% e a resistência à flexão em 94%, comprovando o efeito positivo de sua modificação (Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016). No geral, as maiores resistências foram obtidas com as menores dosagens de MCC (ou NCC). Para as dosagens maiores, a diminuição da resistência foi atribuída à aglomeração da MCC, causando defeitos no compósito, e ao seu caráter altamente hidrofílico.

No caso da NCC, as melhores resistências foram obtidas para 0,2% NCC (Mazlan *et al.*, 2016)(Cao *et al.*, 2015)(Cao *et al.*, 2013).

Para a MCC, as maiores resistências foram alcançadas com: 0,5% MCC (Parveen *et al.*, 2018)(Parveen *et al.*, 2018)(Alshaghel *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017)(S. P. C. Ferreira, 2016)(S. P. C. Ferreira, 2016)(S. Ferreira, 2016)(Mohammed, Ahmed and Osman, 2014); 0,3% MCC (Zampieri, Capelin and Vanderlei, 2018); e finalmente 0,2% MCC (Moraes *et al.*, 2018)(Alshaghel *et al.*, 2018)(Silva *et al.*, 2018)(Moraes, 2017)(Sartori, 2017)(Silva, 2016).

Curiosamente, observa-se a drástica redução de até 56,8% da resistência à compressão dos compósitos reforçados com MCC, dispersa com 40% CTAB, obtida por S. Ferreira (2016). O autor comenta que os resultados insatisfatórios poderiam ter advindo do uso incorreto do CTAB, e recomenda estudos adicionais (S. Ferreira, 2016).

Sobre a influência da MCC no grau de hidratação, Parveen *et al.* (2018) não notaram diferenças significativas com a adição de 1% MCC, principalmente nos dois primeiros picos, a representar a perda de água do C-S-H e do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , recomendando análises adicionais. Silva *et al.* (2018) e Silva (2016) também não demonstraram o aumento do grau de hidratação com 0,6% MCC. Por outro lado, a indicação do maior grau de hidratação foi apresentada com uma adição de 0,75% MCC (Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017), e com 0,2% MCC + 0,1% CNT e 0,5% MCC + 0,3% CNT (Alshaghel *et al.*, 2018).

Um atraso na reação de hidratação e uma redução na temperatura adiabática de 5,2%, foi constatado com a adição de 3% MCC (Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013).

Melhorias na microestrutura dos compósitos cimentícios reforçados com MCC foram observadas. A densidade foi melhorada em 7% com 0,5% MCC (Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017), em até

8,24% para 0,2% MCC+0,1%CNT, e em 4,5% com 0,5% MCC+0,3%CNT (Alshaghel *et al.*, 2018). No geral, uma redução no tamanho dos poros principais, volume dos poros menores e diminuição do diâmetro médio dos poros também foram observados com a adição da MCC (Parveen *et al.*, 2018)(Alshaghel *et al.*, 2018)(Silva *et al.*, 2018)(Silva, 2016), atribuído à melhor hidratação do cimento. No entanto, amostras com 0,75% MCC, apresentaram um maior número de poros maiores, atribuído ainda à aglomeração da MCC (Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017). Um aumento da porosidade, de 10,5% para 12,9%, também foi observado quando da adição de 0,6% de MCC, e foi também atribuído ainda a aglomeração da MCC (Silva *et al.*, 2018)(Silva, 2016). Estes autores noticiaram igualmente que os índices de vazios nos compósitos cimentícios reforçados com MCC aumentaram gradativamente com o aumento da dosagem da MCC (0,2%-1,0%).

Nos ensaios de absorção de água por imersão, Moraes *et al.* (2018) e Moraes (2017) perceberam que o compósito com a menor dosagem de MCC (0,2%) foi o que apresentou a menor absorção de água e o menor índice de vazios, até mesmo que o compósito. Corroborando, Silva *et al.*(2018) e Silva(2016) mostraram que quanto maiores foram as dosagens de MCC, maiores foram os índices de absorção, tendo um suave declínio da taxa de 0,8% a 1% de MCC.

Análises de FTIR, XRD e SEM, realizadas por Mohammed, Ahmed and Osman (2014) não indicaram a formação de novas fases, não mostraram diferenças significativas dos padrões de XRD, e nenhuma interação foi relatada entre a MCC e os constituintes do cimento. Por seu lado, a análise de XRD realizada por Parveen, Rana, Figueiro and Paiva (2017) mostra a maior formação de  $\text{Ca(OH)}_2$ , para 0,75% de MCC, a confirmar o maior grau de hidratação.

Análises de microscopia eletrônica de varrimento, no geral, sugeriram uma boa interface entre a MCC e a matriz cimentícia, em função dos grupos  $\text{OH}^-$  livres da MCC, com sua capacidade de interagir através de ligações de hidrogênio. Indicaram também a presença da MCC, pela análise de EDS, com o aumento da percentagem de C(%) e diminuição dos teores de Al, Si e Ca (%), a sugeriu ainda o crescimento da fase C-S-H na superfície da MCC (Silva *et al.*, 2018)(Alshaghel *et al.*, 2018)(Parveen *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017)(Silva, 2016). Entretanto, Sartori (2017) inferiu que

não houve uma boa adesão das fibras de sisal à matriz cimentícia reforçada à multiescala (MCC + sisal), bem como a aglomeração das mesmas, a indicar que não foram bem dispersas.

Concluindo, dos trabalhos de investigação realizados verifica-se que a dispersão da MCC é primordial para um bom desempenho mecânico do compósito reforçado com MCC. Portanto, torna-se necessário um estudo mais detalhado sobre a otimização da dispersão da MCC, nomeadamente sobre o uso do agente dispersante CTAB, para fins comparativos e conclusivos.

Na grande maioria dos trabalhos realizadas, as maiores resistências foram atingidas com a menor dosagem de MCC adicionada (0,2%, 0,3% ou 0,5% MCC). Neste sentido, é interessante pesquisar dosagens ainda menores de MCC, e verificar o seu comportamento mecânico. Adicionalmente, verificar o comportamento mecânico dos compósitos cimentícios reforçados à multiescala, com MCC e fibras de sisal.

A maioria dos trabalhos focaram-se principalmente nas propriedades mecânicas dos compósitos. Neste sentido, torna-se necessário um estudo mais detalhado sobre a influência da MCC na hidratação da matriz cimentícia, em diferentes idades, e a influência na microestrutura do compósito. Considerando a degradação das fibras vegetais no ambiente alcalino da matriz cimentícia, será importante um estudo das suas condições, quando adicionadas conjuntamente com a MCC, bem como um estudo de sua durabilidade.

Sendo assim, este trabalho justifica-se pela necessidade de avaliar a influência da adição simultânea da MCC e de fibras de sisal, como reforço multiescala, de compósitos cimentícios, nas suas propriedades mecânicas, microestrutura e durabilidade.

## Capítulo III

### Materiais e Métodos

Neste capítulo serão apresentados os materiais e os métodos utilizados no presente trabalho para se atingir os objetivos propostos. Serão descritos os materiais utilizados bem como os procedimentos relativos aos ensaios adotados.

#### 3.1 Materiais

##### 3.1.1 Materiais principais

Os materiais principais utilizados foram a celulose microcristalina, as fibras de sisal, o cimento Portland, a areia normalizada e a água destilada, conforme ilustrado na Figura 8.



Figura 8. Materiais utilizados na preparação dos compósitos de matriz cimentícia: cimento Portland, areia normalizada, MCC e fibras de sisal – 20 mm.

Aloysio Gomes de Souza Filho

A Tabela 2 lista as propriedades mais relevantes dos materiais principais utilizados no presente trabalho.

Tabela 2. Principais propriedades dos materiais utilizados no presente trabalho.

Material	Propriedades	Valores*	
MCC (Avicel®PH-101) <sup>a</sup>	forma	pó	
	cor	branco	
	tamanho das partículas	2 a 260 µm	
	espessura média	49,1 µm	
	teor de humidade	~3 wt%	
	massa específica	1,54 g/cm <sup>3</sup>	
	forma das partículas	hastes fibrosas maiores para cubóides irregulares menores	
Fibras de sisal	comprimento	20 mm	
	origem	Brasil	
	espessura	~183,68 µm	
	massa linear	[39-49] Tex	
Cimento Ordinário Portland (CEM I 42.5 R) <sup>b</sup>	composição do produto	95-100% clínquer + 0-5% componentes adicionais	
	perda por ignição	≤ 5,0%	
	resíduo insolúvel	≤ 5,0%	
	trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )	≤ 4,0%	
	cloreto (Cl)	≤ 0,1%	
	tempo de pega inicial	≥ 60 min	
	solidez	≤ 10 mm	
	resistência à compressão aos 2 dias	≥ 20,0 MPa	
resistência à compressão aos 28 dias	≥ 42,5 MPa e ≤ 62,5 MPa		
Areia normalizada (CEN-EN 196-1) <sup>c</sup>	teor de humidade	≤ 0,2%	
	SiO <sub>2</sub>	≥ 95%	
	distribuição de tamanho de partículas	resíduo de peneira acumulado	
	malha quadrada (mm)		
	2,00		0
	1,60		7 ± 5
	1,00		33 ± 5
0,50	67 ± 5		
0,16	87 ± 5		
0,08	99 ± 1		

Fonte: <sup>a</sup> Sigma Aldrich <sup>b</sup> [www.secil.pt](http://www.secil.pt) <sup>c</sup> [www.tecnilab.pt](http://www.tecnilab.pt)

A MCC utilizada foi a Avicel® PH-101, fornecida pela Sigma Aldrich – Portugal. A MCC apresenta-se na forma de pó, de cor branca e com tamanho de partículas de ~50 µm (Sigma-Aldrich, 2017), conforme ilustrado na Figura 8.

As fibras de sisal foram provenientes do Brasil, obtidas da folha da planta *Agave sisalana*, originariamente em forma de fibras longas, limpas e puras. As fibras foram cortadas em dimensões de aproximadamente 20 mm, conforme ilustrado na Figura 8. Estas fibras de sisal foram anteriormente utilizadas e parcialmente caracterizadas por Ferreira (2016) e Carvalho (2012), com a determinação da massa linear de 3000 fibras, e com a caracterização mecânica de 50 fibras, além de análises de microscopia eletrónica de varrimento. O resultado da determinação da massa linear apresentou valor mais representativo de [31-35] Tex, com força máxima de 13,54 N e alongamento na força máxima de 3,46 mm. Uma caracterização complementar das fibras de sisal foi agora realizada neste trabalho.

O cimento utilizado foi o cimento Portland CEM I 42,5R, produzido pela Secil - Portugal, comercializado em sacos de papel kraft de múltiplas folhas, que o protegem da humidade, com capacidade de 25 Kg. Após a abertura do saco, o cimento permaneceu no mesmo, tendo sido guardado em recipiente plástico fechado hermeticamente, durante o uso.

A areia utilizada foi a areia normalizada, de referência CEN, a qual é uma areia natural, siliciosa com grãos arredondados, cujo teor de sílica é pelo menos igual a 95%. É produzida em vários países, sendo comercializada embalada em sacos plásticos com um conteúdo de  $1.350 \pm 5$  g (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2006). Foi utilizada a areia normalizada produzida pela *Société Novell dl Littoral* - França, comercializada pela Tecnilab – Portugal.

A água utilizada em todos os ensaios foi a água destilada.

### 3.1.2 Materiais suplementares: agentes dispersantes, antiespumante e superplastificante

Os materiais suplementares, utilizados no presente estudo foram os agentes dispersantes, antiespumante e superplastificante. Os agentes dispersantes usados foram: o Pluronic®F-127, não-iónico; e o agente catiónico, CTAB - *brometo de cetil trimetil amónio* (do inglês - *cetyltrimethylammonium bromide*). O antiespumante utilizado foi o tri-butil fosfato – TBP (do inglês *tributyl-phosphate*). Por outro

lado, o aditivo superplastificante empregado foi o *MasterGlenium*<sup>®</sup> SKY 526. A Figura 9 mostra estes produtos químicos.

O agente dispersante não-iônico - Pluronic<sup>®</sup>F-127 e o agente catiónico - CTAB, são fornecidos em forma de pó, tendo ambos sido fornecidos pela *Sigma Aldrich* – Portugal.

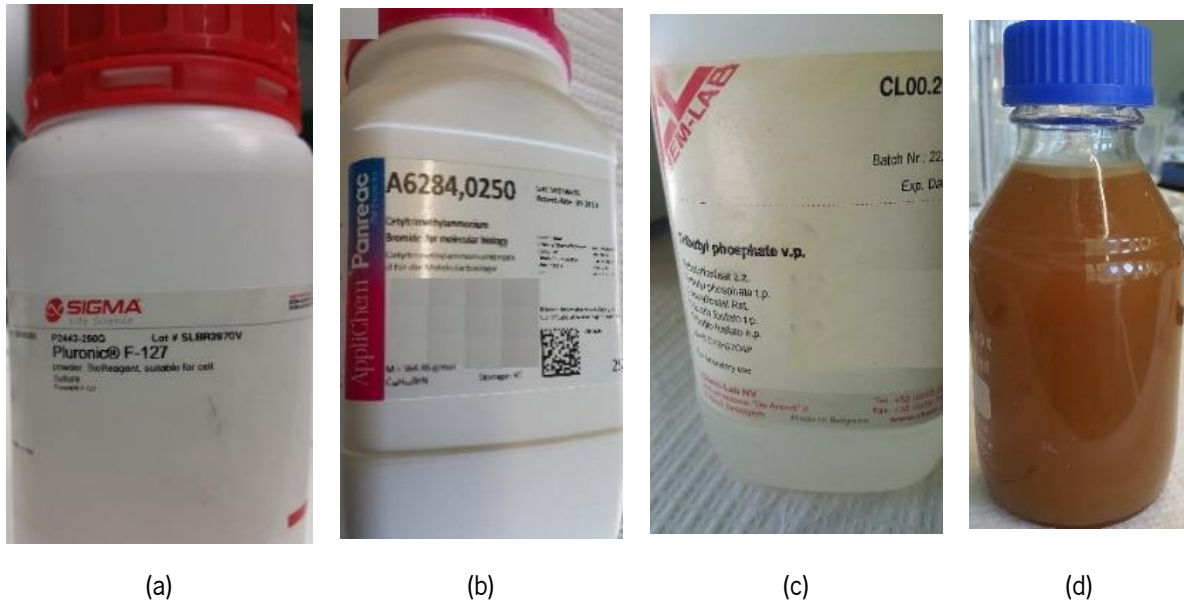


Figura 9. Materiais suplementares utilizados na preparação dos compósitos cimentícios: (a) agente dispersante não-iônico Pluronic<sup>®</sup>F-127; (b) agente dispersante catiónico CTAB - brometo de cetiltrimetil amônio; (c) antiespumante TBP – fosfato de tributila; (d) superplastificante MasterGlenium<sup>®</sup> SKY 526.

O antiespumante tri-butil fosfato – TBP, o qual se apresenta na forma líquida, foi fornecido pela *Acros Organics - Thermo Fischer Scientific*, e foi utilizado para suprimir a formação de espuma durante a mistura. O aditivo superplastificante *MasterGlenium*<sup>®</sup> SKY 526, foi fornecido pela BASF e usado para melhorar a trabalhabilidade, nos casos extremos de maior dosagem de fibras de sisal e MCC na fabricação dos compósitos cimentícios. Nestes casos, quando a consistência apresentava valores inferiores a 165 mm, eram adicionados 0,5 mL do superplastificante, até a consistência atingir este valor mínimo adotado.

A utilização destes materiais foi baseada nos trabalhos anteriores desenvolvidos por Alshaghel *et al.* (2018), Parveen *et al.* (2018), Parveen *et al.* (2017), Parveen, Rana and Fanguero (2017).

As principais propriedades destes materiais suplementares utilizados no presente trabalho estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3. Principais propriedades dos materiais suplementares utilizados – agentes dispersantes, antiespumante e superplastificante.

Material	Propriedades	Valores*
Agente dispersante Pluronic® F-127 <sup>a</sup>	descrição	não-iônico
	forma	pó
	cor	branca
	linha de produto	bio-reagente
	peso molecular médio	12500 g/mol
	teor de humidade	≤ 0,75%
Agente dispersante CTAB (cetil trimetil amónio) <sup>a</sup>	descrição	catiônico
	forma	pó
	cor	branca
	fórmula molecular	C19H42BrN
	linha de produto	bio-reagente
	peso molecular médio	364,5 g/mol
Antiespumante TBP– fosfato de tributíla <sup>b</sup>	forma	líquida
	cor	incolor
	densidade	0,973 g/mL
Aditivo superplastificante MasterGlenium® SKY 526 <sup>c</sup>	composição do produto	à base de polímeros de éter policarboxílico
	forma	líquida
	cor	castanho turvo
	densidade	1,063 g/cm <sup>3</sup>

Fonte: <sup>a</sup> Sigma Aldrich. <sup>b</sup> Acros Organics - Thermo Fischer Scientific <sup>c</sup> BASF

### 3.2 Métodos

Os procedimentos experimentais foram basicamente divididos em 6 etapas: caracterização da MCC e das fibras de sisal; diluição da MCC em água; preparação dos compósitos cimentícios comuns, reforçados com MCC, com fibras de sisal e multiescala; avaliação do comportamento mecânico dos compósitos cimentícios; caracterização da microestrutura dos compósitos cimentícios; e avaliação inicial da durabilidade dos compósitos cimentícios. Estas etapas estão apresentadas na Tabela 4 e, resumidamente, no fluxograma da Figura 10.



Tabela 4. Etapas e atividades experimentais desenvolvidas.

Etapa 1	caracterização da MCC e fibras de sisal	<ul style="list-style-type: none"> <li>- avaliação da morfologia da MCC e da fibra de sisal por microscopia eletrônica de varrimento (SEM);</li> <li>- determinação da massa linear e avaliação dimensional das fibras de sisal por <i>crimp test</i> e micrometria;</li> <li>- avaliação da estabilidade térmica da MCC e das fibras de sisal por análise termogravimétrica (TGA);</li> <li>- avaliação da cristalinidade da MCC e das fibras de sisal por difração de raio-X (XRD);</li> <li>- avaliação dos principais grupos funcionais da MCC e das fibras de sisal por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).</li> </ul>
Etapa 2	dispersão da MCC em água	<p>Dispersão da MCC em água com o auxílio de agitação mecânica (10 min), ultrassonificação (15 min) e agentes dispersantes: Pluronic (20%) e CTAB (20%, 40% e 60%).</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- caracterização da qualidade da dispersão da MCC por inspeção visual;</li> <li>- caracterização da qualidade da dispersão da MCC por microscopia ótica;</li> <li>- caracterização da qualidade da dispersão da MCC por espectroscopia no UV-Vis.</li> </ul>
Etapa 3	preparação dos compósitos cimentícios comum e multiescala	<p>- Preparação dos compósitos cimentícios: comum; reforçados com fibras de sisal (0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0%); reforçados com MCC (0,1% e 1,0%) – sem e com ultrassonificação; e multiescala, reforçados com sisal (0,25% e 0,50%) e MCC (0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0% e 1,5%), previamente dispersas por agitação magnética, ultrassonificação e agentes dispersantes Pluronic (20% em relação à MCC) e CTAB (melhor dosagem encontrada na fase da dispersão em água).</p>
Etapa 4	avaliação do comportamento mecânico dos compósitos cimentícios comum e multiescala	<p>Ensaio sobre os compósitos cimentícios no estado fresco</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- determinação da consistência por espalhamento/trabalhabilidade</li> </ul> <p>Ensaio sobre os compósitos cimentícios no estado endurecido</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- determinação da resistência à tração na flexão;</li> <li>- determinação da resistência à compressão;</li> </ul>

Tabela 4 continuação. Etapas e atividades experimentais desenvolvidas.

Etapa 4 continuação	avaliação do comportamento mecânico dos compósitos cimentícios comum e multiescala	<ul style="list-style-type: none"> <li>- determinação da energia de fratura, deslocamento de abertura da entrada do entalhe (CMOD – <i>Crack Mouth Opening Displacement</i>) e avaliação da propagação das fissuras nos compósitos cimentícios por Correlação Digital de Imagens (em inglês: DIC – <i>Digital Image Correlation</i>).</li> <li>- avaliação da interação fibra-matriz por meio de ensaios de arrancamento das fibras “<i>pull-out</i>”;</li> </ul>
Etapa 5	caracterização da microestrutura dos compósitos cimentícios comum e multiescala	<ul style="list-style-type: none"> <li>- avaliação da morfologia dos compósitos cimentícios por microscopia eletrônica de varrimento (SEM);</li> <li>- avaliação da evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios, por análise termogravimétrica (TGA);</li> <li>- avaliação dos principais produtos da hidratação dos compósitos cimentícios por difração de raio-X (XRD);</li> <li>- avaliação dos principais grupos funcionais dos compósitos cimentícios por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);</li> <li>- determinação da densidade dos compósitos cimentícios por picnometria com gás hélio;</li> <li>- distribuição de poros e porosidade dos compósitos cimentícios por intrusão de mercúrio (MIP);</li> <li>- determinação da absorção de água por capilaridade e imersão dos compósitos cimentícios;</li> <li>- avaliação do processo de carbonatação acelerada dos compósitos cimentícios</li> </ul>
Etapa 6	avaliação inicial da durabilidade dos compósitos cimentícios comum e multiescala	<ul style="list-style-type: none"> <li>- avaliação inicial da durabilidade dos compósitos cimentícios submetidos a ciclos de envelhecimento acelerado em câmara climática (-10°C a +30°C), por meio da resistência mecânica (compressão e flexão), avaliação do estado das fibras por FTIR e microscopia eletrônica de varrimento (SEM).</li> </ul>

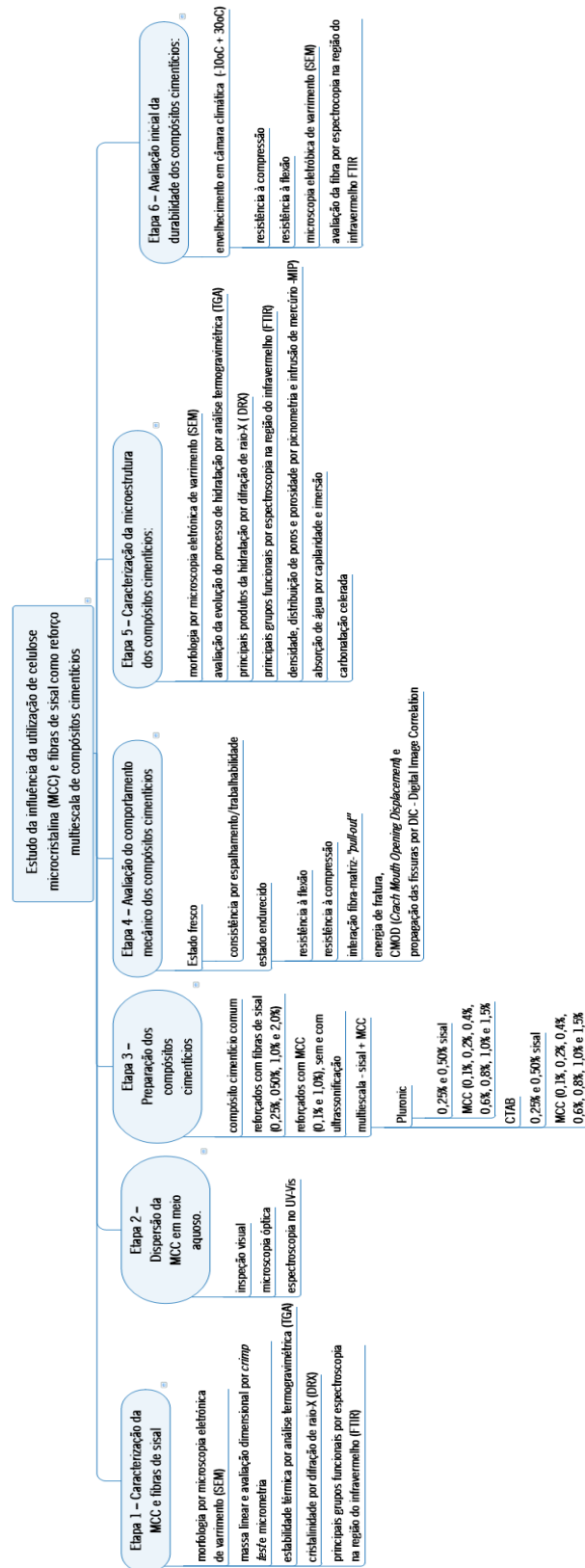


Figura 10 Fluxograma dos procedimentos experimentais.

Aloysio Gomes de Souza Filho

### 3.2.1 Caracterização da celulose microcristalina - MCC e das fibras de sisal

A caracterização da celulose microcristalina e das fibras naturais de sisal foi realizada por microscopia eletrônica de varrimento (SEM), análise termogravimétrica (TGA), difração de raio-X (XRD) e espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Adicionalmente, foi realizada a determinação da massa linear e avaliação dimensional das fibras de sisal por *crimp test* e micrometria. A Figura 11 apresenta um fluxograma destas análises.



Figura 11. Fluxograma das análises realizadas para a caracterização da MCC e das fibras de sisal.

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

A microscopia eletrônica de varrimento – SEM (*scanning electron microscopy*) foi realizada tendo em vista a caracterização da morfologia da MCC e das fibras de sisal, além da caracterização futura dos compósitos cimentícios produzidos.

As análises de SEM da MCC foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá – UEM, Maringá - Brasil, no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP). As demais análises do presente trabalho foram realizadas na Universidade do Minho - UMinho, Guimarães-Portugal, no Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais (SEMAT/UM).

Na UEM o equipamento utilizado foi do modelo FEI Quanta 250, e na UMinho o modelo do SEM foi o NanoSEM - FEI Nova 200 (FEG/SEM), com sistema integrado de microanálise por raios-X (EDS - *Energy-dispersive X-ray spectroscopy* ou EDX - *Energy Dispersive X-ray Analysis*) apresentado na Figura 12.

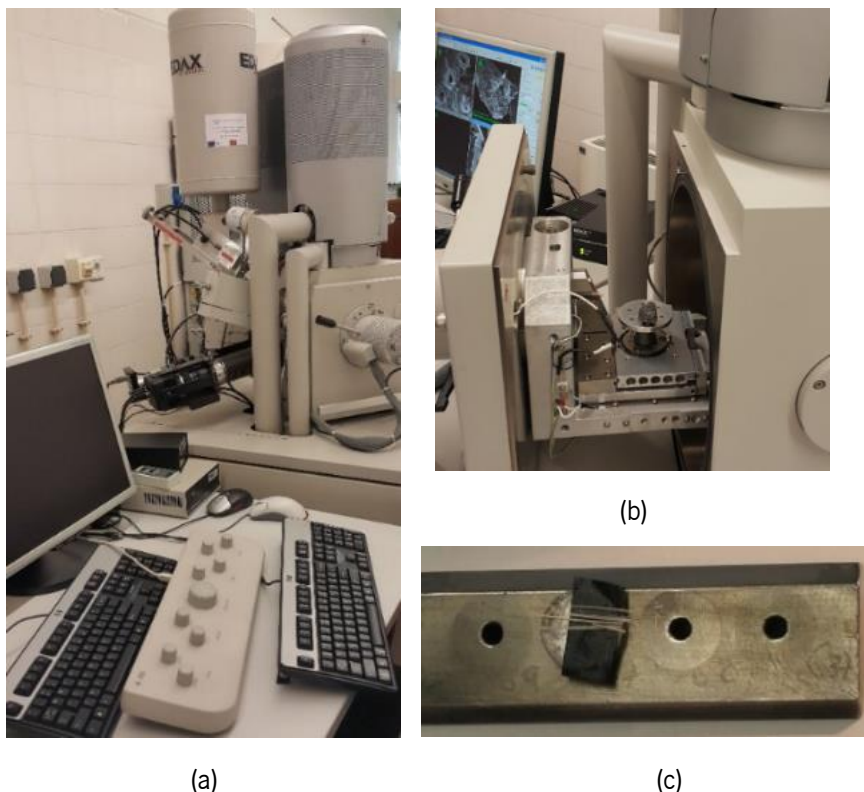
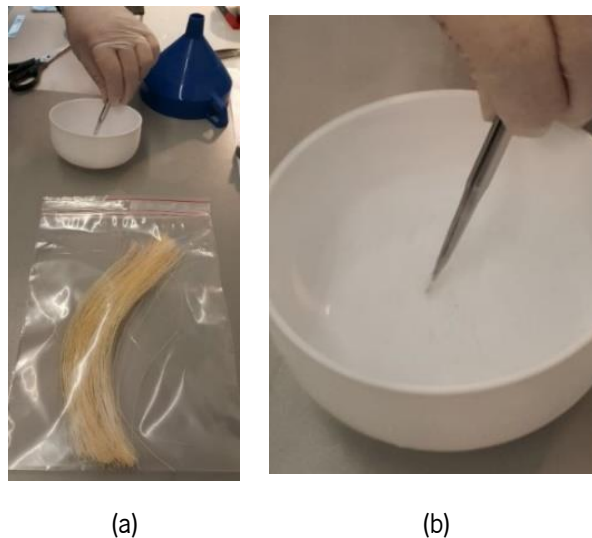


Figura 12. Microscópio eletrônico de varrimento. (a) visão geral do equipamento; (b) detalhe da parte interna do SEM; (c) detalhe do porta-amostras com fibras de sisal.

As análises foram realizadas nas amostras após secagem em estufa a 60°C, por 24 horas, e após terem sido revestidas com uma fina camada de material condutor de ouro e paládio (Au-Pd). O recobrimento de Au-Pd foi de 30 nm e as análises foram realizadas com tensão de aceleração de 15 kV. A Figura 12 (c) mostra o detalhe do porta-amostras do equipamento com as fibras de sisal.

Foram obtidas diversas micrografias, com diferentes magnitudes, para melhor investigação e caracterização dos materiais, além das microanálises integradas de EDS para análise elementar ou caracterização química das amostras.

Com o objetivo de tentar obter melhores micrografias da seção transversal das fibras naturais de sisal, foram realizados cortes das fibras por criogenia (ultracongelação) com azoto (Figura 13) e cortes com lâminas de diamante em fibras após impregnação em resina epóxi (Figura 14). Para a impregnação das fibras de sisal na resina, primeiramente as mesmas foram fixadas em papel e colocadas num dispositivo plástico, sendo posteriormente impregnadas. Após cura da resina, a amostra foi cortada com lâminas de diamante e polidas, conforme ilustra a Figura 14.



*Figura 13. Preparação das fibras de sisal para a microscopia eletrônica de varrimento por meio de criogenia. (a) detalhe das fibras de sisal; (b) detalhe da imersão da fibra em azoto – ultracongelação.*

Foi avaliada a morfologia de 12 fibras de sisal, com medidas da sua largura e espessura. As imagens obtidas foram pós-processadas com recurso ao software de processamento de imagem *Image J* (*National Institutes of Health, Bethesda, Maryland*), baseado em Java. A área foi calculada pelo software, após

desenhar uma linha de contorno a delinear a seção transversal da fibra (Silva, Chawla and Toledo Filho, 2008).

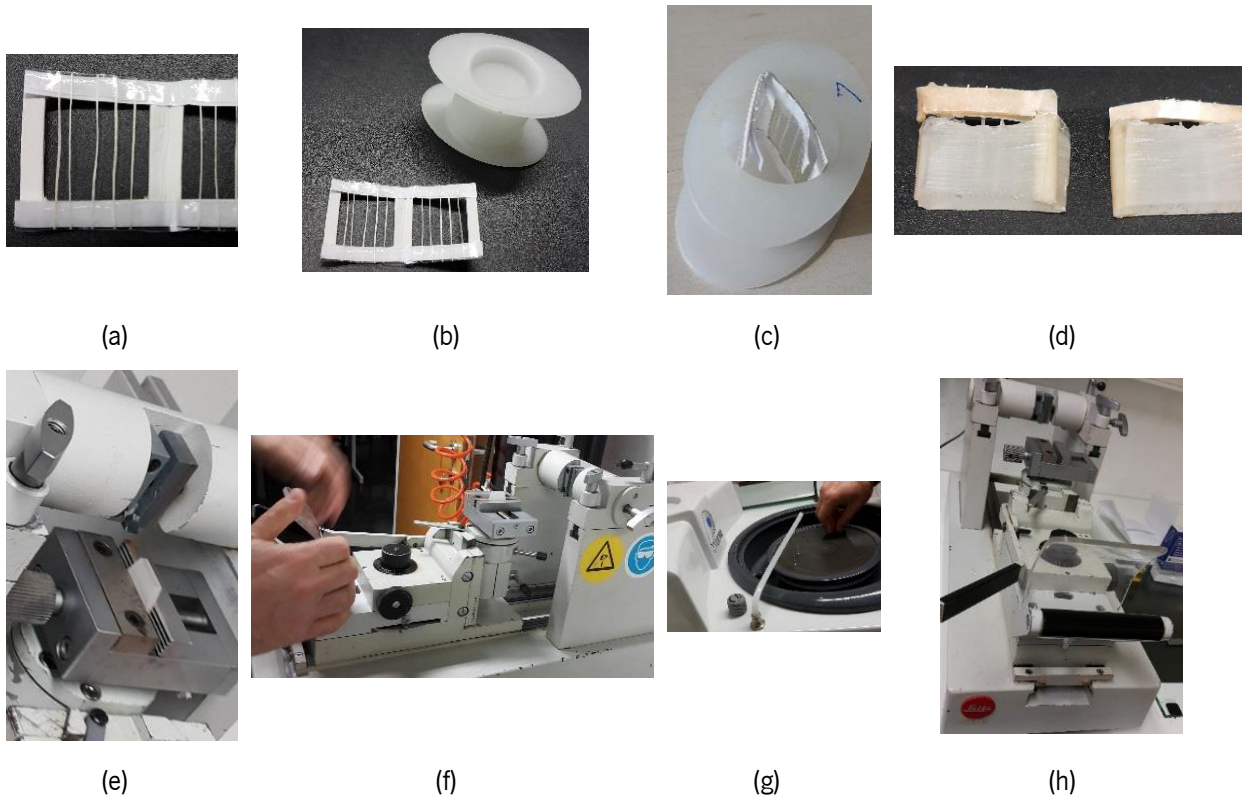


Figura 14. Procedimento visando a preparação das fibras de sisal para a microscopia eletrônica de varrimento, por meio de impregnação em resina: (a) fixação das fibras em papel; (b) e (c) fibras fixadas em papel e dispositivo plástico para impregnação em resina; (d) fibras impregnadas; (e) (f) (g) e (h) polimento e corte com lâminas de diamante das fibras de sisal impregnadas em resina.

### 3.2.3 Determinação da massa linear e avaliação dimensional das fibras de sisal

A caracterização da massa linear das fibras de sisal utilizadas foi previamente realizada por (Carvalho, 2012), com a análise de 3000 fibras recolhidas aleatoriamente de um fardo. No presente trabalho, foi realizada a caracterização da massa linear e a avaliação dimensional das 42 fibras de sisal utilizadas nos ensaios de “*pull-out*”, para o cálculo da tensão. Para tal, utilizaram-se os equipamentos de determinação de massa linear de fio sob tensão, *Crimp test- Maillemètre Sodemat*, balança analítica de

precisão, modelo *Kern 770* e medidor de espessura *Mitutoyo* No 2046 F (Japão), do Laboratório de Física Têxtil, do Departamento de Engenharia Têxtil, conforme ilustrado na Figura 15.

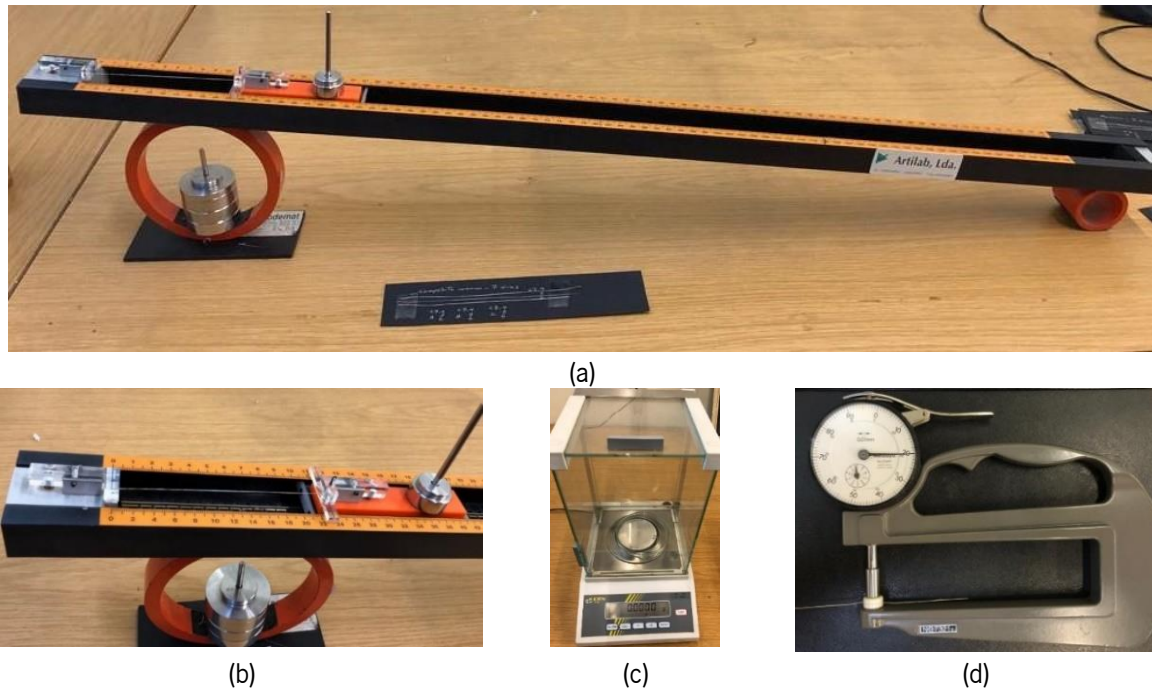


Figura 15. Equipamentos utilizados para determinação da massa linear e para a avaliação dimensional das fibras: (a) equipamento de determinação de massa linear Maille metre Sodemat; (b) detalhe do equipamento; (c) balança analítica; (d) medidor de espessura.

A massa linear foi determinada conforme (Carvalho, 2012), de acordo com o procedimento para medição da massa linear de fibras longas, sendo o comprimento das fibras medido no equipamento sob tensão, e posteriormente pesadas em balança analítica. O cálculo da massa linear foi determinado de acordo com a Equação (1)

$$\text{massa linear (Tex)} = \frac{\text{massa (g)}}{\text{comprimento (Km)}} \quad \text{Equação (1)}$$

A avaliação dimensional das fibras de sisal foi determinada por meio de 10 medidas, ao longo de cada fibra de sisal (42 fibras), a totalizar 420 medidas, com o equipamento medidor de espessura, apresentado na Figura 15 (d). Os dados são complementares às medidas obtidas nas análises morfológicas realizadas por microscopia eletrônica de varrimento.



### 3.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) e respetiva derivada (DTG) foram realizadas nas amostras de celulose microcristalina e de fibras de sisal no estado natural, além das futuras análises dos compósitos cimentícios.

No caso das amostras de MCC e de fibras de sisal, o resultado das análises termogravimétricas com as perdas de massa, sua derivada e respetivos picos, podem representar a perda de água e a degradação térmica da celulose, hemicelulose, lignina e pectina (Ferreira *et al.*, 2017).

As análises termogravimétricas foram realizadas no Laboratório de Análise Avançada de Materiais Têxteis da Universidade do Minho, utilizando-se o equipamento STA 7200 – *Thermal Analysis System* - HITACHI, ilustrado na Figura 16. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogénio (200 ml/min), a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, com temperatura até 900°C.



Figura 16. Equipamento de análise termogravimétrica – TGA.

### 3.2.5 Difração de raio-X (XRD)

A estrutura cristalina das amostras de MCC e das fibras de sisal foram avaliadas com recurso à técnica de difração de raio-X - XRD, (*X-ray diffraction* em inglês, ou DRX), a qual foi realizada no Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais da Universidade do Minho (SEMAT/UM). Adicionalmente, foram caracterizadas as amostras dos compósitos cimentícios com o intuito de se avaliar os principais produtos da hidratação.

O equipamento utilizado foi um difractor modelo *Bruker D8 Discover*, de elevada resolução, ilustrado na Figura 17. Foi utilizada fonte de radiação Cu-K $\alpha$  com comprimento de onda ( $\gamma$ ) de 1,54060 Å, com tensão de 40 Kv e uma corrente de 40 mA. As análises foram realizadas na configuração de geometria  $\theta/2\theta$ , com um varrimento entre 5° e 80°, com espaçamento de 0,04° e um tempo de integração de 2 segundos entre cada medida (Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017).

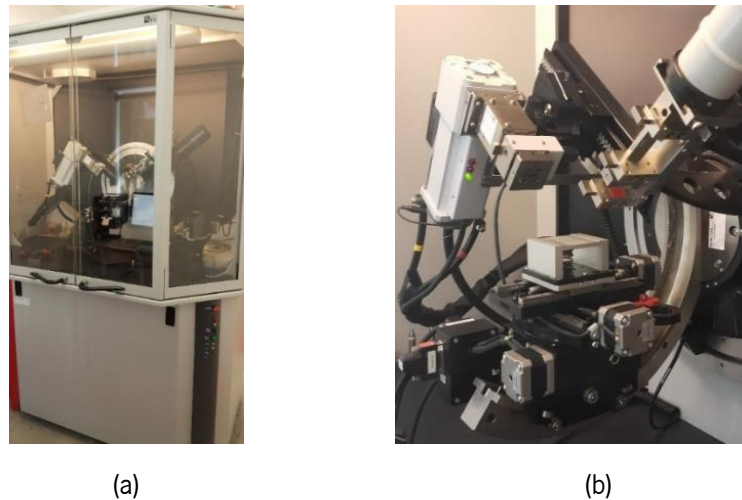


Figura 17. Equipamento de difração de Raio-X – XRD. (a) Vista geral do equipamento; (b) detalhe interno do dispositivo de difração de raio-X.

O índice de cristalinidade (Cr.I.) da MCC e das fibras de sisal foram estimados utilizando-se o método empírico de Segal *et al.* (1959), amplamente utilizado por diversos autores (Ajouguim *et al.*, 2019)(Khenblouche *et al.*, 2019)(Mármol *et al.*, 2019)(Ghaffar, 2017)(Wei, Ma and Thomas, 2016)(Jiang *et al.*, 2015)(Wei and Meyer, 2015)(Ornaghi Júnior, Poletto and Zattera, 2015)(Moon, Pöhler and Tammelin, 2014)(Wei, 2014)(Fidelis, 2014)(Claramunt *et al.*, 2011) (Park *et al.*, 2010).

O índice de cristalinidade (C<sub>r.I.</sub>) é dado pela Equação (2) a seguir:

$$Cr.I. (\%) = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad \text{Equação (2)}$$

onde:

$I_{002}$  é a intensidade máxima de difração do pico no ângulo  $2\theta$  entre 21 e 23 graus, que representa os materiais cristalinos e amorfos

$I_{am}$  é a intensidade mínima obtida no ângulo  $2\theta$  entre 18 e 20 graus, que representa a intensidade de difração do material amorfo.

O índice de cristalinidade é valioso apenas numa base comparativa, já que é um método simplificado, e é utilizado para especificar a ordem da cristalinidade (Ghaffar, 2017).

### 3.2.6 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)

Utilizou-se a espectroscopia no infravermelho por transformada de *Fourier* – FTIR por refletância total atenuada – ATR (do inglês: *Attenuated Total Reflectance*) para caracterizar a composição química das amostras de MCC e das fibras de sisal no estado natural. Adicionalmente, foram caracterizadas as amostras de fibras de sisal utilizadas como reforço dos compósitos cimentícios (após períodos de hidratação do cimento e envelhecimento acelerado em câmara climática), bem como das amostras dos compósitos cimentícios.

As análises de FTIR-ATR foram realizadas no Laboratório de Análise Avançada de Materiais Têxteis da Universidade do Minho, utilizando-se o equipamento IRAffinity-1S da SHIMADZU – *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*, ilustrado na Figura 18.

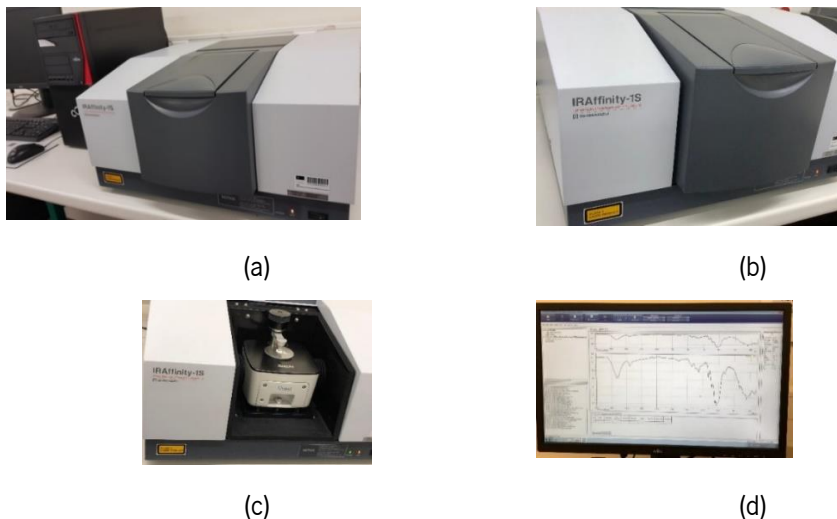


Figura 18. Equipamento de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR: (a) vista geral do equipamento acoplado ao computador; (b) vista do equipamento; (c) detalhe do dispositivo de refletância total atenuada – ATR, com a amostra; (d) detalhe dos resultados no computador.

Cada espectro foi adquirido no modo de transmitância numa célula de cristal ATR de diamante por acumulação de 45 varrimentos, com uma resolução de  $8\text{ cm}^{-1}$  de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ , baseando-se em referências bibliográficas (Ferreira, Ferreira and Fangueiro, 2018)(Costa *et al.*, 2018)(Pereira *et al.*, 2018).

### 3.2.7 Dispersão da celulose microcristalina em meio aquoso

A dispersão da MCC em água destilada foi investigada, aplicando-se técnicas de dispersão mecânica e química, conforme representado nos fluxogramas nas Figura 19 e na Figura 20, e descritas a seguir. A dispersão mecânica foi realizada por meio de agitação magnética durante 10 minutos, seguida de ultrassonificação, operada a 40kHz de frequência e 180W de potência, por mais 15 minutos, conforme metodologia descrita por Pichandi *et al.*, (2018), Alshaghel *et al.*, (2018) e Parveen *et al.*, (2017 ). A dispersão química foi realizada por meio da adição dos agentes dispersantes Pluronic®F-127, não-iônico, na dosagem de 20% (em relação a MCC); ou CTAB, agente dispersante catiônico, nas dosagens de 20%, 40% e 60%; e comparados com as amostras sem agente dispersantes (referência).

As suspensões aquosas de MCC foram preparadas em diferentes dosagens: 0%, 0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0%, 1,2%, 1,5%, 1,6%, 2,0% e 3,0% de MCC, em massa, em relação à água, conforme apresentado no fluxograma na Figura 19.

As suspensões aquosas de MCC (referência) e de MCC com agente dispersante foram preparadas conforme ilustrado na Figura 20, misturando-se a quantidade necessária de MCC em água destilada (20 mL). Primeiramente, mediu-se 20 mL de água destilada e colocou-se em pequenos frascos de vidro com tampa de rosca, conforme ilustrado na Figura 21 (a).

As referidas quantidades de MCC foram pesadas em balança analítica de alta precisão, da marca *Mettler Toledo*, AB204-S/FACT no Laboratório de Análise Avançada de Materiais Têxteis da Universidade do Minho, Figura 21 (b). Os frascos com as suspensões de MCC foram então agitados para a devida homogeneização e armazenados por um período de 2 dias, para a sua estabilização. No caso das suspensões à base de agente dispersante (20% de Pluronic ou 20%, 40% e 60% de CTAB), os agentes foram adicionados às suspensões aquosas de MCC, tendo sido previamente armazenadas por 2 dias

para saturação, baseando-se na metodologia descrita por Parveen, Rana, Fanguero e Paiva (2017), conforme fluxograma apresentado na Figura 20.

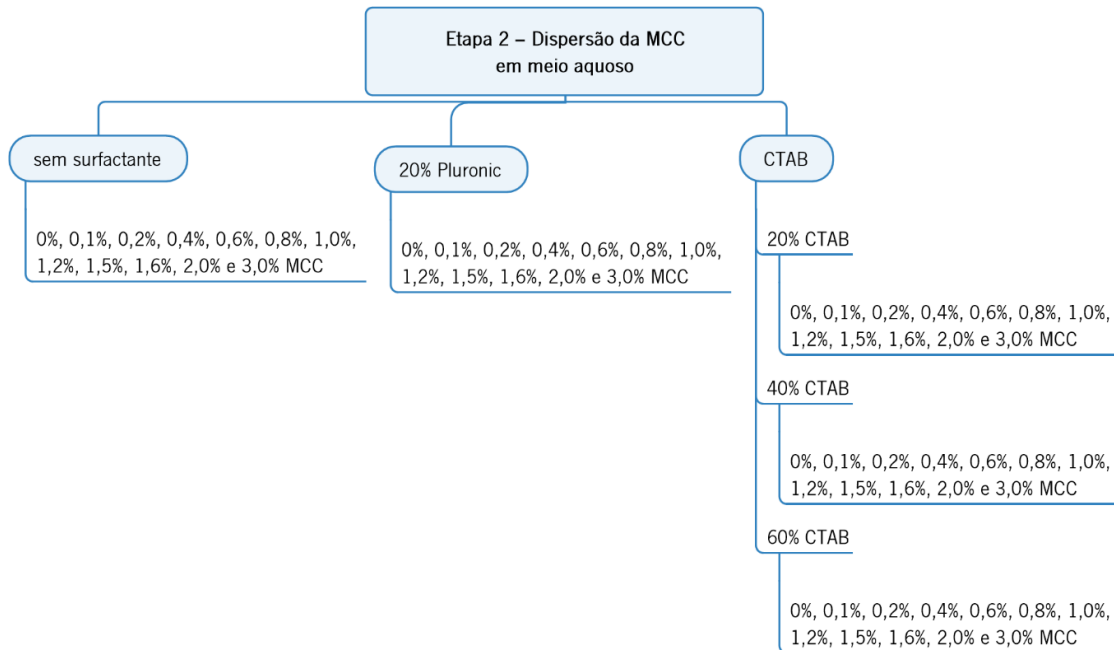


Figura 19. Fluxograma das suspensões aquosas de MCC utilizadas para estudar a dispersão da MCC.

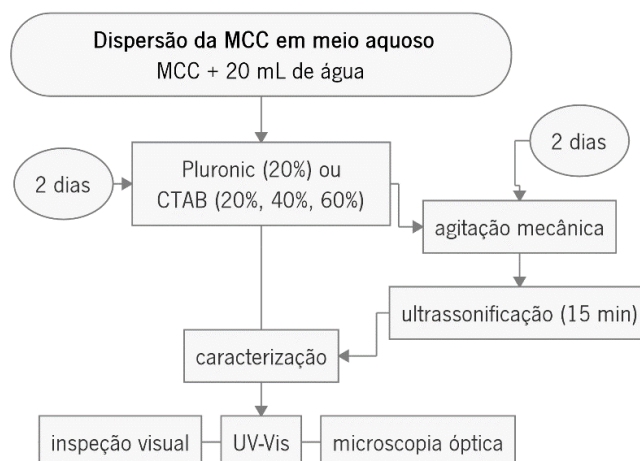
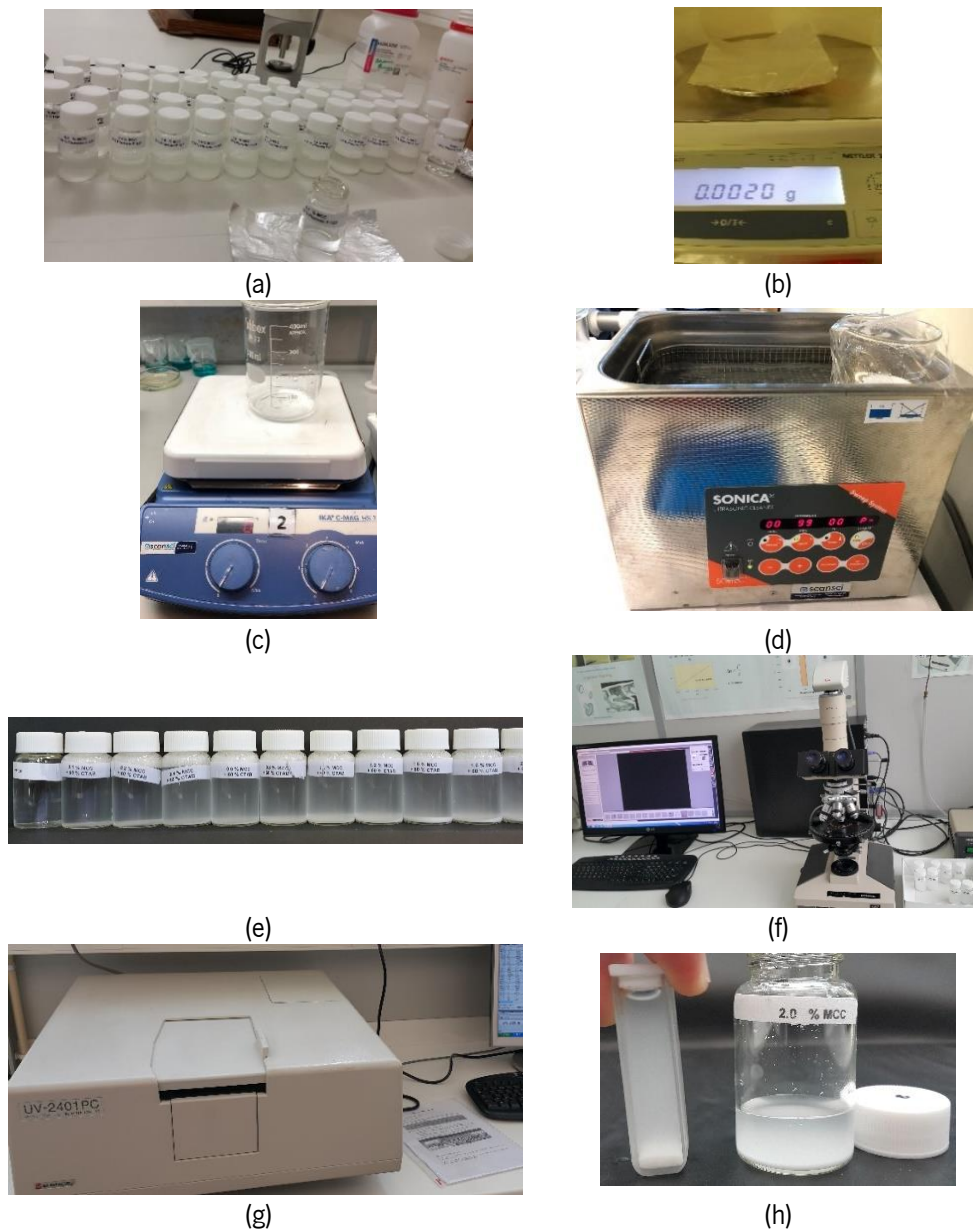


Figura 20. Fluxograma do processo para dispersão da MCC em meio aquoso e caracterização.

Aloysio Gomes de Souza Filho



*Figura 21. Caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água: (a) preparação das amostras; (b) balança analítica de precisão; (c) agitador magnético; (d) equipamento de ultrassonificação; (e) inspeção visual; (f) microscópio ótico; (g) equipamento de UV-Vis; (h) detalhe da cubeta com amostra para UV-Vis.*

A dispersão mecânica foi realizada por agitação magnética das suspensões, durante 10 min, num agitador modelo IKA®C-MAG HS 7, Figura 21 (c), seguida por ultrassonificação num aparelho de banho, modelo Sonica® Ultrasonic Cleaner, Figura 21 (d), por 15 min. A dispersão mecânica foi realizada no Laboratório de Nanotecnologia – *nanoLAB*, da *Fibrenamics* da Universidade do Minho.

A caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água, foi realizada imediatamente após a ultrassonificação, por inspeção visual, por meio de imagens fotográficas, Figura 21 (e), por microscopia ótica, Figura 21 (f) e por espectroscopia UV-Vis, Figura 21 (g) e (h), ao analisar-se a homogeneidade da dispersão e aglomerados de MCC. As análises de microscopia ótica e UV-Vis foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Departamento de Engenharia de Polímeros da Universidade do Minho.

A microscopia ótica foi realizada no microscópio modelo *Olympus* BH-2, Figura 21 (f). Após fixar-se a amostra (gota) em lamelas (ou lamínulas) de vidro, foram realizadas observações em diferentes partes da suspensão, repetidas vezes, a fim de se obter uma ideia clara sobre a qualidade da dispersão, a homogeneidade global, a presença de MCC individualmente dispersas ou aglomeradas (Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017). As observações foram realizadas sob diferentes ampliações (4X, 10X, 20X e 40X) e as imagens foram capturadas numa câmara fotográfica digital modelo *Leica*, acoplada ao microscópio, Figura 21 (f). As imagens foram tratadas no software *Leica Application Suite*, e finalmente comparadas para observação da qualidade da dispersão e/ou aglomerações de MCC nas diferentes suspensões.

As análises de espectroscopia de UV-Vis foram realizadas no equipamento UV-Vis *Recording Spectrophotometer UV-2401PC Shimadzu*, Figura 21 (g), com comprimento de onda a variar de 190 a 1000 nm para todas as suspensões. As amostras foram colocadas numa cubeta de UV-Vis, conforme detalhe apresentado na Figura 21 (h), e, posteriormente foi realizada a leitura no equipamento. Foram comparados os dados de absorvância x concentração de MCC (%) para todas as suspensões, com gráficos no software *Origin*. Com o objetivo de contribuir para a interpretação dos resultados e para as conclusões sobre as dispersões e melhor dosagem do agente dispersante, foi elaborado um gráfico com os dados no comprimento de onda 300 nm (Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017).

Nos espectros de UV-Vis, as suspensões que apresentam maior intensidade de absorção indicam uma melhor qualidade e estabilidade da dispersão. Por outro lado, as suspensões com menor intensidade de absorção indicam menor quantidade de partículas dispersas devido à menor estabilidade e à maior sedimentação (Alshaghel *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017).

### 3.2.8 Preparação dos compósitos cimentícios

Foram preparados os seguintes compósitos de matriz cimentícia:

- comum (referência);
- reforçados com MCC;
- reforçados com fibras de sisal;
- multiescala, reforçados com sisal + MCC, diluídas previamente com dispersão mecânica (agitação magnética + ultrassonificação) e adição do agente dispersante (Pluronic ou CTAB).

Com o objetivo de melhor se entender a influência da adição da MCC e das fibras de sisal como reforço multiescala de compósitos cimentícios, levou-se igualmente a cabo a investigação da influência da adição de cada componente em separado (MCC ou sisal), para comparação com os demais compósitos. No caso dos compósitos reforçados com MCC, foi investigada também a influência da ultrassonificação no processo de dispersão da MCC e consequente influência nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Neste sentido, foram preparados os seguintes compósitos:

- compósito cimentício comum (cimento, areia normalizada e água destilada);
- compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal (0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0%);
- compósitos cimentícios reforçados com MCC (0,1% e 1%), sem e com ultrassonificação;
- compósitos cimentícios multiescala, reforçados com MCC + fibras de sisal, a variar:
  - MCC (0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0% e 1,5%) e
  - fibras de sisal (0,25% e 0,50%) e
  - Pluronic (20% em relação a MCC) ou
  - CTAB (a melhor dosagem encontrada na fase da dispersão da MCC).

A Figura 22 apresenta o fluxograma do programa experimental para preparação dos compósitos cimentícios.



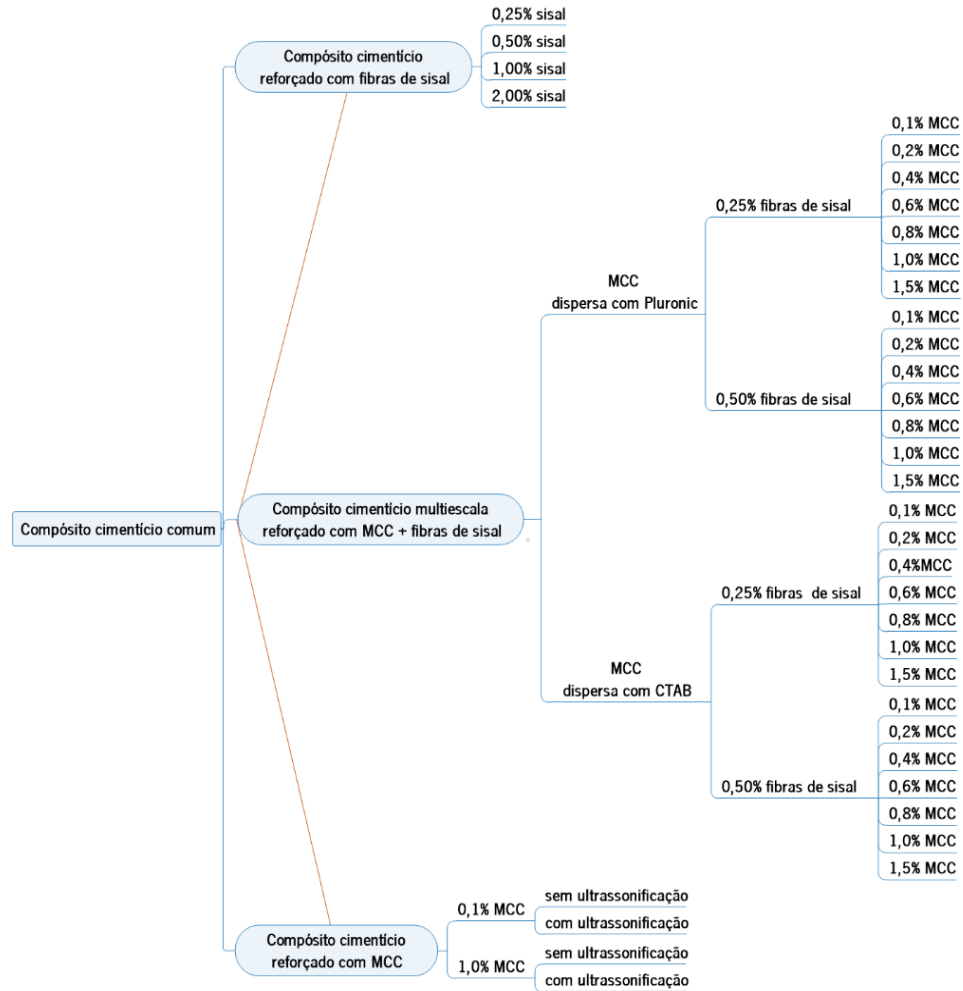


Figura 22. Fluxograma do programa experimental para preparação dos compósitos cimentícios: comum, reforçados com fibras de sisal, reforçados com MCC e multiescala – reforçados com MCC + fibras de sisal.

As dosagens das fibras de sisal foram estabelecidas em função do trabalho desenvolvido por Ferreira (2016), para fins comparativos.

A fabricação do compósito cimentício comum foi realizada misturando-se 450 g de cimento Portland, 1.350 g de areia normalizada CEN, e 225 mL de água destilada, na proporção de 1:3:0,5 (cimento : areia : água), de acordo com a norma NP EN 196-1:2006 (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2006). A Figura 23 ilustra os equipamentos e materiais utilizados neste processo.

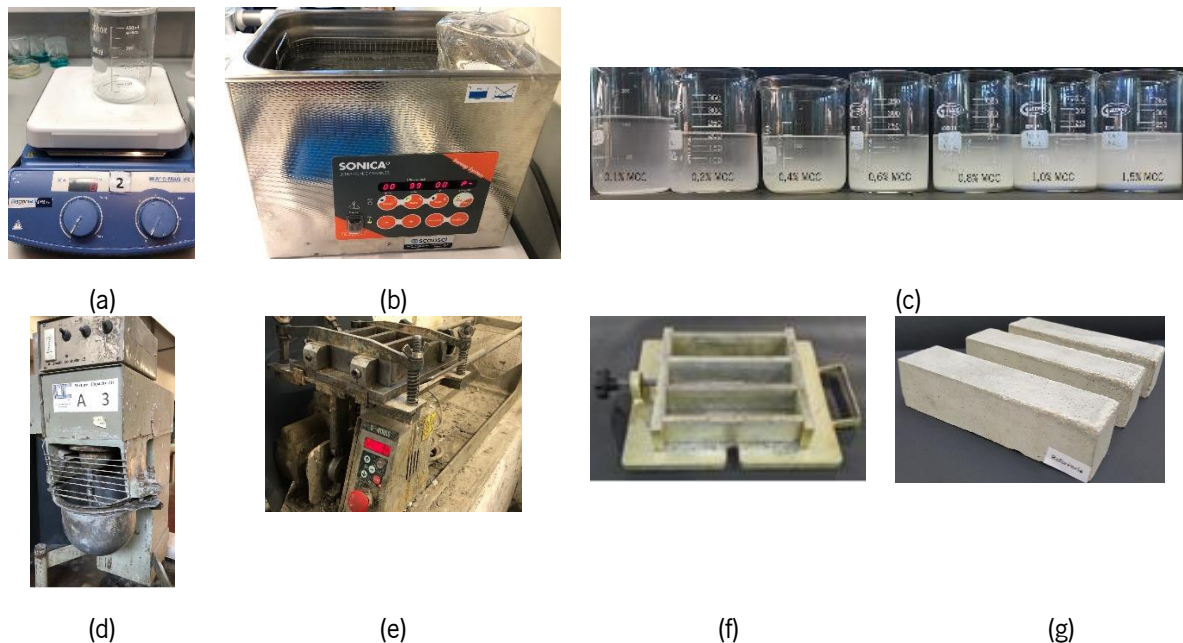


Figura 23. Equipamentos e materiais utilizados para a preparação dos compósitos cimentícios. (a) agitador magnético; (b) ultrassonificador; (c) suspensões de MCC em água; (d) misturador Hobart; (e) compactador; (f) forma prismática com 40 mm x 40 mm x 160 mm; (g) compósito cimentício.

Os compósitos foram misturados utilizando-se o equipamento misturador Hobart, Figura 23 (d), com uma capacidade de aproximadamente 3 L, com velocidade e tempo de mistura automatizada, com recipiente e pá misturadora em aço inoxidável, e dimensões padronizadas (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2006).

Os moldes utilizados possuíam três compartimentos com dimensões de 40 mm x 40 mm e 160 mm de comprimento, a permitir a preparação simultânea de três provetes prismáticos da amassadura de um compósito, conforme ilustrado na Figura 23 (f) e (g).

As amassaduras foram realizadas no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho.

O procedimento de amassadura, de acordo com a norma NP EN 196-1:2006 (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2006) foi o seguinte: a) deitou-se cuidadosamente o cimento e a água no recipiente em aço inoxidável; ligou-se imediatamente o misturador, que de forma automática o iniciou o seu funcionamento a velocidade lenta, durante 30 s; introduziu-se regularmente toda a areia durante os 30 s seguintes; automaticamente, o misturador continuou a amassadura numa velocidade rápida, durante

mais 30 s; seguidamente, o misturador parou durante 90 s. Durante os primeiros 30 s, retirou-se por meio de uma espátula todo o compósito aderente às paredes, à pá e ao fundo do recipiente, colocando-se o mesmo no meio do recipiente; finalmente, a amassadura continuou à velocidade rápida durante 60 s.

Nos compósitos cimentícios reforçados com fibras curtas de sisal (0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0%), estas foram previamente cortadas em dimensões de ~20 mm, e cuidadosamente dispersas no cimento (orientação aleatória e tridimensional), dentro do recipiente em aço inoxidável, antes da adição da água, e seguiu-se o mesmo processo descrito para a amassadura.

Os compósitos cimentícios com adição de MCC foram fabricados usando-se o mesmo processo, mas substituindo-se a água destilada por suspensões aquosas de MCC, Figura 23 (c). A dispersão ocorreu num Becker com capacidade de 400 mL, conforme ilustrado na Figura 23 (c). A dispersão da MCC em água ocorreu com auxílio da agitação mecânica (10 minutos), ultrassonificação (15 minutos) e adição dos agentes dispersantes Pluronic ou CTAB. O agitador magnético utilizado foi o IKA<sup>®</sup>C-MAG HS 7, sem aquecimento, Figura 23 (a). O ultrassonificador usado foi o *Sonica Ultrasonic Cleaner<sup>®</sup> 2200, Sweep System*, com frequência de 40 KHz e potência de 180 W, Figura 23 (b). A dispersão da MCC foi realizada no Laboratório de Nanotecnologia – *nanoLAB*, da *Fibrenamics* da Universidade do Minho.

A dispersão química foi realizada com a adição do agente dispersante - Pluronic (20% em massa em relação à MCC) ou CTAB (com a melhor dosagem encontrada entre as dosagens de 20%, 40% e 60% investigada na fase de dispersão).

Com o objetivo de se reduzir a formação de espuma durante a mistura, e para fins comparativos com os trabalhos de investigação anteriores, foi adicionado o antiespumante TBP (tributil fosfato) logo após a ultrassonificação (Alshaghel *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017)(Parveen, 2016)(Parveen *et al.*, 2015)(Parveen, Rana and Fanguero, 2013b). A dosagem de TBP inicialmente adotada foi de 50% em massa em relação ao Pluronic e de 75% em relação ao CTAB, com base nos estudos anteriores relatados. No entanto, no caso do CTAB, foi investigada uma melhor dosagem, a variar de 0%, 50%, 75% e 100% em relação ao CTAB, para alguns compósitos, para melhor suprimir a espuma formada.

Imediatamente após a ultrassonificação e adição do antiespumante, a suspensão com MCC foi cuidadosamente adicionada ao cimento dentro do recipiente do misturador, no início da amassadura.

Imediatamente após a amassadura, foi determinado o índice de consistência (trabalhabilidade) e a moldagem dos provetes. A moldagem dos três provetes prismáticos (40 mm x 40 mm x 160 mm) deu-se em duas camadas, com a compactação com 60 golpes na mesa compactadora padronizada, Figura 23 (e), após o preenchimento de cada camada, conforme a norma NP EN 196-1:2006 (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2006). Após a identificação dos moldes, os mesmos foram levados à câmara húmida e desmoldados após 24 horas. Após a desmoldagem, os provetes foram identificados e condicionados em água, na câmara húmida, até à sua hidratação, por 28 dias ou 56 dias. Após o período de hidratação, os provetes foram ensaiados quanto à flexão, compressão e demais ensaios, bem como caracterizados quanto à sua microestrutura e durabilidade, conforme descrito nas seções seguintes. Para a avaliação do processo de hidratação dos compósitos cimentícios comum e multiescala, por análise termogravimétrica (TGA/DTG), os períodos de hidratação foram exatamente de 4h, 1d, 3d, 7d, 28d e 56 dias.

### 3.2.9 Caracterização dos compósitos cimentícios

A influência da utilização de MCC (dispersa previamente) e de fibras de sisal, como reforço de compósitos cimentícios, foi investigada nos compósitos cimentícios no estado fresco e no estado endurecido.

Os ensaios dos compósitos cimentícios no estado fresco basearam-se na determinação da consistência por espalhamento.

Os ensaios realizados nos compósitos cimentícios no estado endurecido avaliaram a resistência mecânica, a microestrutura e a avaliação inicial da durabilidade.

Na avaliação do comportamento mecânico dos compósitos cimentícios foram realizados os seguintes ensaios: resistência à tração na flexão; resistência à compressão; energia de fratura, deslocamento de abertura da entrada do entalhe – CMOD (*crack opening displacement*), análise da propagação da fissura por processamento de imagem digital (DIC – *Digital Image Correlation*); e avaliação da interação fibra-matriz por ensaio de arrancamento de fibra única de sisal da matriz – “*pull-out test*”.

As análises realizadas da microestrutura dos compósitos foram: microscopia eletrónica de varrimento (SEM); análise termogravimétrica (TGA); difração de raio-X (XRD); espectroscopia na região do

infravermelho (FTIR); densidade por picnometria, porosidade e distribuição do tamanho dos poros por intrusão de mercúrio (MIP); absorção de água por capilaridade e imersão; e carbonatação acelerada.

Já na avaliação inicial da durabilidade, foram realizados ensaios de envelhecimento acelerado dos compósitos submetidos a ciclos em câmara climática, a variar de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ , por meio de ensaios de resistência mecânica (flexão e compressão), FTIR e SEM. Estes ensaios serão descritos a seguir.

### 3.2.10 Índice de consistência por espalhamento - trabalhabilidade

Os ensaios de determinação da consistência por espalhamento dos compósitos cimentícios no estado fresco foram realizados de acordo com a norma EN 1015-3: 2004 (European Standard, 2004). Nesta norma, a consistência é definida como a quantificação da fluidez, medida pelo diâmetro médio do compósito fresco espalhado na mesa de espalhamento padrão, Figura 24 (a), em duas direções perpendiculares entre si, após 15 impactos verticais padronizados. A reologia, e, portanto, a fluidez, é um parâmetro que indica a trabalhabilidade do compósito cimentício no estado fresco (European Standard, 2004).

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho.



Figura 24. Mesa de espalhamento para o ensaio de consistência do compósito no estado fresco: (a) vista geral do equipamento; (b) detalhe do molde cónico truncado e soquete padrão.

Neste ensaio, utiliza-se um o molde cônico truncado, de aço inoxidável com dimensões de 60 mm  $\pm$  0,5 mm de altura e com diâmetro interno de 100 mm  $\pm$  0,5 mm na parte inferior e 70 mm  $\pm$  0,5 mm na parte superior, conforme ilustrado na Figura 24 (b) (European Standard, 2004).

Durante o ensaio, o molde é centralizado no disco da mesa de fluxo e segurado firmemente com uma das mãos para o seu enchimento com a amostra do compósito cimentício no estado fresco. O compósito é então deitado no molde, em duas camadas, sendo cada camada compactada 10 vezes com um soquete padrão Figura 24 (b). Após aproximadamente 15 s, o molde é levantado verticalmente e o compósito é espalhado na mesa por meio de 15 golpes, a uma frequência constante de aproximadamente um golpe por segundo. Finalmente o diâmetro do compósito cimentício é medido em duas direções perpendiculares entre si, a resultar na consistência do compósito no estado fresco (European Standard, 2004).

### 3.2.11 Resistência à tração na flexão

Após o período de hidratação dos compósitos cimentícios na câmara húmida, de 28 dias ou 56 dias, foram determinadas as suas propriedades mecânicas por meio dos ensaios de resistência à tração na flexão e, posteriormente, de resistência à compressão. Para cada compósito, resultante de uma amassadura, foram preparados três provetes para a determinação da resistência à flexão. Após ensaiados quanto à flexão, resultavam seis provetes para a determinação da resistência à compressão, provenientes das duas metades de cada prisma rompido.

As resistências à tração na flexão do compósito cimentício comum e dos compósitos reforçados com fibras de sisal, MCC e multiescala, foram determinadas na máquina de ensaios de resistência à flexão, ilustrada na Figura 25, de acordo com as normas EN-196:2006 (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2006) e BS EN 1015-11: 1999 (British Standard, 1999).

A resistência à flexão foi determinada com o método de carga concentrada a meio vão, ou seja, pelo carregamento de três pontos da amostra de prisma do compósito endurecido até à falha, a utilizar-se a máquina de ensaio à flexão (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2006)(British Standard, 1999). A máquina utilizada foi a *LLOYD LR50K plus*, com capacidade de carga de 50 KN, do Laboratório de

Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, conforme ilustrado na Figura 25. Nos ensaios foi utilizado uma pré-carga de 50 N e uma velocidade de 0,002 mm/s, com controlo de deslocamento.

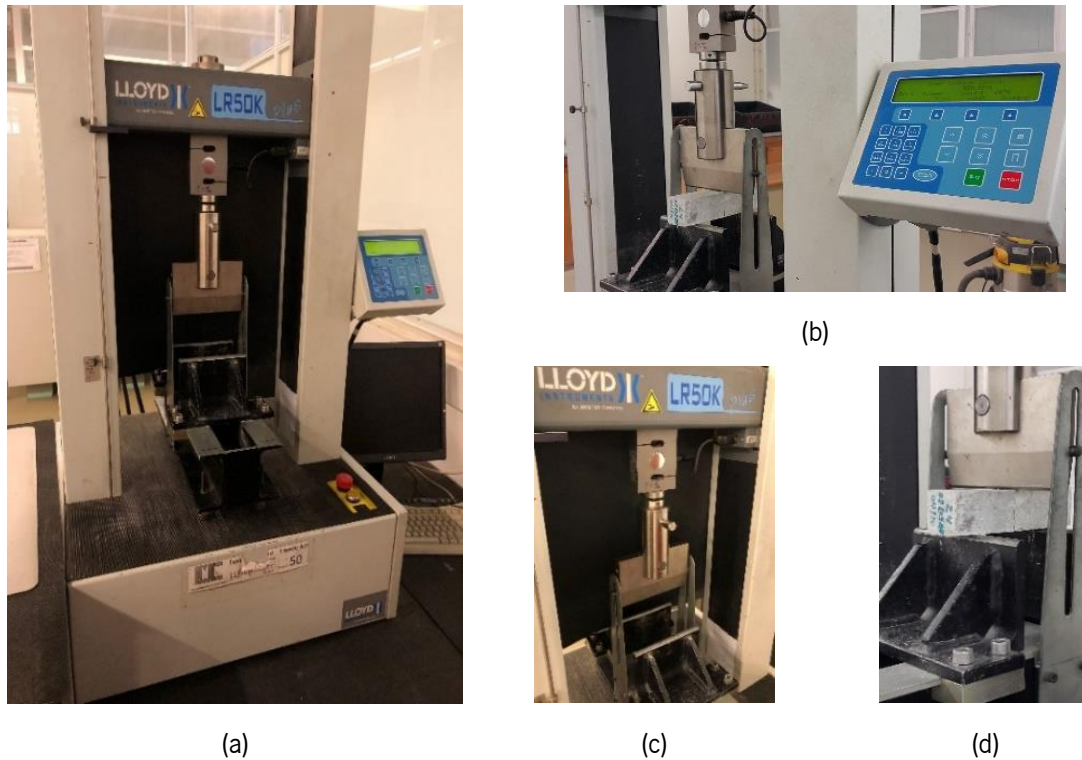


Figura 25. Equipamento de ensaio de resistência à flexão - LLOYD LR50K *plus*: (a) vista geral do equipamento acoplado ao computador; (b) detalhe do controlo computadorizado e dispositivo de flexão; (c) detalhe do dispositivo de flexão e apoios, distando um do outro em 100 mm; (d) detalhe do compósito cimentício a ser ensaiado.

O equipamento de ensaio à flexão tem um dispositivo de flexão com dois apoios em aço, distando um do outro em  $100,0 \pm 0,5$  mm e um dispositivo de carga, em aço, equidistantes dos dois primeiros, conforme detalhado na Figura 25 (c) (British Standard, 1999). O prisma do provete a ser ensaiado foi colocado na máquina de flexão com uma face lateral de moldagem sobre os apoios e o seu eixo longitudinal perpendicular aos apoios, e a carga foi aplicada verticalmente sobre a face lateral oposta do prisma até à rotura, conforme mostrado na Figura 25 (d).

De acordo com as normas NP EN 196-1: 2006 (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2006) e BS EN 1015-11:1999 (British Standard, 1999), a resistência à flexão  $R_f$  é calculada, em megapascal, pela Equação (3) à seguir:

$$R_f = \frac{1,5 \cdot F \cdot l}{b \cdot d^2} \quad \text{Equação (3)}$$

onde:

$R_f$  é a resistência à flexão, em megapascal (MPa);

F é a carga máxima aplicada ao centro do prisma na rotura, em Newtons (N);

l é a distância entre os apoios, em milímetros (mm)

b é a largura da amostra em milímetros (mm);

d é a profundidade da amostra em milímetros (mm).

O resultado do ensaio de resistência à flexão é a média aritmética dos três resultados individuais, obtidos a partir de um ensaio efetuado sobre um conjunto de três prismas, de 40 mm x 40 mm x 160 mm (British Standard, 1999). Após os ensaios, os dados foram exportados para uma folha do Excel e os gráficos das curvas típicas foram gerados no *software Origin*.

### 3.2.12 Resistência à compressão

O ensaio para a determinação da resistência à compressão dos compósitos cimentícios foi realizado com base nas normas NP EN 196-1:2006 (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2006) e BS EN 1015-11: 1999 (British Standard, 1999). Foi realizado após o ensaio da resistência à flexão, com as duas metades do prisma rompido.

O ensaio foi realizado numa máquina de ensaio de resistência à compressão, nomeadamente, uma prensa hidráulica automática ELE, modelo *Autotest*, com capacidade de 110 kN, do Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, conforme ilustrado na Figura 26, a qual permite obter somente o valor máximo da resistência à compressão.



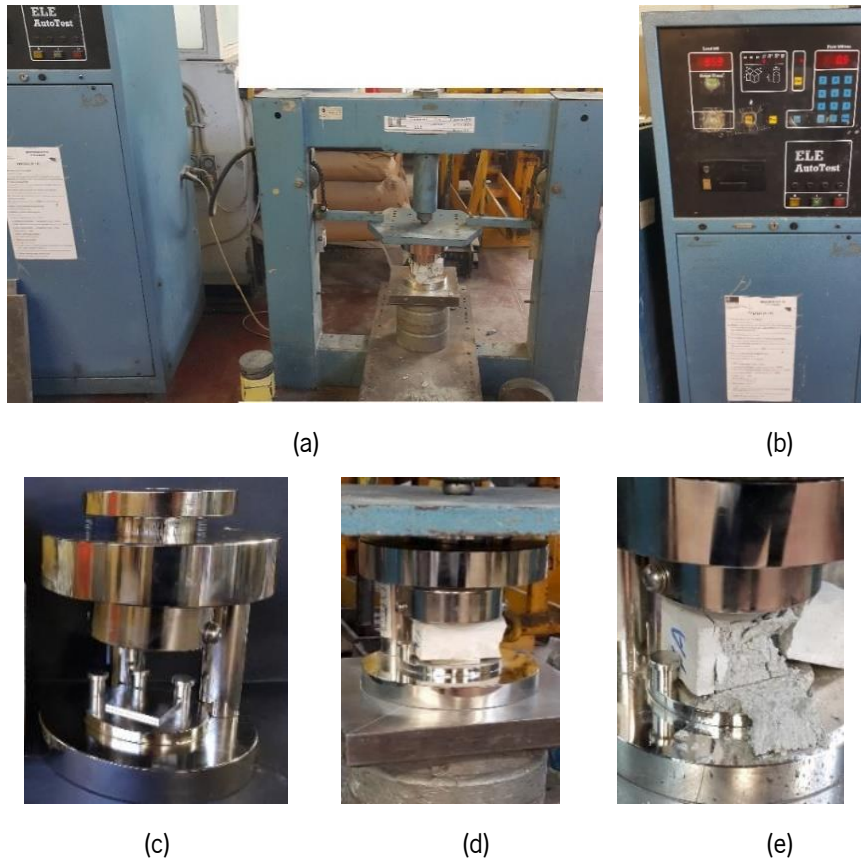


Figura 26. Equipamento de ensaio de resistência à compressão – ELE *AutoTest*. (a) vista geral do equipamento); (b) detalhe do dispositivo de controlo computadorizado; (c) detalhe do dispositivo de compressão; (d) detalhe do provete do compósito cimentício no dispositivo de compressão no início do ensaio; (e) detalhe do provete do compósito cimentício no dispositivo de compressão no fim do ensaio – rutura.

Segundo as normas NP EN 196-1:2006 (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2006) e BS EN 1015-11:1999 (British Standard, 1999), a resistência à compressão, em megapascal, é calculada pela Equação (4), a seguir:

$$R_c = \frac{F_c}{b^2} \quad \text{Equação (4)}$$

onde:

$R_c$  é a resistência à compressão, em megapascal (MPa);

$F_c$  é a carga máxima na rotura, em newtons (N);

$b$  é a largura da amostra em milímetros (mm).

### 3.2.13 Energia de fratura, deslocamento de abertura da entrada do entalhe - CMOD (*crack opening displacement*), e análise da propagação da fissura por processamento digital de imagem (DIC – *Digital Image Correlation*)

Os ensaios de energia de fratura e de deslocamento de abertura da entrada do entalhe - CMOD (*crack opening displacement*), foram realizados numa nova etapa da pesquisa, com os seguintes compósitos cimentícios: compósito comum, reforçados com fibras de sisal (0,25% e 0,50%), reforçados com MCC (0,1% e 1,0%), e multiescala (0,1%MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB), aos 28 e 56 dias de hidratação, conforme ilustrado no fluxograma apresentado na Figura 27.

Adicionalmente, para a análise da propagação da fissura por processamento digital de imagem (DIC – *Digital Image Correlation*), foram selecionados alguns provetes, com 28 e 56 dias de hidratação, especificamente os seguintes: compósito comum; reforçado com 0,5% sisal; e multiescala, com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic e 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB).

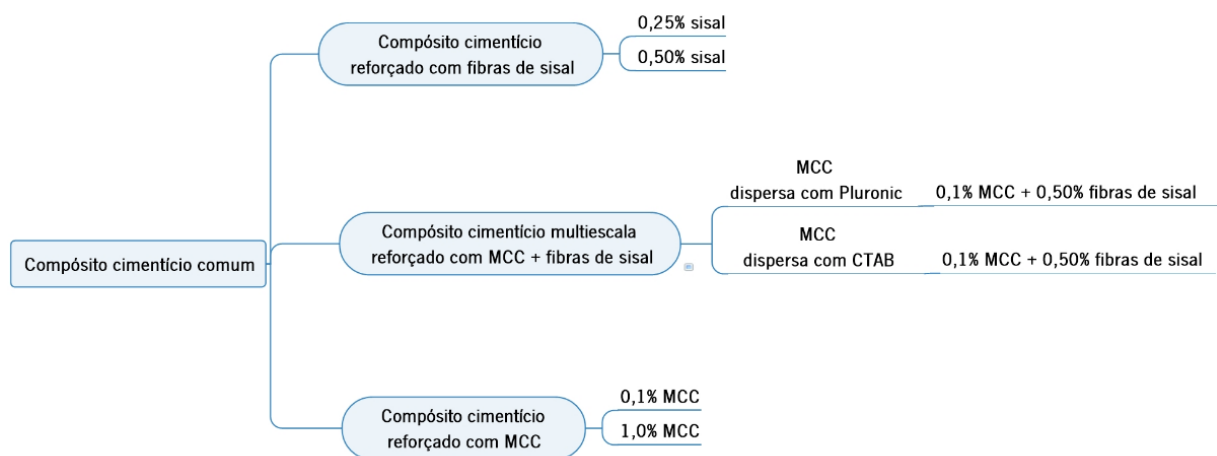


Figura 27. Fluxograma do programa experimental para preparação dos compósitos cimentícios para os ensaios de energia de fratura e CMOD.

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Estruturas (LEST) do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho. Nesta etapa, utilizou-se o equipamento SENTUR de ensaios mecânicos à

flexão, servo controlado, com carga máxima de 100 KN, sendo que a célula utilizada para este trabalho foi a de 25 KN. A Figura 28 ilustra os equipamentos utilizados no ensaio.

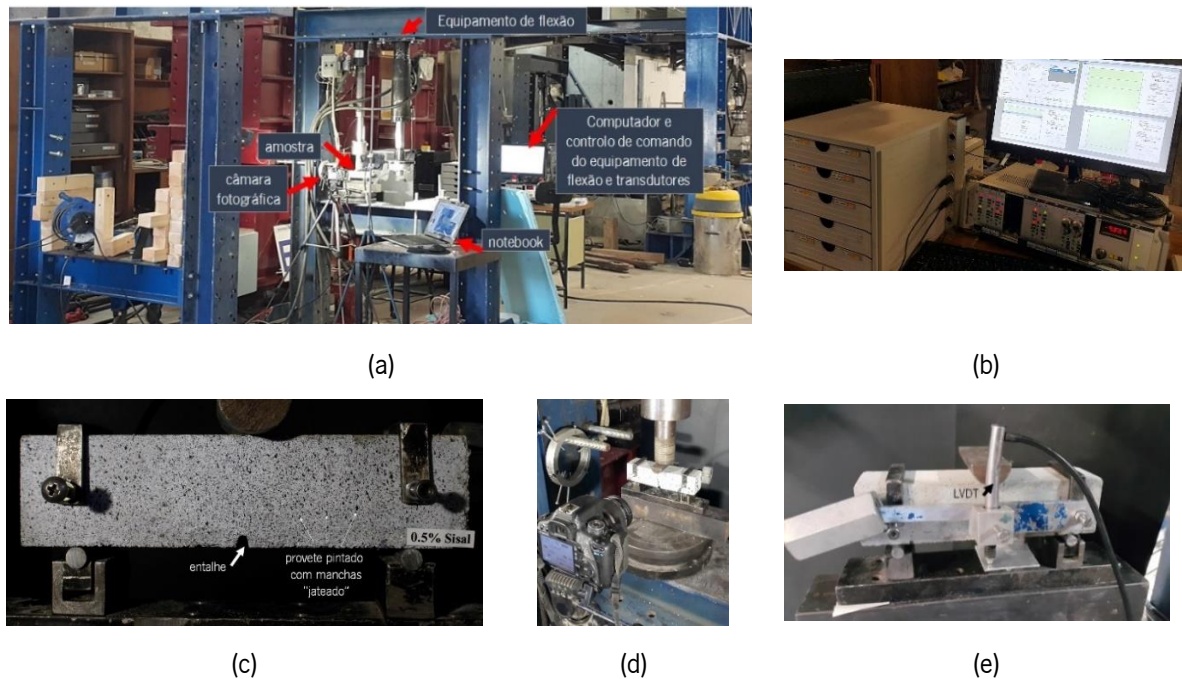


Figura 28. Ensaios de energia de fratura, CMOD e DIC: (a) conjunto de equipamentos; (b) detalhe da central de controlo do equipamento; (c) detalhe do provete pintado e com o entalhe; (d) câmara fotográfica digital e provete; (e) detalhe do provete com o LVDT.

Os ensaios de energia de fratura foram baseados na recomendação TC50-FMC1 (RILEM, 1985) e norma BS EN 14651:2005 (British Standard, 2007). O ensaio foi realizado pelo método de flexão a três pontos sob controle de deslocamento, com velocidade de 0,1 mm/min. Foram colocados três transdutores de deslocamento – LVDT (*Linear Variable Displacement Transducers*), da marca KDP, com campo de medida com resolução de 1  $\mu$ m, para registrar o deslocamento vertical do provete e o deslocamento de abertura da entrada do entalhe – CMOD, conforme ilustrado na Figura 28 (e).

Para a realização dos ensaios, os provetes foram previamente entalhados com disco diamantado de 1 mm de espessura, para provocar a abertura da fissura, conforme ilustrado na Figura 28 (c).

Uma face de cada prisma das amostras selecionadas foram pintadas com tinta spray na cor branca e posteriormente jateada (“salpicada”) com tinta preta, conforme ilustrado na Figura 28(c), para criar um padrão aleatório de pontos e contrastes necessário para o reconhecimento e rastreamento contínuo da forma e posição de cada faceta na técnica de DIC (Talboys, Lubell and Bindiganavile, 2012).

Um sistema de medição de DIC foi montado, com uma câmera fotográfica digital, modelo Canon EOS 5, com 5,0 megapíxeis e com lentes de distância focal de 58 mm, iluminação e *notebook* acoplado, com o software DSLR Pro, a permitir a captura de imagens com alta resolução a cada 2 segundos, conforme ilustrado na Figura 28 (d). A câmera foi instalada a uma distância de 35 cm da amostra.

Com o sistema DIC é possível rastrear a propagação da fissura e a deformação da amostra ao longo da aplicação da carga, por meio da comparação das imagens digitais por uma técnica de correlação apropriada. As imagens foram tratadas e analisadas pelo software GOM *Correlate* 2018, conforme ilustrado na Figura 29. A principal vantagem dessa técnica de monitoramento é que ela permite o rastreamento simples e direto da evolução das principais deformações ao longo da sequência de estágios representados, a revelar com precisão o processo de fissuração desde o início (Pereira, Fischer and Barros, 2012). Esta técnica de monitoramento revela com precisão o processo de fissuração, a revelar o início da fissura, muito antes de tornar visível (Pereira, Fischer and Barros, 2012), sendo esta uma das principais vantagens da técnica.

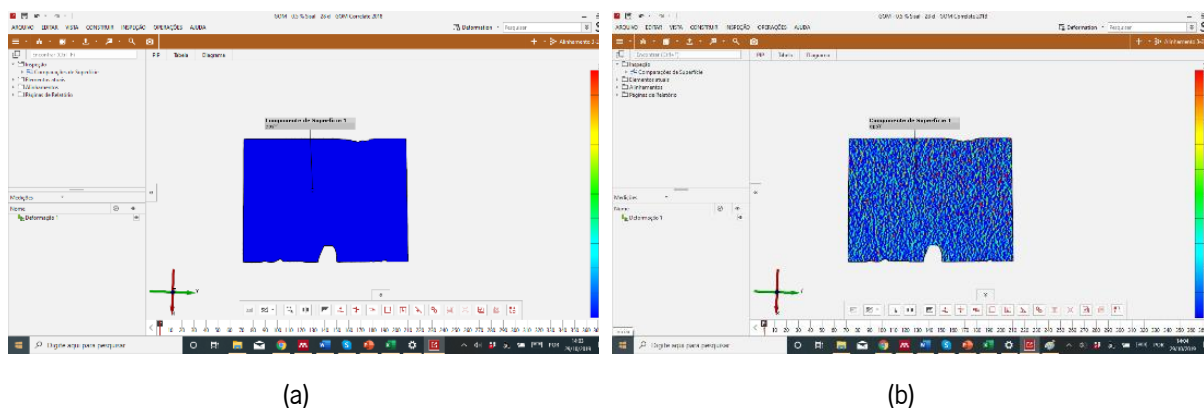


Figura 29. Imagem do software GOM *Correlate* 2018: (a) área a ser analisada do compósito cimentício; (b) amostra sob tensão.

### 3.2.14 Interação fibra-matriz: ensaio de arrancamento de fibra única de sisal da matriz – “*Pull-out test*”

A interação fibra-matriz foi avaliada por meio de ensaios de arrancamento de fibra única de sisal da matriz, bem como por microscopia eletrônica de varrimento, realizada posteriormente. Os ensaios de *pull-out* foram realizados no dinamômetro modelo *Hounsfield* H10 KS, Figura 30 (c), com célula de carga

de 2500 N, no Laboratório de Investigação de Física Têxtil da Universidade do Minho. O ensaio de arrancamento da fibra foi realizado com um sistema de micro-força, baseando-se na norma ASTM D 3822 (ASTM, 1996) com uma taxa de carregamento de 2 mm/min.

Para este ensaio, foram preparados os compósitos cimentícios comum, reforçados com 0,1% de MCC + 20% Pluronic e 0,1% de MCC + CTAB (melhor dosagem da fase de dispersão). Foram confeccionados 10 provetes de cada mistura e os mesmos foram hidratados por um período de 7 e 28 dias, Figura 30 (b). Os provetes foram confeccionados por meio de cortes numa tubulação de PVC de 1 polegada (25,4 mm), com uma altura de ~20 mm, baseando-se no sistema confeccionado por Ferreira *et al.* (2012), conforme ilustrado na Figura 30 (a). Os provetes foram dispostos numa placa de esferovite (*isopor*), centralizados e com furos realizados com o auxílio de uma furadeira radial do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho.



Figura 30. Ensaio de “pull-out” da fibra de sisal: (a) dispositivo para moldagem das amostras; (b) amostras dos compósitos reforçados com a fibra de sisal; (c) equipamento de “pull-out”; (d) detalhe do ensaio.

Uma fibra natural de sisal, com comprimento de ~20 cm, foi imersa na matriz cimentícia, fixada e mantida verticalmente com o auxílio de uma massa de chumbo de 4 gramas. Após a desmoldagem dos provetes, os mesmos permaneceram em câmara húmida, durante o período de hidratação, até o momento da realização do ensaio de “*pull-out*”.

As tensões de “*pull-out*” foram calculadas após a determinação da área equivalente de cada fibra, com base nos resultados de massa linear (Tex), apresentados no Anexo I.

### 3.2.15 Absorção de água por capilaridade

A absorção de água por capilaridade foi realizada nos seguintes compósitos cimentícios selecionados: compósito comum; e, multiescala, reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic e 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB (melhor dosagem encontrada na fase de dispersão). A determinação do coeficiente de absorção de água devido à ação capilar do compósito endurecido foi realizada de acordo com a norma BS EN 1015-18:2002 (British Standard, 2002).

Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho.

As amostras, com dimensões de 160 mm x 40 mm x 40 mm, após 28 dias de cura, foram ensaiadas à flexão. Foram selecionados três prismas, e a seguir, quatro faces longas da amostra foram seladas com silicone, com o propósito de deixar somente a base permeável (40 x 40 mm), conforme Figura 31. Posteriormente, as amostras foram secas em estufa a  $60^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  até massa constante.



Figura 31. Ensaio de absorção de água por capilaridade.

As amostras foram imersas em água, com profundidade de 5 a 10 mm, num recipiente adequado (caixa plástica com uma ampla área plana), com a face de início do prisma voltada para baixo (British Standard, 2002). O ensaio foi realizado durante um período total de 30 dias.

O coeficiente de absorção de água, definido pela EN 1015-18:2002 (British Standard, 2002) é igual à inclinação da reta que liga os pontos representativos das medições realizadas aos 10 e 90 minutos de imersão, calculado pela Equação (5):

$$C = 0,1 (M2 - M1) \text{ kg} / (\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}) \quad \text{Equação (5)}$$

onde,

M1 = massa da amostra após 10 min de imersão (g);

M2 = massa da amostra após 90 min de imersão (g).

### 3.2.16 Absorção de água por imersão

A absorção de água por imersão foi realizada nos compósitos cimentícios seleccionados, a exemplo da absorção de água por capilaridade, após hidratação de 28 dias e rutura à flexão, incluindo os compósitos comum e multiescala, reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic e 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB (melhor dosagem encontrada na fase de dispersão).

Estes ensaios também foram realizados no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho.

A absorção de água por imersão foi determinada com base na recomendação E 394-1993 (LNEC, 1993). Os provetes, após permanecerem no laboratório à temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , foram pesados, representando a massa ( $m_1$ ) do provete saturado no ar. A seguir, os provetes foram introduzidos num recipiente com água, até massa constante, conforme ilustrado na Figura 32. Antes de cada pesagem, as superfícies dos provetes foram secas com um pano absorvente húmido e espremido, de modo a remover toda a água superficial.

Após alcançada a massa constante, os provetes foram pesados dentro da água, representando a massa hidrostática ( $m_2$ ). Após a pesagem em água, os provetes foram secos em estufa ventilada à temperatura de  $105 \pm 5^\circ\text{C}$ , até massa constante ( $m_3$ ) (LNEC, 1993).



Figura 32. Ensaio de absorção de água por imersão.

A absorção de água por imersão é calculada pela Equação (6):

$$A_i = \frac{m_1 - m_3}{m_1 - m_2} \times 100 \quad \text{Equação (6)}$$

onde

$m_1$  é a massa do provete saturado no ar (g);

$m_2$  é a massa hidrostática do provete saturado (g);

$m_3$  é a massa do provete seco (g).

### 3.2.17 Densidade dos compósitos cimentícios por picnometria a gás hélio

Os ensaios de densidade dos compósitos cimentícios foram realizados nos compósitos selecionados, após 28 e 56 dias de hidratação. Os compósitos analisados foram: compósito comum e multiescala, reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic e 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB (melhor dosagem encontrada na fase de dispersão).

O ensaio de densidade dos compósitos cimentícios foi realizado por picnometria por intrusão de gás hélio. O funcionamento do picnómetro a gás baseia-se nas mudanças de pressão que ocorrem nas câmaras com volumes conhecidos (Bernardes, 2013). Esta técnica é capaz de medir com uma precisão muito elevada, o volume real ocupado pelo material no ambiente, excluindo toda a porosidade aberta,



uma vez que o gás hélio é formado por uma molécula monoatômica muito pequena, capaz de penetrar até nos poros mais estreitos (Lucarelli, 2014).

A medição da densidade foi realizada no equipamento *Micromeritics* (modelo *AccuPyc II 1340*), ilustrado na Figura 33, com três determinações em cada amostra. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Ambientalmente Sustentáveis do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Beira do Interior, na Covilhã.

As amostras foram coletadas das partes fraturadas dos compósitos, após ensaios mecânicos de flexão e compressão. As amostras possuíam um volume aproximado de  $1 \text{ cm}^3$ , e foram armazenadas em recipientes plásticos hermeticamente fechados e mantidas em laboratório à temperatura ambiente até a realização do ensaio. Antes da medição, as amostras foram secas em estufa a  $60^\circ\text{C}$ , por 24 horas, e mantidas em exsiccador de vidro a vácuo.



Figura 33. Equipamento para determinação da densidade – picnômetro a gás hélio.

### **3.2.18 Distribuição do tamanho de poros e porosidade dos compósitos cimentícios por intrusão de mercúrio (MIP) - *Mercury intrusion porosimetry***

A distribuição do tamanho dos poros e a porosidade dos compósitos cimentícios também foram verificadas nos compósitos seleccionados: comum e multiescala - reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic e 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB (melhor dosagem encontrada na fase de dispersão).

Aloysio Gomes de Souza Filho

Os ensaios foram igualmente realizados após 28 e 56 dias de hidratação, após os ensaios mecânicos. As amostras foram pré-preparadas de maneira semelhante às do ensaio de densidade (tamanho, preservação e secagem).

O ensaio foi realizado por porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP), no instrumento *Micromeritics AutoPore IV 9500 V1.07*, ilustrado na *Figura 34*, de acordo com a norma BS ISO 15901-1:2005 (British Standard, 2005). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Materiais Ambientalmente Sustentáveis do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Beira do Interior, na Covilhã.



Figura 34. Equipamento de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP).

No MIP, a distribuição do tamanho dos poros pode ser determinada forçando a entrada do mercúrio na amostra, sob pressão crescente e medindo o volume intruso de mercúrio em função da pressão (Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017). Portanto, com base na quantidade de mercúrio forçado a uma determinada pressão, é determinado o volume de poros de um determinado diâmetro, o que permite definir a distribuição do tamanho dos poros. Já a porosidade efetiva é determinada com base no volume total de mercúrio forçado na amostra (Garbalińska and Wygocka, 2014).

Uma faixa de pressão de 0,0007 a 414 MPa foi aplicada para permitir a medição do tamanho de poros a variar de 340  $\mu\text{m}$  a 5 nm. Utilizou-se um ângulo de contato de avanço/retrocesso de  $130^\circ$  e uma tensão superficial de 0,485 N/m (Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017).

### 3.2.19 Evolução do processo de hidratação por Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA), além de terem sido realizadas anteriormente para a caracterização da celulose microcristalina (MCC) e das fibras de sisal no estado natural, foram nesta fase realizadas para a avaliação do processo de hidratação dos compósitos cimentícios. As análises foram realizadas no equipamento descrito anteriormente na seção 3.2.4, tendo sido mantido o procedimento para todas as medições.

A evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios, foi avaliada ao longo do tempo, neste novo programa experimental, após vários períodos exatos de hidratação, nomeadamente, 4 h, 1 d, 3 d, 7 d, 28 d e 56 d. Foram avaliados os seguintes compósitos cimentícios: comum; reforçado com 0,5% sisal; reforçado com 0,1% MCC; multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic; e multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB (melhor dosagem); conforme o fluxograma apresentado na Figura 35.

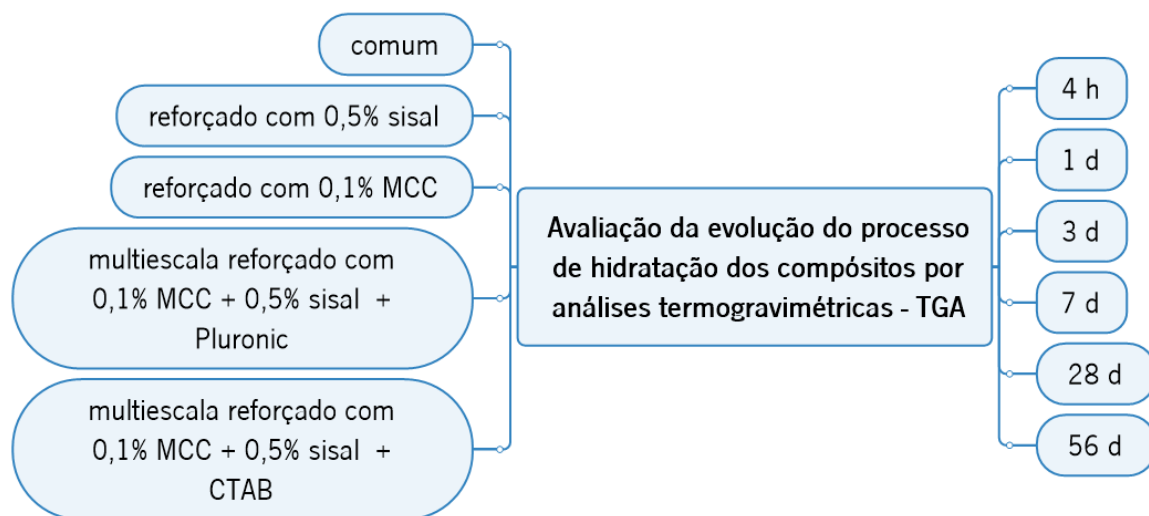


Figura 35. Fluxograma do programa experimental para avaliação da evolução da hidratação dos compósitos cimentícios comum, reforçados com sisal, reforçados com MCC e multiescala (reforçados com MCC + sisal), no período de 4 h, 1 d, 3 d, 7 d, 28 d e 56 d.

O TGA é uma técnica que permite a identificação das fases hidratadas dos compósitos cimentícios (Mármol *et al.*, 2019) e é frequentemente utilizada complementarmente ao XRD para caracterizar

compósitos cimentícios, nomeadamente para picos bem definidos, como para a portlandita ou carbonatos de cálcio (Lothenbach, Durdziński and De Weerd, 2016).

Assim, as curvas termogravimétricas podem indicar além da perda de água, a estimativa da quantidade dos diferentes produtos de hidratação, como silicato de cálcio hidratado - C-S-H e hidróxido de cálcio -  $\text{Ca(OH)}_2$ , bem como o carbonato de cálcio -  $\text{CaCO}_3$  (Alshaghel *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017), proveniente da reação secundária com o  $\text{CO}_2$ .

Para as análises de TGA, as amostras dos compósitos cimentícios foram previamente trituradas, a formar um pó, sendo utilizado uma pequena fração da amostra.

Por esta técnica ser adequada para a identificação das fases hidratadas dos compósitos cimentícios, foi dado uma maior ênfase nesta etapa, com este novo e amplo programa experimental.

### 3.2.20 Difração de raio-X - XRD

Amostras do compósito cimentício comum e multiescala (0,1% de MCC + 0,50% de sisal com Pluronic e CTAB) foram caracterizadas utilizando-se a análise de XRD para investigar os vários produtos de hidratação. As análises foram realizadas no equipamento descrito anteriormente na seção 3.2.5.

### 3.2.21 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - FTIR (*Fourier-transform infrared spectroscopy*)

As análises de FTIR, além de terem sido realizadas para a caracterização da MCC e das fibras de sisal natural, foram realizadas para o compósito cimentício comum e para uma série de compósitos multiescala.

Adicionalmente, foram realizadas também as análises de FTIR nas fibras de sisal imersas em compósitos cimentícios multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB), após 90 ciclos de envelhecimento em câmara climática (-10°C a +30°C), para fins de avaliação dos componentes e da degradação da fibra, quando comparados com a fibra natural de sisal. O equipamento utilizado foi o mesmo descrito na seção 3.2.6.

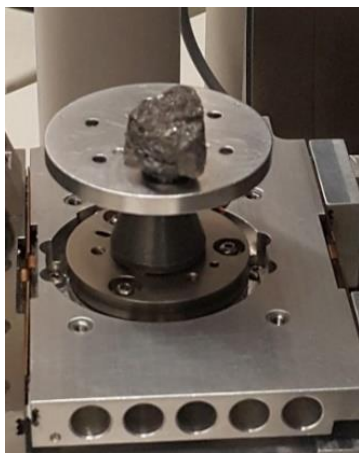
### 3.2.22 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varrimento, além de ter sido realizada para a caracterização da morfologia da MCC e das fibras de sisal, foi realizada também em diversos compósitos cimentícios.

As análises de SEM foram realizadas no equipamento descrito na seção 3.2.2, no Laboratório de Serviços de Caracterização de Materiais (SEMAT/UM) da Universidade do Minho.

As análises foram realizadas nas amostras dos compósitos cimentícios após a sua caracterização mecânica. Utilizou-se pequenos fragmentos da amostra, de aproximadamente 1 cm<sup>3</sup>, conforme apresentado na Figura 36. As amostras foram previamente secas em estufa a 60°C por 24 horas, e revestidas com uma fina camada de ouro e paládio (Au-Pd), conforme descrito anteriormente (3.2.2.).

A Figura 36 mostra em detalhe o porta-amostras do microscópio eletrônico e amostras de compósitos cimentícios.



(a)



(b)

Figura 36. Detalhe do equipamento de microscopia eletrônica de varrimento – SEM: (a) “porta-amostras”; (b) amostras de compósitos cimentícios.

Foram obtidas diversas micrografias, com diferentes magnitudes, para uma melhor investigação e caracterização dos materiais, além das microanálises integrada de EDS para análise elementar ou caracterização química qualitativa dos compósitos cimentícios. Foram realizadas três medições de EDS em diferentes pontos das amostras para maior representatividade.

### 3.2.23 Carbonatação acelerada

Com o objetivo de se avaliar a carbonatação dos compósitos cimentícios, foram realizados os ensaios de carbonatação acelerada nos compósitos comum e multiescala, reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic e 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB (com a melhor dosagem encontrada na fase de dispersão da MCC).

A determinação do potencial à carbonatação acelerada foi realizada com base na norma EN 12390-12:2010 (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2010). Os ensaios de carbonatação acelerada foram realizados no equipamento *Fitoclima* modelo S 600, no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, conforme ilustrado na Figura 37.



*Figura 37. Equipamento de carbonatação acelerada.*

As amostras dos compósitos, após a cura por 28 dias, foram condicionadas em ambiente de laboratório por 14 dias antes de se selar as faces superior, inferior e duas faces opostas, com parafina. Após a selagem das faces, exceto duas, os prismas foram colocados na câmara de armazenamento com um nível de dióxido de carbono de  $4,0 \pm 0,5\%$ , temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  e humidade relativa de  $55 \pm 5\%$ , por um período de até 70 dias (CEN - Comité Europeu de Normalização, 2010). Após cada período de exposição de 2, 4, 9, 14, 21, 28, 56 e 70 dias, uma pequena fatia de ~20 mm foi quebrada de cada prisma e testada quanto à profundidade da carbonatação, ao aplicar-se uma solução de fenolftaleína. Depois de se separar a fatia avaliada, as faces terminais dos prismas foram seladas e o restante dos prismas retornou à câmara de armazenamento até à data de exposição. Foram tiradas fotografias digitais

das amostras para comparação da frente de carbonatação nos compósitos cimentícios ao longo do período de exposição no equipamento.

### 3.2.24 Durabilidade em câmara climática

O estudo inicial da durabilidade dos compósitos cimentícios comum e multiescala foi realizado mediante a submissão dos compósitos a ciclos de envelhecimento acelerado em câmara climática, com temperatura a variar de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ , com humidade de até 90%. Foram avaliados os compósitos comum e multiescala, reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic e 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB (melhor dosagem da fase de dispersão), após 28 dias de cura em água e mais 14 dias em temperatura ambiente.

A câmara climática utilizada foi a *Fitoclima 1000EC45 – Environmental Conditions* do Laboratório de Estruturas do Departamento de Engenharia Civil da UMinho, apresentada na Figura 38. A câmara possui dimensões internas de 100 x 106 x 98 cm (comprimento, profundidade e altura), possibilidades de variação de temperatura de  $-45^{\circ}\text{C}$  a  $+180^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0,5$ ), e variação de humidade de 10 a 98% ( $\pm 2$ ).

Em condições ambientais naturais, para Portugal, por exemplo, no inverno 2018/19 o menor valor da temperatura mínima foi de  $-7,0^{\circ}\text{C}$  e o valor médio da temperatura máxima foi de  $21,9^{\circ}\text{C}$ , segundo o Boletim Climatológico Sazonal - Inverno 2018/2019, do Instituto Português do Mar e da Atmosfera (IPMA. Instituto Português do Mar e da Atmosfera., 2019). E o valor médio da temperatura média do ar foi de  $9,94^{\circ}\text{C}$  (IPMA. Instituto Português do Mar e da Atmosfera., 2019).

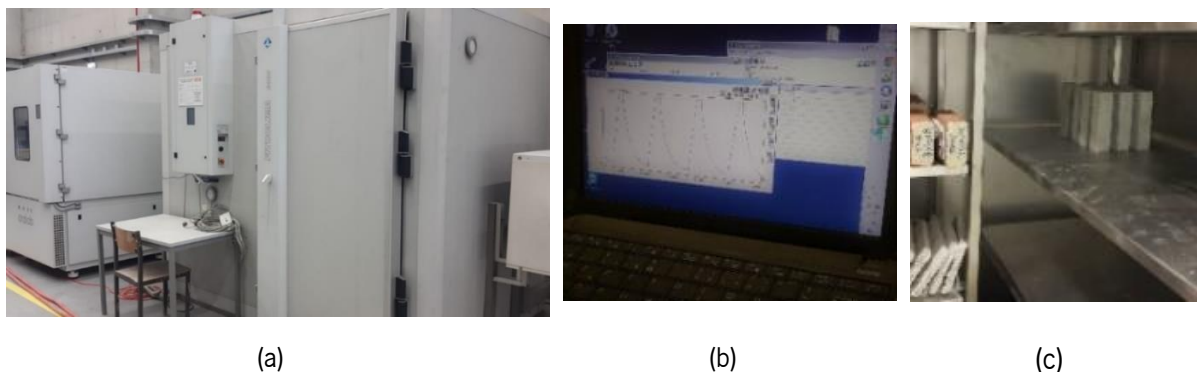


Figura 38. Câmara climática: vista geral (a); monitor a mostrar ciclos de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $30^{\circ}\text{C}$  (b); vista interna da câmara com os provetes (c).

Martins et al. (2015) analisaram os dados meteorológicos de Portugal relativos a três anos (2012-2015), providenciados pelo Instituto de Meteorologia de Portugal. Afirmam que os ciclos de gelo-degelo ocorrem onde as temperaturas atingem valores abaixo de  $-8^{\circ}\text{C}$  durante a noite e valores acima de  $5^{\circ}\text{C}$  durante o dia, essencialmente na região nordeste. Ao considerar situações mais sérias para Portugal, verificaram que, em média, ocorreram 8 ciclos de congelamento-degelo por ano. Tendo isto em conta, no caso do estudo realizada com 334 ciclos de descongelação, afirmam que poderia representar uma vida útil de cerca de 42 anos. No entanto, deve-se tomar cuidado com as interpretações dos resultados, já que são estimativas e as condições dos testes são diferentes das que ocorrem em condições *in situ* reais.

Com base nos relatos de Martins *et al.* (2015), de que há 8 ciclos de congelamento-degelo por ano, em Portugal, foram estabelecidos os seguintes ciclos para esta avaliação inicial: 9 ciclos, 18 ciclos, 27 ciclos e 90 ciclos, a corresponder respetivamente a 6, 12, 18 e 60 dias na câmara climática. Para este trabalho, os ensaios foram realizados em ciclos a variar de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ , com duração de 16 horas cada ciclo, conforme ilustrado na Figura 39.

Após o período de exposição na câmara climática, as amostras foram secas em estufa a  $60^{\circ}\text{C}$ , e caracterizadas por meio de ensaios mecânicos (resistência à flexão e compressão). Amostras selecionadas foram caracterizadas em relação à microestrutura, por meio de microscopia eletrónica de varrimento, e as suas respetivas fibras de sisal imersas, caracterizadas por FTIR.

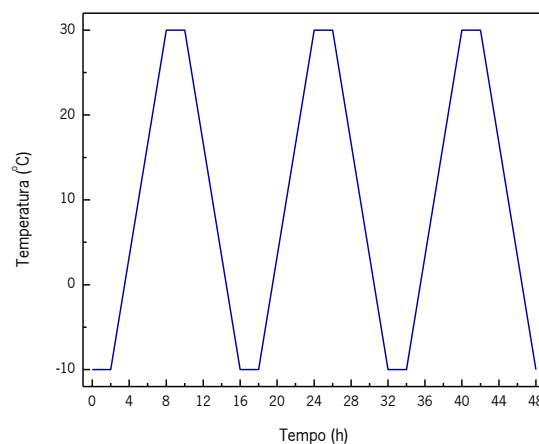


Figura 39. Variação da temperatura e tempo durante ciclos de 16 horas na câmara climática, de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ .

Aloysio Gomes de Souza Filho



### **3.2.24.1 Resistência mecânica dos compósitos cimentícios comum e multiescala após envelhecimento em câmara climática**

Foram realizados os ensaios de resistência à compressão e à flexão dos compósitos cimentícios comum e multiescala (MCC + sisal + Pluronic ou CTAB), após submetidos aos ciclos (0, 9, 18, 27 e 90) de envelhecimento acelerado na câmara climática.

### **3.2.24.2 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)**

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) foi realizada nas amostras dos compósitos cimentícios comum e multiescala (MCC + sisal + Pluronic ou CTAB), com o detalhe também da MCC e da fibra de sisal imersa nos compósitos, após 28 e 56 dias de hidratação, e depois de 9 e 90 ciclos de envelhecimento em câmara climática, para auxiliar na maior compreensão da microestrutura dos mesmos e estado das fibras de sisal.

### **3.2.24.3 FTIR da fibra natural de sisal e imersas nos compósitos cimentícios multiescala após o envelhecimento em câmara climática**

As análises de FTIR foram realizadas nas amostras das fibras de sisal natural e imersas nos compósitos cimentícios multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB) após o período de 28 dias de cura em água, seguidos de mais 14 dias em temperatura ambiente e mais 90 ciclos de envelhecimento em câmara climática, para melhor caracterização e compreensão do estado das mesmas.

## Capítulo IV

### Caracterização dos Materiais e Dispersão da MCC

#### 4.1 Caracterização da celulose microcristalina e das fibras de sisal

Na caracterização da MCC e das fibras de sisal foram avaliados: a morfologia por microscopia eletrônica de varrimento (SEM), a estabilidade térmica por análise termogravimétrica (TGA), a cristalinidade por difração de raio-X (XRD) e os grupos funcionais por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). Foi também determinada a massa linear e avaliação dimensional das fibras de sisal utilizadas nos ensaios de *pull-out*.

##### 4.1.1 Caracterização da MCC e das fibras de sisal por microscopia eletrônica de varrimento

A morfologia da celulose microcristalina - MCC (Avicel® PH-101), adquirida da Sigma Aldrich - Portugal, caracterizada por microscopia eletrônica de varrimento é mostrada na Figura 40.

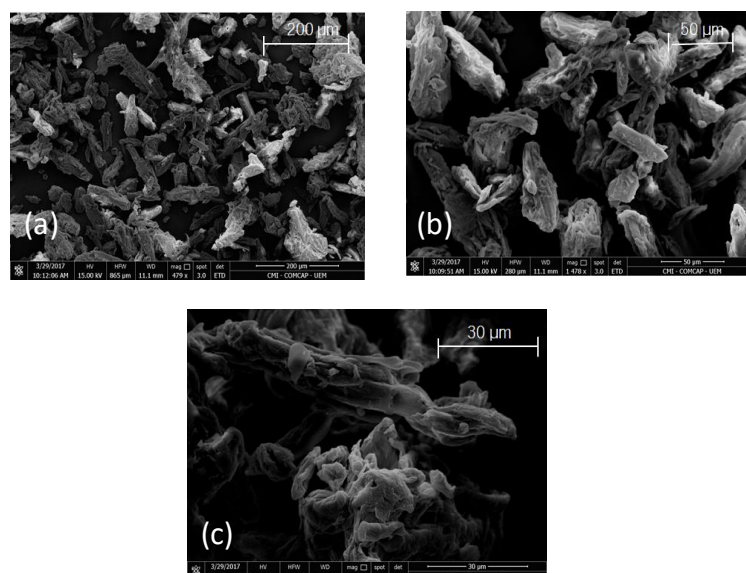


Figura 40. Morfologia da celulose microcristalina por microscopia eletrônica de varrimento, sob diferentes magnitudes. Detalhes em escala: (a) 200 μm; (b) 50 μm; (c) 30 μm.

Aloysio Gomes de Souza Filho

Pode-se observar-se na Figura 40 que a MCC tem estrutura morfológica irregular, com variedade de tamanhos e formas, sendo a maioria delas de perfil alongado, rugosas e altamente aglomeradas em pó (Silva *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017)(Santos and Tavares, 2013).

A aglomeração da MCC dá-se em função das ligações intermoleculares de hidrogénio e das interações de Van der Waals entre as moléculas (Silva *et al.*, 2018). Santos e Tavares (2013), afirmam que a tendência das partículas de MCC se autoagregarem, é em função da presença de grupos hidroxila na sua superfície.

A morfologia das fibras de sisal foi investigada também por microscopia eletrónica de varrimento, sob diferentes magnitudes (500 X, 800 X, 1000 X e 5000 X), e é apresentada na Figura 41.

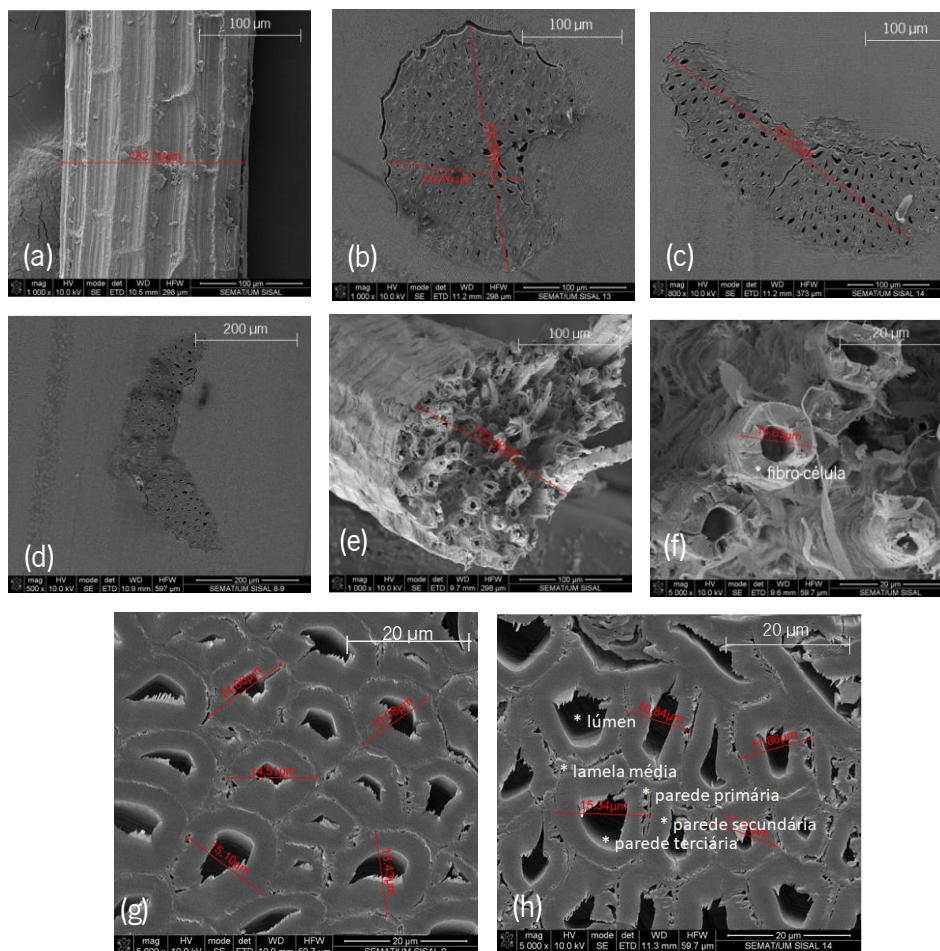


Figura 41. Imagens da fibra de sisal por SEM, sob diferentes magnitudes (500X, 800X, 1000X e 5000X): (a) superfície da fibra de sisal; (b) (c) e (d) diferentes formas da seção transversal da fibra - “ferradura”, arqueada e arco torcido; (e) e (f) detalhe da seção transversal e das fibrocélulas das fibras cortadas por criogenia; (g) e (h) detalhe dos lumens, lamela média e paredes das fibrocélulas.

Aloysio Gomes de Souza Filho

A superfície externa das fibras de sisal, apresenta morfologia rugosa e com nódulos tipo “nós de bambu” que aparecem periodicamente na sua superfície, conforme apresentado na Figura 41 (a) (Bai *et al.*, 2002). Esta geometria transversal não-regular pode melhorar as suas características de ligação com o compósito, auxiliando no processo de ancoragem (Silva *et al.*, 2011).

A seção transversal das fibras de sisal, apresentou três tipos de formas diferentes, conforme ilustrado na Figura 41 (b) (c) e (d): forma de “ferradura”, arqueada e arco torcido. Estas formas encontradas estão de acordo com os resultados encontrados por Silva *et al.* (2011) e Silva, Chawla e Toledo Filho (2008). Silva *et al.* (2011) afirmam que a forma de ferradura representa a maioria das fibras que podem ser encontradas na planta de sisal, e está localizada na periferia da folha. Afirmam ainda que a forma arqueada é encontrada em uma proporção menor do que a forma de ferradura, e está localizada na parte central da folha de sisal. Já a forma de arco torcido, é um resultado do processo mecânico de extração de fibra, com a possível torção das fibras do tipo arco. Estas variações na forma geométrica das fibras de sisal, em sua seção transversal, também são benéficas para a adesão fibra-matriz (Silva *et al.*, 2011).

A Figura 41 (e) e (f) apresentam a seção transversal de uma fibra de sisal cortada transversalmente por criogenia com azoto. Uma única fibra de sisal contém numerosas fibras individuais, ou fibrocélulas (Silva, Chawla and Toledo Filho, 2008). Portanto, cada fibra é constituída por um feixe natural de fibras de celulose (Richardson, 2007), ou seja, constituído de centenas de células tubulares paralelas (Bai *et al.*, 2002).

Cada fibrocélula é composta de quatro partes principais: parede primária, parede secundária (espessa), parede terciária e o lúmen, conforme representado na Figura 41 (g) e (h). As células fibrosas são ligadas por meio das lamelas médias, que consistem em hemicelulose, lignina (Silva, Chawla e Toledo Filho, 2008) e pectina (Maya *et al.*, 2017). As paredes consistem em várias camadas da estrutura fibrilar, consistindo em fibrilas que são ligadas pela lignina. Na parede primária, as fibrilas têm uma estrutura reticulada, enquanto na parede secundária externa as fibrilas estão dispostas em espirais. A parede terciária fina, mais interna, possui uma estrutura fibrilar paralela e envolve o lúmen (Silva, Chawla e Toledo Filho, 2008).

Sendo assim, cada célula possui um poro central ou "lúmen", oco, e paredes feitas de um composto de fibras de celulose cristalina em uma matriz de lignina e hemicelulose (Richardson, 2007).

As dimensões médias das 12 fibras de sisal avaliadas foram estimadas pelas medidas realizadas nas imagens por microscopia eletrônica de varrimento. O valor encontrado para a espessura média das fibras observadas pelo SEM foi de  $183,68 \pm 26,96 \mu\text{m}$ , próximo ao valor máximo de  $200 \mu\text{m}$ , relatado por Silva, Chawla and Toledo Filho (2008) e Bai *et al.* (2002). Foram realizadas 68 medidas das fibrocélulas observadas, conforme ilustrado na Figura 41 (f) (g) e (h). A espessura média equivalente das fibrocélulas avaliadas foi de  $13,89 \pm 0,88 \mu\text{m}$ . Silva, Chawla and Toledo Filho (2008) relatam que as fibrocélulas variam em tamanho, de 6 a  $30 \mu\text{m}$  de espessura. O valor encontrado está, portanto, dentro da média pesquisada. Já a área aproximada das fibras avaliadas, estimada utilizando-se o software *Image J*, conforme demonstrado na Figura 42, foi de  $0,022 \text{ mm}^2$ , valor este próximo ao determinado por Ferreira *et al.* (2012) que foi de  $0,027 \text{ mm}^2$ , para as 30 fibras estudadas.

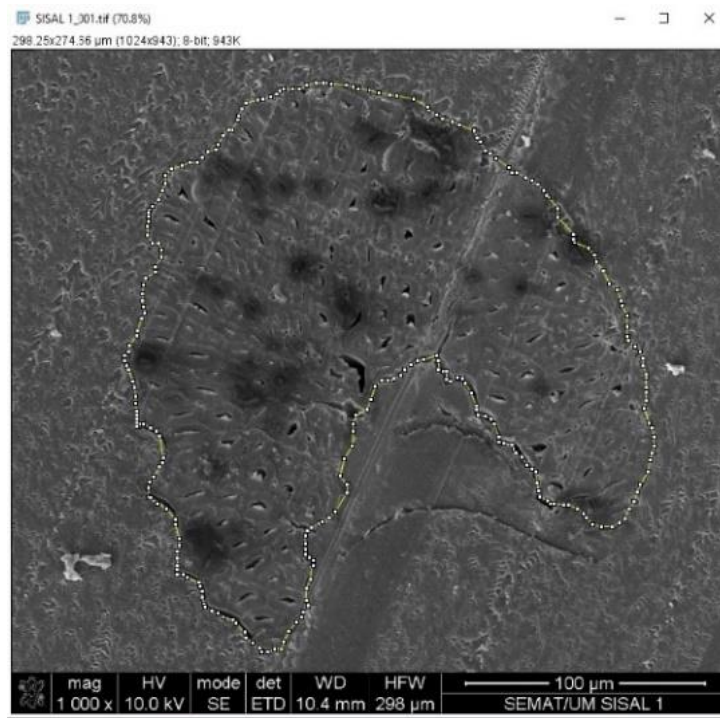


Figura 42. Estimativa da área da fibra de sisal efetuada pelo software *Image J*.

Entretanto, considerando o caráter natural das fibras, com a sua irregularidade, acaba por ser normal a variabilidade de suas dimensões e a divergência entre os valores.

#### 4.1.2 Massa linear e avaliação dimensional das fibras de sisal

A determinação da massa linear das 42 fibras de sisal apresentou intervalos mais representativos de [39-49] e [29-39] Tex, conforme apresentado na Figura 43. Os detalhes relativos à massa linear e à avaliação dimensional das fibras, com 420 medidas, sendo 10 delas ao longo do comprimento de cada fibra, são apresentados no Anexo I.

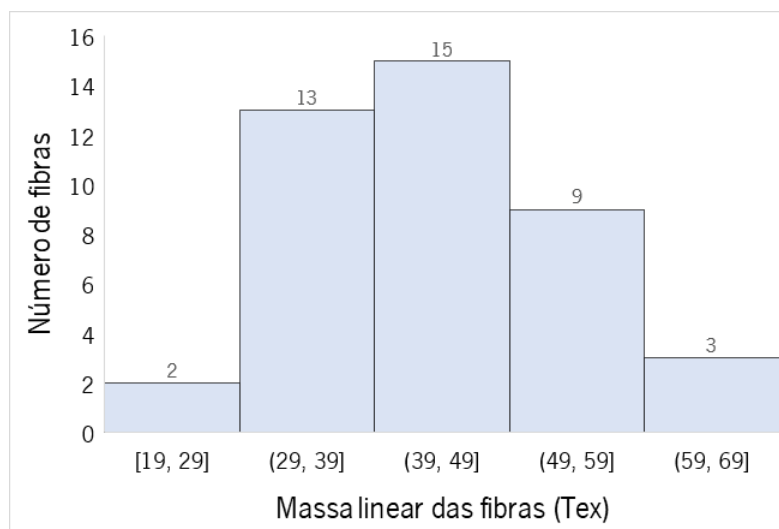


Figura 43. Distribuição da massa linear das fibras de sisal

A caracterização da massa linear das fibras de sisal utilizadas foi previamente realizada por Carvalho (2012) com a análise de 3000 fibras. O resultado obtido apresentou uma distribuição nos intervalos mais representativos de [31-35], [26-30], [36-40] e [41-45] Tex.

A espessura média das 420 medidas realizadas nas fibras de sisal (Apêndice I) apresentaram um valor médio de  $0,200 \text{ mm} \pm 0,004 \text{ mm}$  (equivalente a  $\sim 200 \text{ }\mu\text{m}$ ), valor próximo ao observado pelo SEM ( $183,68 \pm 26,96 \text{ }\mu\text{m}$ ) e igual ao valor máximo de  $200 \text{ }\mu\text{m}$ , relatado por Bai et al. (2002) e Silva, Chawla and Toledo Filho (2008). E isto representa uma área equivalente média da fibra de sisal de  $0,029 \text{ mm}^2 \pm 0,002 \text{ mm}^2$ , valor próximo de  $0,027 \text{ mm}^2$ , determinado por Ferreira *et al.* (2012).

#### 4.1.3 Avaliação da estabilidade térmica da MCC e das fibras de sisal por análise termogravimétrica - TGA

As curvas de perda de massa (TGA) e respectiva derivada (DTG) da amostra de MCC, são mostradas na Figura 44.

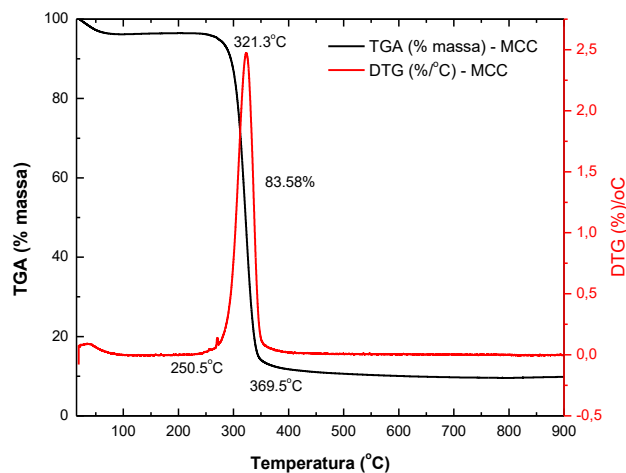


Figura 44. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) da celulose microcristalina – MCC

Após análise da Figura 44, é possível verificar-se que a curva de DTG apresentou dois picos endotérmicos: o primeiro pico inicial (abaixo de 100°C) representa a remoção de umidade, ao passo que o elevado pico a 321°C, representa a degradação térmica da celulose. A pequena queda inicial de peso, que geralmente ocorre entre 50°C e 150°C, corresponde à água absorvida e à umidade residual (Ferreira *et al.*, 2017)(Kian *et al.*, 2017)(Dufresne, 2012).

Observa-se a ausência do pico na faixa de 180°C-250°C, que representaria a decomposição simultânea de hemicelulose, celulose, lignina e pectina (Ferreira *et al.*, 2017), a ser observado adiante, na amostra das fibras de sisal. Da mesma forma, não há picos identificados para a lignina nas curvas de TGA/DTG, já que a MCC apresenta uma quantidade significativamente menor de lignina e hemicelulose (Silva *et al.*, 2018).

Yang *et al.* (2007) estudaram detalhadamente o comportamento de degradação térmica de cada um dos três componentes: celulose, hemicelulose e lignina; e encontraram grandes diferenças entre os comportamentos. A hemicelulose iniciou sua decomposição com facilidade, com a perda de peso a

ocorrer principalmente a 220°C–315°C, com pico a 268°C. A celulose degradou-se em uma faixa de temperatura mais alta (315°C-400°C), com pico a 355°C. Já a lignina foi a que apresentou maior dificuldade para se decompor, degradando-se lentamente sob toda a faixa de temperatura, até aos 900°C. Isto sucede porque a lignina apresenta uma complexa estrutura molecular, e a sua decomposição térmica ocorre em amplos intervalos de temperatura, consistindo em dois ou três estágios (Wei, 2018). Mármol et al. (2019) descrevem que esta degradação pode ocorrer gradualmente de 180°C a 344°C com um pico máximo de 205°C, que se sobrepõe tanto à hemicelulose quanto à celulose.

Portanto, as curvas apresentadas na Figura 44 mostram que a decomposição da MCC iniciou-se a aproximadamente 250°C, com o pico a 321°C, mostrando igualmente uma perda de peso de 83%, com a massa residual de aproximadamente 10% em massa, a temperatura de 900°C. Silva *et al.* (2018) observaram a mesma massa residual de 10% e pico a 355°C para a decomposição térmica da celulose. Sendo assim, com base nas análises termogravimétricas da MCC (Figura 44) e diante dos relatos da literatura, verifica-se que a MCC exibe grande estabilidade térmica, o que sugere que ela poderia suportar altas temperaturas em aplicações, tais como em compósitos poliméricos (Kian *et al.*, 2017).

A análise termogravimétrica das fibras de sisal, no estado natural, é mostrada na Figura 45.

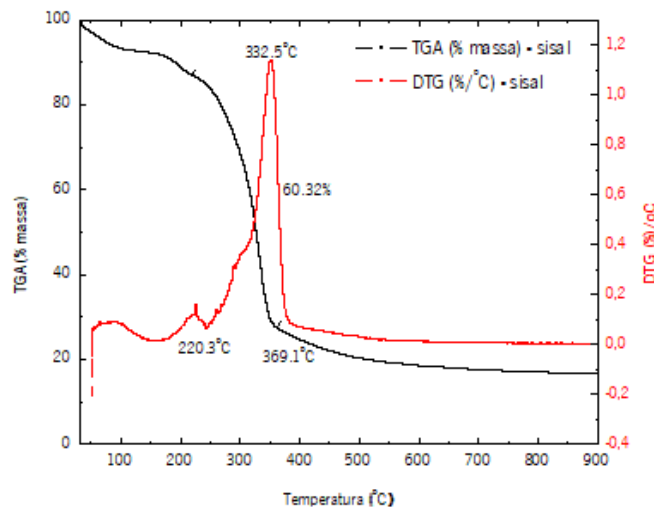


Figura 45. Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) da fibra natural de sisal.

Diferentemente da análise termogravimétrica da MCC, apresentada na Figura 44, a qual apresentou apenas dois picos, a análise de TGA/DTG das fibras de sisal apresentou três picos, conforme ilustrado



na Figura 45. O primeiro pico, na faixa de 50°C-100°C, é atribuído a perda de água absorvida na fibra, por reações de desidratação intra e intermolecular (Mármol *et al.*, 2019); o segundo pico a 220°C pode ser atribuída à decomposição simultânea de celulose, hemiceluloses, lignina e pectina; e o último pico, a 332°C, é característico da degradação da celulose (Ferreira *et al.*, 2017). A perda de peso das fibras de sisal foi de 60% na faixa de temperatura de cerca de 220°C a 369°C, e a massa residual foi de aproximadamente 17% em massa aos 900°C.

Resultados semelhantes foram obtidos por Mármol *et al.* (2019), com a degradação do sisal a iniciar-se a aproximadamente 195°C e a máxima a ocorrer a 325°C.

Em relação à degradação da lignina, não é possível inferir nenhuma conclusão devido ao seu baixo conteúdo nas fibras de sisal, em comparação com o teor de holocelulose (combinação de hemicelulose e celulose) (Mármol *et al.*, 2019), bem como à sua degradação lenta em toda a faixa de temperatura (Mármol *et al.*, 2019) (Wei, 2018)(Yang *et al.*, 2007).

#### 4.1.4 Caracterização da celulose microcristalina e das fibras de sisal por difração de raio-X – (XRD)

O padrão de difração de raio-X (XRD) da MCC é apresentado na Figura 46.

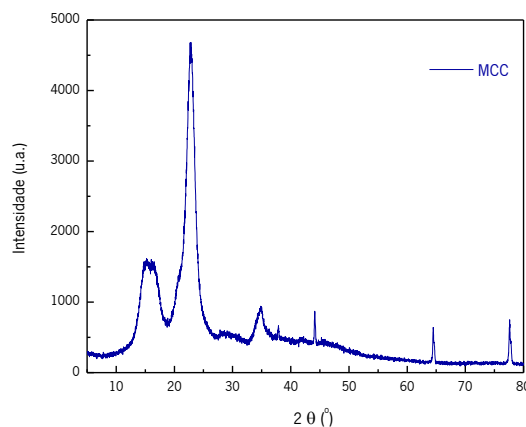


Figura 46. Difratograma de raio-X da celulose microcristalina – MCC.

O gráfico da Figura 46 mostra um forte pico de  $2\theta$  a  $22,5^\circ$ , um pico amplo que se funde com os dois picos de difração em torno  $15,2^\circ$  e  $16,02^\circ$  e outro pico a  $34,82^\circ$ , que são os picos característicos dos cristais de celulose I (Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017)(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan,

2016)(Suchiya, Potiyaraj and Aht-Ong, 2016)(El-Sakhawy and Hassan, 2007). Os resultados encontrados são semelhantes aos encontrados por estes investigadores citados e podem ser associados aos planos correspondes a  $(\overline{110})$ , (110), (200) e (004) reflexões, respetivamente, que são característicos da estrutura típica de celulose I (Khenblouche *et al.*, 2019)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017)(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016). Resultados semelhantes foram encontrados por Mármol *et al.* (2019), com os picos em torno de  $14,8^\circ$ ,  $16,4^\circ$  e  $22,6^\circ$ . A fase amorfa da celulose é caracterizada pela baixa intensidade difratada no valor  $2\theta$  de  $19,0^\circ$ , valor semelhante ao encontrado por Khenblouche *et al.* (2019).

Dos valores obtidos dos picos no difratograma de raio-X da MCC, apresentado na Figura 46, é possível estimar que o índice de cristalinidade da MCC foi de 85,2%, de acordo com o método empírico de Segal *et al.* (1959), amplamente utilizado por diversos autores (Ajouguim *et al.*, 2019)(Khenblouche *et al.*, 2019)(Mármol *et al.*, 2019)(Ghaffar, 2017)(Wei, Ma and Thomas, 2016)(Jiang *et al.*, 2015)(Wei and Meyer, 2015)(Ornaghi Júnior, Poletto and Zattera, 2015)(Moon, Pöhler and Tammelín, 2014)(Wei, 2014)(Fidelis, 2014)(Claramunt *et al.*, 2011)(Park *et al.*, 2010). O valor encontrado quanto ao índice de cristalinidade da MCC, foi próximo ao valor de 88-93% relatado por loelovich (2017), de 92%, relatado por Silva *et al.* (2018) e de  $91,7 \pm 1,5\%$  segundo Park *et al.* (2010), determinados pelo método do pico. Já o padrão de difração de raio-X das fibras de sisal é apresentado na Figura 47. O difratograma de raio-X das fibras de sisal apresenta comportamento similar ao encontrado para a MCC, mostrado na Figura 46, entretanto, com escala reduzida.

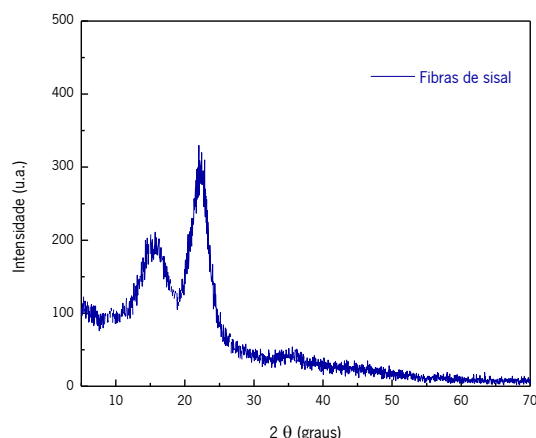


Figura 47. Difratograma de raio-X das fibras de sisal.

Aloysio Gomes de Souza Filho

O principal pico encontrado em  $2\theta$  foi de  $22,5^\circ$ , correspondente ao seu plano de treliça (002), a mostrar que a celulose é a principal fase cristalina das fibras de sisal (Wei and Meyer, 2017). Outro pico observado é o pico amplo a variar de  $14,1^\circ$  a  $16,5^\circ$ , correspondente aos planos de treliça ( $\bar{1}10$ ), e (110), respetivamente (Wei and Meyer, 2017). Os valores encontrados são muito próximos aos valores encontrados por outros pesquisadores (Wei and Meyer, 2017)(Ferreira *et al.*, 2017)(Silva *et al.*, 2011). Dos valores obtidos dos picos no difratograma de raio-X da MCC, apresentado na Figura 47, é possível estimar que o índice de cristalinidade da fibra de sisal é de 68,2%, de acordo com o método empírico de Segal. O valor encontrado está próximo dos valores de 60%, relatado por Ornaghi Júnior, Poletto e Zattera (2015) e de 75% relatado por Khenblouche *et al.* (2019).

#### 4.1.5 Caracterização da celulose microcristalina e das fibras de sisal por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier por refletância total atenuada (FTIR-ATR, *Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection*) indica a presença de diferentes grupos funcionais. As análises de FTIR da MCC e das fibras de sisal são apresentadas na Figura 48, com os espectros completos a variar de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

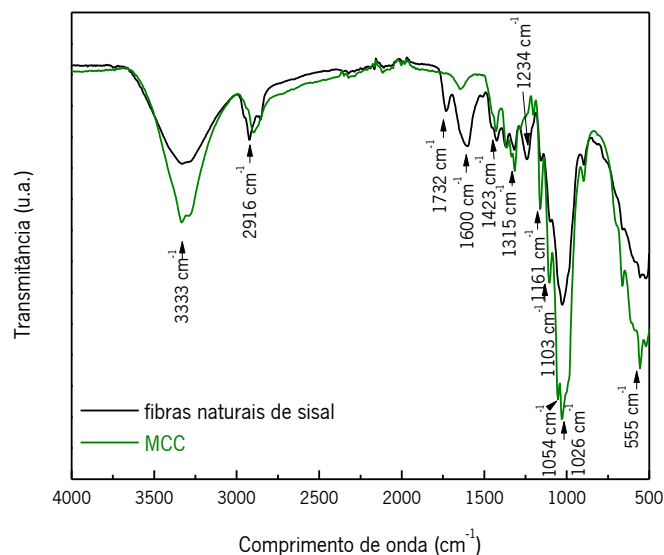


Figura 48. Comparação entre as espectroscopias de infravermelho por FTIR-ATR da MCC e fibras de sisal.

Para a comparação, algumas bandas mais importantes foram discriminadas e comparadas, em especial as dos principais constituintes, celulose, hemicelulose e lignina, conforme descrito a seguir.

As principais bandas da celulose estão localizadas na faixa 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada com o estiramento -OH das ligações de hidrogénio molecular da celulose I e II (Ornaghi Júnior, Poletto and Zattera, 2015). Assim, a banda a  $\sim 3333 \text{ cm}^{-1}$  corresponde ao alongamento -OH, que indica a presença de moléculas de água absorvidas ou grupos hidroxilo da celulose e lignina (Costa *et al.*, 2018)(Ferreira, Ferreira and Fangueiro, 2018). É evidente, na Figura 48, que os picos de intensidades mais altas nesta região de  $\sim 3333 \text{ cm}^{-1}$ , são encontrados em fibras contendo maior conteúdo de celulose cristalina, no caso, a MCC.

A banda em  $\sim 2916 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração assimétrica C-H de celulose e hemicelulose (Ferreira, Ferreira and Fangueiro, 2018)(Costa *et al.*, 2018), e na Figura 48, percebe-se que o pico foi levemente acentuado para a fibra de sisal.

A faixa de  $\sim 1732 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada com o estiramento dos grupos carboxila e acetila, associado à hemicelulose e à lignina (C=O)(Khenblouche *et al.*, 2019)(Pereira *et al.*, 2018)(Costa *et al.*, 2018)(Ferreira, Ferreira and Fangueiro, 2018). É evidente na Figura 48 a presença deste pico no caso das fibras de sisal. A ausência desse pico indica a remoção da maioria da lignina e hemicelulose da MCC (Khenblouche *et al.*, 2019). Outro indicador de remoção de lignina e hemicelulose da MCC é diminuição significativa na intensidade do pico em torno de  $\sim 1234 \text{ cm}^{-1}$ , claramente perceptível, relacionado com a vibração -COO de grupos acetil na hemicelulose e/ou alongamento de C-O do grupo aril na lignina, conforme relatado por (Khenblouche *et al.*, 2019).

O valor de  $\sim 1.605 \text{ cm}^{-1}$ , evidenciado na Figura 48 com um pico pronunciado para as fibras de sisal, pode estar relacionado com a lignina aromática (C=C) (Pereira *et al.*, 2018). A banda a  $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de oscilação do C—H (Costa *et al.*, 2018) e o pico a  $\sim 1315 \text{ cm}^{-1}$ , mais pronunciado para a MCC, é atribuído as vibrações esqueleto de C-C e C-O (Khenblouche *et al.*, 2019).

A vibração esquelética do anel piranose C—O—C ocorre em  $\sim 1054 \text{ cm}^{-1}$  (Khenblouche *et al.*, 2019) e  $\sim 1026 \text{ cm}^{-1}$ , devido ao alongamento da C—O, que representa, neste caso, a remoção da lignina (Pereira *et al.*, 2018), também mais pronunciado para a MCC.

Em conclusão, o estudo dos principais grupos funcionais da MCC e das fibras de sisal, quando comparadas, demonstra claramente a presença da celulose e remoção da hemicelulose e lignina da MCC.

## 4.2 Dispersão da celulose microcristalina em meio aquoso

A caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água foi realizada por inspeção visual, microscopia ótica e por espectroscopia de UV-Vis.

### 4.2.1 Caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água por inspeção visual

O estado das suspensões aquosas de MCC, observado por inspeção visual, é mostrado na Figura 49. A figura ilustra as suspensões preparadas sem agentes dispersantes e com 20% Pluronic, 20%, 40% e 60% CTAB, antes e após a ultrassonificação de 15 min.

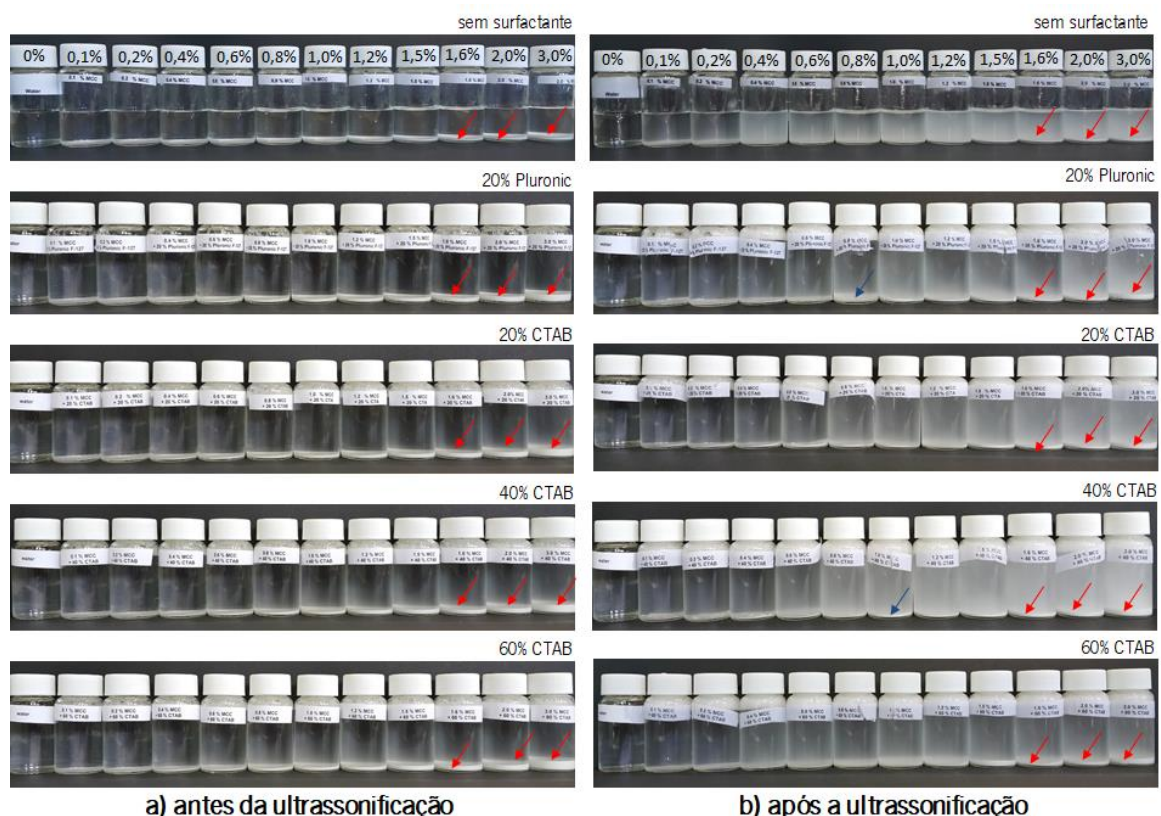


Figura 49. Suspensões aquosas contendo 0-3% MCC preparadas sem agente dispersante e com 20% Pluronic, e 20%, 40% e 60% CTAB; (a) antes da ultrassonificação e (b) após a ultrassonificação.

Aloysio Gomes de Souza Filho

Ao analisar a Figura 49, observa-se que, após a ultrassonificação, as suspensões preparadas sem ou com agentes dispersantes (Pluronic e CTAB) parecem ter dispersado melhor a MCC, devido à maior homogeneidade da solução, caracterizada pela coloração mais opaca e com menor sedimentação, quando comparadas com as suspensões sem ultrassonificação. Assim, o processo de ultrassonificação por 15 min apresenta ser mais eficaz na dispersão da MCC em água, em comparação com a dispersão sem a ultrassonificação, qualitativamente.

A partir da observação visual das amostras ultrassonificadas, Figura 49 (b), é possível notar que as suspensões diluídas com 40% CTAB, apresentaram uma coloração mais opaca, a sugerir a maior homogeneidade da solução, a exibir uma diferença significativa em relação às demais suspensões, e a indicar ser a dosagem mais adequada para a dispersão da MCC em água. Pode-se sugerir que a concentração de 40% CTAB é mais eficaz na dispersão da MCC e fornecimento de suspensão mais estável em comparação com as demais combinações (sem agente dispersante, 20% Pluronic ou 20% e 60% CTAB). No entanto, serão as análises posteriores de UV-Vis e microscopia ótica que comprovarão esta afirmação.

Pode-se observar a sedimentação da MCC, principalmente nas maiores concentrações, conforme indicado pelas setas na Figura 49. Com 40% CTAB, por exemplo, pode-se notar a maior sedimentação da MCC nas concentrações acima de 1,0%. Já no caso de 20% Pluronic, a sedimentação é mais notada acima de 0,8%. Resultados encontrados por Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva (2017) indicaram que o Pluronic poderia fornecer suspensão estável até 0,6% de MCC e que para concentrações de 0,8% ou mais, a sedimentação da MCC também pôde ser claramente notada.

#### **4.2.2 Caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água por microscopia ótica**

A caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água, sem a adição de dispersantes, pode ser observada nas micrografias óticas apresentadas na Figura 50, sob diferentes ampliações (4X, 10X, 20X e 40X).

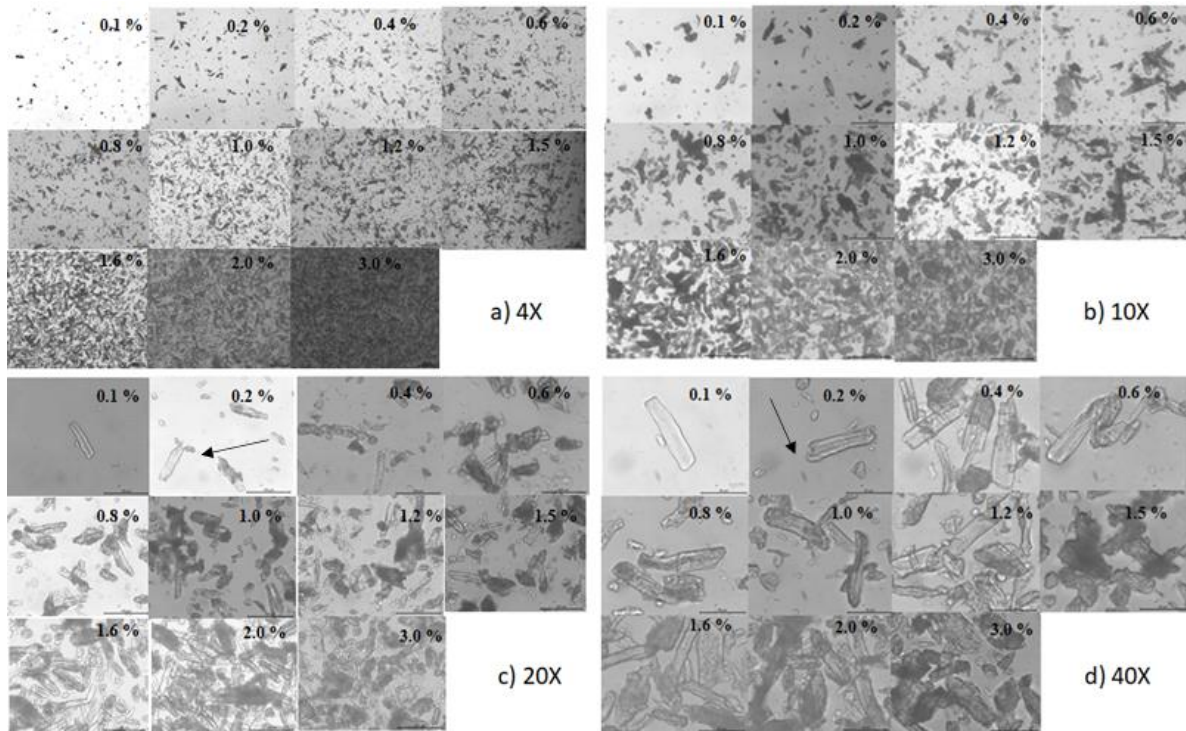


Figura 50. Micrografias óticas de suspensões de MCC, variando de 0 a 3% MCC, diluídas sem dispersante, sob diferentes ampliações; (a) 4X; (b) 10X; (c) 20X; e (d) 40X.

Na Figura 50 (c) e (d) pode-se observar mais nitidamente que os cristais de celulose estavam dispersos homogeneamente em água, sem a adição de dispersante, até a concentração de 0,2%, como indicado pelas setas. No entanto, na concentração de 0,4% e concentrações mais altas, a MCC apresentou-se extremamente aglomerada, sendo isso visível mais nitidamente na Figura 50 (d). Os aglomerados aumentaram com o aumento da concentração da MCC. As aglomerações da MCC são devidas a forças como a ligação intermolecular do hidrogénio e as interações de Van der Waals entre as moléculas da MCC (Silva *et al.*, 2018). Estudos anteriores indicaram que apenas a técnica de agitação magnética não foi suficiente para dispersar a MCC em suspensão aquosa (Silva *et al.*, 2018). Por isto, o uso de uma energia maior, com a ultrassonificação e o emprego de dispersantes (Pluronic e CTAB) foi testado neste trabalho.

Nas Figura 51, Figura 52 e Figura 53 são apresentadas as micrografias óticas das suspensões de MCC, dispersas sem o agente dispersante, com 20% Pluronic, e 20%, 40% e 60% CTAB (4X, 10X, e 20X, respetivamente).

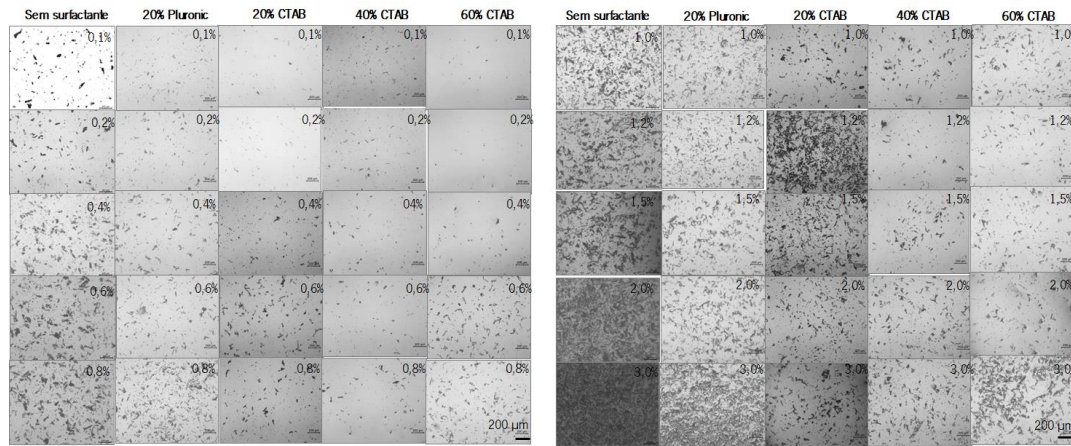


Figura 51. Micrografias óticas (4X) de suspensões de MCC, 0-3% MCC, sem dispersante, 20% Pluronic, e 20%, 40% e 60% CTAB.

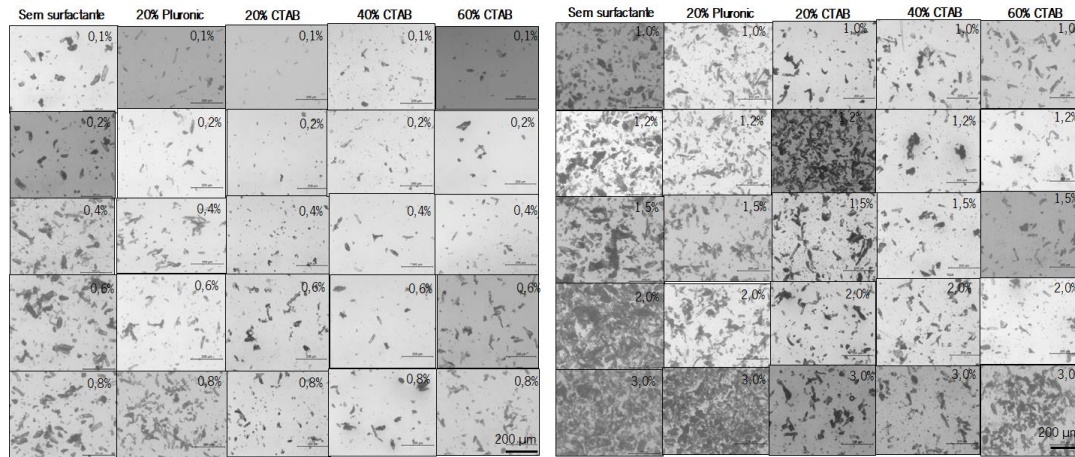


Figura 52. Micrografias óticas (10X) de suspensões de MCC, 0-3% MCC, sem dispersante, 20% Pluronic, e 20%, 40% e 60% CTAB.

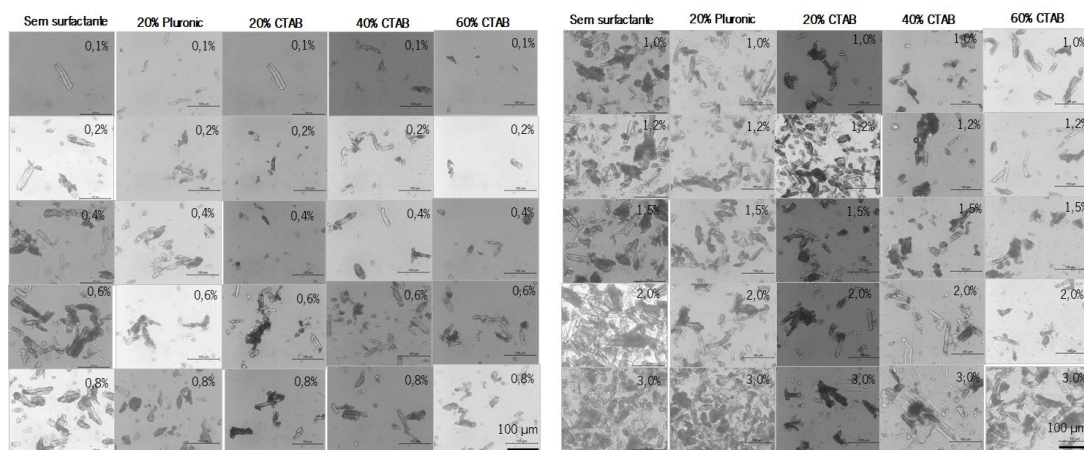
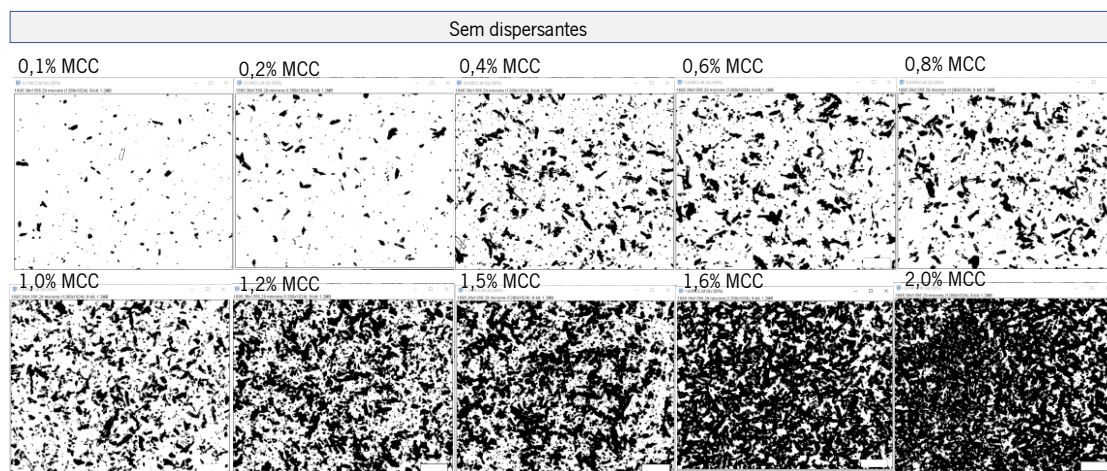


Figura 53. Micrografias óticas (20X) de suspensões de MCC, 0-3% MCC, sem dispersante, 20% Pluronic, 20%, 40% e 60% CTAB.

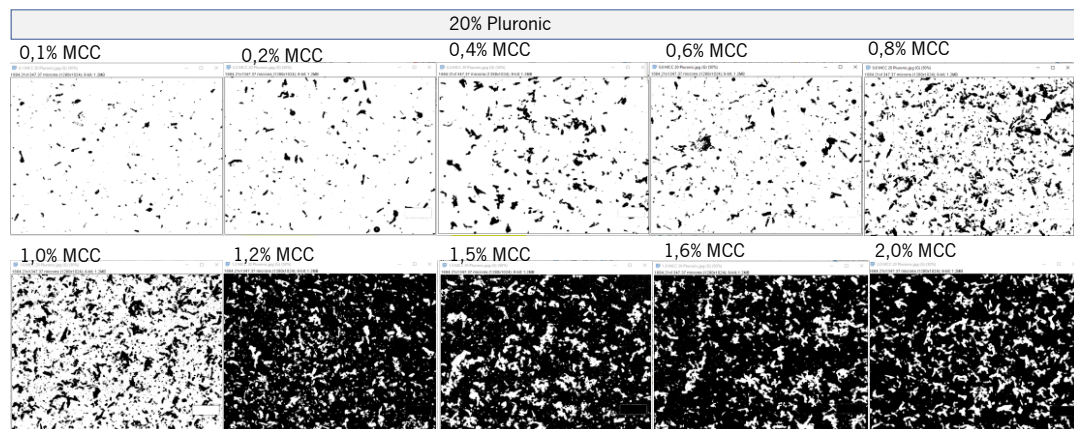


Ao analisar-se qualitativamente as micrografias apresentadas nas Figura 51, 52 e 53, é possível observar-se a influência positiva da adição dos dispersantes em relação às diluições sem dispersantes, principalmente nas concentrações e magnitudes maiores. É claro que as aglomerações da MCC aumentaram com a concentração de MCC, tanto nas suspensões sem dispersantes, como naquelas dispersas com Pluronic ou CTAB.

No entanto, a aglomeração da MCC foi investigada complementarmente por meio da análise quantitativa da área aglomerada e tamanho médio das partículas, realizada por meio do software *Image J*, conforme apresentado nas Figura 54, 55, 56 e 57, e ensaios complementares de UV-Vis.

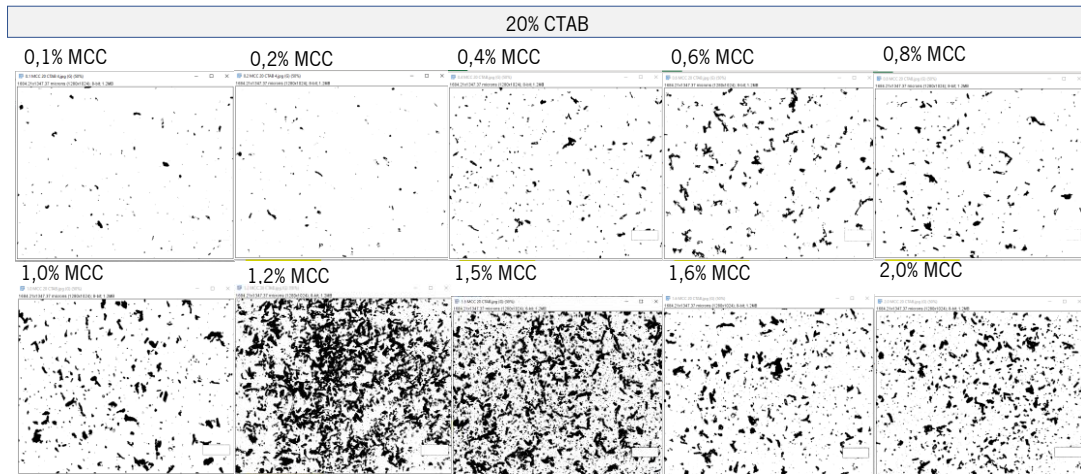


(a)

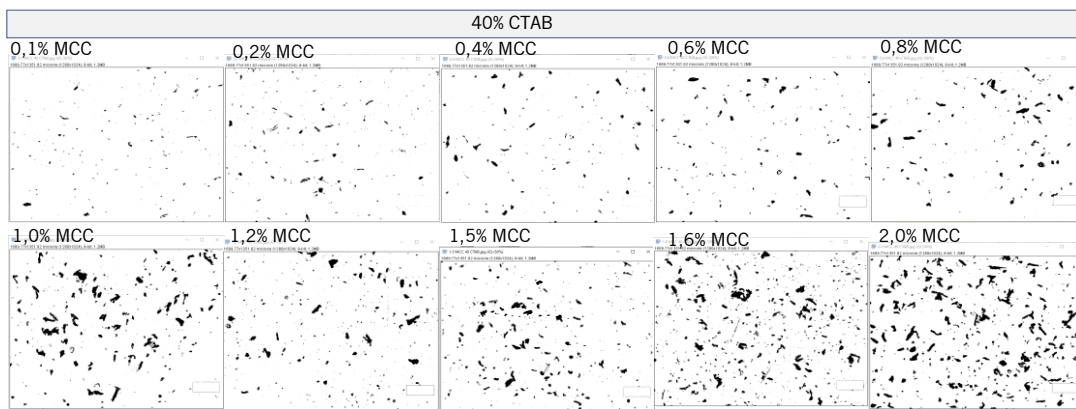


(b)

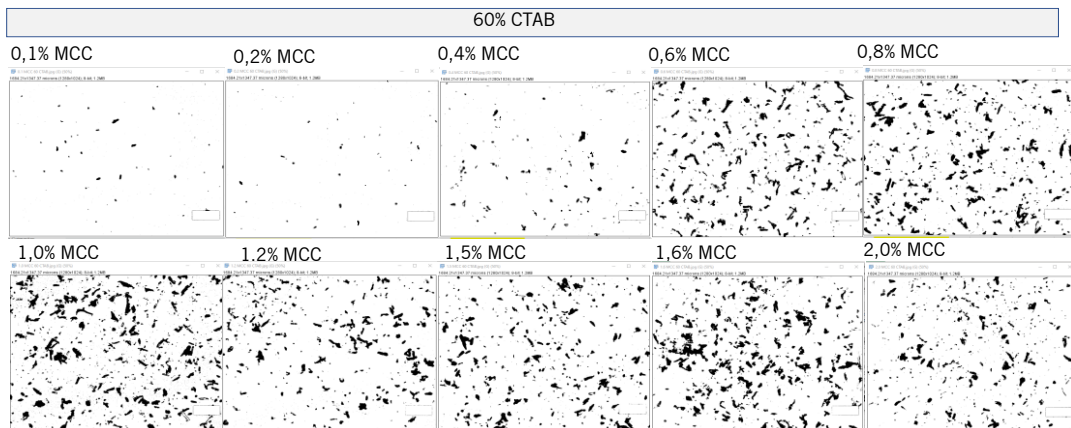
Figura 54. *Imagens processadas pelo software Image J das micrografias óticas (4X) das suspensões de MCC, 0-2% MCC, sem dispersante (a), com 20% Pluronic (b), 20% CTAB (c), 40% CTAB (d) e 60% CTAB (e).*



(c)



(d)



(e)

Figura 54. (Continuação) Imagens processadas pelo software *Image J* das micrografias óticas (4X) das suspensões de MCC, 0-2% MCC, diluídas sem dispersante (a), com 20% Pluronic (b), 20% CTAB (c), 40% CTAB (d) e 60% CTAB (e).

Na Figura 55 é possível verificar-se a influência da adição de 20%, 40% e 60% CTAB na dispersão da MCC. É de notar que a adição de 40% CTAB apresentou uma menor área total de aglomerados. Já a Figura 56 e a Figura 57 apresentam a influência da adição de 20% Pluronic e 40% CTAB (melhor resultado encontrado na dispersão da MCC), em comparação com a dispersão sem os agentes dispersantes, na área aglomerada e tamanho de partículas.

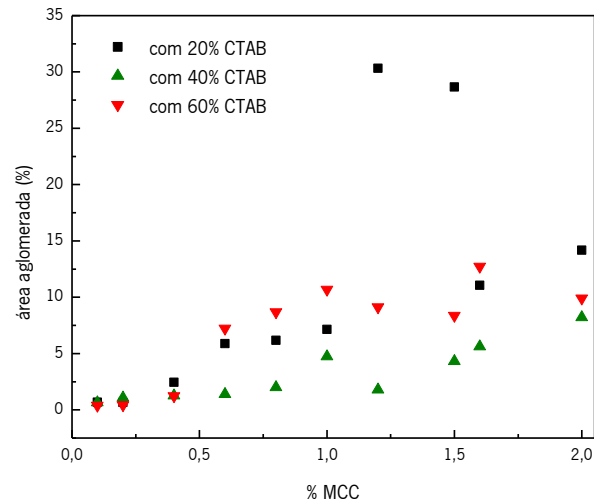


Figura 55. Influência da dispersão da MCC, com a adição de 20%, 40% e 60% CTAB, na área total de aglomerados de MCC.

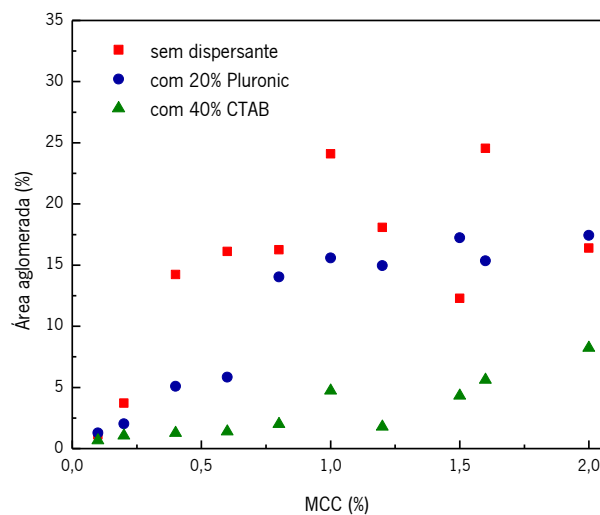


Figura 56. Influência da dispersão da MCC, sem e com dispersantes, na área total de aglomerados de MCC.

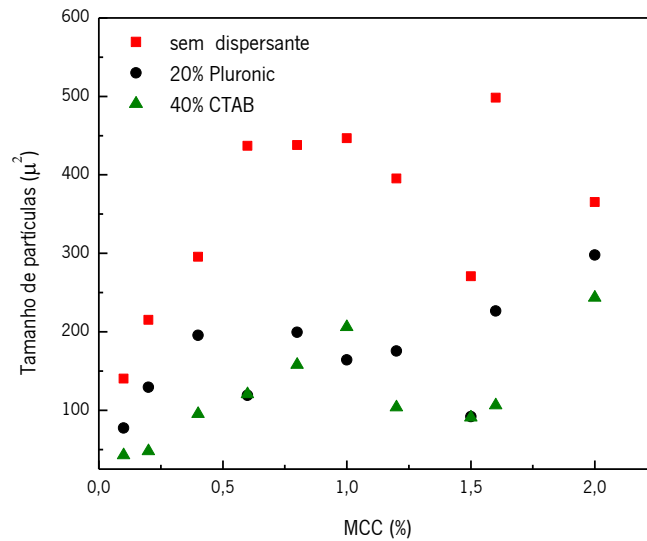


Figura 57. Influência da dispersão da MCC, sem e com dispersantes, no tamanho médio de partículas.

Da interpretação qualitativa (Figura 51, 52 e, 53) e quantitativa (Figura 55, 56 e 57), é possível verificar-se a influência positiva da adição dos dispersantes na dispersão da MCC, na redução da área aglomerada, bem como no tamanho de partículas. Uma diferença muito clara entre as suspensões pode ser observada quando preparadas sem e com os dispersantes Pluronic e CTAB, principalmente na maior ampliação (20x), tal como observado na Figura 53.

Os dispersantes auxiliaram na separação dos aglomerados em partículas menores (ou mesmo em cristais individuais da MCC em concentrações muito baixas) com a ajuda da energia de agitação mecânica e ultrassonificação e subsequente distribuição de MCC no volume total da suspensão. No geral, a dispersão da MCC com a adição de 40% CTAB apresentou os melhores resultados, com uma menor área aglomerada e menor tamanho de partículas (Figura 55, Figura 56 e Figura 57). Por outro lado, a dispersão sem a adição do dispersante, apresentou os piores resultados. No entanto, os ensaios complementares de espectroscopia no UV-Vis, corroboram com resultados mais conclusivos.

#### 4.2.3 Caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água por espectroscopia no UV-Vis

A caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água, por espectroscopia no UV-Vis, é apresentada na Figura 58.

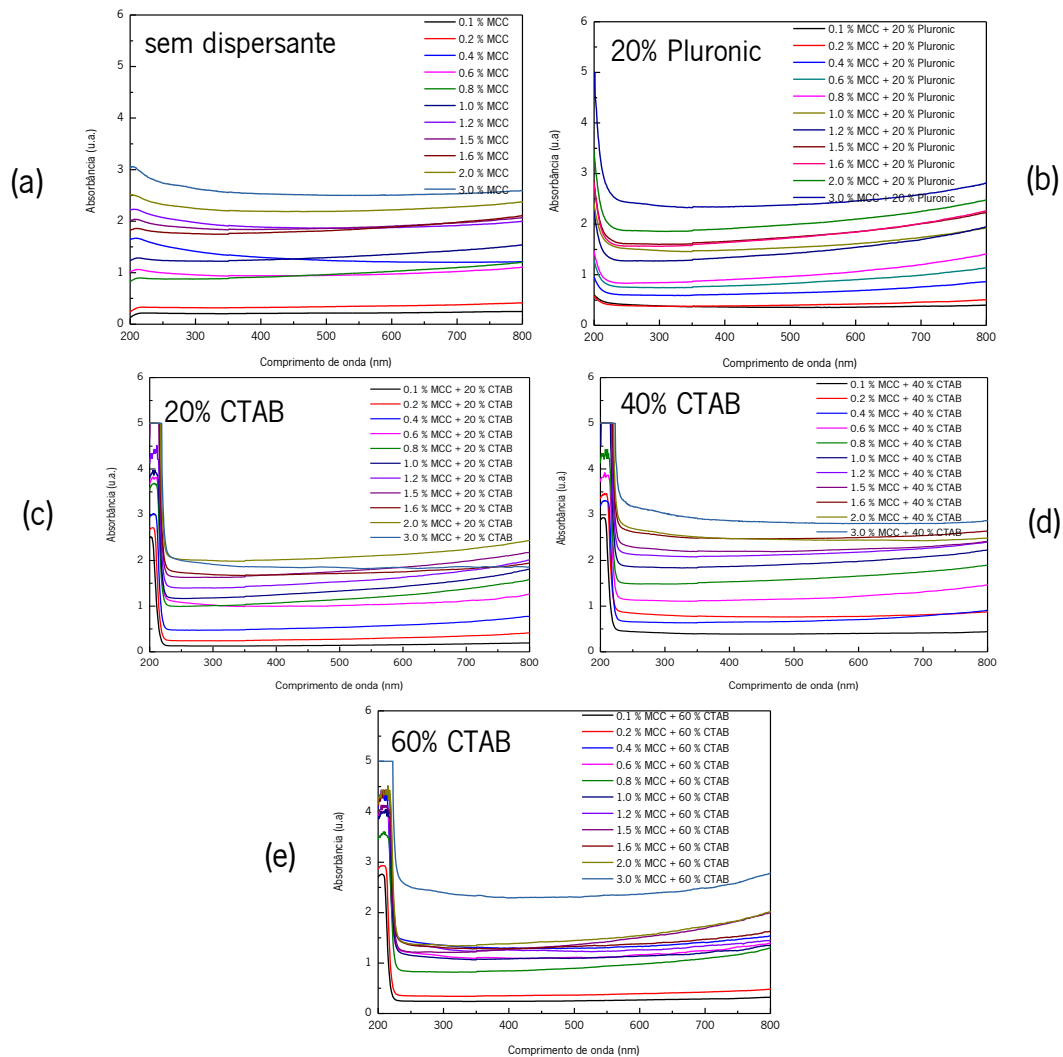


Figura 58. Curvas de UV-Vis de suspensões aquosas contendo 0,1% a 3% MCC preparadas sem agente dispersante (a); com 20% Pluronic (b); 20% CTAB (c); 40% CTAB (d); e 60% CTAB (e).

Nos espectros de UV-Vis, as suspensões que apresentam maior intensidade de absorção indicam uma melhor qualidade e estabilidade da dispersão. Por outro lado, as suspensões com menor intensidade de absorção indicam menor quantidade de partículas dispersas devido à menor estabilidade e maior sedimentação (Alshaghel *et al.*, 2018).

Os espectros de UV-Vis (Figura 58), revelaram o aumento da absorbância com o aumento nas concentrações de MCC, a indicar, no geral, que a maioria das partículas de MCC adicionadas foram dispersas em água sem sedimentação significativa, exceto para 60% CTAB, Figura 58 (e).

Ao analisar a Figura 58 (a) e (b), verifica-se que o uso de Pluronic teve uma leve influência na absorbância, em comparação com as dispersões sem o agente dispersante. No entanto, no geral, a absorbância também aumentou com o aumento da concentração de MCC, a representar a dispersão da MCC sem sedimentação significativa, conforme descrito anteriormente.

Relativamente à investigação sobre a melhor dosagem do agente dispersante CTAB, pode observar-se claramente, ao comparar-se as curvas de UV-Vis da Figura 58 (c), (d) e (e), que a dosagem de 40% CTAB apresentou maior absorção e estabilidade, representando a melhor dosagem para a dispersão da MCC.

Em seguida, a Figura 59 apresenta os dados de absorbância x concentração de MCC (%) no comprimento de onda 300 nm, para todas estas suspensões, com o objetivo de contribuir para a interpretação dos resultados e para a obtenção de conclusões sobre as dispersões e melhor dosagem do agente dispersante.

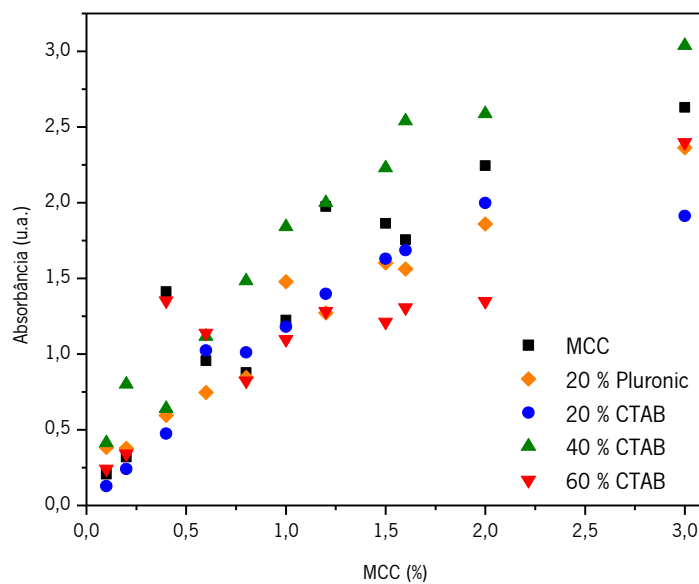


Figura 59. Curva de absorbância x concentração de MCC (%) no comprimento de onda 300 nm.

Ao analisar-se a Figura 59, verifica-se um desvio da linearidade das curvas de absorbância-concentração, em especial para 60% CTAB, indicando a saturação na dispersão da MCC em concentrações mais altas, com aumento da sedimentação de MCC nestas concentrações. Isto corrobora com os resultados

encontrados na caracterização da qualidade das dispersões de MCC por inspeção visual, apresentado na Figura 49, onde foram visíveis estas sedimentações nas concentrações mais altas.

Observa-se nitidamente na curva de absorvância x concentração de MCC (%), na Figura 59, que a concentração de 40% CTAB foi a melhor dosagem para a dispersão da MCC em água, dentre todas as dosagens pesquisadas. O aumento da absorvância de UV-Vis com 40% CTAB reflete a maior quantidade de partículas dispersas e a melhor qualidade da dispersão, comparativamente com as demais concentrações. Pode-se concluir também que, no geral, a pior dosagem foi a de 60% CTAB, com a menor absorvância para a maioria das concentrações, devido à maior sedimentação, claramente percebida na Figura 49 (b) e Figura 58, da análise por inspeção visual e UV-Vis, respectivamente.

Em conclusão, estes dados obtidos confirmam os resultados anteriores da caracterização qualitativa da dispersão da MCC em água, por inspeção visual, microscopia óptica e UV-Vis. Por análise visual, foi possível notar na Figura 49 (b), a coloração mais opaca das suspensões com 40% CTAB, distinguindo-se das demais suspensões, devido à sua maior homogeneidade, maior absorvância e menor sedimentação. Já na caracterização por microscopia ótica, a análise qualitativa das micrografias (apresentadas nas Figura 50, Figura 51, Figura 52, Figura 53 e Figura 54) já apontavam para esta conclusão. A análise quantitativa da área aglomerada e tamanho médio das partículas (Figura 55, Figura 56 e Figura 57), e principalmente a curva de UV-Vis (Figura 58) e absorvância x concentração de MCC (%) (Figura 59), confirmam as afirmações prévias e descoberta de que 40% CTAB foi a melhor dosagem para a dispersão da MCC.

A determinação da melhor dosagem de CTAB (40%) foi um achado novo e interessante, já que Alshaghel *et al.* (2018) afirmaram que a concentração ótima de CTAB para a dispersão de MCC nunca foi relatada.

Portanto, conclui-se que a dosagem de 40% CTAB foi mais eficaz na dispersão da MCC em água, em comparação com a solução sem agente dispersante e com 20% de Pluronic ou 20% e 60% de CTAB, e esta dosagem será a dosagem utilizada nas etapas posteriores do estudo para a dispersão da MCC em água e posterior utilização nos compósitos cimentícios.

## Capítulo V

### Comportamento Mecânico dos Compósitos Cimentícios

#### 5.1 Caracterização dos compósitos cimentícios

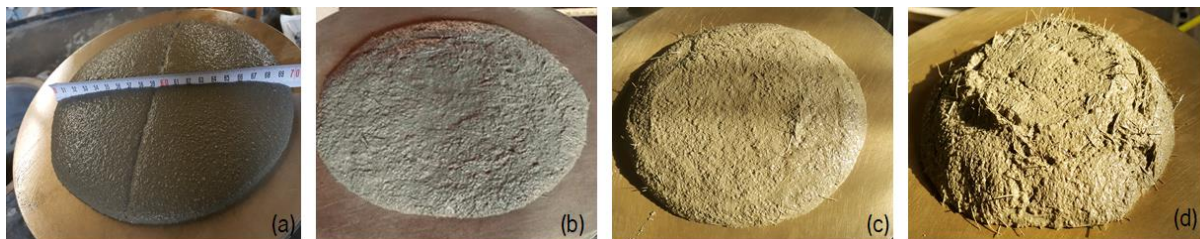
A influência da utilização de MCC e fibras de sisal como reforço de compósitos cimentícios foi investigada nos compósitos nos estados fresco e endurecido. A MC foi dispersa previamente com o auxílio de agitação magnética, de ultrassonificação e da adição dos agentes dispersantes - 20% Pluronic ou 40% CTAB (melhor dosagem encontrada na fase anterior da dispersão da MCC em água).

##### 5.1.1 Caracterização dos compósitos cimentícios no estado fresco

Estes ensaios avaliaram a influência do teor de fibras de sisal, de MCC e do teor combinado de MCC e fibras de sisal na consistência dos compósitos cimentícios no estado fresco.

##### 5.1.1.1 Influência do teor de fibras de sisal na consistência dos compósitos cimentícios no estado fresco

A influência da quantidade de fibras de sisal nas propriedades de trabalhabilidade ou de consistência/fluidez do compósito cimentício no estado fresco, determinada por meio da mesa de fluxo, é mostrada nas Figura 60 e 61 e na Tabela 5.



*Figura 60.* Ensaio de consistência na mesa de fluxo. (a) Compósito comum; (b) compósito reforçado com 0,5% sisal; (c) 1,0% sisal; e (d) 2,0% sisal.



A Figura 60 apresenta o ensaio de consistência do compósito cimentício comum (a) e dos compósitos reforçados com fibras de sisal nas dosagens de 0,5% (b), 1,0% (c) e 2,0% (d), ilustrando a diminuição drástica da trabalhabilidade com a adição de 2% de fibras de sisal. A trabalhabilidade é um parâmetro essencial pois avalia a facilidade de transporte, de manuseio e de aplicação dos compósitos no estado fresco.

Tabela 5. Consistência dos compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal.

Compósito	Índice de Consistência (mm)
Compósito comum	195,0
0,25 % Sisal	193,0
0,50 % Sisal	184,8
1,0% Sisal	174,0
2,0 % Sisal	165,8

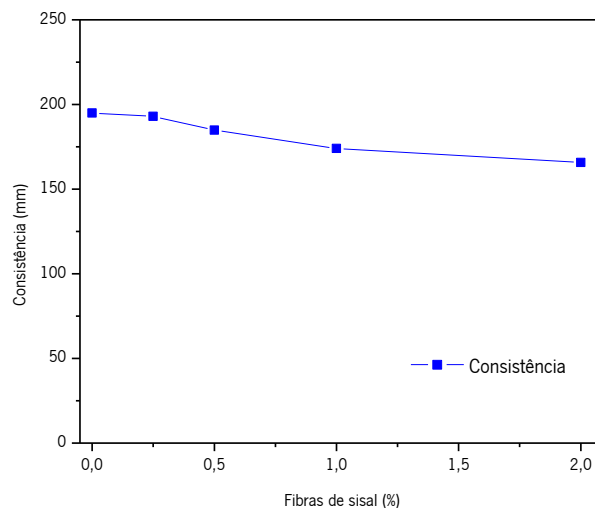


Figura 61. Influência do volume de fibras na consistência dos compósitos cimentícios reforçados com sisal.

Pode-se notar que o aumento no teor de fibras de sisal reduziu significativamente o índice de consistência do compósito fresco, conforme Tabela 5 e Figura 61. Os índices de consistência dos compósitos reforçados com 0,25%, 0,5%, 1% e 2% de fibras de sisal apresentaram uma redução de aproximadamente 1%, 5%, 10% e 15%, respectivamente, em relação ao compósito comum (Tabela 5). A razão para a diminuição do índice de consistência deve-se ao caráter hidrofílico das fibras de sisal que levou à

absorção de água da pasta do compósito, reduzindo a sua propriedade de trabalhabilidade/consistência. As fibras de sisal retêm água e incham-se, tornando o compósito menos fluido e mais compacto com o aumento da quantidade de fibras (Hospodarova *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017). Para minimizar o efeito da influência das fibras de sisal na redução da trabalhabilidade dos compósitos cimentícios, especialmente nas altas concentrações, pode-se utilizar aditivos superplastificantes (Hospodarova *et al.*, 2018), amplamente comercializados.

### 5.1.1.2 Influência do teor de MCC na consistência dos compósitos cimentícios no estado fresco

A influência do teor de MCC nas propriedades de trabalhabilidade ou consistência do compósito cimentício fresco, é mostrada na Tabela 6 e na Figura 62. A MCC, adicionada nas dosagens de 0,1% e 1,0%, foi dispersa em água, sem e com o auxílio de ultrassonificação (15 minutos).

Tabela 6. Consistência dos compósitos cimentício reforçados com MCC

Amostra	Índice de Consistência (mm)	
	sem ultrassonificação	com ultrassonificação
Compósito comum	195	-
0,1 % MCC	193	194
1,0 % MCC	160	162

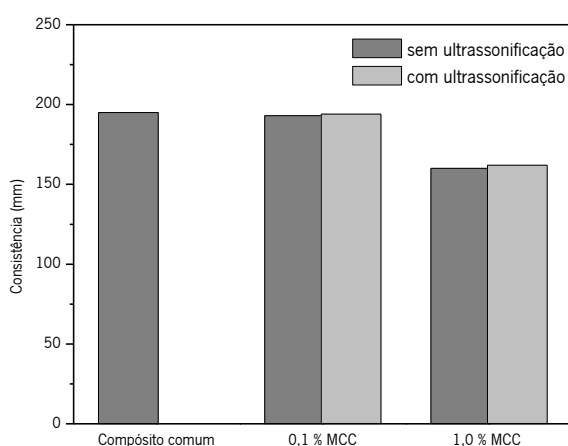


Figura 62. Influência da concentração de MCC e ultrassonificação na consistência dos compósitos cimentícios reforçados com MCC.

Ao analisar-se os dados da Tabela 6 e da Figura 62, observa-se que a adição de MCC nos compósitos cimentícios altera a reologia do compósito, diminuindo a sua trabalhabilidade. Da mesma forma como mostrado na Figura 61, o índice de consistência do compósito cimentício fresco reforçado com MCC também diminuiu consideravelmente com o aumento do conteúdo de MCC. O índice de consistência foi reduzido em aproximadamente 18% quando utilizado 1,0% de MCC, comparativamente com o compósito comum. Este valor assemelha-se ao resultado encontrado por Silva *et al.* (2018), o qual apresentou uma redução de 20% na trabalhabilidade do compósito quando adicionado 1,0% de MCC. Outros estudos realizados também apresentaram uma redução da trabalhabilidade de compósitos com a adição de MCC devido à sua grande área superficial (Silva *et al.*, 2018)(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013).

Assim, tal como nos compósitos reforçados com sisal, esta redução na trabalhabilidade deu-se em função do caráter hidrofílico da MCC. A presença de grupos -OH na superfície da MCC, ocasiona uma adesão às moléculas de água através da ligação de hidrogénio e reduz os valores do índice de consistência (Alshaghel *et al.*, 2018)(Silva *et al.*, 2018)(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013).

A adição de MCC teve um efeito ligeiramente mais alto na redução da trabalhabilidade, em relação à adição de fibras de sisal, e isto foi atribuído à sua maior área superficial e, conseqüentemente, às maiores interações com a matriz e maior capacidade de absorver água mais rapidamente. No entanto, o processo de ultrassonificação não mostrou nenhum efeito perceptível nos valores de índice de consistência dos compósitos.

#### **5.1.1.3 Influência do teor combinado de MCC e fibras de sisal na consistência dos compósitos cimentícios multiescala no estado fresco**

A influência do teor combinado da adição de MCC e de fibras de sisal nas propriedades de trabalhabilidade do compósito cimentício multiescala no estado fresco, é apresentado na Tabela 7 e Figura 63.

A consistência dos compósitos estava intimamente relacionada com a concentração de MCC e com o volume de fibras adicionadas. Em geral, um aumento no volume de fibras e na concentração de MCC reduz a trabalhabilidade do compósito.

Tabela 7. Consistência dos compósitos multiescala reforçados com MCC + sisal + 20% Pluronic ou 40% CTAB

Amostras	Índice de Consistência (mm)				
	compósito comum	compósito multiescala			
		0,25% sisal + 20% Pluronic	0,50% sisal + 20% Pluronic	0,25% sisal + 40% CTAB	0,50% sisal + 40% CTAB
0,0% MC	195,0				
0,1% MCC		179,0	172,5	189,0	183,0
0,2% MCC		175,0	169,0	180,0	169,5
0,4% MCC		174,0	167,0	192,0	179,0
0,6% MCC		167,0	161,0	190,5	198,0
0,8% MCC		159,0	159,5	205,0	206,0
1,0% MCC		148,0	152,5	196,0	197,5
1,5% MCC	-	130,0	135,5	185,5	184,5

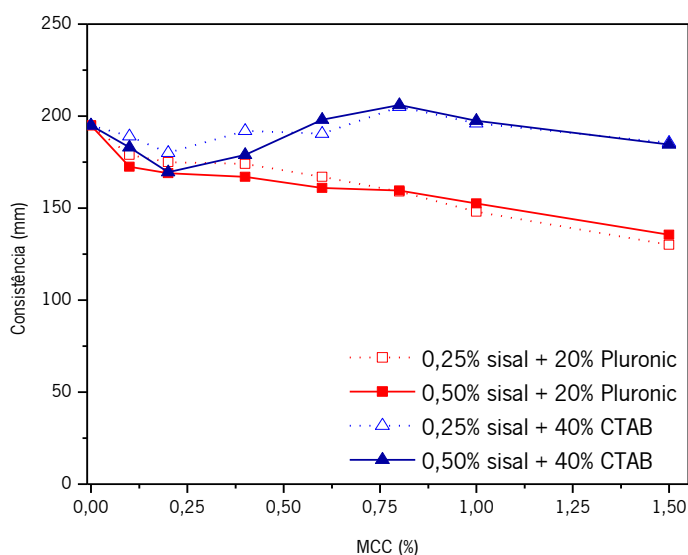


Figura 63. Influência da concentração de MCC, fibras de sisal e agentes dispersantes (Pluronic ou CTAB) na consistência de compósitos cimentícios multiescala.

A trabalhabilidade do compósito cimentício multiescala com 1,0% MCC+0,25% sisal+20% Pluronic foi reduzida em 24% (Tabela 7), por exemplo. Enquanto isto, o compósito reforçado com 1,0% de MCC teve uma redução de 18% na sua trabalhabilidade (Tabela 6), e o compósito reforçado com 0,25% de sisal apresentou um redução de apenas 1% (Tabela 5). Portanto, o compósito multiescala, com o uso da MCC e das fibras de sisal, apresentou uma maior influência nas propriedades de consistência em comparação

com os componentes individuais (MCC ou fibra de sisal) devido ao seu efeito combinado, somando-se as características hidrofílicas da MCC e sisal.

No entanto, nos compósitos multiescala onde a MCC foi dispersa com 40% CTAB, houve uma alteração deste comportamento, nas concentrações de 0,4% MCC e mais altas, com um aumento da trabalhabilidade. Isto foi atribuído à maior quantidade do agente dispersante e seus efeitos positivos, já que o CTAB é um agente dispersante catiónico, com sua cabeça catiónica e cauda hidrofóbica, que ajuda a dispersar as partículas de cimento produzindo bolsas de ar (ponte ar-cimento-ar) em torno das partículas de cimento (Alshaghel *et al.*, 2018). Adicionalmente, foi utilizada uma maior quantidade do agente antiespumante TBP (75% em relação ao CTAB), em comparação com os 50% relativamente ao Pluronic, conforme explicado adiante.

Como o uso do CTAB produziu melhores valores de trabalhabilidade, não foi necessário a adição do superplastificante nestas misturas. Diferentemente, nos compósitos com Pluronic, com dosagens acima de 0,6% de MCC, foram adicionados gradativamente 0,5 mL do superplastificante, até atingir o valor estabelecido de 165 mm, para a moldagem dos compósitos.

Entretanto, com o uso do CTAB como agente dispersante, observou-se maior produção de ar durante a mistura do compósito na argamassadeira e, conseqüentemente, menores valores de resistência, conforme apresentado adiante. Se a geração de espuma não for suprimida, a sua presença leva ao aumento da porosidade no compósito e uma diminuição das propriedades mecânicas (Parveen *et al.*, 2015).

Para resolver esta problemática, foi levada a cabo uma investigação sobre a dosagem ótima do antiespumante TBP para o CTAB. Assim, foram realizados estudos com 0%, 50%, 75% e 100% TBP (em relação à massa do CTAB), nos compósitos reforçados com 0,1% a 1,5% MCC + 0,25% sisal, para investigar o efeito na redução da espuma/bolhas de ar e, conseqüentemente, na melhoria das propriedades mecânicas.

A influência do antiespumante TBP na redução de espuma é claramente perceptível ao se fazer uma análise qualitativa da Figura 64 e, posteriormente, ao verificar-se os resultados da resistência mecânica.

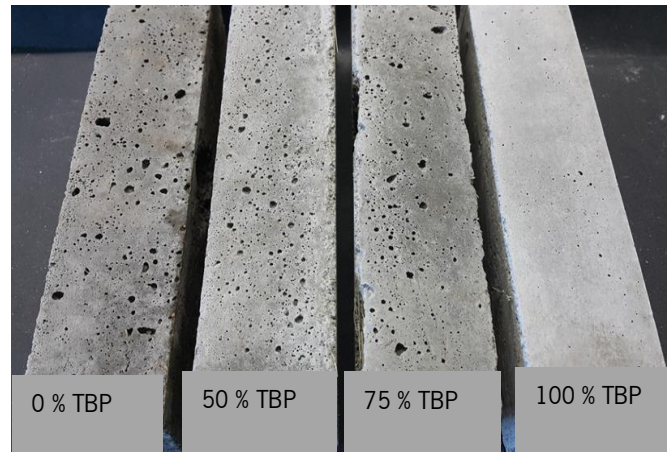


Figura 64. Influência do antiespumante TBP na formação de espuma nos compósitos cimentícios.

A ausência do TBP ou a adição de 50% e 75% TBP não foram suficientes para a supressão da espuma, o que produziu maior porosidade nos compósitos, conforme ilustrado na Figura 64. Isto pode ser explicado pelo facto de que o menor teor de antiespumante não conseguiu eliminar completamente a formação de espuma, o que levou a mais vazios de ar e defeitos nos compósitos cimentícios e a um menor desempenho mecânico (Parveen *et al.*, 2015).

Da observação da Figura 64 e dos resultados da resistência mecânica mostrada adiante, é possível concluir-se que a adição de 100%TBP foi mais eficiente na redução da espuma e da porosidade e na formação de uma microestrutura mais densa, passando a ser usada no presente trabalho como a concentração otimizada.

Parveen *et al.* (2018), Alshaghel *et al.* (2018) e Silva (2016), baseando-se na norma EN 1015-3:2004 (European Standard, 2004), recomendam como um valor de boa trabalhabilidade o índice de 180 mm  $\pm$  10 mm. Sendo assim, pode comentar-se que o reforço multiescala com MCC dispersa com o CTAB atingiu facilmente estes índices, na quase totalidade das concentrações estudadas (0,1% a 1,5% de MCC + 0,25% e 0,50% de sisal). Isto pode ser explicado pela longa cadeia hidrofóbica do CTAB e pela produção das bolhas de ar (Alshaghel *et al.*, 2018). Por outro lado, com a MCC dispersa com o Pluronic, um índice de consistência de até 170 mm, por exemplo, foi atingido somente nas concentrações menores de MCC (0,2% ou menos), mais as fibras de sisal (0,25% ou 0,50%).

## 5.1.2 Caracterização dos compósitos cimentícios no estado endurecido

Na avaliação do comportamento mecânico dos compósitos cimentícios no estado endurecido verificou-se: a resistência à compressão, à flexão, energia de fratura, a análise da propagação das fissuras, o deslocamento da abertura da entrada do entalhe (CMOD) e a interface fibra-matriz ("pull-out").

### 5.1.2.1 Resistência à compressão

A influência da adição de fibras de sisal e de MCC na resistência à compressão, foi avaliada por meio de uma série de ensaios, após 28 e 56 dias de hidratação. Os ensaios foram realizados com os compósitos: comum; reforçados com MCC (0,1% e 1,0%); reforçados com sisal (0,25%, 0,5%, 1,0% e 2,0%); e multiescala, reforçados com MCC (0,1%, 0,2%, 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0% e 1,5%) + sisal (0,25% e 0,50%) + Pluronic ou CTAB.

#### a) Resistência à compressão do compósito cimentício comum - referência

A Tabela 8 apresenta os resultados da resistência máxima à compressão do compósito comum, utilizado como referência, aos 28 e 56 dias de hidratação.

Tabela 8. Resistência à compressão do compósito comum aos 28 e 56 dias de hidratação.

Amostra	Resistência à compressão (MPa)		Incremento (%)
	28 dias	56 dias	
Compósito comum	42,32 ± 0,83	53,03 ± 1,55	25,31

Verifica-se que o compósito comum apresentou uma resistência à compressão de aproximadamente 42 MPa, aos 28 dias, e de 53 MPa, aos 56 dias, representando um incremento de 25% neste período (Tabela 8).

### b) Resistência à compressão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC

A Tabela 9 e a Figura 65 mostram os resultados da resistência à compressão dos compósitos cimentícios comum e reforçado com 0,1% e 1,0% MCC, sem e com ultrassonificação, aos 28 e 56 dias de hidratação.

Tabela 9. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC – dispersas sem e com ultrassonificação, aos 28 e 56 dias de hidratação.

Amostras	Resistência à compressão (MPa)	Incremento em relação ao compósito comum (%)	Incremento em função da ultrassonificação (%)	Resistência à compressão (MPa)	Incremento em relação ao compósito comum (%)	Incremento em função da ultrassonificação (%)
	28 dias			56 dias		
Compósito comum	42,32 ± 0,83	-	-	53,03 ± 1,55	-	-
0,1% MCC - sem ultrassonificação	47,60 ± 0,70	12,47	-	55,04 ± 0,45	3,79	-
0,1% MCC - com ultrassonificação	50,99 ± 0,90	20,49	7,12	55,81 ± 1,04	5,24	1,40
1,0% MCC - sem ultrassonificação	46,47 ± 1,10	9,81	-	48,56 ± 0,78	-8,43	-
1,0% MCC - com ultrassonificação	49,53 ± 0,70	17,03	6,58	50,79 ± 0,25	-4,22	4,59

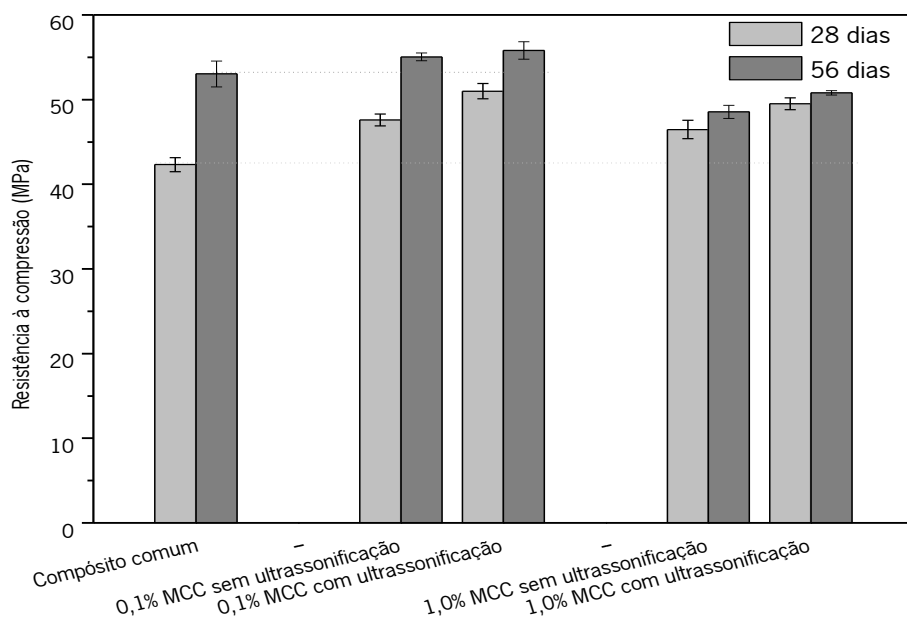


Figura 65. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC – dispersas sem e com ultrassonificação, aos 28 e 56 dias de hidratação.



Ao examinar os dados da Tabela 9 e o gráfico apresentado na Figura 65, nota-se claramente que a menor dosagem adicionada de MCC (0,1%) resultou nos melhores resultados de resistência à compressão. Verifica-se que a adição de apenas 0,1% de MCC resultou em um incremento significativo da resistência à compressão de 20,5%, aos 28 dias de hidratação.

Com a adição de uma maior concentração de MCC (1,0%), os compósitos cimentícios apresentaram uma resistência à compressão diminuída, e isso foi atribuído por Parveen *et al.* (2017) e Silva *et al.* (2018) ao aumento da aglomeração de MCC, conforme observado nas micrografias óticas e nos resultados de espectroscopia por UV-Vis exibidos anteriormente. No entanto, isto pode ser explicado principalmente pelo caráter hidrofílico da MCC, que absorve uma maior quantidade de água e leva a uma redução da hidratação do cimento (Izquierdo, 2011), tornando o material mais seco, mais poroso, com maior formação de vazios, e com menor resistência (Silva *et al.*, 2018)(Parveen *et al.*, 2018).

Agora, ao examinar-se a influência da ultrassonificação na dispersão da MCC e conseqüentemente na resistência à compressão, verifica-se na Tabela 9 e Figura 65 que os compósitos onde a MCC foi dispersa com o auxílio de ultrassonificação (15 minutos), apresentam resistência à compressão superior, quando comparados com aqueles sem ultrassonificação. Por exemplo, a ultrassonificação melhorou em até 7,1% a resistência à compressão aos 28 dias do compósito com 0,1% MCC (Tabela 9). Isto comprova o efeito benéfico da ultrassonificação na dispersão da MCC e, conseqüentemente, nas melhores propriedades mecânicas do compósito, nomeadamente, na resistência à compressão.

Sendo assim, os maiores incrementos da resistência à compressão, obtidos com 0,1% MCC, podem ser atribuídos à melhor dispersão da MCC, à sua maior área superficial, em comparação com os aglomerados de MCC, bem como a uma maior formação de produtos de hidratação e a uma microestrutura mais rígida que pode levar à redução do tamanho dos poros do compósito (Silva *et al.*, 2018)(Parveen *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017). Neste caso, o incremento pode ser atribuído ao mecanismo de agente nucleador da MCC, com a melhoria do processo de hidratação e a melhoria da microestrutura, e ao efeito de preenchimento (filler) das partículas de dimensões reduzidas e dispersas da MCC na matriz, a preencher os vazios dentro da matriz (Alrekabi *et al.*, 2017).

Parveen *et al.* (2017) afirmam que a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila da MCC e os produtos de hidratação de cimento também pode levar a uma forte ligação entre eles. Afirmam ainda que a pequena estrutura da MCC ( $\approx 50 \mu\text{m}$ ), ajuda a dispersar as partículas de cimento ( $\approx 1-70$

µm) de forma eficiente, de modo semelhante às partículas de cinzas volantes (≈20 µm). Isso resultou numa formação homogênea de produtos de hidratação e microestrutura mais densa.

Agora, comparando-se os resultados das resistências à compressão aos 28 e 56 dias de hidratação, na Tabela 9, observa-se os maiores incrementos nos estágios iniciais de hidratação, ou seja, aos 28 dias, em comparação com o compósito comum. Silva *et al.* (2018) relatam que, nos estágios iniciais, há uma formação geral mais alta de produtos de hidratação, já que a MCC atua como centro de nucleação dos hidratos de cimento devido à presença de grupos -OH; e os produtos C-S-H crescem na superfície da MCC. Nos estágios posteriores (56 dias), a formação de produtos de hidratação satura, resultando numa quantidade semelhante de produtos de hidratação em compósitos comuns e reforçados com MCC. Conseqüentemente, há um menor incremento ou diminuição nas propriedades compressivas, especialmente nas maiores concentrações de MCC, devido ao caráter hidrofílico da MCC, ao seu maior consumo de água e aglomerações (Silva *et al.*, 2018).

O aumento nas propriedades compressivas de compósitos cimentícios através da incorporação de MCC foi observado anteriormente (Silva *et al.*, 2018)(Moraes, 2017)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017)(S. Ferreira, 2016), porém não com resultados tão expressivos.

Por exemplo, Ferreira (2016) não conseguiu incrementos nas resistências à compressão com a adição de MCC, sem agentes dispersantes. Moraes *et al.* (2018), obtiveram um aumento de apenas 1,75%, com a adição de 0,2% de MCC. Silva *et al.* (2018) obtiveram um aumento na resistência máxima à compressão de 19,8%, porém, com a adição de 0,2% MCC. Outras menores dosagens atingidas foram de 0,5% ou 1,0% MCC (Parveen *et al.*, 2018).

Portanto, o incremento da resistência à compressão de 20,5% com 0,1% MCC, aos 28 dias, já é um grande avanço, pois demonstra que com a metade da dosagem de MCC adicionada anteriormente – 0,2% MCC por Silva *et al.* (2018), – atingiu-se valores de resistência à compressão levemente superiores, representando por conseguinte uma economia. Isto foi atribuído à melhor dispersão da MCC, utilizando-se a ultrassonificação, em comparação com a agitação magnética, e a adição dos agentes dispersantes (Silva *et al.*, 2018).

### c) Resistência à compressão dos compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal

A Tabela 10 e a Figura 66 apresentam as resistências máximas à compressão dos compósitos cimentícios comum e dos compósitos reforçados com diferentes percentagens de fibras de sisal, 0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0%, aos 28 e 56 dias de hidratação.

Tabela 10. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal, aos 28 e 56 dias.

Amostras	Resistência à compressão	Incremento (%)	Resistência à compressão	Incremento (%)
	(MPa)		(MPa)	
	28 dias		56 dias	
Compósito comum	42,32 ± 0,83	-	53,03 ± 1,55	-
0,25% sisal	40,83 ± 1,35	-3,52	50,25 ± 1,19	-5,24
0,50% sisal	39,42 ± 0,78	-6,85	47,48 ± 1,56	-10,47
1,0% sisal	33,51 ± 0,85	-20,82	44,70 ± 0,58	-15,70
2,0% sisal	26,07 ± 1,29	-38,40	32,08 ± 0,72	-39,51

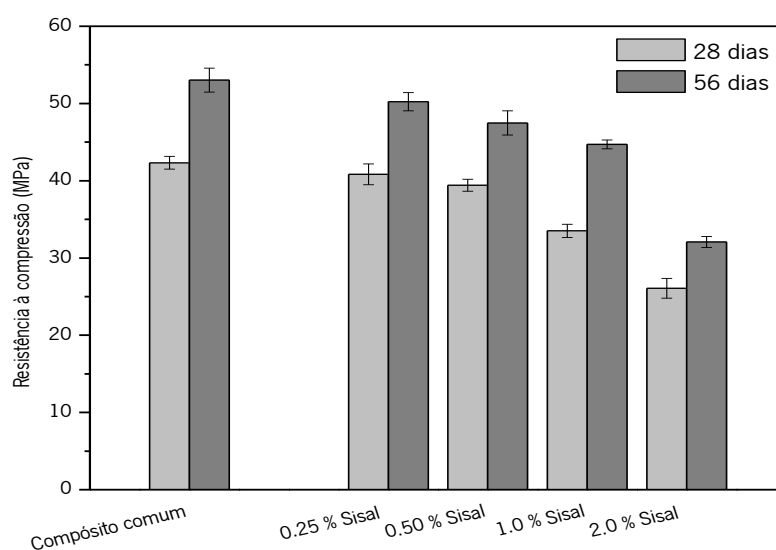


Figura 66. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal, aos 28 e 56 dias

Nota-se claramente na a Figura 66 e na Tabela 10 a influência da adição das fibras de sisal na resistência à compressão dos compósitos cimentícios. A adição de 0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0% de fibras de sisal

reduziu a resistência à compressão dos compósitos, em aproximadamente 3,5%, 6,9%, 20,8% e 38,4%, respectivamente, aos 28 dias de hidratação. Já aos 56 dias de hidratação, estas reduções foram de 5,2%, 10,5%, 15,6% e 39,5% respectivamente.

Estes resultados são consistentes com os resultados obtidos por investigadores em estudos anteriores, como, por exemplo, a redução de 24,89% na resistência à compressão aos 28 dias, do compósito com a adição de 2% de fibras de sisal, também com 2 cm de comprimento, nos estudos por Santos *et al.* (2014).

Outros estudos também sugeriram reduções significativas na resistência à compressão de compósitos cimentícios, adicionando fibras curtas de sisal, na ordem de 36-37% com a adição de 0,5% e 1,0% (Izquierdo, 2011) e de 30% e 50%, com a adição de 4% e 6%, respectivamente, (Lima, Toledo Filho and Melo Filho, 2014), aos 28 dias.

Esta redução na resistência à compressão do compósito quando da adição das fibras de sisal, é proporcional ao volume de fibras, e isto foi atribuído principalmente à maior formação de vazios, ao aumento da porosidade (Lima *et al.*, 2017)(Lima, Toledo Filho and Melo Filho, 2014)(Santos *et al.*, 2014) e à diminuição da densidade do compósito reforçado com fibras (Fujiyama, Darwish and Pereira, 2014), em comparação ao compósito comum. Adicionalmente, isto também é explicado pelo aumento da porosidade inerente às fibras e sua natureza hidrofílica, levando a uma redução da hidratação do cimento (Izquierdo, 2011).

Fujiyama, Darwish e Pereira (2014) relatam que a influência deletéria das fibras de sisal sobre a resistência à compressão do compósito é mais significativa para fibras longas do que para fibras mais curtas, por exemplo 45 mm e 25 mm. Esse resultado pode estar relacionado ao facto de as fibras de menor dimensão terem se acomodaram e se distribuíram melhor no compósito (Izquierdo, 2011), razão pela qual, neste trabalho foram utilizadas fibras curtas de 20 mm, dispersas cuidadosamente e aleatoriamente na matriz.

Lima *et al.* (2017) afirmaram que apesar da diminuição da resistência à compressão, mesmo assim, o menor valor obtido naquela pesquisa (de cerca de 15 MPa), ainda era suficiente para o uso daquele material em aplicações estruturais; e no caso deste trabalho, o valor mínimo é ainda superior, ou seja, de 26 MPa aos 28 dias, com 2% de fibras de sisal.

**d) Resistência à compressão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com fibras de sisal e MCC, dispersas com Pluronic**

As resistências à compressão dos compósitos cimentícios comum e multiescala reforçados com 0,25% ou 0,50% sisal + MCC (a variar de 0,1% a 1,5%) dispersas com 20% Pluronic, aos 28 e 56 dias de hidratação são relacionadas na Tabela 11 e representadas na Figura 67.

*Tabela 11. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,25% ou 0,50% sisal + MCC (a variar de 0,1% a 1,5%), dispersas com 20% Pluronic, aos 28 e 56 dias de hidratação.*

Amostras	Resistência à compressão (MPa)	Incremento (%)	Resistência à compressão (MPa)	Incremento (%)
	28 dias		56 dias	
Compósito comum	42,32 ± 0,83	-	53,03 ± 1,55	-
0,1% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	47,44 ± 0,58	12,08	55,04 ± 1,28	3,81
0,2% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	42,54 ± 3,45	0,51	43,45 ± 1,71	-18,06
0,4% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	37,84 ± 2,26	-10,58	41,02 ± 2,20	-22,63
0,6% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	34,10 ± 1,42	-19,43	45,03 ± 3,05	-15,08
0,8% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	35,45 ± 3,30	-16,23	34,15 ± 1,79	-35,60
1,0% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	41,04 ± 0,87	-3,02	47,75 ± 0,61	-9,95
1,5% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	32,26 ± 2,17	-23,78	39,22 ± 1,13	-26,03
0,1% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	50,09 ± 0,86	18,36	54,61 ± 1,90	3,00
0,2% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	37,44 ± 2,69	-11,53	38,56 ± 3,01	-27,28
0,4% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	33,03 ± 2,94	-21,96	34,07 ± 1,77	-35,74
0,6% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	37,32 ± 1,10	-11,83	38,97 ± 2,50	-26,51
0,8% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	41,94 ± 2,37	-0,90	45,80 ± 4,45	-13,63
1,0% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	41,12 ± 0,77	-2,85	44,74 ± 0,42	-15,63
1,5% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	44,38 ± 1,42	4,85	47,50 ± 1,86	-10,43

O antiespumante TBP foi utilizado para suprimir a formação de espuma durante a mistura dos compósitos. A concentração de antiespumante utilizada foi metade da concentração de Pluronic (0,50% Pluronic), conforme recomendações de estudos anteriores (Alshaghel *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017).

Ao examinar-se o gráfico apresentado na Figura 67, é nítido que as maiores resistências à compressão ocorreram com a menor dosagem, 0,1% MCC. Por exemplo, o compósito com 0,1% MCC + 0,5% sisal apresentou um incremento de 18,4% na resistência à compressão aos 28 dias (Tabela 11). Este

comportamento foi semelhante aos resultados anteriores, quando somente MCC foi adicionada à matriz, conforme apresentado na Figura 65.

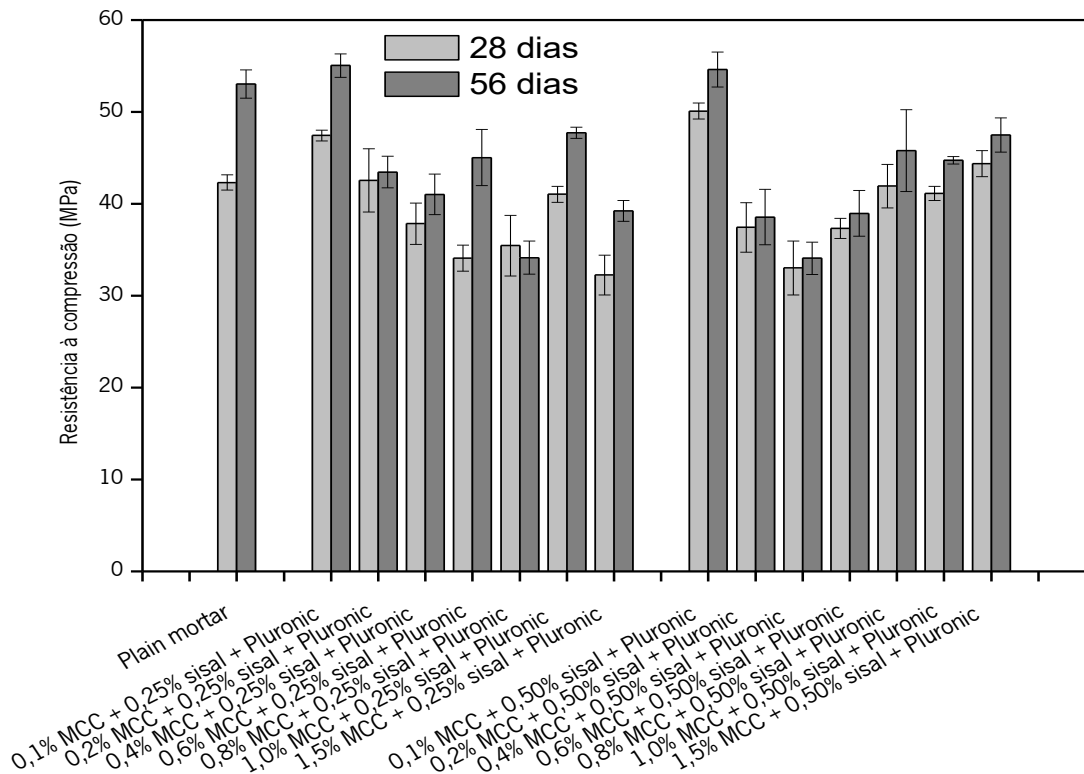


Figura 67. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,25% e 0,50% sisal + MCC (a variar de 0,1% a 1,5%), dispersas com Pluronic, aos 28 e 56 dias de hidratação.

Tal como explicado anteriormente, isto pode ocorrer devido à melhor dispersão da MCC, à maior área superficial e à menor absorção de água pela MCC, em comparação com as dosagens maiores, à maior formação de produtos de hidratação e a uma melhor microestrutura (Parveen *et al.*, 2018)(Silva *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017), a qual será discutida em detalhe nas seções a seguir. Um aumento adicional na concentração de MCC também reduziu consideravelmente a resistência à compressão, e isto pode ser explicado pela maior absorção de água e maior aglomeração da MCC, que pode ter acarretado vazios e defeitos nos compósitos e levado a um desempenho mecânico inferior e irregular, explicando o comportamento não linear (Silva *et al.*, 2018)(Parveen *et al.*, 2018).

Sanchez and Sobolev (2010) afirmam que mesmo em baixas concentrações, problemas de autoagregação podem reduzir os benefícios de seu pequeno tamanho, devido à criação de bolsões que não reagiram, levando a uma maior concentração de tensões no material. Sendo assim, em maiores dosagens (tais como 1,5%), o problema de autoagregação e aglomerados é ainda maior.

Mohammed, Ahmed and Osman (2014) afirmam que a MCC, quando dispersa uniformemente, preenche os espaços entre as partículas, até certo ponto, em função do seu reduzido tamanho, o que leva a produção de superfícies regulares e ao aumento da resistência, já que os grupos hidroxila na MCC permitem a absorção de água e que haja caráter de adesão.

Considerando a melhor relação custo-benefício, ou seja, o melhor desempenho com a menor dosagem, o prosseguimento das novas etapas da investigação, com caracterizações complementares, sejam mecânicas, de microestrutura e de durabilidade, focará na menor dosagem de MCC (0,1%).

#### **e) Resistência à compressão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com fibras de sisal e MCC, dispersas com o CTAB**

As resistências à compressão do compósito comum e dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,25% ou 0,50% de fibras de sisal, mais MCC (a variar de 0,1% a 1,5%), utilizando 40% CTAB (melhor dosagem encontrada na fase da dispersão da MCC em água), são expressas na Tabela 12 e na Figura 68.

Na Tabela 12 e, principalmente, na Figura 68, pode observar-se que uma quantidade não otimizada do antiespumante TBP resultou numa menor resistência à compressão. Por exemplo, é claramente visível no gráfico da Figura 68 uma redução drástica da resistência à compressão dos compósitos multiescala com 0,8% MCC + 0,25% sisal + CTAB, quando apenas 50% TBP, aos 28 dias, e 75% de TBP, aos 56 dias, foram utilizados. As resistências à compressão nestes casos tiveram uma redução significativa de 71,8% e 56,8%, respetivamente, em relação ao compósito comum. Outra diminuição acentuada da resistência à compressão foi observada com o compósito multiescala com 1,5% MCC + 0,25% sisal, aos 56 dias, com uma redução de 63,5%, já que neste caso não foi utilizado o antiespumante TBP.

Tabela 12. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,25% e 0,50 sisal + MCC (a variar de 0,1% a 1,5%), com 40% CTAB (a variar a % de TBP), aos 28 e 56 dias de hidratação.

Amostras	Resistência à	Incremento (%)	Resistência à	Incremento (%)
	compressão (MPa)		compressão (MPa)	
	28 dias		56 dias	
Compósito comum	42,32 ± 0,83	-	53,03 ± 1,55	-
0,1% MCC + 0,25% sisal + CTAB (100% TBP)	51,87 ± 1,58	22,57	55,83 ± 0,39	5,28
0,2% MCC + 0,25% sisal + CTAB (75% TBP - 28d) (100% TBP - 56d)	40,28 ± 3,59	-4,82	38,27 ± 4,34	-27,83
0,4% MCC + 0,25% sisal + CTAB (75%TBP - 28d) (100% TBP - 56d)	34,67 ± 3,27	-18,07	44,65 ± 2,75	-15,80
0,6% MCC + 0,25% sisal + CTAB (100% TBP)	33,66 ± 1,56	-20,46	44,26 ± 3,64	-16,54
0,8% MCC + 0,25% sisal + CTAB (50% TBP - 28d) (75% TBP - 56d)	11,94 ± 1,57	-71,78	22,91 ± 1,83	-56,80
1,0% MCC + 0,25% sisal + CTAB (100% TBP)	50,71 ± 0,92	19,83	53,76 ± 1,00	1,38
1,5% MCC + 0,25% sisal + CTAB (100% TBP - 28d) (0% TBP - 56d)	40,39 ± 3,73	-4,56	19,35 ± 1,69	-63,51
0,1% MCC + 0,50% sisal + CTAB	52,55 ± 0,85	24,17	57,62 ± 1,02	8,66
0,2% MCC + 0,50% sisal + CTAB	38,10 ± 3,11	-9,97	42,81 ± 1,76	-19,27
0,4% MCC + 0,50% sisal + CTAB	32,87 ± 2,13	-22,33	35,89 ± 4,71	-32,32
0,6% MCC + 0,50% sisal + CTAB	36,58 ± 2,46	-13,56	42,60 ± 2,04	-19,67
0,8% MCC + 0,50% sisal + CTAB	42,75 ± 4,65	1,02	34,66 ± 2,85	-34,64
1,0% MCC + 0,50% sisal + CTAB	54,85 ± 1,25	29,61	54,41 ± 1,02	2,60
1,5% MCC + 0,50% sisal + CTAB	39,46 ± 1,64	-6,76	45,77 ± 4,93	-13,69

Numa investigação recente, Ferreira (2016) também observou esta abrupta redução da resistência à compressão com o uso do CTAB. Isso agora pode ser explicado pelo facto de que a ausência ou a menor quantidade de antiespumante, não conseguiu eliminar completamente a formação de espuma, o que levou a um maior volume de vazios nos compósitos cimentícios (Figura 64) e ao desempenho mecânico inferior.

Portanto, percebe-se claramente na

Figura 68 que as melhores resistências à compressão foram conseguidas com compósitos cimentícios multiescala quando uma dosagem otimizada do antiespumante (100% em relação ao CTAB) foi utilizada, em função da menor formação de espumas e vazios, facto que leva, consequentemente, a uma maior resistência à compressão.



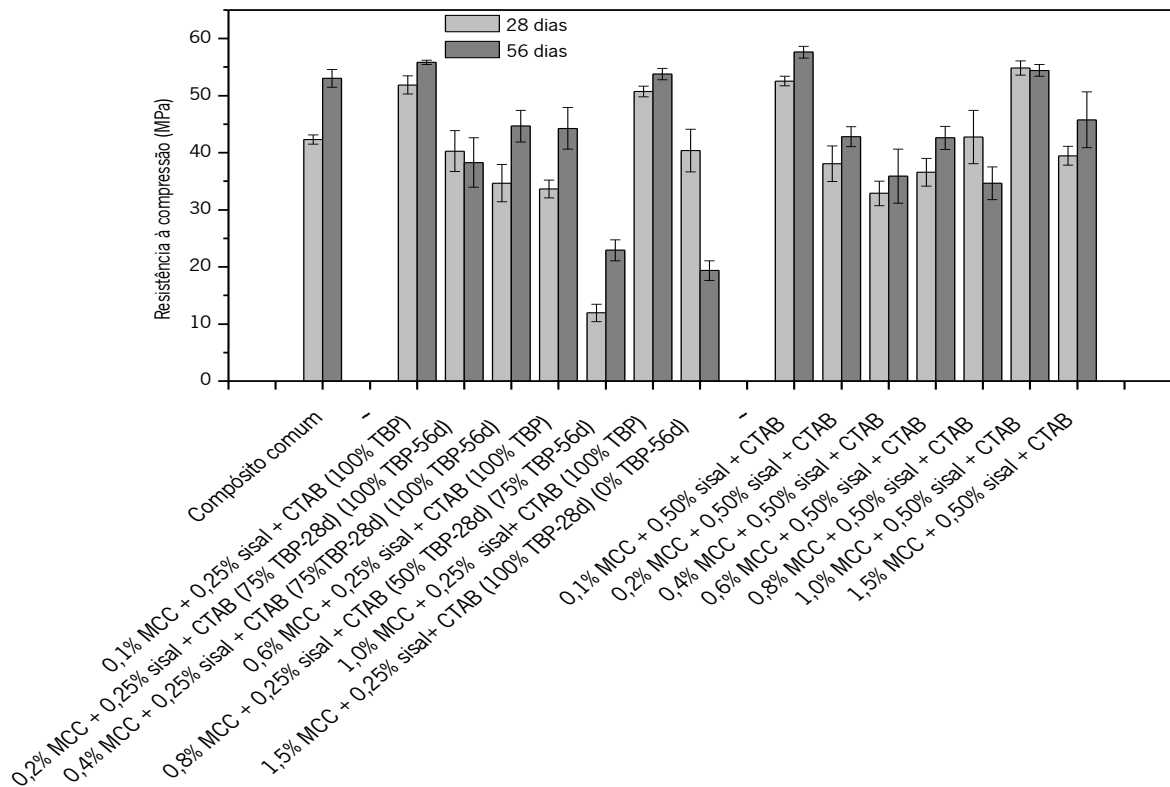


Figura 68. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,25% e 0,50% sisal + MCC (0,1% a 1,5%), com CTAB (variando a % de TBP), aos 28 e 56 dias de hidratação.

Esta dosagem ótima do antiespumante TBP está de acordo com os resultados encontrados paralelamente por Alshaghel *et al.* (2018), que também perceberam que a proporção de 100% TBP em relação ao CTAB resultou em melhores dispersões de CNT e MCC, e, conseqüentemente, em melhores propriedades mecânicas, em comparação com a dosagem de 75% TBP estudada.

Assim, tal como no caso dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal + MCC, dispersas com Pluronic, apresentado na secção anterior, as maiores resistências à compressão aconteceram com a menor dosagem de MCC, ou seja, 0,1%. Por exemplo, o compósito com 0,1% MCC + 0,25% sisal + CTAB apresentou um incremento de 22,6% na resistência à compressão aos 28 dias de hidratação, em comparação ao compósito comum, conforme dados da Tabela 12. Mesmo com a adição de uma maior quantidade de fibras de sisal na matriz, o efeito da MCC foi novamente comprovado, com um incremento de 24,2% na resistência à compressão aos 28 dias, no compósito com 0,1% MCC + 0,50% sisal + CTAB

(Tabela 12), assim como no caso anterior, com o Pluronic. Novamente, isto ocorreu devido à influência positiva da MCC na matriz, com a possível melhoria da microestrutura, da porosidade e a melhoria da interface fibra/matriz, conforme resultados detalhados que serão apresentados posteriormente.

**f) Resistência à compressão dos compósitos cimentícios comum, reforçados com sisal, com MCC e multiescala (MCC + sisal)**

Para um efeito comparativo, a Figura 69 apresenta um gráfico com todos os resultados das resistências à compressão dos ensaios realizados.

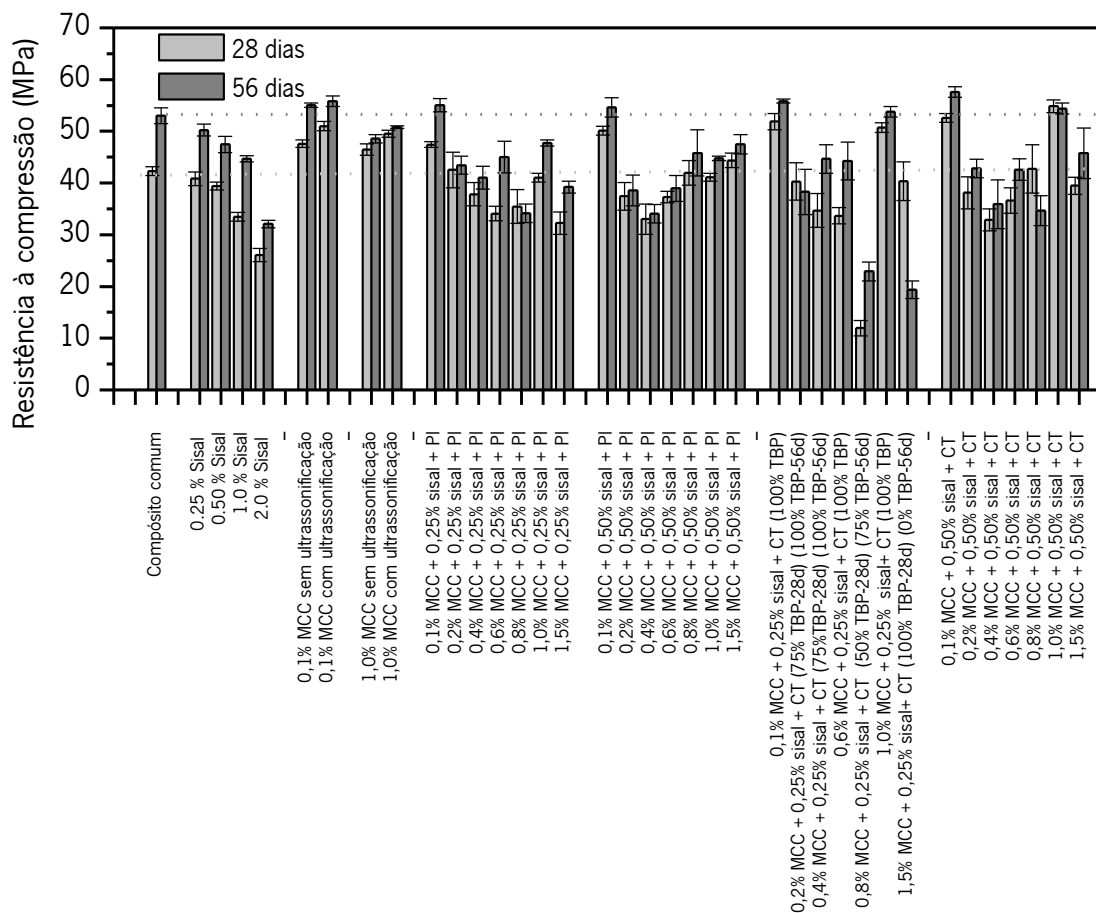


Figura 69. Resistência à compressão dos compósitos cimentícios comuns, reforçados com sisal, reforçados com MCC – sem e com ultrassonificação, e multiescala, reforçados com sisal + MCC, dispersas com Pluronic ou CTAB.

Ao analisar-se a Figura 69, pode observar claramente a influência da adição de fibras de sisal, da MCC, e o efeito combinado das fibras de sisal e de MCC nas resistências à compressão.

A adição de fibras de sisal diminuiu a resistência à compressão dos compósitos, proporcionalmente ao volume de fibras adicionadas.

A adição de uma menor quantidade de MCC (0,1%) aumentou a resistência à compressão, em comparação com uma maior quantidade de MCC e com o compósito comum.

A ultrassonificação por 15 minutos melhorou a dispersão da MCC e contribuiu para o aumento da resistência à compressão, em especial, com 0,1% de MCC. Esta melhoria pode ser atribuída à melhor dispersão da MCC no compósito, com maior homogeneidade, a contribuir para uma melhor hidratação do cimento (Parveen *et al.*, 2017).

Em todos os compósitos com adição de MCC, a dosagem de 0,1% de MCC foi a que apresentou os melhores resultados. Recentemente, Fu, Montes, *et al.* (2017) afirmaram que parece existir uma dosagem ideal para o benefício da resistência em compósitos cimentícios reforçados com nanocristais de celulose. O facto de as melhores resistências à compressão terem sido obtidas com a menor dosagem de MCC (0,1%), pode ser atribuído à circunstância de os cristais individuais da MCC apresentarem maior área de superfície (em comparação aos aglomerados de MCC), menor absorção de água (em comparação com as maiores dosagens de MCC), menor aglomeração, maior homogeneidade e diminuição dos vazios na matriz, com possível melhor hidratação do cimento e melhor microestrutura, que levaram a maiores resistências à compressão (Silva *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017).

A determinação da melhor dosagem do antiespumante utilizado (TBP) no caso da dispersão com o CTAB, levou a melhoria das resistências à compressão, sendo a dosagem de 100% TBP (em relação ao CTAB) a quantidade otimizada. Este facto representa um avanço na investigação neste domínio, já que nos estudos recentes realizados por Ferreira (2016) se verificou que a não otimização do agente antiespumante resultou em drásticas reduções das resistências à compressão dos compósitos reforçados com MCC, dispersos com CTAB. Uma dosagem não otimizada de antiespumante não consegue eliminar completamente a formação de espuma, o que leva a maior volume de vazios, defeitos nos compósitos cimentícios e menores resistências à compressão (Parveen *et al.*, 2015).

Os maiores incrementos nas resistências à compressão, com a adição de MCC, foram observados nos estágios iniciais de hidratação, ou seja, aos 28 dias, conforme explicado anteriormente.

Os compósitos multiescala apresentaram um efeito combinado, com propriedades de um compósito híbrido de MCC e fibras de sisal, com maiores resistências à compressão conseguidas com a menor dosagem de MCC (0,1%) e com o efeito da MCC a sobressair-se ao efeito do volume de fibras adicionadas, facto justificado pela possível melhoria da hidratação do cimento e pela microestrutura.

Dentre os valores de maior resistência à compressão, com a menor dosagem de MCC, o compósito que apresentou o melhor desempenho foi o de 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB, com um incremento de 24,17%, aos 28 dias, em relação ao compósito comum. Este resultado vem corroborar com os melhores resultados na dispersão da MCC com o CTAB, em comparação com o Pluronic, apresentados anteriormente.

O maior incremento na resistência à compressão foi de 29,6%, atingida com o compósito 1,0% MCC + 0,50% sisal + CTAB, aos 28 dias. Mesmo com uma dosagem maior de MCC, isto pode ser explicado em função das propriedades mecânicas da MCC e da sua possível maior dispersão com o uso do CTAB, melhor hidratação e microestrutura.

Portanto, o aumento nas resistências à compressão dos compósitos cimentícios multiescala conseguido com a dosagem mínima de 0,1% MCC é muito mais expressivo que os estudos anteriores, com 0,2%, 0,3%, 0,5%, 1,0%, 2,5% e até 3% de MCC (Alshaghel *et al.*, 2018)(Zampieri, Capelin and Vanderlei, 2018)(Silva *et al.*, 2018)(Parveen *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017)(Moraes, 2017)(Sartori, 2017)(S. Ferreira, 2016)(S. P. C. Ferreira, 2016)(Silva, 2016)(Anju, Ramamurthy and Dhamodharan, 2016)(Mohammed, Ahmed and Osman, 2014)(Hoyos, Cristia and Vázquez, 2013).

Em conclusão, considerando-se que os melhores resultados foram atingidos com 0,1% de MCC, em comparação com os resultados anteriores, isto representa uma economia de MCC de, no mínimo, o dobro (em relação à 0,2% MCC), sendo um grande avanço para a ciência dos materiais e compósitos cimentícios e uma economia significativa.

### 5.1.2.2 Resistência à tração na flexão

As resistências à tração na flexão do compósito cimentício comum e dos compósitos reforçados com fibras de sisal, MCC e multiescala (sisal + MCC), dispersas com Pluronic ou CTAB, são apresentados a seguir.

#### a) Resistência à tração na flexão do compósito cimentício comum

A resistência máxima à tração na flexão do compósito cimentício comum, aos 28 e 56 dias de hidratação, e as respectivas deformações na rutura, são apresentadas na Tabela 13, com as curvas típicas médias do comportamento à flexão ilustradas na Figura 70.

Tabela 13. Resistências à flexão e deformações do compósito cimentício comum aos 28 e 56 dias de hidratação.

Compósito comum	Resistência à flexão (MPa)	Deformação na rutura (mm/mm)
28 dias	6,64 ± 0,13	0,0057 ± 0,0002
56 dias	7,58 ± 0,03	0,0053 ± 0,0001

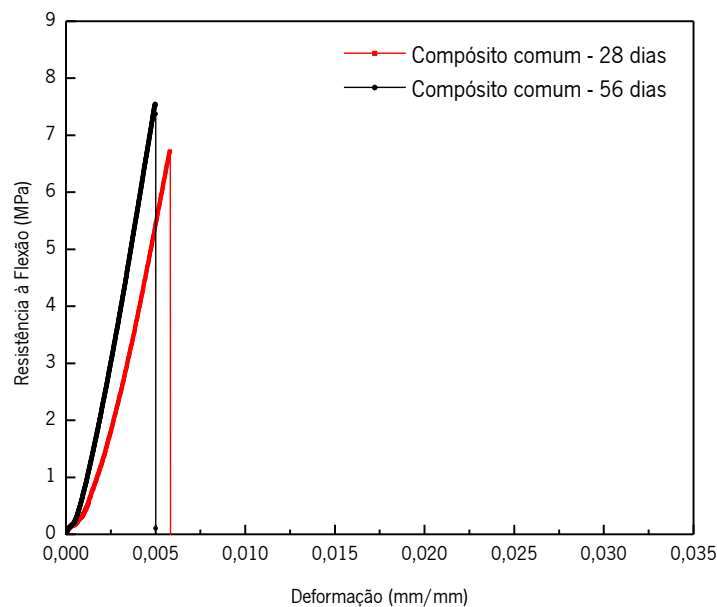


Figura 70. Comportamento à flexão do compósito cimentício comum aos 28 e 56 dias de hidratação.

Observa-se na Tabela 13 que o aumento da resistência à flexão do compósito comum, ao longo do período de 28 e 56 dias hidratação, foi de 14,2%. Adicionalmente, a matriz diminuiu a sua deformação na rutura de 0,0057 (mm/mm) para 0,0053 (mm/mm), respetivamente, neste mesmo período (Tabela 13 e Figura 70).

É possível observar o modo de rutura do compósito comum e caracterizá-lo como uma fratura repentina e catastrófica, devido ao declínio repentino na curva após a carga máxima ser atingida. Este comportamento típico de material frágil já era esperado, sendo esta a característica dos compósitos cimentícios, como o betão. É possível observar uma zona elástica linear antes da fissuração, seguida por uma rápida diminuição da resistência, como confirmado por diferentes trabalhos de investigação (Castoldi, Souza and Silva, 2019). Nos compósitos sem fibras, a formação da primeira fissura leva imediatamente à falha total, ou seja, a leitura do medidor na máquina de ensaio para a determinação da resistência à flexão cai repentinamente para zero (Bentur and Mindess, 2007).

A falha repentina, de natureza catastrófica, em corte, ocorre sem aviso prévio. Assim, o reforço do compósito é crucial para aumentar sua capacidade de resistência à flexão. (Alam, Sapuan and Mansor, 2017).

#### **b) Resistência à tração na flexão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC**

Os resultados dos ensaios de resistência à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC (0,1% e 1,0%), após 28 e 56 dias de hidratação, são apresentados na Tabela 14 e Figura 71.

*Tabela 14. Resistência à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC (0,1% e 1,0%), aos 28 e 56 dias.*

Amostras	Resistência à flexão (MPa)	Deformação na rutura (mm/mm)	Resistência à flexão (MPa)	Deformação na rutura (mm/mm)
	28 dias		56 dias	
Compósito comum	6,64 ± 0,13	0,0057 ± 0,0002	7,58 ± 0,03	0,0053 ± 0,0001
0,1% MCC	6,49 ± 0,09	0,0078 ± 0,0002	6,21 ± 0,25	0,0045 ± 0,0001
1,0% MCC	6,07 ± 0,20	0,0052 ± 0,0003	6,79 ± 0,12	0,0056 ± 0,0002

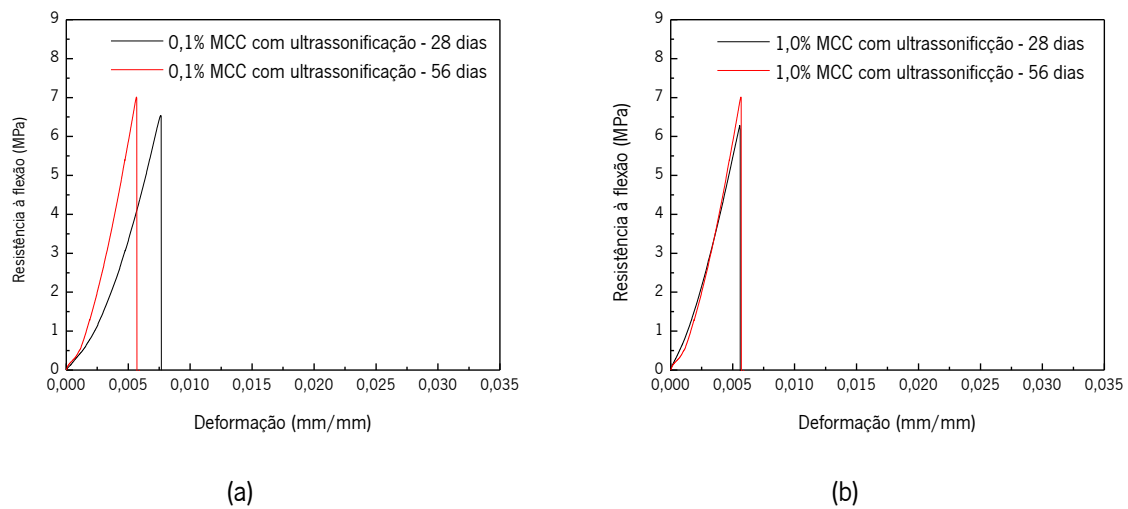


Figura 71. Comportamento à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com MCC, aos 28 e 56 dias: (a) 0,1% MCC; (b) 1,0% MCC.

Na Figura 71, observa-se o comportamento de ruptura frágil e repentina dos compósitos reforçados com MCC, seja com 0,1% ou 1,0%. Portanto, assim como no caso do compósito cimentício comum, apresentado anteriormente na Figura 70, os compósitos reforçados com MCC apresentam um comportamento com o modo de ruptura com uma fratura catastrófica, devido ao declínio repentino na curva depois que a carga máxima foi atingida.

### c) Resistência à tração na flexão dos compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal

As resistências à tração na flexão dos compósitos cimentícios reforçados com as diferentes percentagens de fibras de sisal, são apresentadas na Tabela 15 e ilustradas na Figura 72.

Tal como no comportamento à compressão (Figura 66), a resistência máxima à flexão dos compósitos também diminuiu proporcionalmente com a adição de fibras de sisal, como pode ser observado na Tabela 15, e mais claramente na Figura 72, já que as forças de compressão e flexão estão intimamente relacionadas (Mehta and Monteiro, 2006). Os decréscimos das resistências à flexão com a adição de

0,25%, 0,5%, 1,0% e 2,0% de fibras de sisal foram de 5,6%, 8,3%, 10,9% e 12,8% aos 28 dias e de 1,8%, 5,3%, 11,6% e 29,9% aos 56 dias de hidratação, respectivamente.

Tabela 15. Resistência à flexão e deformação na rutura dos compósitos cimentícios reforçados com 0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0% de fibras de sisal e compósito comum, aos 28 e 56 dias de hidratação.

	Resistência à flexão (MPa)	Deformação na rutura (mm/mm)	Resistência à flexão (MPa)	Deformação na rutura (mm/mm)
	28 dias		56 dias	
Compósito comum	6,64 ± 0,13	0,0057 ± 0,0002	7,58 ± 0,03	0,0053 ± 0,0001
0,25% sisal	6,27 ± 0,73	0,0055 ± 0,0004	7,44 ± 0,05	0,0077 ± 0,0013
0,50% sisal	6,09 ± 0,45	0,0053 ± 0,0006	7,18 ± 0,18	0,0051 ± 0,0003
1,00% sisal	5,91 ± 0,83	0,0047 ± 0,0006	6,70 ± 0,59	0,0043 ± 0,0001
2,00% sisal	5,79 ± 0,33	0,0059 ± 0,0005	5,31 ± 0,26	0,0045 ± 0,0009

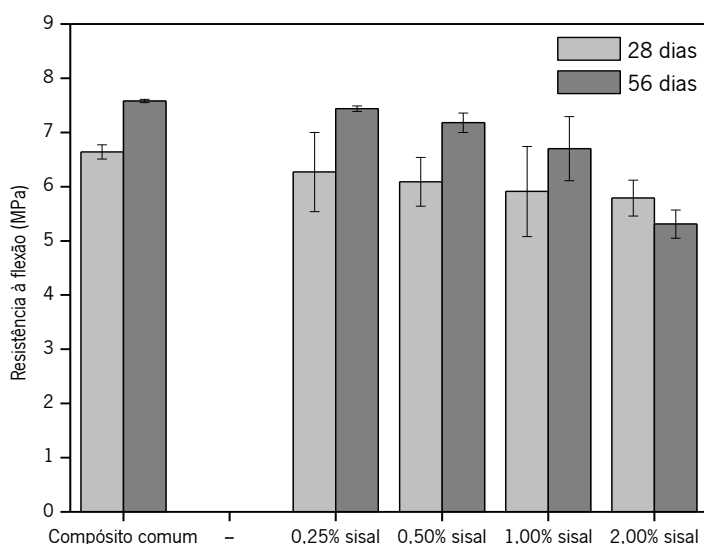


Figura 72. Resistência máxima à flexão dos compósitos reforçados com sisal (0,25%; 0,50%; 1,0%; e 2,0%) e compósito comum, aos 28 e 56 dias de hidratação.

Os motivos da diminuição da resistência máxima à flexão, em função da adição das fibras de sisal, foram anteriormente discutidos e foram atribuídos principalmente à maior formação de vazios, ao aumento da porosidade (Lima, Toledo Filho and Melo Filho, 2014)(Santos *et al.*, 2014), à diminuição da densidade



do compósito reforçado com fibras (Fujiyama, Darwish and Pereira, 2014), à formação de microfissuras (Wei and Meyer, 2014b), bem como ao caráter hidrofílico das fibras.

A Figura 73 apresenta as curvas típicas do comportamento à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com sisal, nas dosagens de 0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0% sisal, aos 28 e 56 dias.

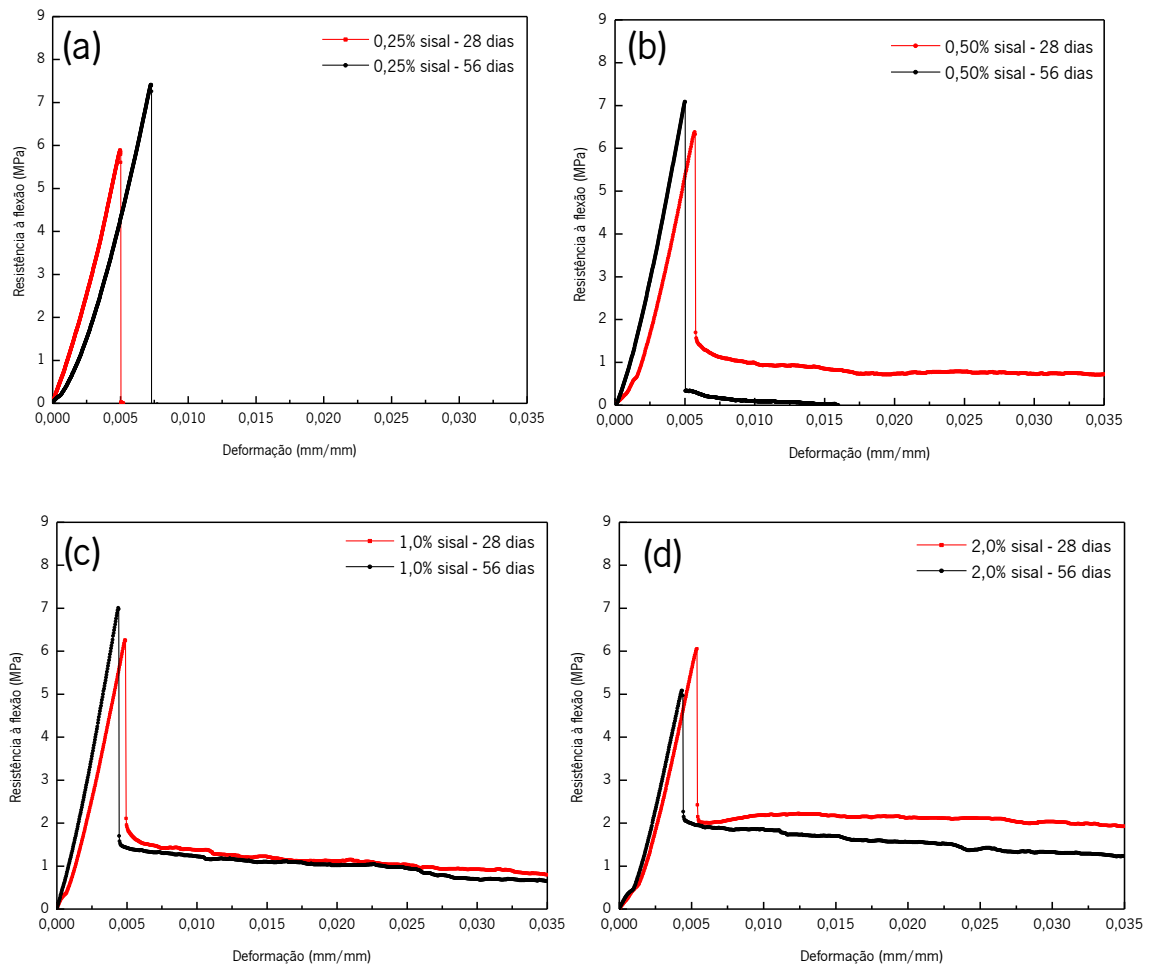


Figura 73. Comportamento à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com sisal, aos 28 e 56 dias: (a) 0,25% sisal; (b) 0,50% sisal; (c) 1,0% sisal; e (d) 2,0% sisal.

Já a Figura 74 resume a influência da adição de cada uma das quantidades de fibras de sisal no comportamento à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com estas fibras, aos 28 e 56 dias de hidratação.

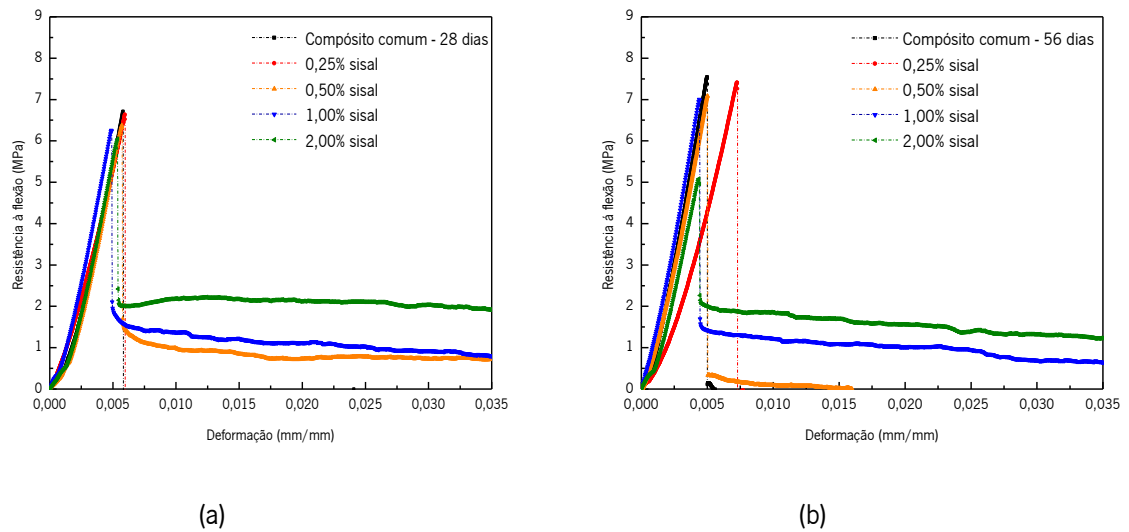


Figura 74. Comportamento à flexão dos compósitos cimentícios reforçados com sisal (0,25%, 0,50%, 1,0 e 2,0%) aos: (a) 28 dias e (b) 56 dias de hidratação.

Em compósitos cimentícios reforçados com fibras, após a fissuração da matriz, as fibras podem suportar as tensões entre as fissuras, podendo prolongar a integridade estrutural e a coesão do compósito. Entretanto, esta capacidade do material de resistir à rutura é influenciada pelo tipo, pelo teor e pelo comprimento das fibras (Santos *et al.*, 2014).

Embora as dosagens das fibras de sisal tenham sido baixas, é possível observar nas *Figura 73* e na *Figura 74*, o comportamento típico de flexão esperado para um compósito de matriz frágil (cimentícia) reforçado com fibra vegetal. Pose-se observar uma leve alteração do comportamento pós-fissura em função da incorporação das fibras de sisal.

Quando da adição de maiores volumes de fibras, após a fissuração da matriz, há ainda um suporte de carga pelas fibras, não existindo a fratura brusca como no caso dos compósitos cimentícios sem adição de fibras (Arruda Filho *et al.*, 2012), verificado anteriormente na *Figura 70* e dos compósitos reforçados com MCC, conforme *Figura 71*.

A melhoria da deformação e o comportamento pós-fissuração dos compósitos cimentícios devido à adição das fibras são atribuídos à capacidade das fibras para colmatar as macro fissuras desenvolvidas dentro da matriz cimentícia durante a deformação (Andrade Silva, Mobasher and Toledo Filho, 2009).

Curiosamente, observa-se nas Figura 73 (b), (c) e (d) uma leve redução do comportamento pós-fissura, aos 56 dias, em comparação aos 28 dias de hidratação. Esse comportamento pode ser atribuído ao comportamento de intumescimento das fibras de sisal ou sugerir o possível início de degradação das fibras, que apontou uma leve redução na capacidade de manutenção da integridade estrutural da matriz (Castoldi, Souza and Silva, 2019), e a extração da fibra (Tolêdo Filho *et al.*, 1999). Entretanto, estudos complementares serão desenvolvidos e apresentados adiante.

Da interpretação das Figura 73 e Figura 74, nota-se que a adição de fibras de sisal alterou o comportamento à flexão dos compósitos cimentícios, após a primeira fissura, já que se percebe a sua atuação, mesmo que incipiente, a tentar manter a integridade da estrutura, diferentemente do comportamento de fratura totalmente brusca apresentada pelo compósito comum (Pimentel *et al.*, 2016) e pelos compósitos reforçados com MCC, Figura 71.

Assim, observou-se a influência da adição de 0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0% de fibras de sisal no comportamento frágil de compósitos cimentícios, recomendando-se uma adição maior de fibras para conferir uma maior absorção de energia e ductilidade ao compósito.

#### **d) Resistência à tração na flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com fibras de sisal e MCC, dispersa com o Pluronic.**

As resistências à flexão dos compósitos cimentícios multiescala, reforçados com sisal e MCC, dispersa com 20% Pluronic, e do compósito cimentício comum, são apresentadas na Tabela 16 e na Figura 75, com as curvas típicas do comportamento à flexão ilustradas na Figura 76.

Ao analisar-se a Tabela 16 e a Figura 75 é possível verificar que os compósitos cimentícios multiescala com a menor dosagem de MCC (0,1%) apresentaram os melhores resultados, assim como havia ocorrido na resistência à compressão. Conforme explicado anteriormente, isto foi atribuído à menor absorção de água pela MCC, à melhor dispersão, e, conseqüentemente, à maior hidratação do cimento. O compósito com 0,1% MCC + 0,25% sisal + Pluronic, por exemplo, apresentou um incremento de 30,1% na resistência à flexão, aos 28 dias, em comparação com o compósito cimentício comum.

Tabela 16. Resistência à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal e MCC (dispersa com Pluronic), aos 28 e 56 dias de hidratação.

Amostras	Resistência à flexão (MPa)	Deformação (mm/mm)	Resistência à flexão (MPa)	Deformação (mm/mm)
	28 dias		56 dias	
Compósito comum	6,64 ± 0,13	0,0057 ± 0,0002	7,53 ± 0,60	0,0066 ± 0,0010
0,1% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	8,64 ± 0,88	0,0047 ± 0,0014	7,12 ± 0,29	0,0054 ± 0,0015
0,2% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	7,52 ± 0,43	0,0063 ± 0,0003	6,22 ± 0,52	0,0034 ± 0,0003
0,4% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	6,95 ± 0,75	0,0050 ± 0,0001	6,89 ± 0,48	0,0045 ± 0,0009
0,6% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	5,51 ± 0,51	0,0039 ± 0,0003	6,01 ± 0,65	0,0035 ± 0,0004
0,8% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	5,07 ± 0,31	0,0058 ± 0,0003	7,61 ± 0,23	0,0069 ± 0,0016
1,0% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	5,16 ± 0,48	0,0057 ± 0,0004	6,98 ± 0,82	0,0045 ± 0,0005
1,5% MCC + 0,25% sisal + Pluronic	5,67 ± 0,25	0,0067 ± 0,0009	6,39 ± 0,32	0,0041 ± 0,0002
0,1% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	6,98 ± 0,36	0,0095 ± 0,0015	7,78 ± 0,53	0,0073 ± 0,0010
0,2% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	6,65 ± 0,46	0,0080 ± 0,0010	7,04 ± 0,73	0,0054 ± 0,0008
0,4% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	6,35 ± 0,26	0,0073 ± 0,0002	6,59 ± 0,29	0,0047 ± 0,0001
0,6% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	6,36 ± 0,63	0,0066 ± 0,0002	6,08 ± 0,55	0,0043 ± 0,0005
0,8% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	6,25 ± 0,88	0,0032 ± 0,0003	7,85 ± 0,43	0,0069 ± 0,0011
1,0% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	4,99 ± 0,63	0,0027 ± 0,0003	6,86 ± 0,36	0,0055 ± 0,0003
1,5% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	4,99 ± 0,08	0,0029 ± 0,0007	6,41 ± 0,36	0,0045 ± 0,0003

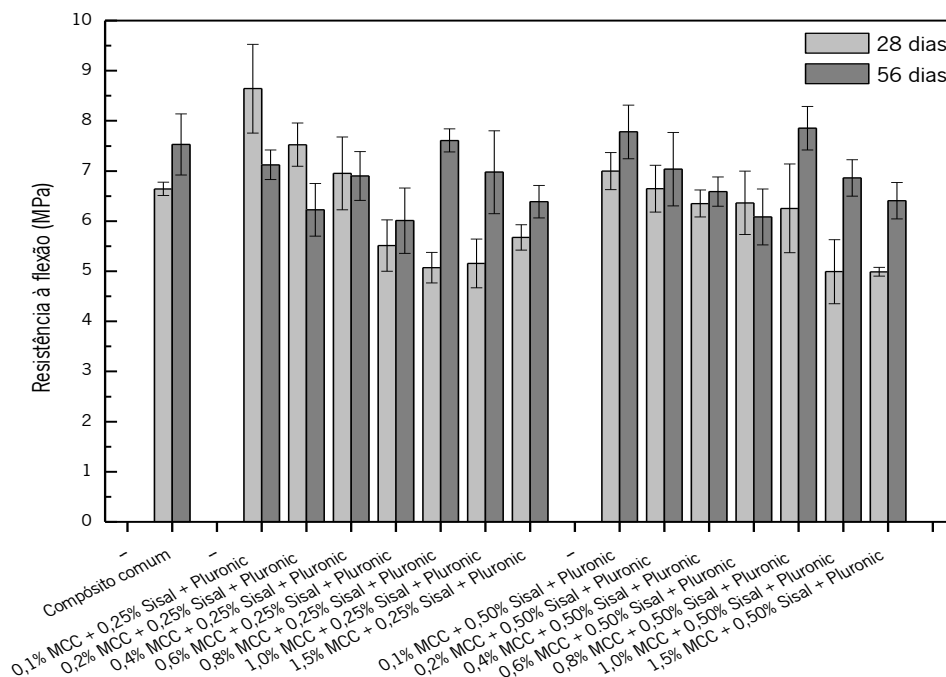


Figura 75. Resistência à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal e MCC (dispersa com Pluronic), aos 28 e 56 dias de hidratação.

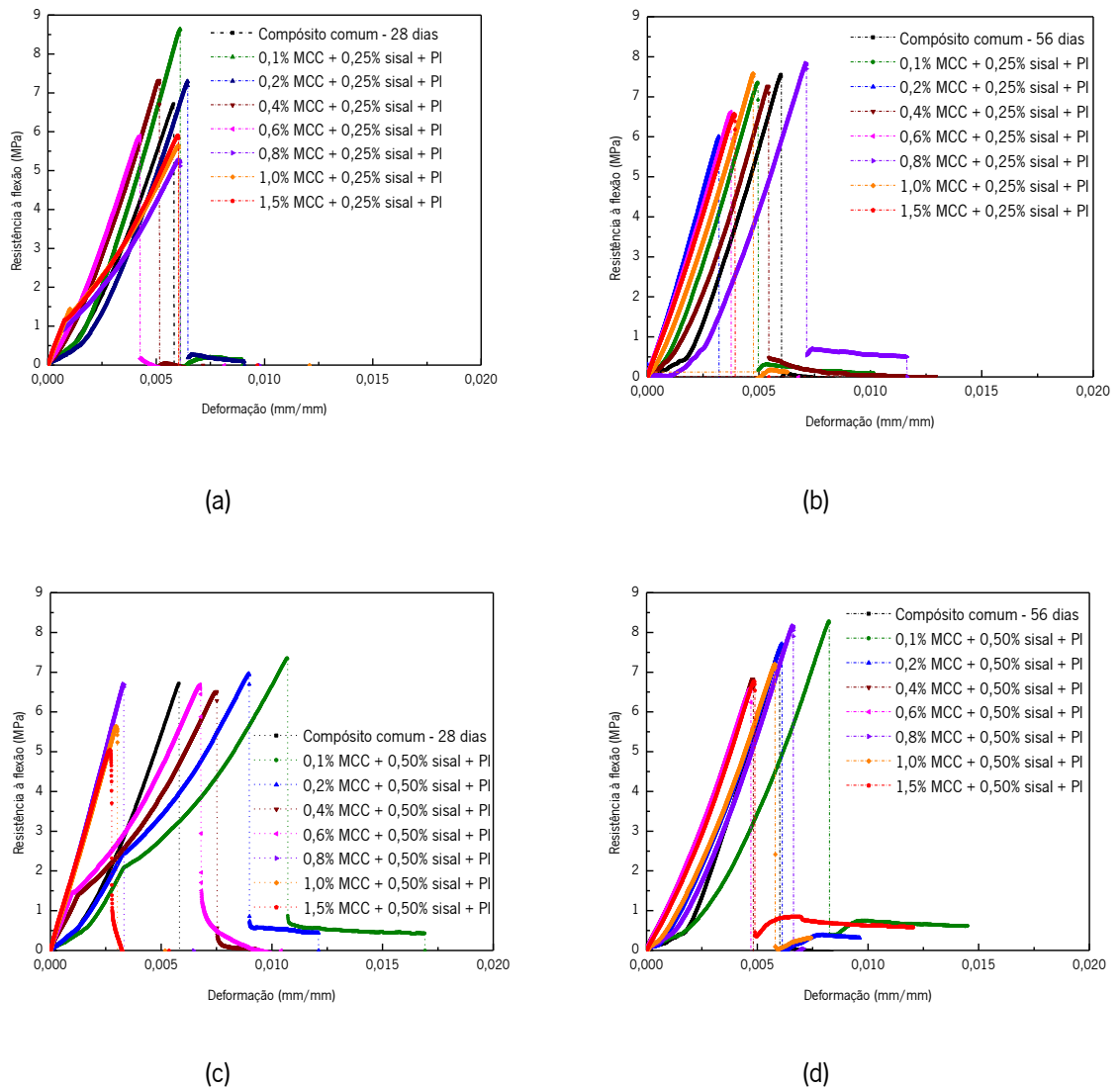


Figura 76. Comportamento à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal + MCC, dispersa com Pluronic. (a) MCC + 0,25% sisal – 28 dias; (b) MCC + 0,25% sisal – 56 dias; (c) MCC + 0,50% sisal – 28 dias; e (d) MCC + 0,50% sisal – 56 dias.

Ao examinar-se, a título de exemplo, a influência da quantidade de adição de fibras de sisal, é possível ao comparar-se a Figura 76 (a)-(b) com a (c)-(d), verificar que a adição de 0,50% de fibras de sisal apresentou uma ligeira melhoria no comportamento pós-rutura, em comparação com os compósitos com 0,25% sisal. Embora com pequenas dosagens de fibras de sisal, foi possível perceber a atuação das fibras na tentativa de manutenção da integridade dos compósitos.

Em comparação ao compósito cimentício comum, no geral, é perceptível que os compósitos cimentícios multiescala reforçados com maior quantidade de MCC (em especial 1,5%, 1,0% e 0,8%) apresentam menor deformação e ductilidade. Isto sugere que a MCC é a principal responsável pela contribuição na absorção da carga na matriz, na primeira região da deformação.

A redução da deformação e da ductilidade devido à adição de MCC foi também observada recentemente por Liu *et al.* (2017), em matrizes poliméricas, e foi atribuída principalmente à estrutura mais rígida e cristalina da MCC, a restringir a mobilidade.

É especialmente evidente na Figura 76 (a) (c) e (d) que o compósito multiescala com a menor dosagem de MCC (0,1%) e maior quantidade de fibras de sisal, apresentou o melhor desempenho. Tal com ocorrera na resistência à compressão, isto foi atribuído à melhor dispersão da MCC, à melhor hidratação e à menor absorção de água pela MCC.

#### **e) Resistência à tração na flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com fibras de sisal e MCC, dispersa com o CTAB.**

Os resultados dos ensaios de resistência à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com fibras de sisal e MCC (dispersa com CTAB e variando-se a dosagem do antiespumante TBP), aos 28 e 56 dias de hidratação, são apresentados na Tabela 17, Figura 77 e Figura 78.

Ao analisar-se os dados da Tabela 17, e principalmente ao observar-se o gráfico apresentado na Figura 77, pode-se verificar que uma quantidade não otimizada de antiespumante resultou na deterioração da resistência à flexão, assim como na resistência à compressão, apresentado anteriormente na Figura 68. Por exemplo, o compósitos com 0,8%, 1,0% e 1,5% MCC + 0,25% Sisal com 75%, 50% e 0% de TBP tiveram uma redução intensa na resistência à flexão aos 56 dias, claramente visível no gráfico da Figura 77. Essas reduções foram de 43,5%, 58,7% e 63,6%, respetivamente, em comparação com o compósito comum, conforme dados da Tabela 17. Da mesma forma, o compósito com 0,8% MCC + 0,25% Sisal com 50% de TBP aos 28 dias, apresentou uma redução drástica de 53,3%.

Tabela 17. Resistência à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal e MCC (dispersa com CTAB), a variar a dosagem do antiespumante TBP, aos 28 e 56 dias de hidratação.

Amostras	Resistência à flexão (MPa)	Deformação (mm/mm)	Resistência à flexão (MPa)	Deformação (mm/mm)
	28 dias		56 dias	
Compósito comum	6,64 ± 0,13	0,0057 ± 0,0002	7,53 ± 0,60	0,0066 ± 0,0010
0,1% MCC + 0,25% Sisal + 100% TBP	6,79 ± 0,14	0,0066 ± 0,0017	6,98 ± 0,21	0,0074 ± 0,0005
0,2% MCC + 0,25% Sisal + (75% TBP 28 d – 100% TBP – 56 d)	5,86 ± 0,25	0,0035 ± 0,0003	6,23 ± 0,15	0,0058 ± 0,0002
0,4% MCC + 0,25% Sisal + (75% TBP 28 d – 100% TBP 56 d)	5,16 ± 0,19	0,0035 ± 0,0002	5,39 ± 0,46	0,0046 ± 0,0005
0,6% MCC + 0,25% Sisal + 100% TBP	5,92 ± 0,74	0,0041 ± 0,0004	5,68 ± 0,13	0,0047 ± 0,0004
0,8% MCC + 0,25% Sisal + (50% TBP 28 d – 75% TBP 56 d)	3,10 ± 0,06	0,0036 ± 0,0003	4,25 ± 0,59	0,0036 ± 0,0006
1,0% MCC + 0,25% Sisal + (100% TBP 28 d – 50% TBP 56 d)	6,49 ± 0,13	0,0054 ± 0,0003	3,11 ± 0,41	0,0024 ± 0,0005
1,5% MCC + 0,25% Sisal + (100% TBP 28 d – 0% TBP 56 d)	6,46 ± 1,02	0,0058 ± 0,0004	2,74 ± 0,44	0,0032 ± 0,0008
0,1% MCC + 0,50% Sisal + 100% TBP	7,85 ± 0,44	0,0073 ± 0,0005	6,65 ± 0,61	0,0063 ± 0,0005
0,2% MCC + 0,50% Sisal + 100% TBP	6,96 ± 0,30	0,0057 ± 0,0003	7,07 ± 0,48	0,0063 ± 0,0002
0,4% MCC + 0,50% Sisal + 100% TBP	5,66 ± 0,59	0,0046 ± 0,0004	5,94 ± 0,51	0,0050 ± 0,0002
0,6% MCC + 0,50% Sisal + 100% TBP	6,57 ± 0,19	0,0071 ± 0,0010	5,44 ± 0,62	0,0053 ± 0,0004
0,8% MCC + 0,50% Sisal + 100% TBP	6,41 ± 1,08	0,0060 ± 0,0004	5,65 ± 0,59	0,0051 ± 0,0006
1,0% MCC + 0,50% Sisal + 100% TBP	6,12 ± 0,26	0,0052 ± 0,0004	5,04 ± 1,06	0,0043 ± 0,0011
1,5% MCC + 0,50% Sisal + 100% TBP	6,05 ± 0,21	0,0048 ± 0,0003	6,05 ± 0,44	0,0040 ± 0,0008

Ao analisar-se os dados da Figura 77, percebe-se novamente que os compósitos com menor dosagem de MCC (0,1%) apresentaram os melhores resultados. Este comportamento foi semelhante ao comportamento da resistência à flexão dos compósitos multiescala com Pluronic (Figura 75), e da resistência à compressão (Figura 69) verificado anteriormente.

A título de exemplo, o compósito com 0,1% de MCC + 0,50% de sisal + CTAB mostrou um incremento de 18,2% na resistência à flexão, aos 28 dias de hidratação, comparativamente com o compósito comum (Tabela 17). Isto foi atribuído à sua relação com a resistência à compressão e aos fatores explicados anteriormente: melhor dispersão da MCC, a sua maior área de superfície em comparação aos aglomerados de MCC, menor absorção de água pela MCC, maior hidratação e diminuição dos vazios na matriz (Silva *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017).

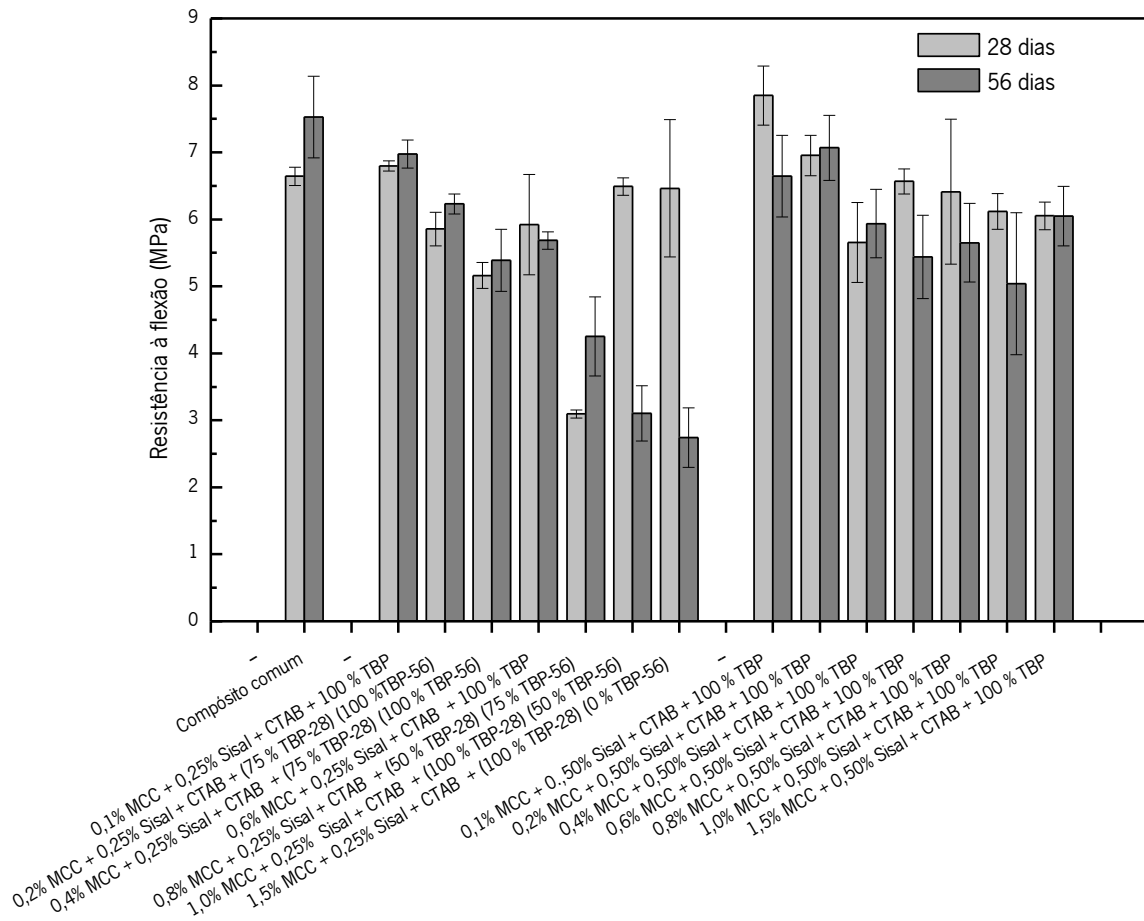


Figura 77. Resistência à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal e MCC, dispersa com CTAB, a variar a dosagem do antiespumante TBP, aos 28 e 56 dias de hidratação.

Ao analisar-se o comportamento à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com fibras de sisal + MCC, é possível observar que o comportamento pós-fissura é ligeiramente alterado com a incorporação das fibras de sisal, principalmente com a adição de maior quantidade de fibras (0,5%), como mostrado na Figura 78 (c) e (d), a auxiliar na manutenção da integridade do compósito.

Portanto, em contraste com o comportamento do compósito comum, caracterizado por uma fratura repentina e catastrófica, os compósitos multiescala, com a adição de fibras de sisal e MCC, podem evitar falhas abruptas, a mostrar uma contribuição das fibras na zona pós-fissuração (Correia *et al.*, 2018), na manutenção da integridade do compósito.



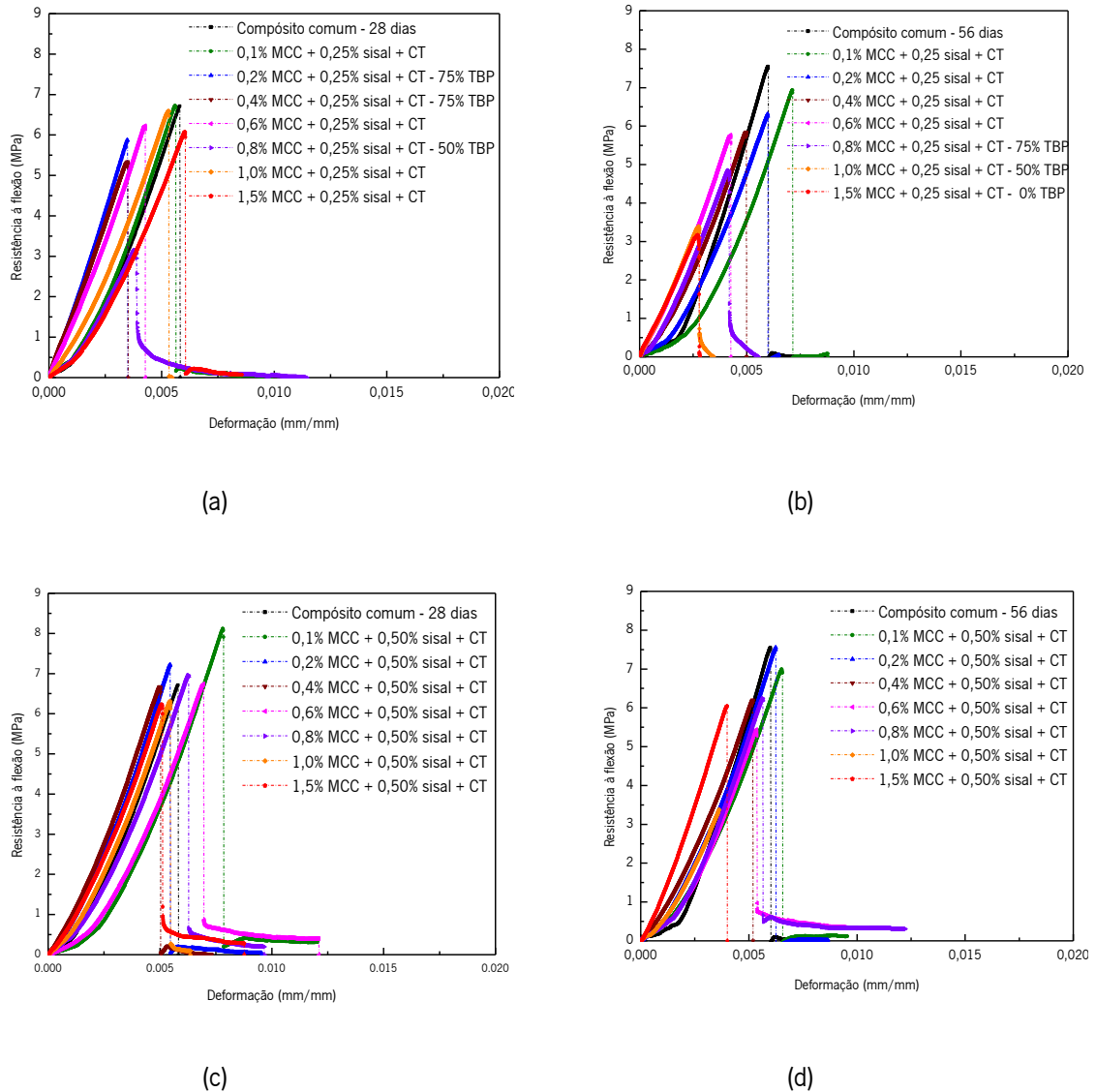


Figura 78. Comportamento à flexão dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com sisal e MCC, dispersa com CTAB, variando-se a dosagem do antiespumante TBP, aos 28 e 56 dias de hidratação.

\* CT = CTAB

### f) Comparação entre o comportamento à flexão dos compósitos cimentícios comum e reforçados com sisal, MCC ou multiescala

Considerando que os melhores resultados foram obtidos com a menor dosagem de MCC (0,1%), mostra-se na Figura 79, uma comparação entre o comportamento à flexão de alguns compósitos cimentícios:

compósito comum, reforçados com 0,1% MCC, reforçados com 0,5% sisal e multiescala, sendo 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, aos 28 e 56 dias de hidratação. Esta compilação ilustra um resumo dos resultados apresentados anteriormente, evidenciando o efeito combinado da MCC e das fibras de sisal, no compósito multiescala.

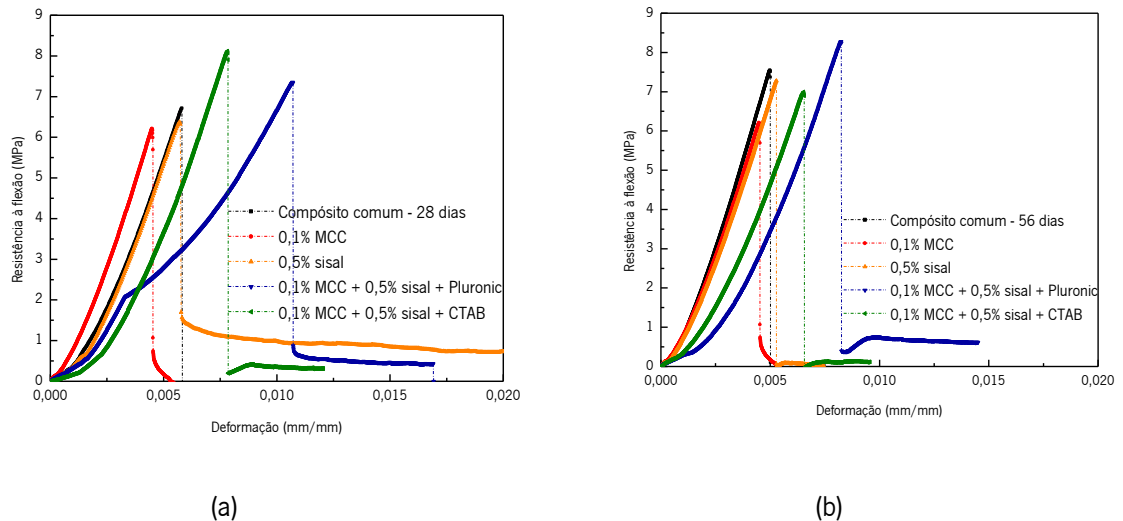


Figura 79. Comparativo entre os comportamentos à flexão dos compósitos cimentícios: (a) aos 28 dias; e (b) aos 56 dias.

Conforme dito anteriormente, enquanto os compósitos comum e reforçados com MCC apresentam um comportamento frágil e quebradiço, a adição de fibras de sisal pode contribuir para evitar falhas catastróficas, modificando o comportamento pós-fissuração (Correia *et al.*, 2018).

Observa-se especialmente na Figura 79 (a), que o compósito reforçado somente com 0,1% de MCC, apresenta maior valor do módulo de elasticidade (inclinação da reta), com menor deformação, aos 28 dias. A redução da deformação e da ductilidade é atribuída principalmente às propriedades da MCC, que, com estrutura mais rígida e cristalina, poderá restringir a mobilidade do compósito (Liu *et al.* (2017)). Já os compósitos multiescala apresentaram um comportamento combinado, integrando de forma positiva as propriedades da MCC e das fibras de sisal. Neste caso, há um acréscimo do valor máximo da resistência à flexão, atribuído à adição da MCC, e uma diminuição do módulo de elasticidade e maior deformação (flexibilidade), devido à adição das fibras de sisal, com tendência a modificar o comportamento pós-fissuração e prolongar a integridade estrutural (Figura 79). Este comportamento

combinado, híbrido, poderá ser explorado para aplicações futuras na engenharia de materiais, a aproveitar esta funcionalidade.

Finalizada esta primeira etapa experimental dos ensaios de resistência à compressão e à flexão, onde se obteve os melhores resultados para a dosagem de MCC (0,1%), passou-se às próximas etapas com ensaios complementares mecânicos, de microestrutura e de durabilidade, com base nesta dosagem.

### 5.1.2.3 Energia de fratura

A energia de fratura na flexão dos compósitos comum, reforçados com MCC (0,1% e 1,0%), reforçados com sisal (0,25% e 0,5%), e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB), aos 28 e 56 dias, foi estimada a partir da integração das curvas força-deslocamento. Tais curvas, apresentadas na Figura 80, foram tratadas matematicamente pelo software *Origin*, versão 8. Os valores médios estimados da energia de fratura dos compósitos cimentícios analisados estão representados na Tabela 18.

Da análise da Figura 80 observa-se o comportamento de rutura frágil e catastrófica dos compósitos comum e reforçados com MCC, detalhes (a), (b), (c) e (d). Já os compósitos reforçados com sisal ou multiescala (sisal + MCC) apresentaram alterações no comportamento à flexão.

É nítido o sinergismo conferido pela adição combinada da MCC e das fibras de sisal. A MCC atribuiu maior rigidez ao compósito, contribuindo para que este atingisse maiores valores da resistência máxima, ao passo que as fibras de sisal contribuíram para alterar o comportamento pós-fissuração, Figura 80 (g) e (h).

É interessantíssimo observar na Figura 80 (e) e (f), a contribuição das fibras de sisal (0,25% e 0,5%) nos compósitos cimentícios aos 28 e 56 dias de hidratação. Ao compará-los, verifica-se que a contribuição das fibras de sisal aos 56 dias é menor que a dos compósitos com 28 dias de hidratação. Esta menor contribuição das fibras de sisal aos 56 dias, comparativamente com os 28 dias, pode indicar um possível início de degradação alcalina das fibras no compósito cimentício. Por outro lado, ao analisar-se a Figura 80 (h), respeitante ao compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, é nítida ainda a contribuição das fibras aos 56 dias de hidratação.

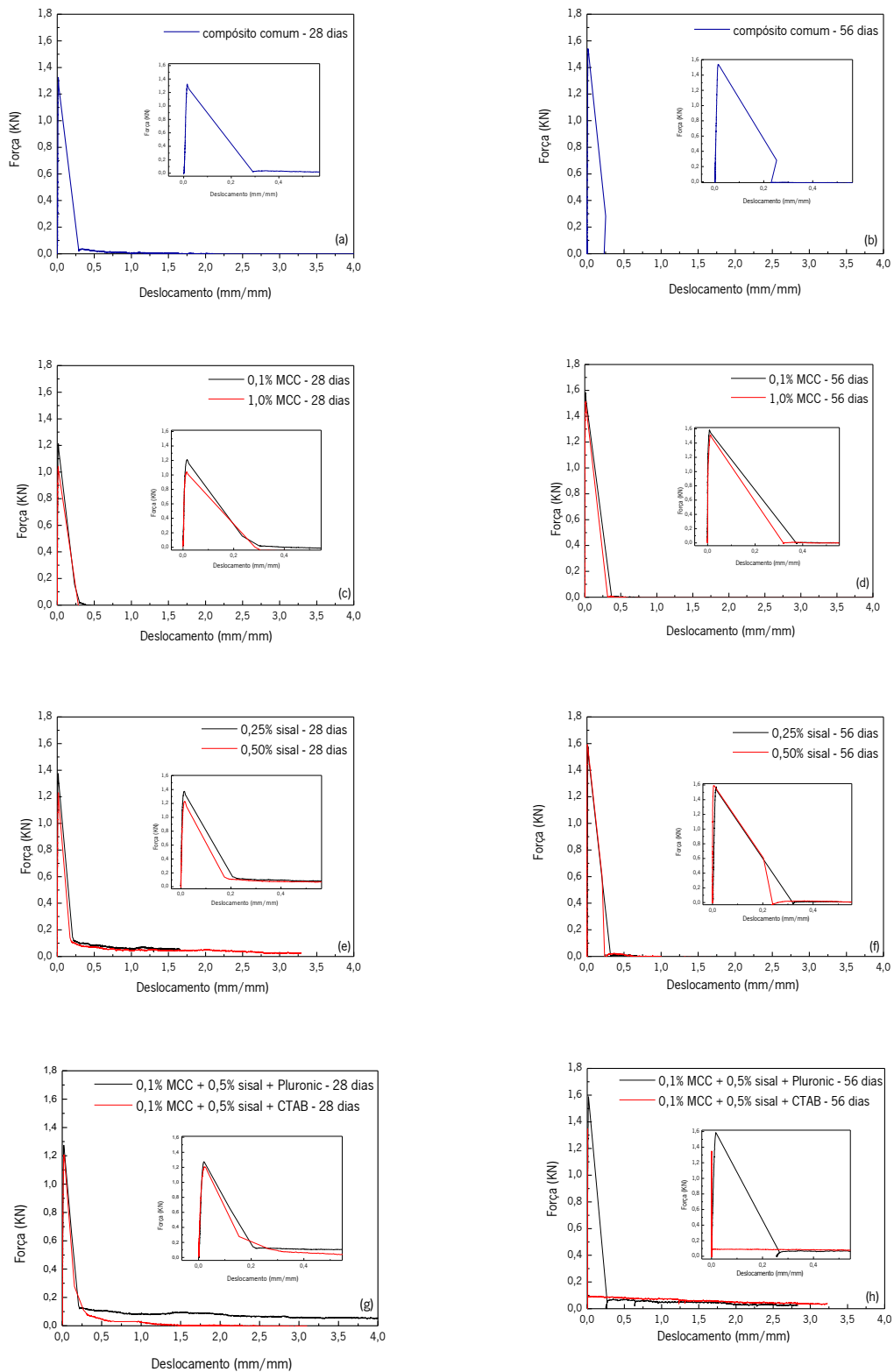


Figura 80. Energia de fratura dos compósito cimentícios comum, reforçados com MCC, com fibras de sisal e multiescala, aos 28 e 56 dias de hidratação.

O possível motivo para explicar esta interessantíssima descoberta pode estar relacionado com a possibilidade de as superfícies das fibras estarem cobertas com uma camada protetora, efeito “*coating*”, de agentes dispersantes (CTAB ou Pluronic) e MCC, atuando como funcionalização da fibra, podendo contribuir para a minimização da mineralização das fibras, a aprimorar o seu desempenho. Situação similar foi recentemente observada por Mohammadkazemi *et al.* (2015), com o uso de revestimento na superfície (“*coating*”) de fibra vegetal com nanocelulose. Isto será investigado e detalhado com as análises complementares adiante, tais como de durabilidade, SEM e FTIR.

Tabela 18. Energia de fratura dos compósitos cimentícios aos 28 e 56 dias de hidratação.

Amostras	Energia de	Incremento	Energia de	Incremento
	fratura	(%)	fratura	(%)
	(J)		(J)	
	28 dias		56 dias	
Compósito comum	0,199	-	0,220	-
0,1% MCC	0,161	-19,11	0,297	34,74
1,0% MCC	0,158	-20,56	0,284	29,01
0,25% sisal	0,229	15,07	0,226	2,40
0,50% sisal	0,254	27,64	0,241	9,14
0,1% MCC + 0,50% sisal + Pluronic	0,450	126,13	0,336	52,34
0,1% MCC + 0,50% sisal + CTAB	0,226	13,57		

Da análise dos dados estimados da energia de fratura dos compósitos, apresentados na Tabela 18, destaca-se que o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic apresentou uma melhora de 126% na energia de fratura aos 28 dias, e que o compósito com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB mostrou uma melhora de 52% aos 56 dias, em comparação ao compósito comum, a comprovar sua eficiência. Os incrementos da energia de fratura dos compósitos multiescala são devidos ao efeito combinado da MCC e das fibras de sisal, e podem ser atribuídos à melhora da hidratação e microestrutura.

#### 5.1.2.4 Análise da propagação das fissuras por processamento digital de imagem – DIC – *Digital Image Correlation*

A análise da propagação das fissuras nos compósitos cimentícios realizadas por meio do processamento digital de imagens, capturadas durante o ensaio de flexão (energia de fratura e CMOD), e processadas no software *GOM Correlate*, é apresentada da Figura 81 até a Figura 86, a seguir. Nestas figuras, estão representadas as fotos originais da superfície da amostra, no momento do ensaio (superiores) e as imagens capturadas do software *GOM Correlate* (inferiores), interpoladas, a mostrar as principais deformações. São evidenciados os estágios relevantes do monitoramento da propagação das fissuras, identificando as regiões pré-pico, início da fissura, carga máxima, e pós-pico.

As análises foram realizadas para os compósitos cimentícios comum, reforçado com 0,5% sisal e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB) aos 28 e 56 dias de hidratação, para rastreamento e comparação da evolução do processo de fissuração, desde o início. Na Figura 81 são apresentadas as imagens para o compósito cimentício comum, aos 56 dias de hidratação.

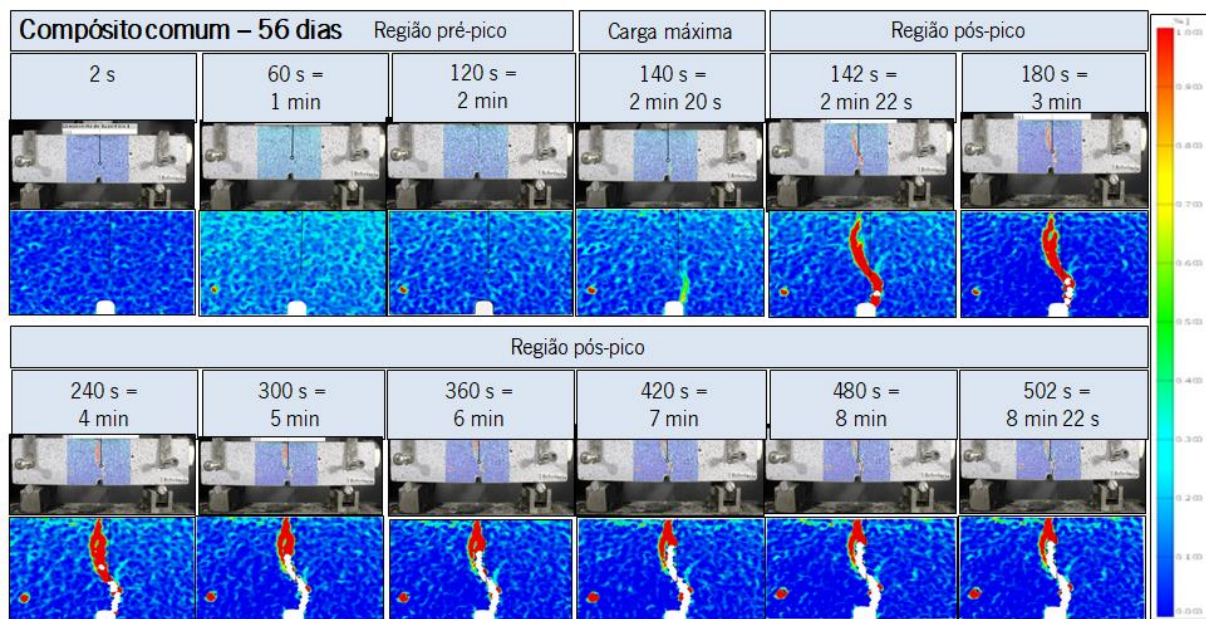


Figura 81. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito cimentício comum aos 56 dias.

Ao analisar-se a Figura 81, é possível verificar as regiões com maior tensão (em vermelho) e acompanhar nitidamente a formação e o prolongamento da fissura, pela sequência de estágios representados. Por exemplo, é possível verificar o início do processo de fissuração aos 140 s (2 min 20 s), acompanhar as tensões máximas (em vermelho) e o prolongamento da fissura. Após o desenvolvimento completo da fissura em toda a amostra, o compósito separa-se em duas metades, rompendo-se completamente, verificando-se o colapso estrutural, aos 502 s (8 min 22 s).

Já a Figura 82 ilustra as imagens para o compósito cimentício reforçado com 0,5% de sisal, aos 28 dias.

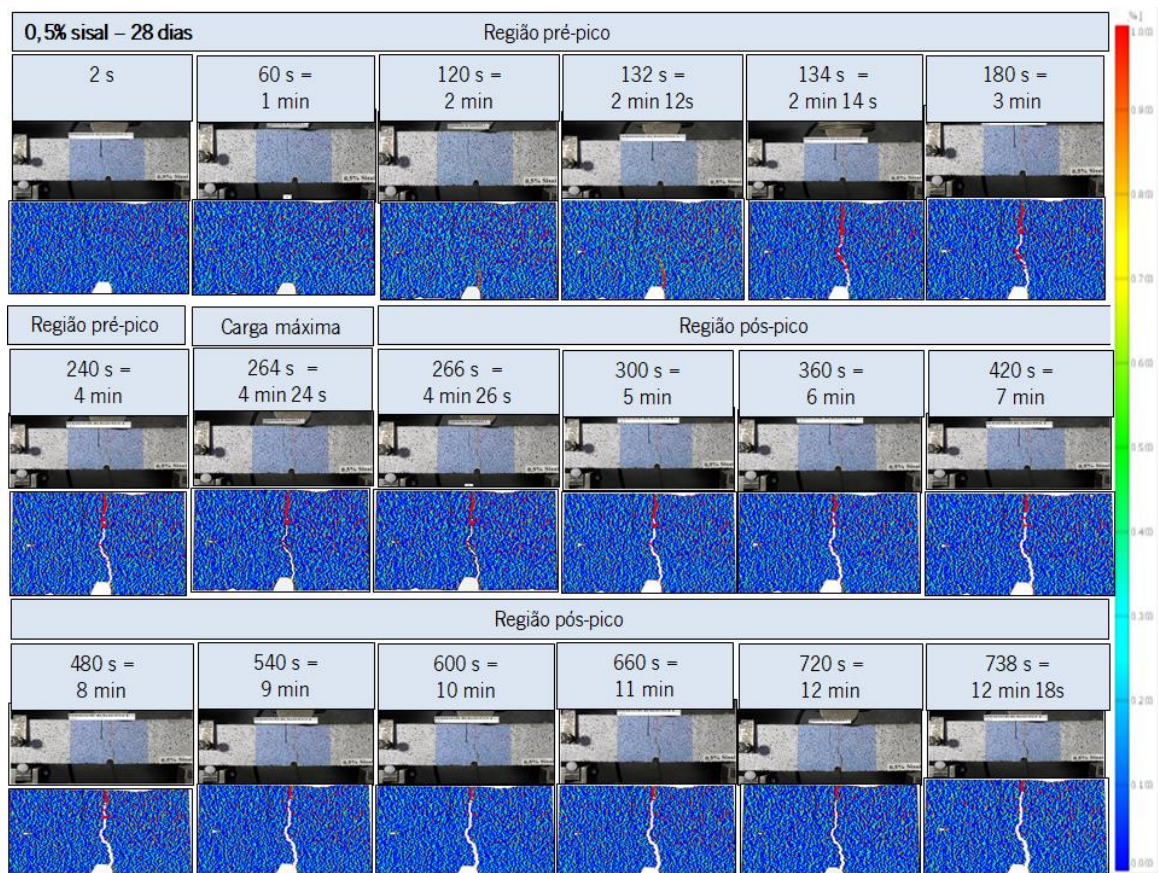


Figura 82. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito reforçado com 0,5% sisal, aos 28 dias.

É também possível perceber claramente na Figura 82 o processo de fissuração do compósito reforçado com fibras de sisal. No entanto, diferentemente do compósito comum, descrito anteriormente e ilustrado na Figura 81, neste caso, verifica-se a influência da adição das fibras de sisal ao compósito, retardando

o processo de fissuração. Enquanto que no compósito comum a integridade da amostra foi desfeita completamente, com a separação das partes aos 502 s (8 min 22 s), no compósito reforçado com sisal, este tempo foi prolongado até aos 738 s (12 min 18 s), a representar um incremento de 47% do tempo. Isto mostra o efeito da adição das fibras de sisal no compósito, a servir de ponte nas microfissuras, prolongando a integridade da estrutura. Após o desenvolvimento completo da fissura em toda a amostra, as duas faces opostas da fissura permanecem interconectadas apenas pelas fibras que as interligam (Pereira, Fischer and Barros, 2012), diferentemente do compósito cimentício comum (Figura 81), em que as faces se separaram completamente.

No compósito reforçado com fibras de sisal as tensões sofridas são redistribuídas e a carga é transferida para as fibras que passam a suportar a tensão, até a rutura do material, sendo que essa rutura ocorre pelo rompimento ou arrancamento das fibras na região tensionada (Santos *et al.*, 2014).

A Figura 83 apresenta os resultados do ensaio para o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic, aos 28 dias.

A análise da Figura 83 permite perceber a influência da adição da MCC e das fibras de sisal como reforço multiescala no compósito cimentício, principalmente quando este é comparado com os compósitos comum e reforçado apenas com 0,5% sisal. Este comportamento, de multifuncionalidade, pode ser observado indiretamente com o retardamento do início da fissuração e com o tempo final de manutenção da integridade da estrutura. Enquanto que no compósito comum o início da fissura teve seu princípio aos 140 s (2 min 20s), e no compósito reforçado com 0,5% sisal esse início ocorreu aos 120 s (2 min), no compósito multiescala com Pluronic o início da fissura foi retardado para os 154 s (2 min 34 s). Já o tempo final de manutenção da integridade da amostra do compósito multiescala com Pluronic, foi ampliado para 924 s (15 min 24 s), Figura 83, maior que os tempos do compósito comum e do reforçado apenas com sisal. Representa um incremento de 84% no tempo final, em relação ao compósito comum e de 25% em relação ao reforçado com sisal.

Portanto, observa-se que a MCC e as fibras de sisal conferiram multifuncionalidade ao compósito, com as microfibras (MCC) a atuar na ponte de microfissuras e a dificultar sua transformação subsequente em microfissura, e as macrofibras (sisal) a retardar ou impedir a propagação das microfissuras.



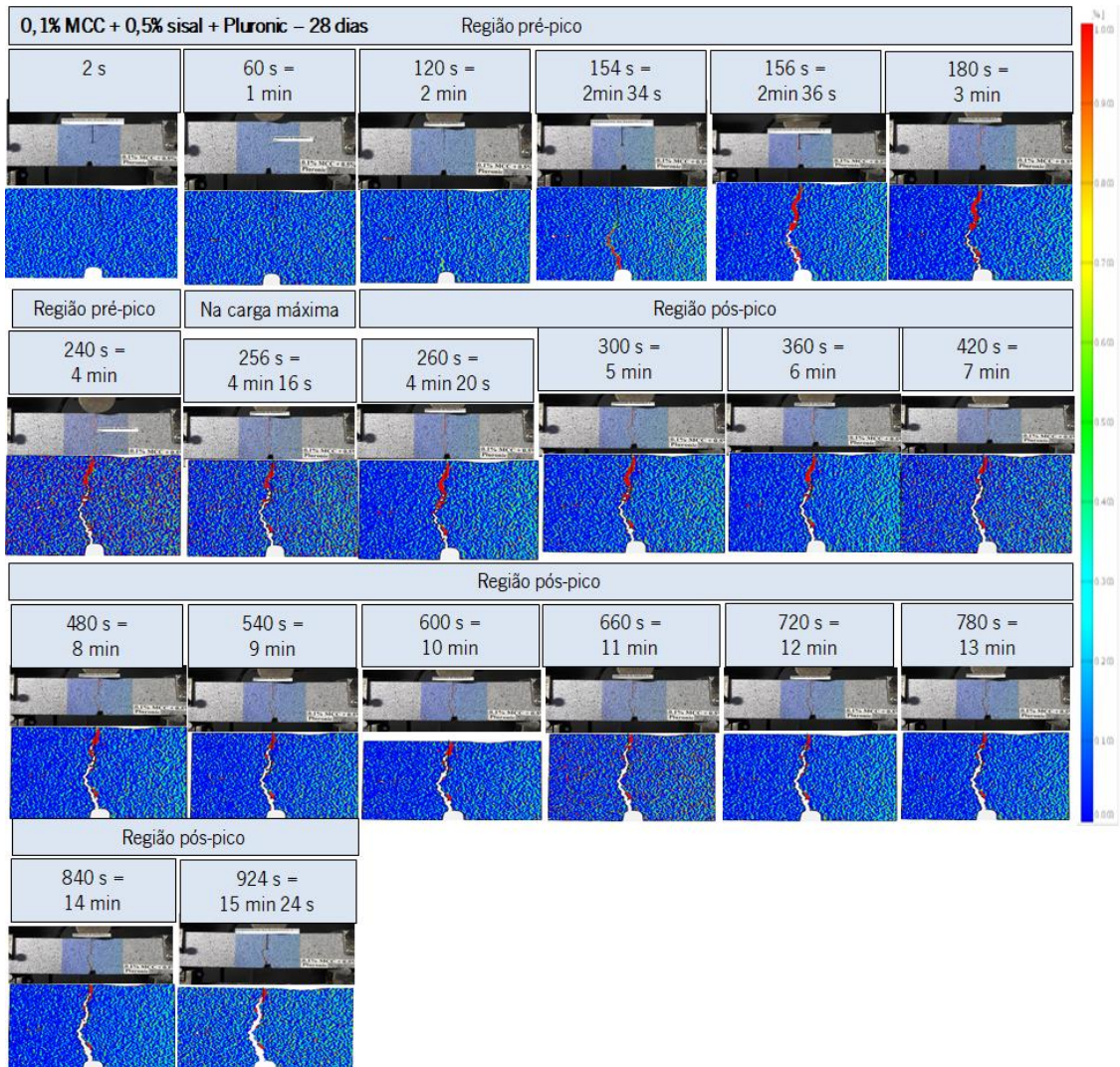


Figura 83. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic, aos 28 dias.

As imagens do ensaio com o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 40% CTAB são apresentadas na Figura 84.

O comportamento do compósito multiescala com CTAB foi semelhante ao comportamento do compósito com Pluronic (Figura 83), a diferenciar-se pelo prolongamento do tempo de propagação das fissuras, a indicar uma melhor microestrutura, com maior atuação das fibras de sisal e da MCC, dispersas com o CTAB. O tempo de manutenção da integridade do compósito foi prolongado até 1484 s (24 min 44 s), em relação ao tempo de 924 s (15 min 24 s) do compósito com Pluronic, a representar um acréscimo de 60% em relação àquele.

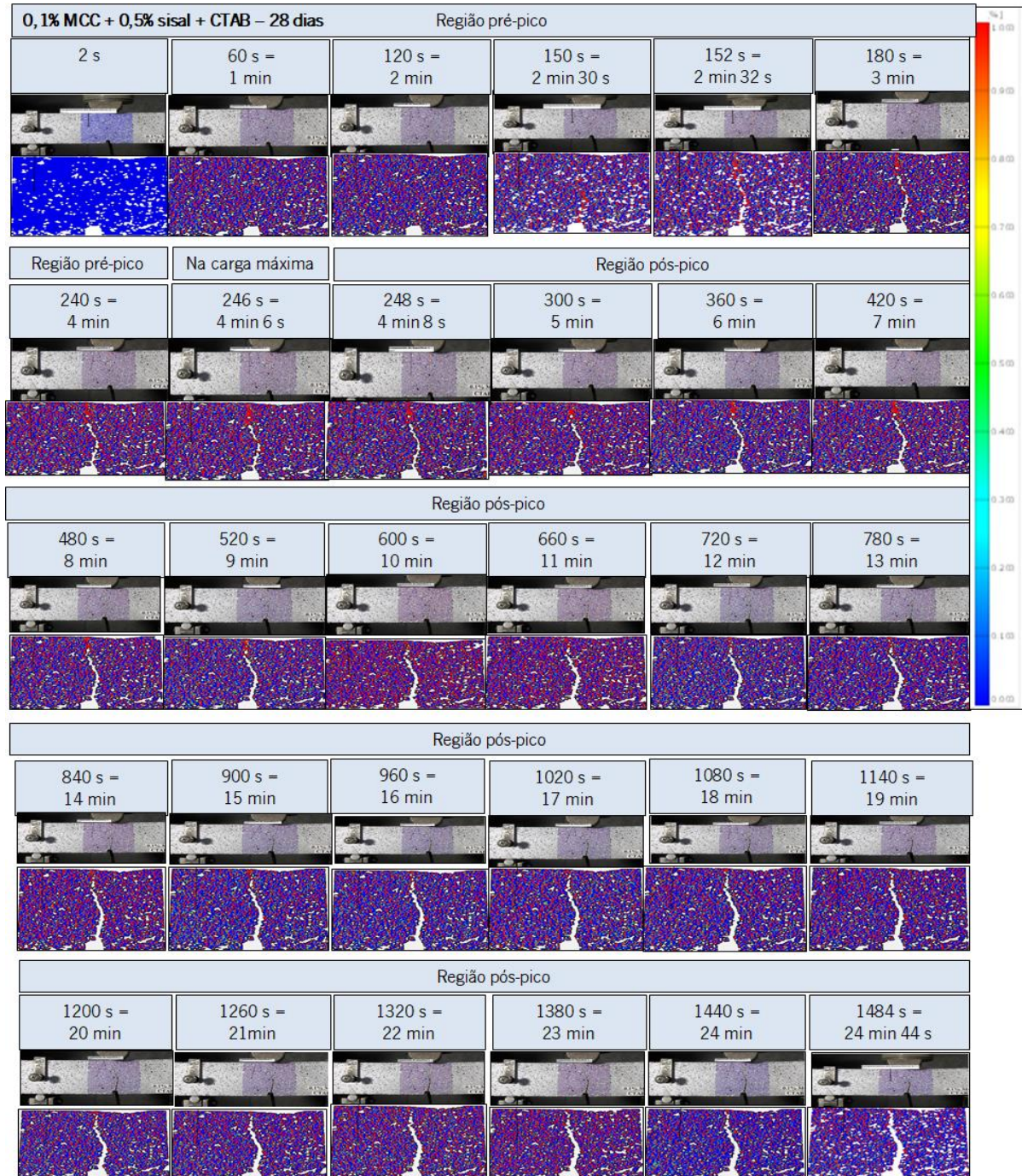


Figura 84. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 40% CTAB, aos 28 dias.

Os tempos detetados nas imagens das Figura 81, Figura 82, Figura 83 e Figura 84, para o início das fissuras, carga máxima e tempo total dos ensaios, estão expressos na Tabela 19.

*Tabela 19. Início das fissuras e tempo dos ensaios.*

	Início da fissuração	Carga máxima	Fim do ensaio
Compósito comum	140 s (2 min 20s )	140 s (2 min 20)	502 s (8 min 22 s)
0,5% sisal	120 s (2 min)	264 s (4 min 24 s)	738 s (12 min 18 s)
0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic	154 s (2 min 34 s)	256 s (4 min 16 s)	924 s (15 min 24 s)
0,1% MCC + 0,5% sisal + 40% CTAB	150 s (2 min 30 s)	246 s (4 min 06 s)	1484 s (24 min 44 s)

Da interpretação dos dados apresentados na Tabela 19, é nítido que o compósito que apresentou os melhores resultados foi o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB, a corroborar com os resultados da melhor dispersão com o uso do CTAB, e os resultados dos ensaios mecânicos, de compressão e flexão.

Os ensaios aos 56 dias de hidratação, dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, são apresentados nas Figura 85 e Figura 86, respectivamente. Os ensaios apresentaram o mesmo comportamento desses compósitos aos 28 dias de hidratação, a corroborar os resultados anteriores, e a diferenciar-se apenas pelos tempos, conforme se indica na Tabela 20.

*Tabela 20. Início das fissuras e tempo de ensaio, dos compósitos com 56 dias de hidratação.*

	Início da fissuração	Carga máxima	Fim do ensaio
Compósito comum	140 s (2 min 20 s)	140 s (2 min 20)	502 s (8 min 22 s)
0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic	116 s (1 min 56 s)	222 s (3 min 42 s)	966 s (16 min 06 s)
0,1% MCC + 0,5% sisal + 40% CTAB	120 s (2 min)	292 s (4 min 52 s)	970 s (16 min 10 s)

Da análise das Figura 85, Figura 86 e Tabela 20, evidencia-se a influência da MCC e das fibras de sisal, como reforço multiescala, melhorando as características do compósito cimentício comum, principalmente em termos de controle das micro e microfissuras. A MCC atua no aprimoramento das propriedades do material, aumentando a possibilidade de distribuição uniforme de tensão em toda a matriz, e melhorando a transferência de carga da matriz para a fibra de sisal, e esta última, retardando ou impedindo a propagação das microfissuras (Alrekabi et al., 2017). Novamente, assim como aos 28

dias, o compósito multiescala com o CTAB foi o que apresentou os melhores resultados, retardando o tempo de início e propagação das fissuras, a corroborar os resultados anteriores de melhor dispersão da MCC e melhores propriedades mecânicas, possivelmente pela melhor hidratação e microestrutura dos compósitos.

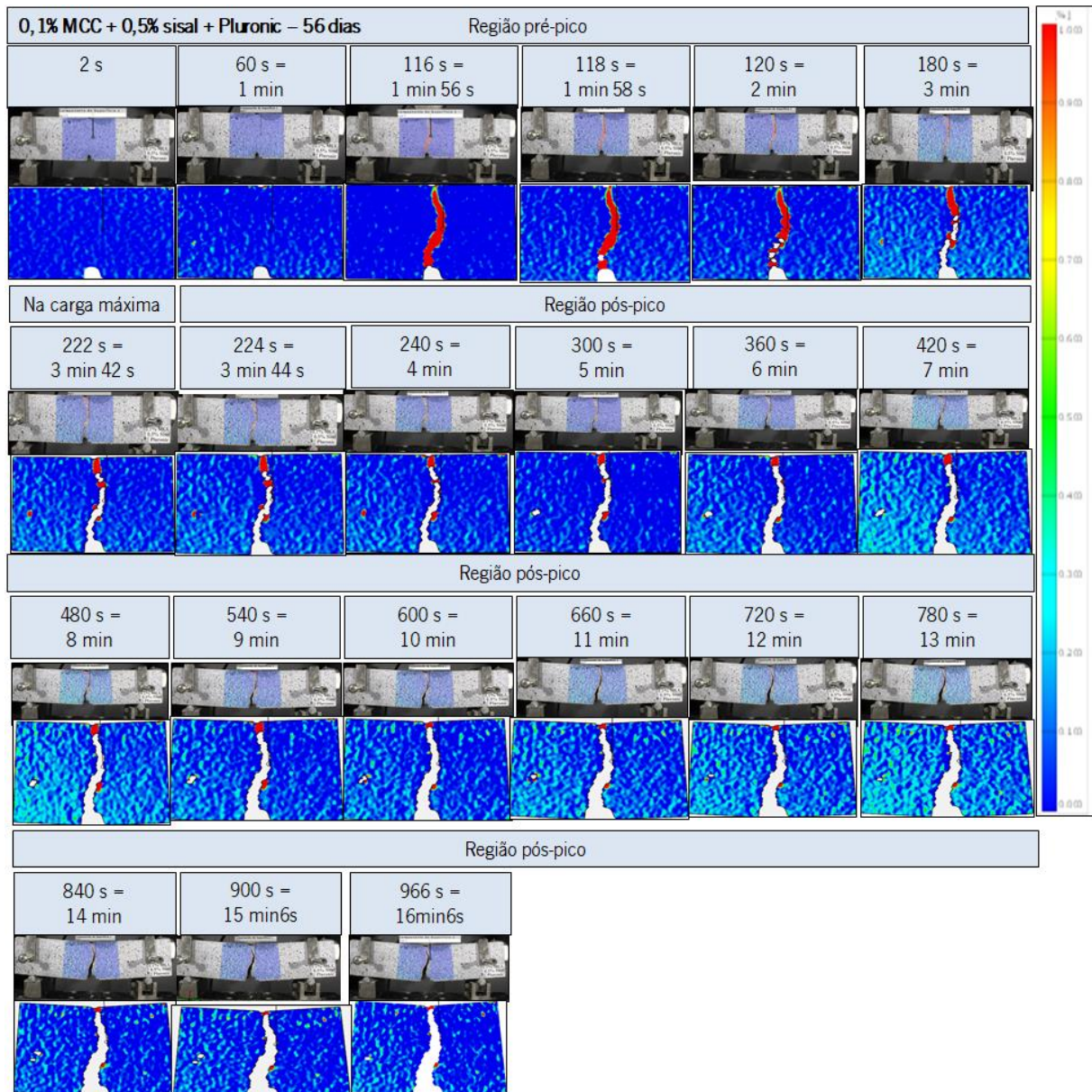


Figura 85. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 20% Pluronic, aos 56 dias de hidratação.

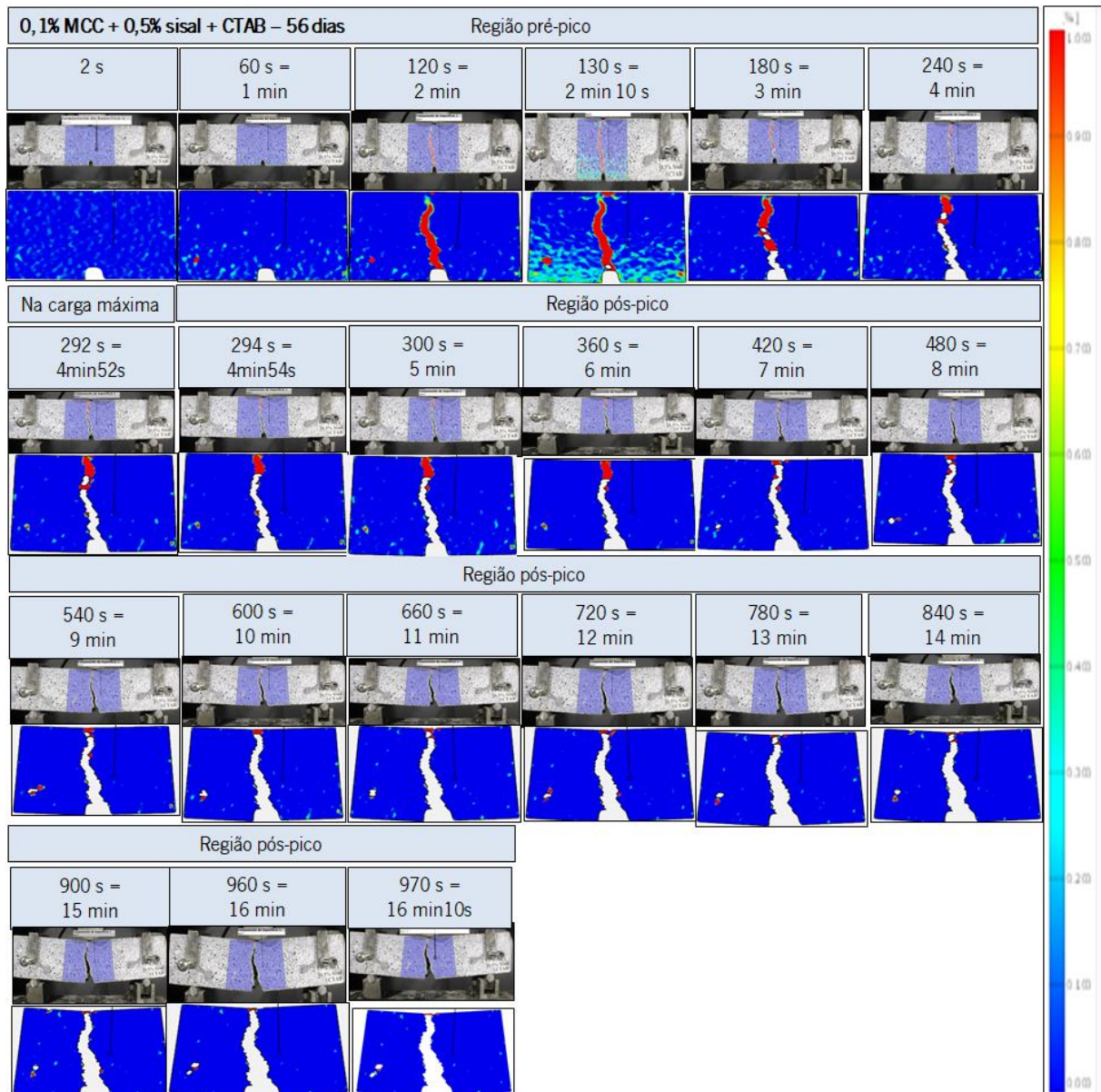


Figura 86. Análise de propagação da fissura por processamento digital de imagem para o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + 40% CTAB, aos 56 dias de hidratação.

### 5.1.2.5 Deslocamento de abertura da entrada do entalhe (CMOD – *Crack Mouth Opening Displacement*)

Os ensaios de deslocamento de abertura da entrada do entalhe foram realizados com os seguintes compósitos cimentícios: compósito comum, reforçados com fibras de sisal (0,25% e 0,50%), reforçados

com MCC (0,1% e 1,0%), e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB), aos 28 e 56 dias de hidratação, e são representados na Figura 87.

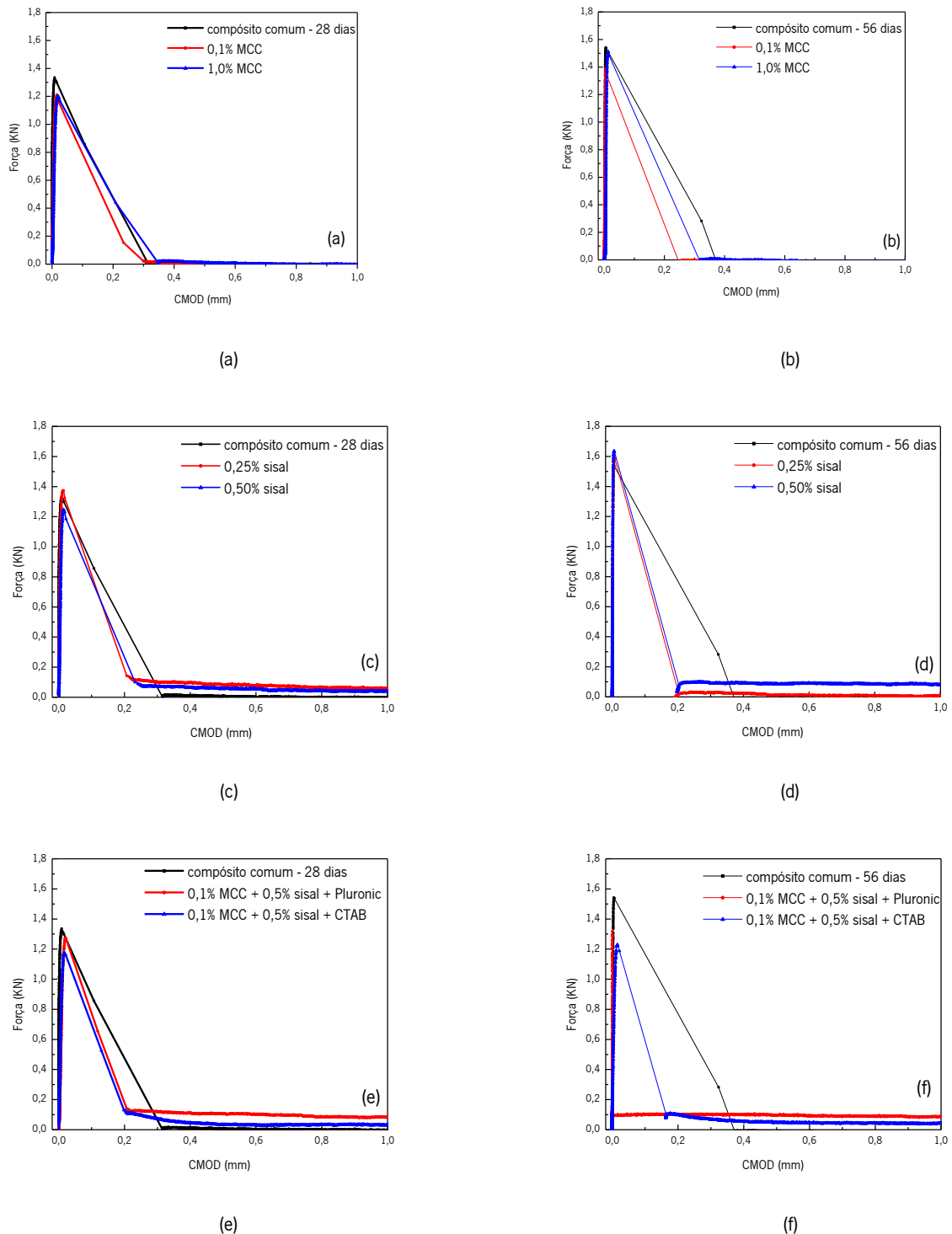


Figura 87. CMOD dos compósitos cimentícios comum e reforçados com MCC (0,1% e 1,0%) (a) e (b); reforçados com sisal (0,25% e 0,5%) (c) e (d); multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB), aos 28 e 56 dias (e) e (f).

O compósito comum apresentou o maior CMOD em quase todos os ensaios, com exceção da Figura 87 (a), para 1,0% MCC. Isto demonstra a rutura frágil e catastrófica do compósito comum, bem como do compósito reforçado com 1,0% MCC. Neste último caso, tal se atribui à aglomeração da MCC, à maior absorção de água, e à menor hidratação do cimento, conforme discutido anteriormente.

No que concerne aos compósitos reforçados com MCC, Figura 87 (a) e (b), o compósito com 0,1% MCC apresentou o menor CMOD, e isto foi atribuído à melhor dispersão, à menor absorção de água, à melhor microestrutura e às propriedades mecânicas, corroborando os resultados anteriores.

A Figura 87 (c) e (d) apresenta a influência das fibras de sisal na redução do CMOD, demonstrando a sua contribuição para tal facto. As fibras de sisal auxiliam na colmatação das macro fissuras desenvolvidas dentro da matriz durante a deformação (Andrade Silva, Mobasher and Toledo Filho, 2009). Como consequência, as fibras reduziram quase que pela metade o valor de CMOD, em relação ao compósito comum.

Já a influência da adição da MCC e das fibras de sisal, como reforço multiescala, está representada na Figura 87 (e) e (f). Observa-se a contribuição da MCC e das fibras de sisal na melhoria na redução do CMOD, em comparação ao compósito cimentício comum.

Para fins comparativos, todos os resultados obtidos na análise de CMOD estão ilustrados na Figura 88.

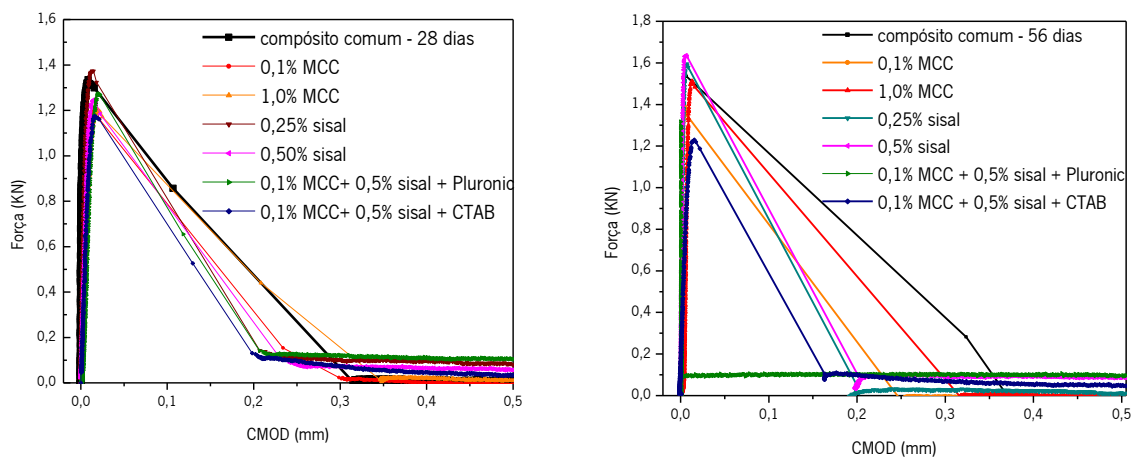


Figura 88. CMOD dos compósitos cimentícios comum, reforçados com MCC (0,1% e 1,0%), reforçados com sisal (0,25% e 0,5%), e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB) aos 28 e 56 dias.

Nestes gráficos (Figura 88), fica evidente que os compósitos cimentícios multiescala, reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB apresentaram os melhores resultados, com os menores valores de CMOD, influenciados pelo efeito sinérgico da MCC e das fibras de sisal, na redução da propagação da fissura.

Complementarmente, na Figura 89 são apresentados os gráficos, combinando os resultados do CMOD com as imagens obtidas pelo software GOM *Correlate*, da propagação das fissuras nos compósitos. As imagens complementam o entendimento dos gráficos, ilustrando o comportamento dos compósitos submetidos às tensões, com o deslocamento da abertura da entrada do entalhe, e a propagação das fissuras, conforme explicado anteriormente.

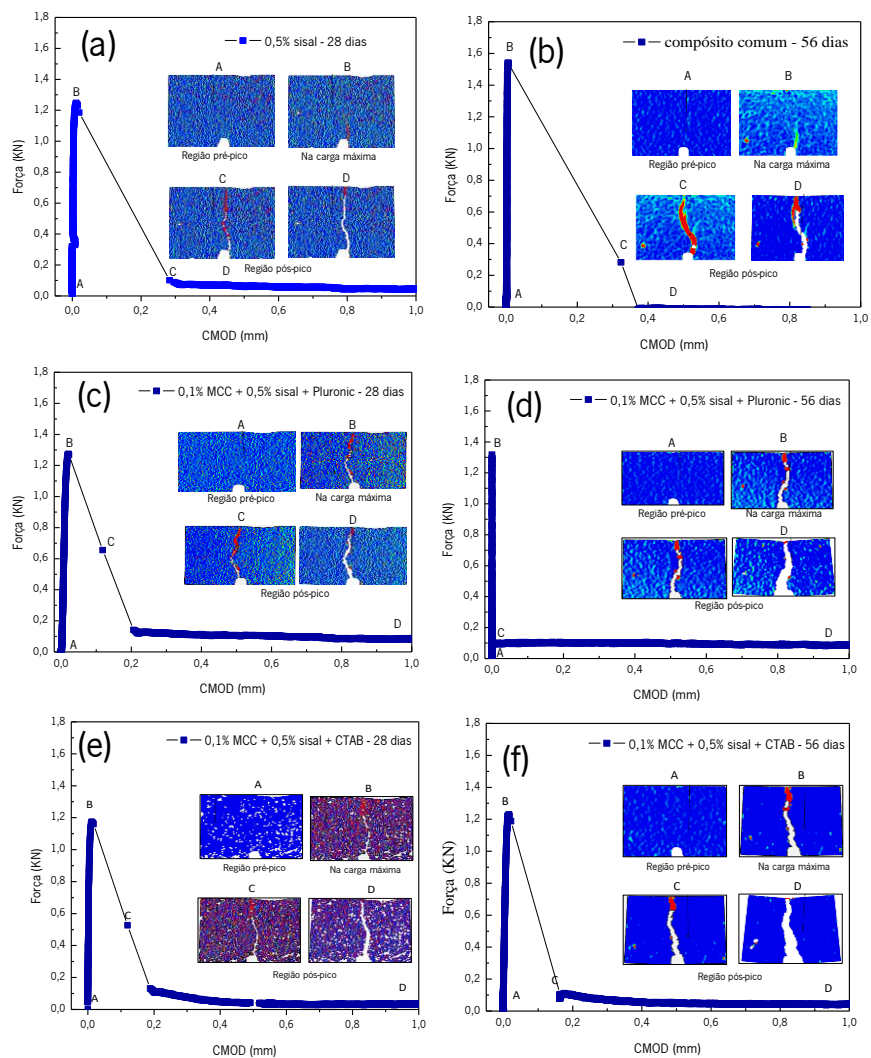


Figura 89. CMOD e propagação das fissuras DIC dos compósitos aos 28 e 56 dias.

Aloysio Gomes de Souza Filho



A Figura 90 ilustra os compósitos cimentícios comum e multiescala, reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, após 56 dias, e após o ensaio de energia de fratura. Nesta imagem observa-se os compósitos com a face de cada prisma jateada com tinta preta, após serem pintados com tinta spray na cor branca, criado para o padrão aleatório de pontos e contrastes necessários para o reconhecimento e rastreamento contínuo da forma e posição de cada faceta na técnica de DIC.

Observa-se o compósito cimentício comum, separado em duas metades, após rutura frágil, completamente rompido, no colapso estrutural. Já os compósitos cimentícios multiescala, mantiveram-se interconectados pelas fibras que as interligavam, devido às melhores características em termos de maior controlo das micro e microfissuras.

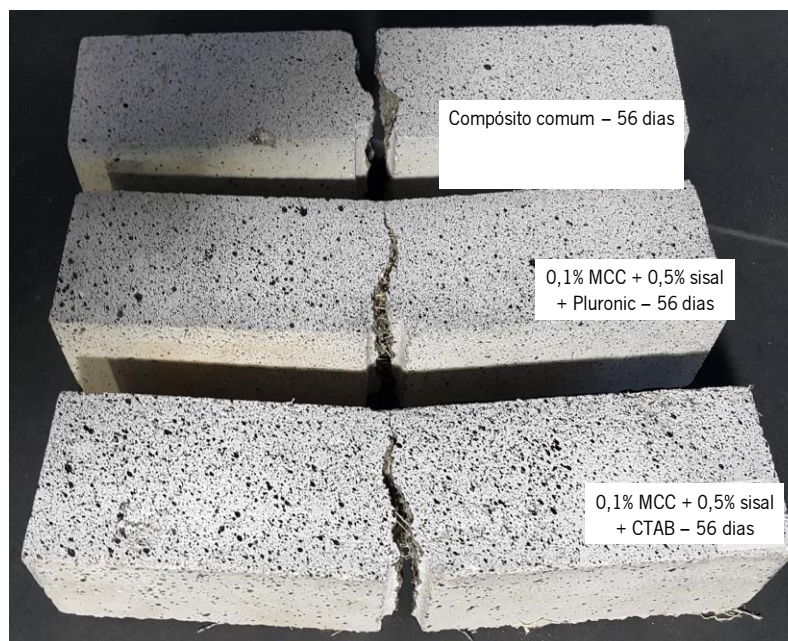


Figura 90. Compósitos cimentícios comum e multiescala, reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, após 56 dias de hidratação e após o ensaio de energia de fratura.

#### 5.1.2.6 Interação fibra-matriz. Ensaio de arrancamento de fibra única de sisal - *Pull-out*.

Os resultados dos ensaios de interação fibra-matriz, avaliados pelo arrancamento de fibra única de sisal – *pull-out*, nos compósitos comum, e multiescala (reforçados com 0,1% MCC + sisal + Pluronic ou CTAB), aos 7 e 28 dias, são apresentados na Figura 91.

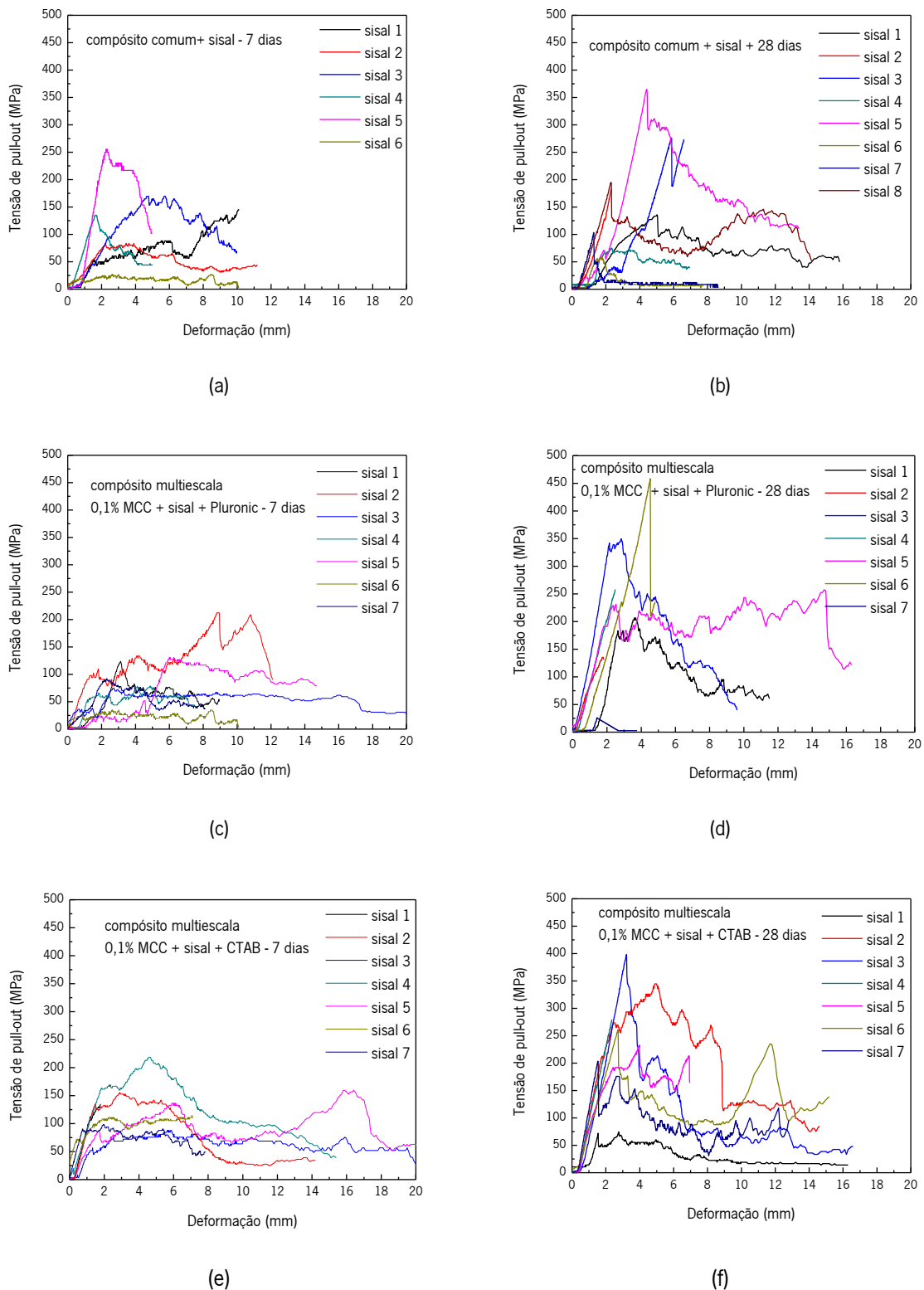


Figura 91. Pull-out da fibra de sisal imersa nos compósitos, aos 7 e 28 dias, respectivamente: (a)(b) compósito comum; (c)(d) compósito multiescala com 0,1% MCC + Pluronic; (e)(f) compósito multiescala com 0,1% MCC + CTAB.

Embora os resultados experimentais apresentem relevante variabilidade, próprio das características geométricas das fibras naturais, e conseqüentemente, mecânicas, percebe-se o comportamento e pode-se inferir conclusões. Nas curvas tensão-deslizamento, apresentadas na Figura 91, é possível observar o comportamento à tração de arrancamento das fibras de sisal imersas nas matrizes, com as suas tendências. Inicialmente, há a zona linear elástica na qual a aderência da fibra é admitida perfeita. Logo após, há a perda de linearidade, definida como ponto inicial de descolamento entre a fibra e a matriz, que se propaga até que a carga atinja o valor máximo, definido como força máxima de arrancamento. Após a carga de pico, há uma diminuição da rigidez da curva, com perda da aderência da fibra, ou seja, toda a fibra está descolada da matriz. E, finalmente, ocorre o arrancamento ou rutura da fibra (Ferreira *et al.*, 2012).

Os valores das tensões máximas de arrancamento das fibras de sisal imersas nos compósitos, obtidos dos dados dos ensaios de *pull-out* das fibras, mostrados na Figura 91, são expressos na Tabela 21 e Figura 92.

*Tabela 21. Tensão máxima de arrancamento da fibra de sisal imersa na matriz cimentícia, aos 7 e 28 dias, e deformação máxima de pull-out.*

Amostras	Tensão máxima média de pull-out (MPa)		Deformação máxima média (mm)	
	7 dias	28 dias	7 dias	28 dias
	Compósito comum	135,9	173,9	8,6
0,1% MCC + sisal + 20% Pluronic	106,9	241,6	12,0	7,2
0,1% MCC + sisal + 40% CTAB	138,4	256,3	12,7	12,1

A melhoria da interface sisal-matriz devido à presença da MCC, pode ser percebida na Figura 91 e, mais nitidamente, na Figura 92. Esta forte interação fibra-matriz fica mais evidente se forem comparados, por exemplo, os resultados do compósito comum e os multiescala, reforçados com 0,1% MCC + sisal + Pluronic ou CTAB. Observa-se na Figura 91, a título de exemplo, que as fibras com MCC e CTAB, qualitativamente parecem apresentar um melhor comportamento, sendo arrancadas com maior deformação, a sugerir a maior interação fibra-matriz. Quantitativamente, isto pode ser verificado na

Tabela 21, e principalmente na Figura 92, onde a tensão máxima de arrancamento da fibra de sisal imersa na matriz cimentícia com CTAB apresentou os melhores resultados, em média, a corroborar os resultados já relatados anteriormente de melhor dispersão e resultados mecânicos.

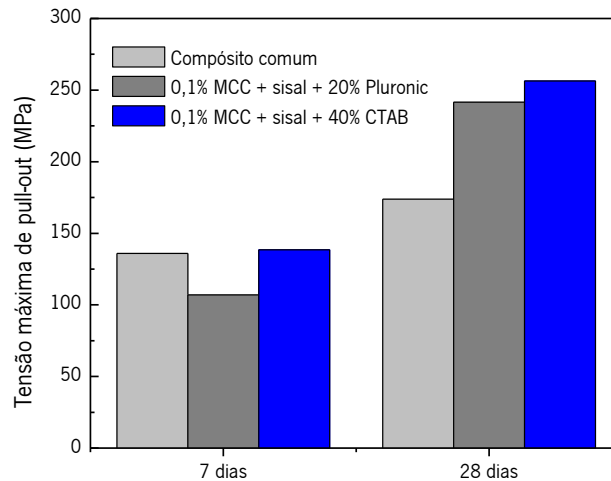


Figura 92. Força máxima de arrancamento da fibra de sisal imersa nos compósitos: comum e multiescala (0,1% MCC + Pluronic/CTAB), aos 7 e 28 dias.

Da interpretação das Figura 91, Figura 92 e Tabela 21 verifica-se que as tensões de arrancamento aumentaram significativamente à medida que a hidratação progride, e que os compósitos multiescala reforçados com 0,1% MCC + Pluronic ou CTAB, revelaram maiores valores da força máxima, em comparação ao compósito comum, aos 28 dias. A tensão máxima de arrancamento da fibra de sisal, em função da adição da MCC e CTAB, teve um incremento de 47,4%, aos 28 dias, em comparação ao compósito comum.

Para tornar mais compreensível esta interação fibra-matriz, apresenta-se na Figura 93, as análises de microscopia eletrônica de varrimento da fibra de sisal imersa no compósito cimentício multiescala (0,1% MCC + sisal + CTAB).

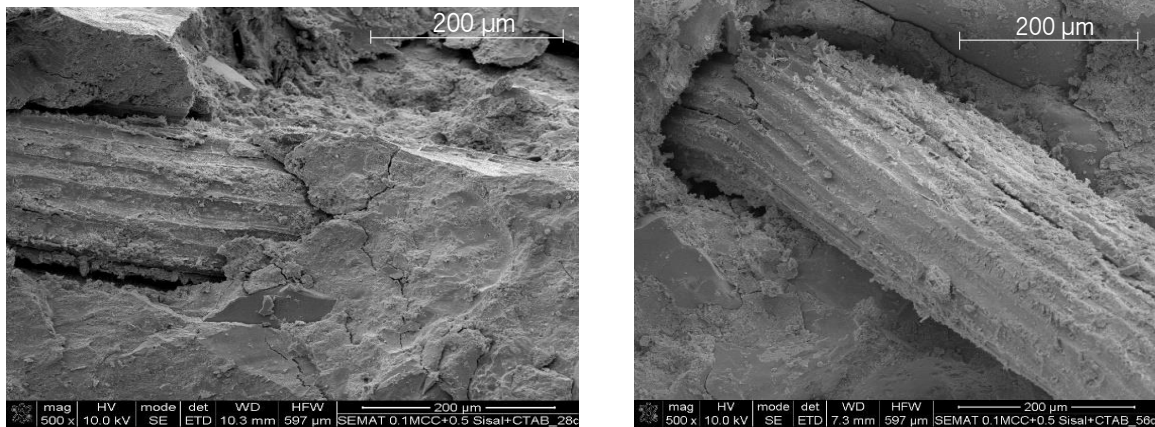


Figura 93. Interface fibra de sisal-matriz. Compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB: (a) aos 28 dias; (b) aos 56 dias de hidratação.

Da análise da Figura 93, evidencia-se a forte interface entre a fibra de sisal e a matriz cimentícia. Observa-se também a aderência de materiais provenientes da hidratação cimentícia na superfície da fibra de sisal. A rugosidade natural da fibra de sisal, bem como a presença da MCC e dos produtos de hidratação do cimento na superfície da fibra de sisal podem também ter contribuído para a melhoria da interação fibra-matriz (Mohammadkazemi *et al.*, 2015). Como a MCC foi dispersa homogeneamente na matriz, as partículas de MCC presentes na região interfacial melhoraram a hidratação do cimento e, conseqüentemente, a ligação entre as fibras e a matriz. Outra razão possível, por trás da força interfacial aprimorada, pode ser a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila das fibras de sisal e as partículas do MCC.

Esta forte interação da fibra-matriz, especialmente com a adição de MCC, pode ter contribuído na melhoria do comportamento pós-fissuração dos compósitos cimentícios observados nos ensaios anteriores de energia de fratura, propagação das fissuras por processamento digital de imagens e CMOD. Isto porque a forte interface fibra-matriz pode ter auxiliado a conter as fissuras e a restringir o seu rápido crescimento.

Não obstante os ensaios de *pull-out* exibirem considerável dispersão, devido às condições não homogêneas das fibras naturais, neste caso, de sisal, buscou-se minimizar os efeitos, com o cálculo das tensões em função da área equivalente de cada fibra, em contacto/atrito com a matriz, com a determinação da massa linear e estimativa da área equivalente de cada fibra de sisal (Anexo I).

Em conclusão, a melhoria notável da interação fibra-matrix, é atribuída à presença da MCC, à sua melhor dispersão, em especial com o CTAB, a uma possível melhor hidratação do cimento e microestrutura, e adicionalmente, sugerindo um possível “*coating*” da fibra pelo agente dispersante, necessitando de maiores investigações.

## Capítulo VI

---

### Microestrutura dos Compósitos Cimentícios

Neste capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados das análises de microestrutura dos compósitos cimentícios comum, reforçados com sisal, com MCC e multiescala. A microestrutura foi avaliada pela evolução da hidratação dos compósitos por análise termogravimétrica (TGA), difração de raio-X (XRD), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), densidade por picnometria com gás hélio, porosidade e distribuição do tamanho dos poros por intrusão de mercúrio (MIP), absorção de água por capilaridade e por imersão, carbonatação acelerada, e microscopia eletrônica de varrimento (SEM) com espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS).

Como os melhores resultados obtidos no capítulo anterior (Capítulo V), sobre o comportamento mecânico dos compósitos, foram atingidos com a menor dosagem de MCC (0,1%), esta foi a dosagem utilizada nesta fase.

#### **6.1 Avaliação da evolução da hidratação dos compósitos cimentícios comum e multiescala por análise termogravimétrica – TGA**

A avaliação da evolução da hidratação, com as fases essenciais detetáveis por análise termogravimétrica, dos compósitos cimentícios comum, reforçados com sisal (0,5%), reforçados com MCC (0,1%) e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB), no período de exatamente de 4 h, 1 d, 3 d, 7 d, 28 d e 56 d de hidratação, são apresentados a seguir.

A Figura 94 apresenta as curvas de degradação térmica TGA/DTG das amostras dos compósitos cimentícios comum, com períodos de hidratação a variar de exatamente 4 h a 56 dias após a mistura, a indicar a evolução do processo de hidratação.

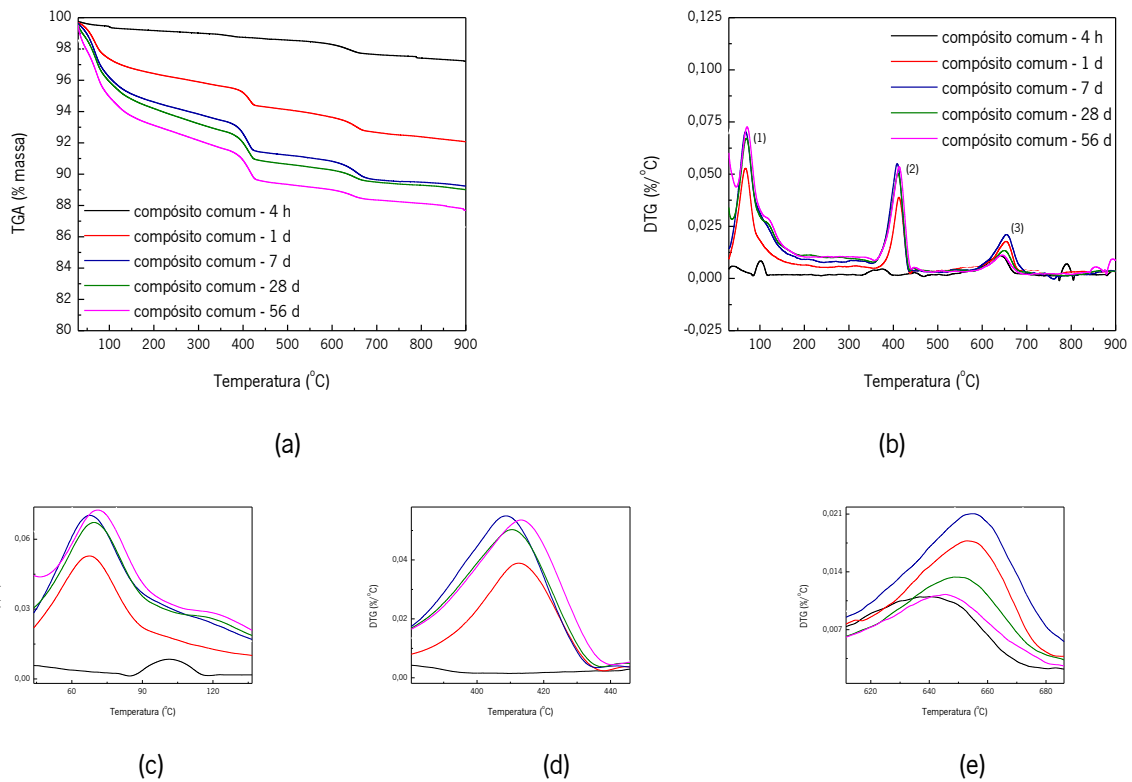


Figura 94. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios comum por TGA, a variar de 4 horas a 56 dias: (a) TGA; (b) DTG; (c), (d) e (e) detalhe dos picos (1)(2)(3) do DTG.

As curvas de degradação dos compósitos cimentícios comum, apresentadas na Figura 94, mostraram a tendência do comportamento de degradação e o aumento dos picos ao longo do período, a representar a evolução do processo de hidratação. Percebem-se, sobretudo, três picos principais nas curvas de DTG, nas temperaturas até  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ,  $\sim 410^{\circ}\text{C}$  e  $\sim 650^{\circ}\text{C}$ , conforme apresentado na Figura 94 (b), com respectivos detalhes ampliados na Figura 94 (c), (d) e (e).

Da Figura 94 (a) é possível detetar que a massa residual para o compósito cimentício comum foi de 89% aos 28 dias e de 87% aos 56 dias de hidratação, representando assim, uma perda de massa de 8,3% e 8,8%, aos 28 e 56 dias, respetivamente.

Na Figura 94 (b), é possível verificar e acompanhar o processo de hidratação do compósito cimentício comum, desde 4 h até 56 dias, com a formação e acréscimos dos picos, com os detalhes ampliados na Figura 94 (c), (d) e (e). Observa-se que 4 h após a mistura, na Figura 94 (b) e detalhes ampliados dos picos na Figura 94 (c) e (d), a formação do pico de  $\sim 110^{\circ}\text{C}$ , atribuído à formação da etringita, e o início



do segundo pico a  $\sim 410^\circ\text{C}$ , atribuído à formação do hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$ , considerado como um indicador do início do processo de hidratação.

O primeiro pico de perda de massa (até  $\sim 100^\circ\text{C}$ ), resulta da evaporação da água livre e da desidratação do silicato de cálcio hidratado C-S-H (Chakraborty *et al.*, 2013). A desidratação do hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$  resultou no segundo pico de DTG a aproximadamente  $410^\circ\text{C}$  (Gonçalves, Toledo Filho and Fairbairn, 2006), já que  $[\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}]$ , podendo ser utilizado para estimar o grau de hidratação, como indicador do processo de hidratação (Fu, Montes, *et al.*, 2017)(Sun *et al.*, 2016)(Pane and Hansen, 2005). Já o terceiro pico de perda de massa apareceu na faixa de temperatura de  $\sim 650^\circ\text{C}$  e foi atribuído à decomposição do carbonato de cálcio  $\text{CaCO}_3$ , já que  $[\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3]$ (Alshaghel *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017) (Sun *et al.*, 2017)(Sun *et al.*, 2016)(Parveen *et al.*, 2015).

As demais degradações ocorrem numa ampla faixa de temperatura, pouco detectável no TGA/DTG. Por exemplo, o silicato de cálcio hidratado, a etringita e o aluminato de cálcio hidratado podem degradar-se na faixa de  $100\text{-}300^\circ\text{C}$  (Gonçalves, Toledo Filho and Fairbairn, 2006).

A identificação da etringita ocorre então, na medida em que é uma reação rápida que acontece durante as primeiras horas de hidratação do cimento (Romano *et al.*, 2016). A perda de água devido à formação da etringita ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) ocorre principalmente em torno de  $\sim 110^\circ\text{C}$  (Lothenbach, Durdziński and De Weerd, 2016). A etringita aparece pela primeira vez como resultado da interação entre os íons cálcio, sulfato, aluminato e hidroxila poucos minutos após a hidratação do cimento (cristais em forma de agulha do hidrato de trissulfoaluminato de cálcio)(Mehta and Monteiro, 2006). Entretanto, o pico da etringita é suprimido já com 1 dia, pois a etringita pode tornar-se instável e se decompor-se para formar o hidrato de monossulfoaluminato (Mehta and Monteiro, 2006).

Observa-se que, com 1 dia após a mistura, na Figura 94 (b) e detalhe ampliado (d), o segundo pico a  $\sim 410^\circ\text{C}$ , representando a formação do hidróxido de cálcio, já apresenta um pico considerável, bem elevado em relação às 4 h, e próximo já das idades superiores, a indicar uma rápida hidratação.

A Figura 95 ilustra a evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios reforçados com 0,1% MCC, ao longo do período. Da mesma forma como sucedeu com o compósito cimentício comum, apresentado na Figura 94, os compósitos reforçados com 0,1% MCC apresentaram os três principais picos característicos correspondentes à remoção da água, desidratação do silicato de cálcio hidratado C-

S-H (Chakraborty *et al.*, 2013), degradação do  $\text{Ca(OH)}_2$  e decomposição do  $\text{CaCO}_3$ , nas temperaturas de  $\sim 100^\circ\text{C}$ ,  $410^\circ\text{C}$  e  $630^\circ\text{C}$ , respectivamente, conforme apresentado na Figura 95.

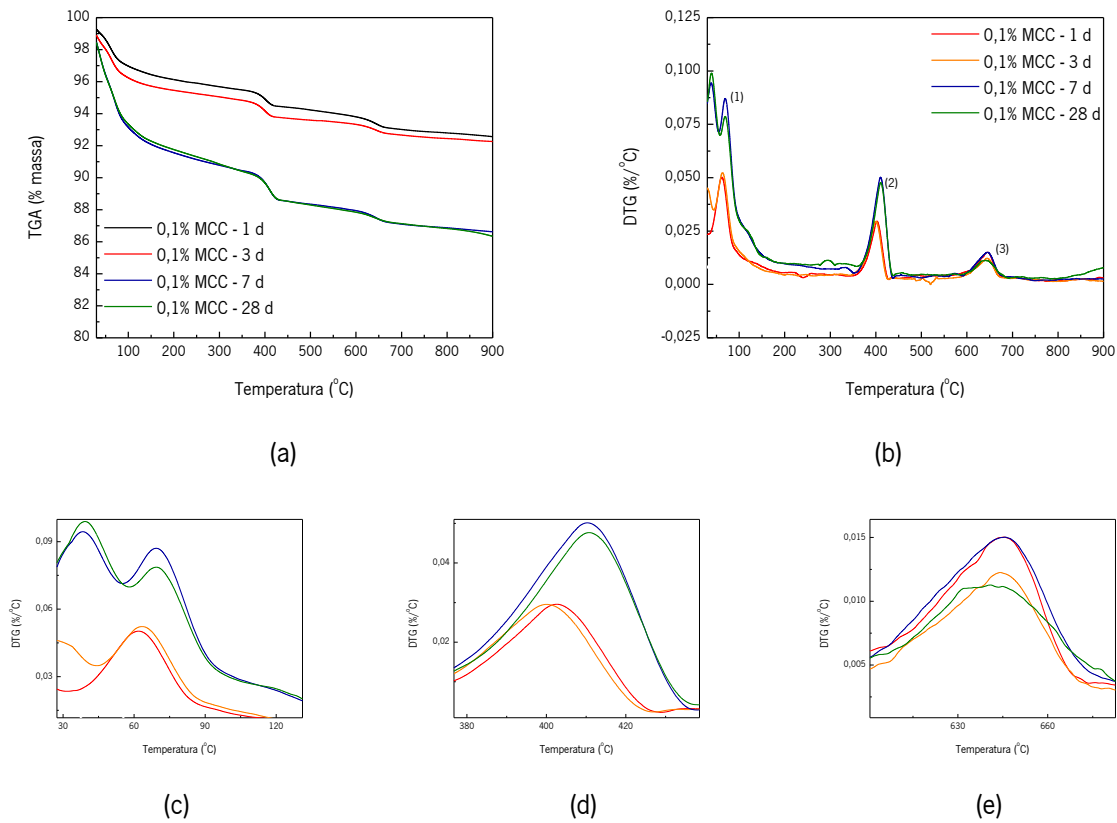


Figura 95. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios reforçados com 0,1% MCC, por TGA, a variar de 1 a 28 dias: (a) TGA; (b) DTG; (c)(d)(e) detalhe dos picos (1)(2)(3) do DTG.

Diferencia-se no primeiro pico, com temperatura inferior a  $100^\circ\text{C}$ , na Figura 95 (b) e maior detalhe na Figura 95 (c), a sua subdivisão em 2 subpicos, devido à capacidade de absorção de água da MCC (Sun *et al.*, 2017). Este pico, nesta faixa de temperatura, pode ser atribuído à evaporação da água livre e de parte da água presente no C-S-H, bem como à desidratação da etringita (Parveen *et al.*, 2018).

Já a influência da adição de 0,5% de sisal na evolução do processo de hidratação dos compósitos, variando de 4 h a 28 dias, é apresentado na Figura 96.

O compósito reforçado com 0,5% de sisal apresenta também um comportamento de evolução da hidratação bem definido. Na Figura 96 (a) é possível observar a curva de degradação, perda de massa,

bem equilibrada, a progredir ao longo do tempo. Este comportamento, pode ter sido regulado em função das características das fibras de sisal, com a sua absorção e libertação de água para a matriz. Na Figura 96 (b), é possível observar os três picos bem definidos, correspondentes à remoção da água, desidratação do C-S-H, desidratação do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e decomposição do  $\text{CaCO}_3$ , nas temperaturas abaixo de  $\sim 100^\circ\text{C}$ ,  $410^\circ\text{C}$  e  $650^\circ\text{C}$ . É possível verificar-se também a formação da etringita, no estágio inicial da hidratação, 4 h após a mistura, no pico  $\sim 110^\circ\text{C}$ , na Figura 96 (b) e detalhe na Figura 96 (c). A formação do hidróxido de cálcio e o processo de evolução da hidratação, são percebidos no segundo pico, com início mais pronunciado a partir de 1d, Figura 96 (d), ao passo que a parcela correspondente ao carbonato de cálcio pode ser verificada no terceiro pico, Figura 96 (e).

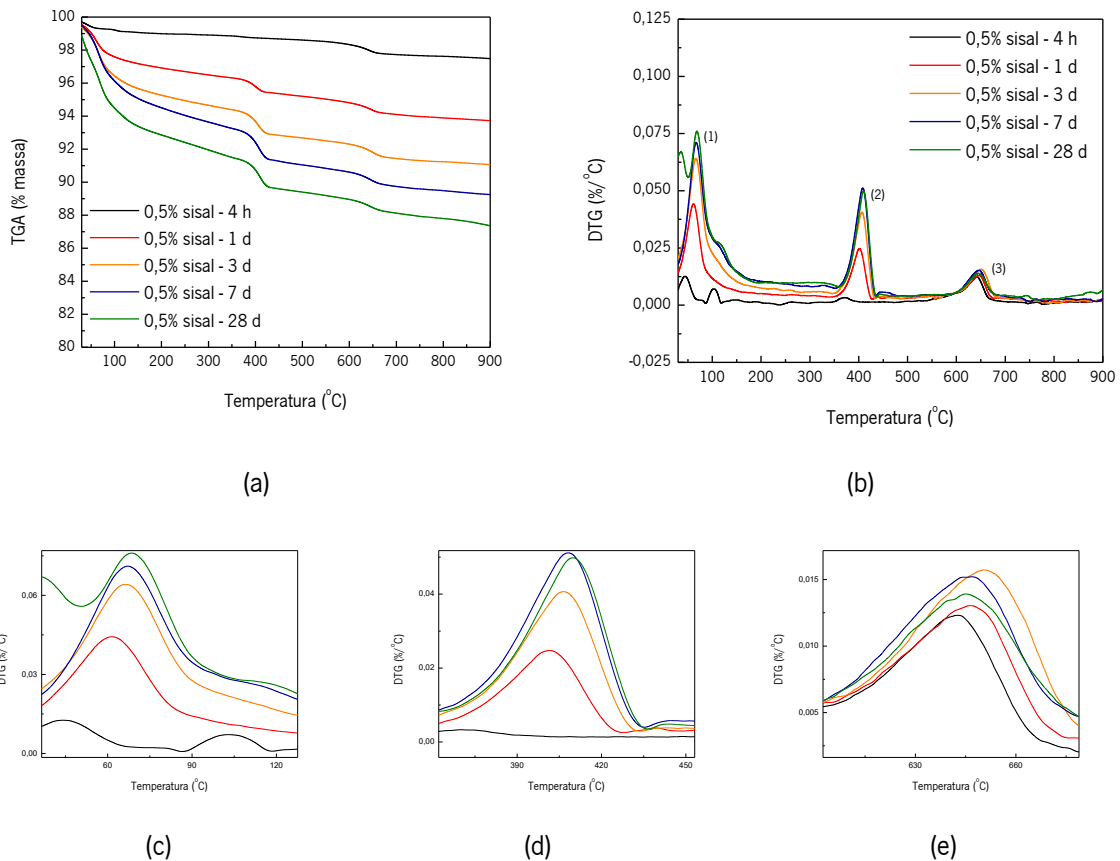


Figura 96. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios reforçados com 0,5% sisal, por análise termogravimétrica, a variar de 4 horas a 28 dias: (a) TGA; (b) DTG; (c)(d)(e) detalhe dos picos (1)(2)(3) do DTG.

O efeito combinado da adição de MCC e fibras de sisal na evolução do processo de hidratação, no compósito multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic), pode ser analisado a partir da Figura 97.

Na Figura 97 (a) percebe-se a perda de massa, gradual e regular, ao longo do período de hidratação, a variar de 4 h a 56 dias. Os picos bem definidos nas temperaturas de  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ,  $410^{\circ}\text{C}$  e  $650^{\circ}\text{C}$ , a representar a evaporação da água livre e da desidratação do silicato de cálcio hidratado C-S-H (Chakraborty *et al.*, 2013), bem como a desidratação da etringita, podem ser observados na Figura 97 (b) e seus respectivos detalhes ampliados (c), (d) e (e). O pico da etringita é novamente evidente no início da hidratação, a  $\sim 110^{\circ}\text{C}$ , conforme detalhe na Figura 97 (b) e (c).

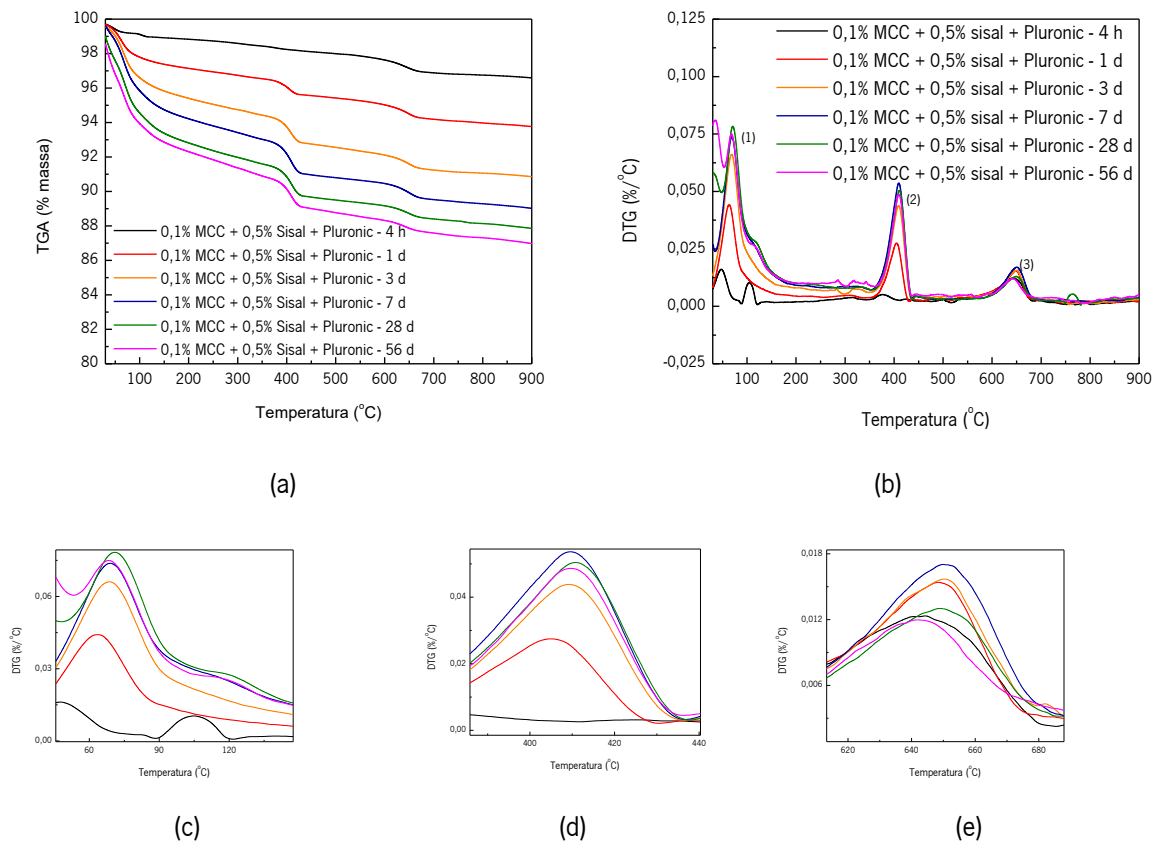


Figura 97. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic por TGA, a variar de 4 horas a 56 dias: (a) TGA; (b) DTG; (c)(d)(e) detalhe dos picos (1)(2)(3) do DTG.

Por outro lado, a evolução do processo de hidratação do compósito multiescala, com adição de 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB, é ilustrado na Figura 98.

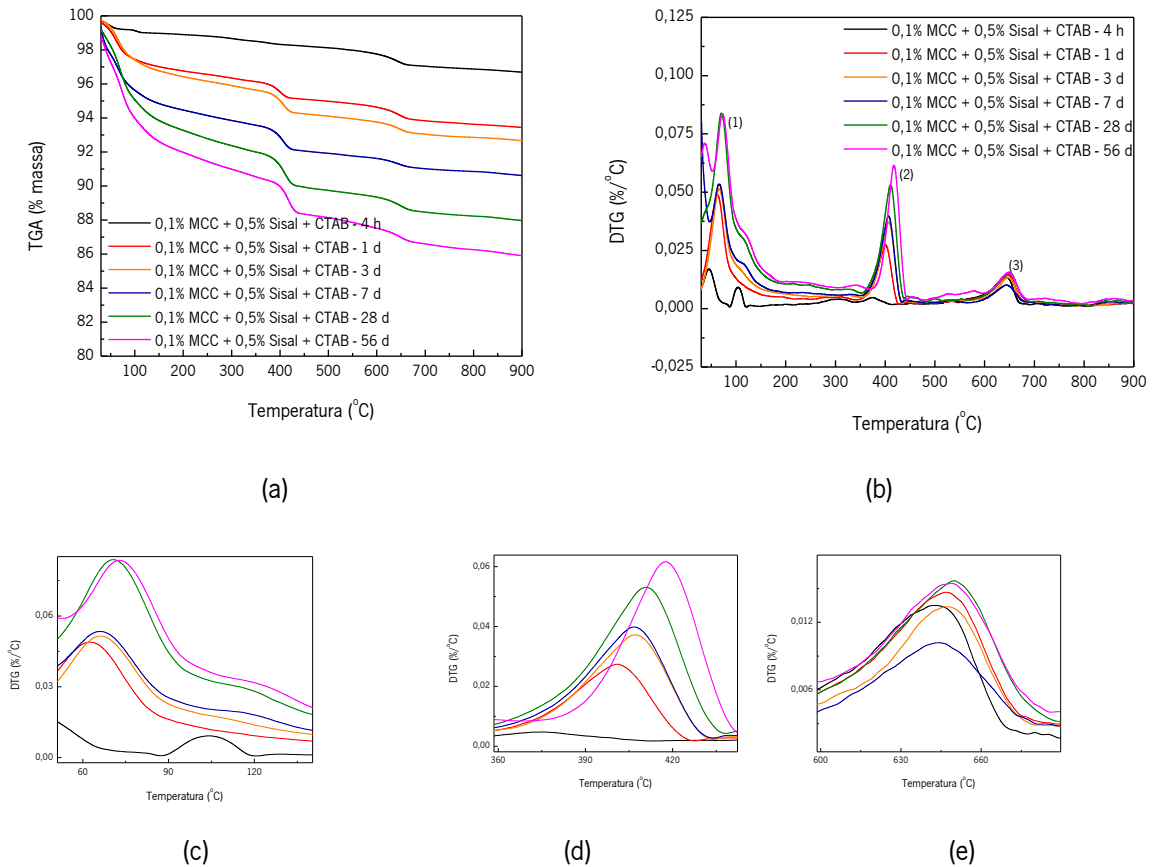


Figura 98. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB por TGA, a variar de 4 horas a 56 dias: (a) TGA; (b) DTG; (c)(d)(e) detalhe dos picos (1)(2)(3) do DTG.

A evolução do processo de hidratação é bastante similar à do compósito multiescala com a MCC dispersa com o Pluronic, apresentado anteriormente na Figura 97. O compósito apresentou os três picos bem definidos, e uma perda de massa gradual, Figura 98 (a). A formação da etringita no início da hidratação pôde também ser notada na temperatura de  $\sim 110^{\circ}\text{C}$ , conforme Figura 98 (b) e detalhe (c). No entanto, notou-se uma diferença expressiva e importante no processo de hidratação, no segundo pico a  $\sim 410^{\circ}\text{C}$ , representado a desidratação do hidróxido de cálcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , cujo detalhe é apresentado na Figura 99.

A Figura 99 apresenta uma comparação entre os picos a  $\sim 410^{\circ}\text{C}$ , representando a desidratação do hidróxido de cálcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , dos compósitos cimentícios multiescala com adição de 0,1% MCC + 0,5% sisal, com a MCC dispersa com o Pluronic ou com o CTAB.

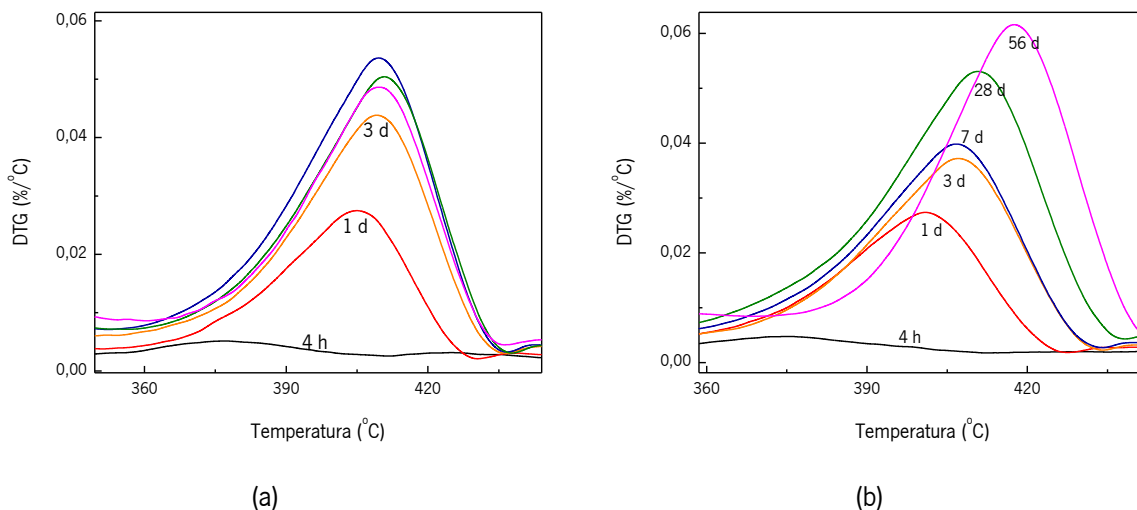


Figura 99. Comparação da evolução do processo de hidratação entre os compósitos cimentício multiescala, por TGA, a variar de 4 horas a 56 dias, após a mistura, no pico (2),  $\sim 410^{\circ}\text{C}$ : (a) 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic; (b) 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB.

Observando a Figura 99, é possível verificar-se que o compósito com a MCC dispersa com o Pluronic apresentou um rápido aumento do pico a  $\sim 410^{\circ}\text{C}$ , de 4 h para 1 d e 3 d, conforme ilustrado na Figura 99 (a), sendo que, em 3 d, o pico já apresentava valores próximos dos das idades superiores (7 d, 28 d e 56 dias).

De forma oposta, o compósito multiescala com a MCC dispersa com o CTAB, representado na Figura 99 (b), apresentou um comportamento bastante gradativo, com uma hidratação mais lenta no início, porém mais regular, a variar de 4 h a 56 dias. Esta interessante e importante descoberta pode ser atribuída à melhor dispersão da MCC com o CTAB, com sua melhor distribuição no compósito, contribuindo fortemente para o processo de hidratação, já que a MCC atua como agente nucleador para a hidratação do cimento.

Este comportamento permite inferir que a água absorvida pela MCC e pelas fibras de sisal foi libertada gradativamente para o compósito, a contribuir com uma hidratação mais equilibrada e gradativa, e a

explicar os melhores resultados obtidos. Os ensaios complementares de microestrutura poderão explicar melhor esta descoberta.

Seguidamente-, para fins de melhor comparação, compreensão e acompanhamento do processo de hidratação ao longo do período de 56 dias, os dados das análises de TGA/DTG foram reagrupados nos gráficos, de diferente forma, por idades (4 h, 1 d, 3 d, 28 d e 56 d), conforme apresentado a seguir. Devido à similaridade entre os gráficos, esta compilação permitirá verificar a eficiência entre os compósitos comum, reforçados com MCC, sisal ou multiescala, com a MCC dispersa com o Pluronic ou com o CTAB.

A Figura 100, por exemplo, apresenta os resultados dos compósitos com 4 h após a mistura.

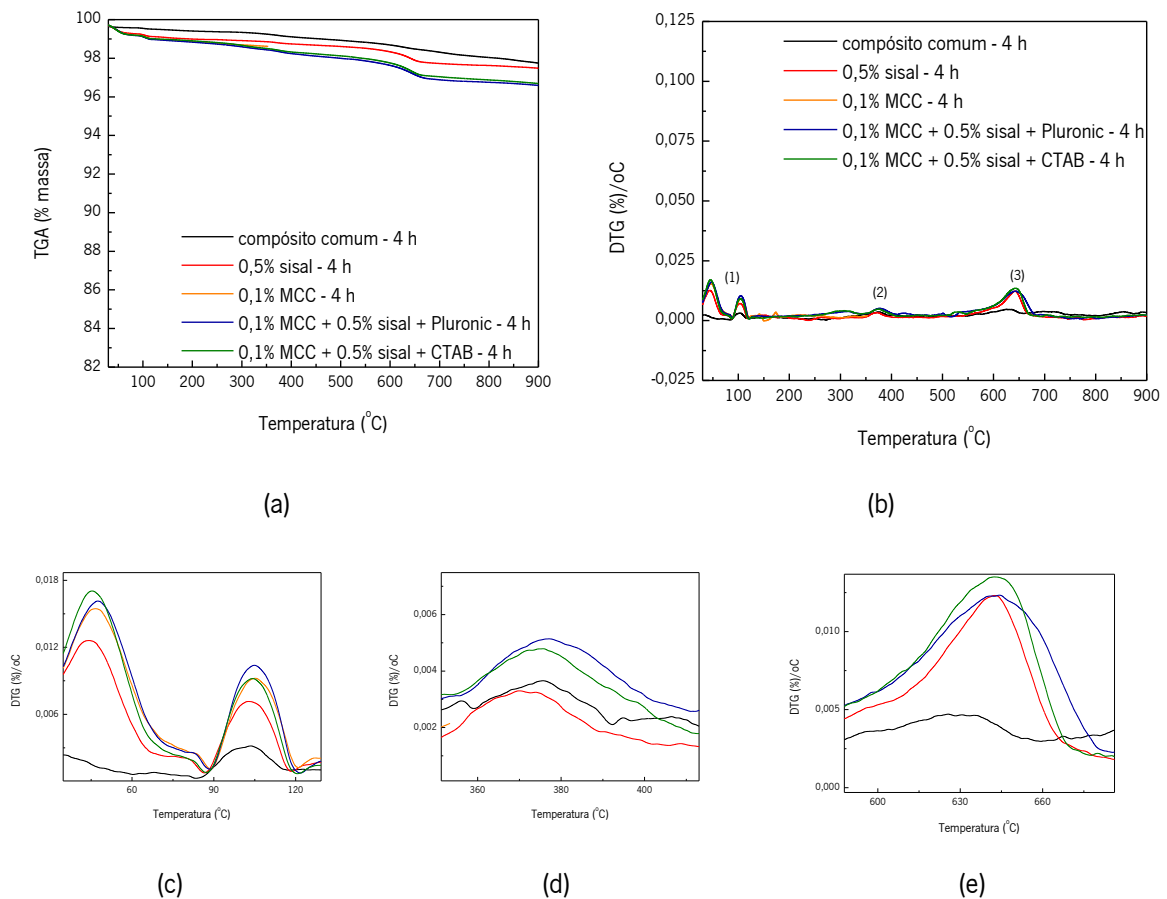


Figura 100. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios, por análise termogravimétrica TGA-DTG: 4 horas após a mistura.

Observam-se na Figura 100 (b), já, dois picos mais pronunciados (~110°C e ~650°C) e a formação do terceiro pico (~410°C). O pequeno pico até ~110°C indica a evaporação da água livre e da desidratação do silicato de cálcio hidratado C-S-H (Chakraborty *et al.*, 2013), bem como a desidratação da etringita, bem acentuada nesta fase inicial. A formação do segundo pico a ~400°C, ainda incipiente, indica a desidratação do hidróxido de cálcio Ca(OH)<sub>2</sub>, portlandita, considerado como um indicador do grau de hidratação (Sun *et al.*, 2016). Já o terceiro pico a ~650°C, indica o carbonato de cálcio. Como dito anteriormente, percebe-se no primeiro pico a sua subdivisão em dois picos, exibido em detalhe na Figura 100 (c), representando a parcela de água absorvida pela MCC e pelas fibras de sisal, diferentemente do compósito comum.

Na Figura 101 pode ser acompanhado o processo de evolução da hidratação dos compósitos um dia após a mistura.

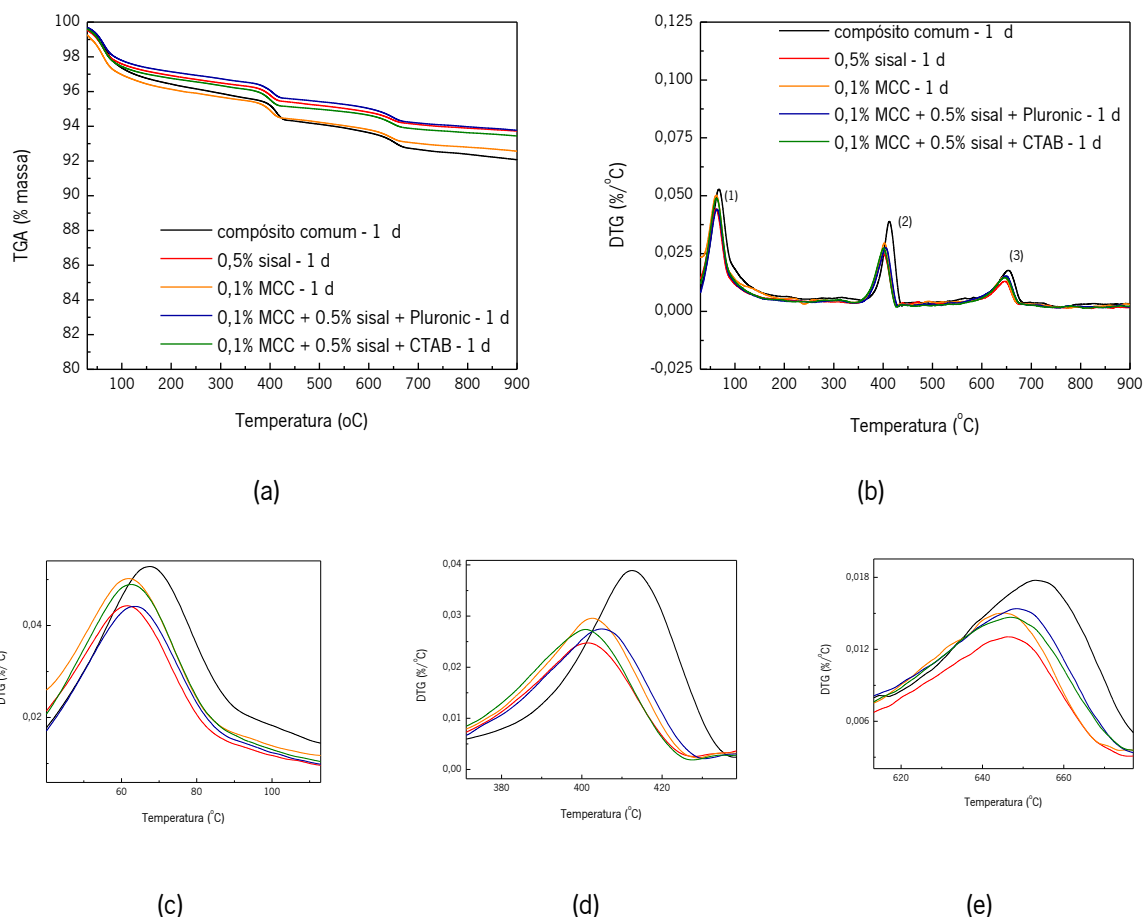


Figura 101. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios, por análise termogravimétrica TGA-DTG: 1 dia após a mistura.



Assim, com 1 dia de hidratação, observa-se uma diferença no segundo pico a  $\sim 400^\circ\text{C}$ , agora já formado, apresentado na Figura 101 (b), em comparação com o pico em formação a 4 h, Figura 100 (b). Isto ocorre em resultado da formação de hidróxido de cálcio e de hidratos de silicato de cálcio. Observa-se especialmente nos detalhes apresentados na Figura 101 (c), (d) e (e), que o compósito cimentício comum apresentou maior grau de hidratação, em comparação aos demais compósitos, com os maiores picos, representando maior formação de C-S-H, hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$  e carbonato de cálcio. Portanto, isto indica uma hidratação mais acelerada para o compósito comum neste período, e pode ser explicado pela retenção inicial de água pela MCC e pelas fibras de sisal, que será mais adiante libertada para a hidratação do cimento.

Percebe-se na Figura 101 que a etringita formada inicialmente durante o estágio inicial da hidratação (notada na Figura 100), devido à supersaturação de  $\text{Ca}_2^+$ , tornou-se instável e se decompôs para formar o hidrato de monossulfoaluminato. Há uma precipitação do  $\text{Ca(OH)}_2$ , com a rápida hidratação dos grãos de cimento, gerando gel de C-S-H e etringita (Mehta and Monteiro, 2006).

A hidratação dos compósitos aos 3 dias é apresentada na Figura 102.

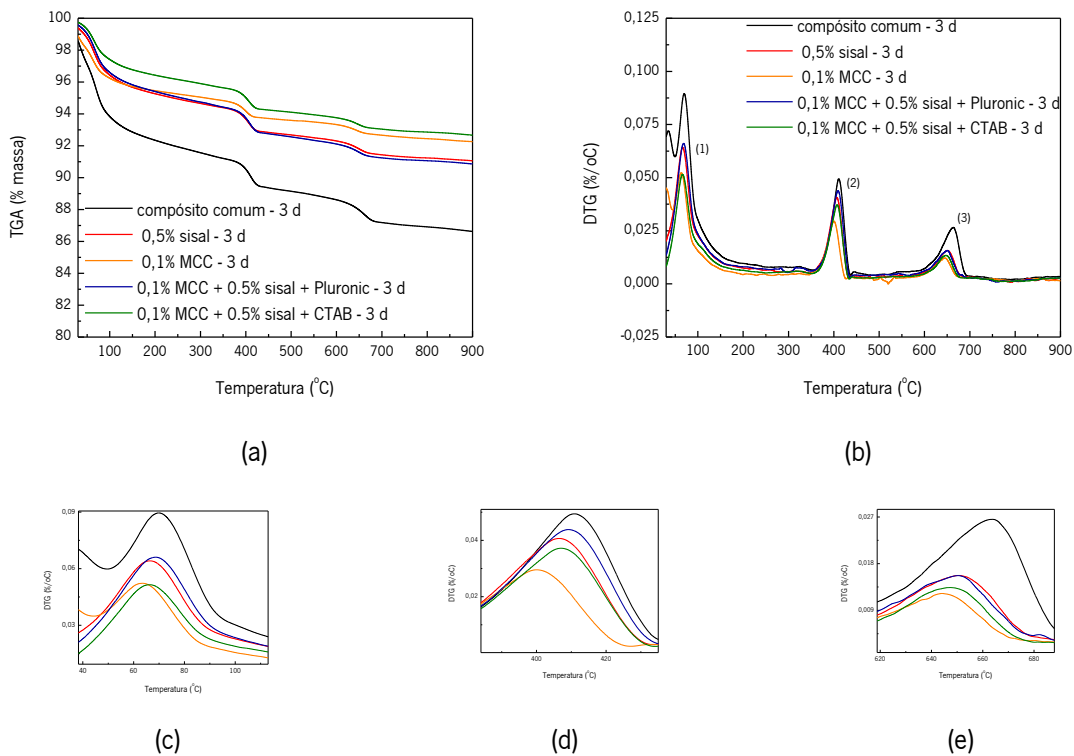


Figura 102. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios, por análise termogravimétrica TGA-DTG: 3 dias após a mistura.

Aloysio Gomes de Souza Filho

Observando-se a Figura 102, verifica-se que o comportamento é bastante semelhante ao comportamento verificado com 1 d, apresentado na Figura 101, com exceção do facto de os picos serem mais acentuados, a mostrar a maior evolução da hidratação. Ressalta-se novamente que o compósito comum apresentou maior grau de hidratação, em comparação com os demais, conforme detalhado na Figura 102 (c), (d) e (e). Isto permite inferir que a água absorvida pela MCC e pelas fibras de sisal ainda não está a ser totalmente libertada para a hidratação do cimento, aos 3 dias.

O processo de hidratação do cimento continua, e aos 28 dias de hidratação, o seu estágio é representado na Figura 103.

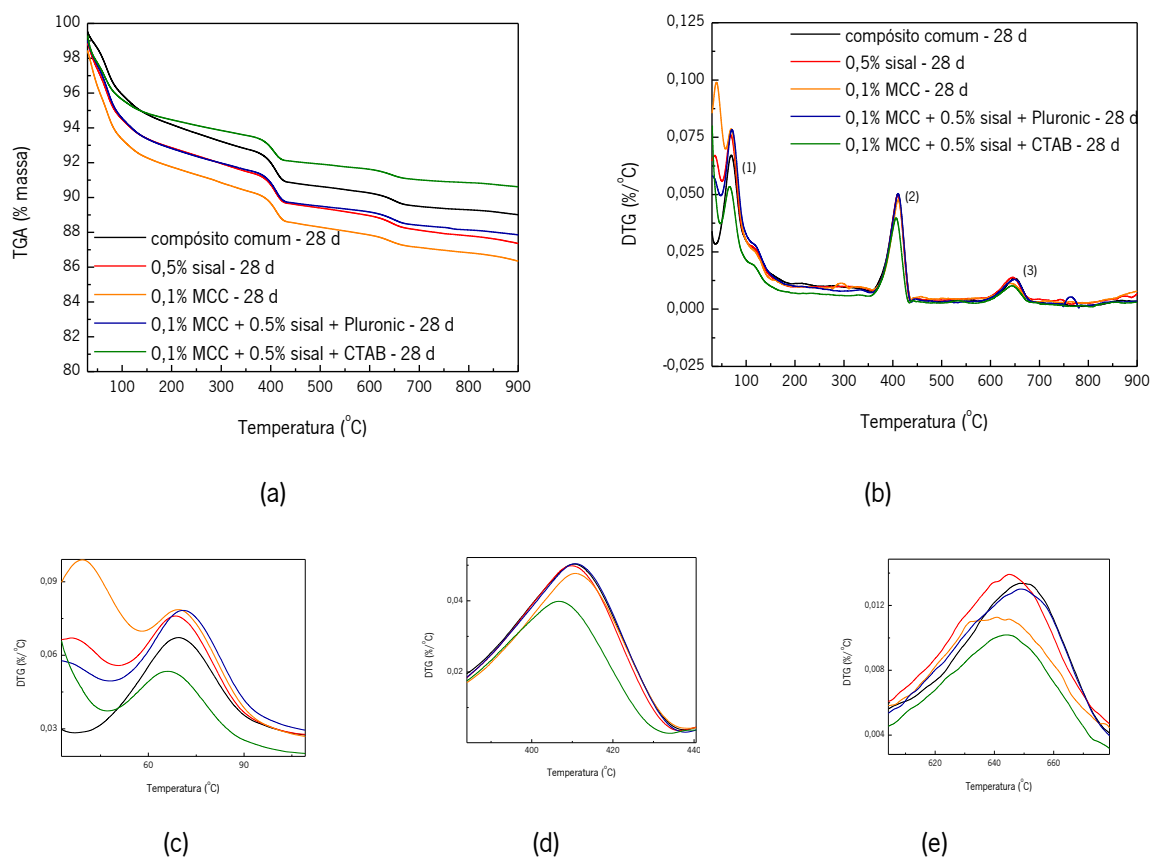


Figura 103. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios, por análise termogravimétrica TGA-DTG: 28 dias após a mistura.

Analisando-se a Figura 103, observa-se que os picos se apresentam mais pronunciados, a indicar o estágio mais avançado da hidratação, em comparação com as idades anteriores. É perceptível nos detalhes apresentados na Figura 103 (c), (d) e (e), que o compósito multiescala com 0,1% MCC + 0,5%

sisal + CTAB, apresentou o menor valor, em comparação com os demais. Isto indica o menor grau de hidratação neste momento, porém, poderá ser o mais efetivo, conforme demonstrado a seguir. Este retardamento no processo foi explicado anteriormente, pois a hidratação se deu de forma mais gradativa e regular, a liberar a água gradativamente.

O acompanhamento da evolução da hidratação dos compósitos cimentícios aos 56 dias foi efetuado através da comparação entre o compósito comum e multiescala, reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, e é apresentado na Figura 104.

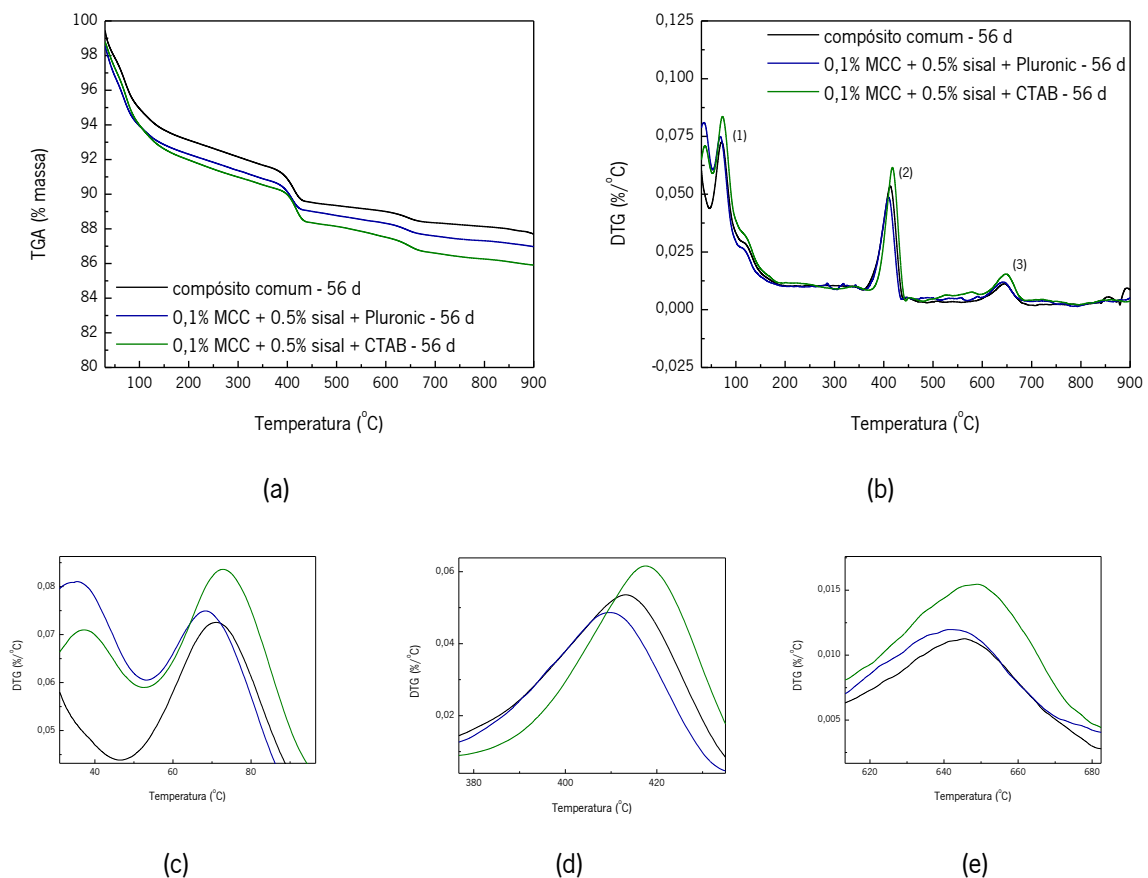


Figura 104. Evolução do processo de hidratação dos compósitos cimentícios comum e multiescala, reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, 56 dias após a mistura: (a) TGA; (b) DTG; (c), (d) e (e) detalhe dos picos (1), (2) e (3) do DTG.

Ao examinar-se a Figura 104, é nítido que o compósito multiescala reforçado com a MCC dispersa com o CTAB (0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB), apresentou o maior grau de hidratação, confirmado pelos detalhes (c), (d) e (e), a corroborar os melhores resultados encontrados nas fases anteriores. A libertação

gradativa da água, mostrada na Figura 99, proporcionou uma hidratação mais regular e efetiva. Isto é evidenciado pela maior quantidade de silicato de cálcio hidratado C-S-H, mostrado no primeiro pico ~ 110°C, na Figura 104 (c); pela maior quantidade de hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$ , representado pelo segundo pico, a ~410°C, na Figura 104 (d); e pelo carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , indicado pelo terceiro pico, a ~650°C, Figura 104 (e).

Percebeu-se nitidamente a evolução gradativa do processo de hidratação do compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB, a indicar um grau de hidratação uniforme e maior, em comparação com o compósito com Pluronic, em função da libertação progressiva da água absorvida pela MCC e pelas fibras de sisal. Assim, este lento e progressivo processo de hidratação do cimento, formando produtos de hidratação bem controlados, foi mais evidente para o compósito com o CTAB. Além disso, pode ser também devido à retenção de água também pelas moléculas de CTAB, através das ligações de hidrogénio, possivelmente a libertar a água lentamente, à medida que o processo de hidratação prosseguia (Parveen *et al.*, 2015). Assim sendo, esta importante descoberta e contributo pode justificar os melhores resultados encontrados no que concerne às resistências mecânicas para os compósitos multiescala com sisal e MCC, dispersas com o CTAB.

Estas observações confirmaram efetivamente que a presença de MCC levou à formação de melhor hidratação, tal como havia sido evidenciado recentemente em estudos (Silva *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017). O aumento do grau de hidratação foi atribuído às características da MCC, as quais levam à retenção e a liberação de água, e, por conseguinte, ao fornecimento de água suplementar (durante a hidratação) para posterior reação dos grãos de cimento anidro (Hisseine *et al.*, 2019).

A adição da MCC no compósito cimentício melhorou claramente o comportamento de hidratação dos compósitos, facto atribuído à facilitação da difusão de moléculas de água para a parte não hidratada das partículas de cimento (Cao *et al.*, 2015). Devido à natureza hidrofílica, a MCC retém água e liberta-a lentamente à medida que a hidratação progride (Cao *et al.*, 2015), formando consequentemente produtos de hidratação bem controlados, em especial com CTAB.

Portanto, com as análises termogravimétricas dos compósitos comum, reforçados com MCC, com sisal ou multiescala foi possível verificar a influência da MCC e das fibras de sisal no processo de hidratação dos compósitos cimentícios.

Adicionalmente, para possibilitar a quantificação da perda de massa nas regiões, compilou-se na Tabela 22 os dados extraídos dos gráficos de TGA apresentados anteriormente. Assim, a estimativa do grau de hidratação, pela perda de massa na desidratação do hidróxido de cálcio –  $\text{Ca(OH)}_2$ , é apresentado na Tabela 23 e a evolução do processo de hidratação, ao longo do período de 4 h a 56 dias, pode ser acompanhada na Figura 105.

Tabela 22. Perda de massa no processo de hidratação dos compósitos cimentícios, obtidos dos ensaios de TGA, nas temperaturas de 105°C, 300°C, 500°C, 750°C e 900°C.

		105°C	300°C	500°C	750°C	900°C
Compósito comum	4 h	99,35	99,01	98,56	97,56	97,21
	1 d	97,27	95,89	94,11	92,51	92,07
	7 d	96,03	93,83	91,21	89,53	89,23
	28 d	95,77	93,22	90,63	89,37	89,01
	56 d	94,78	92,15	89,34	88,24	87,68
0,5% sisal	4 h	99,18	98,91	98,61	97,66	97,48
	1 d	97,53	96,49	95,20	93,97	93,72
	3 d	96,32	94,65	92,68	91,30	91,05
	7 d	95,98	93,64	91,04	89,59	89,24
	28 d	94,34	91,95	89,39	87,92	87,35
0,1% MCC	1 d	96,90	95,68	94,23	92,88	92,52
	3 d	96,16	95,05	93,59	92,53	92,26
	7 d	93,19	90,85	88,34	86,97	86,62
	28 d	93,00	90,78	88,30	86,97	86,34
0,1% MMC + 0,5% sisal + Pluronic	4 h	99,06	98,59	97,99	96,80	96,59
	1 d	97,73	96,74	95,42	94,07	93,77
	3 d	96,48	94,74	92,55	91,12	90,85
	7 d	95,69	93,41	90,79	89,39	89,01
	28 d	94,39	91,97	89,34	88,28	87,85
	56 d	93,79	91,36	88,76	87,41	86,97
0,1% MMC + 0,5% sisal + CTAB	4 h	99,08	98,66	98,12	96,95	96,68
	1 d	97,38	96,34	94,98	93,73	93,44
	3 d	97,38	95,90	94,10	92,92	92,66
	7 d	95,52	93,85	91,92	90,91	90,61
	28 d	94,90	92,37	89,74	88,32	87,97
	56 d	93,80	90,98	88,14	86,69	85,90

Tabela 23. Estimativa do grau de hidratação pela perda de massa na desidratação do hidróxido de cálcio –  $\text{Ca(OH)}_2$  por TGA.

	Compósito comum	0,5% sisal	0,1% MCC	0,1% MMC + 0,5% sisal + Pluronic	0,1% MMC + 0,5% sisal + CTAB
4 h	0,45	0,30	-	0,60	0,54
1 d	1,78	1,29	1,45	1,32	1,36
3 d	-	1,97	1,46	2,19	1,80
7 d	2,62	2,60	2,51	2,62	1,93
28 d	2,59	2,56	2,48	2,63	2,63
56 d	2,81	-	-	2,60	2,84

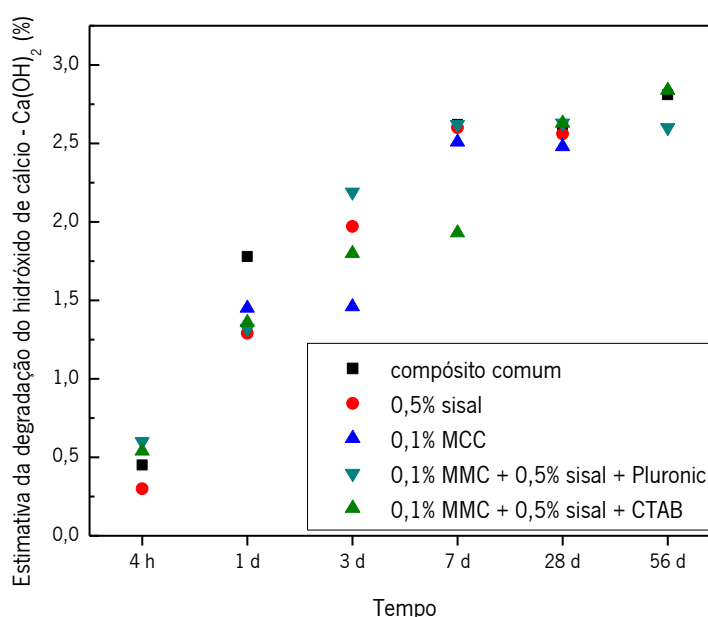


Figura 105. Estimativa do grau de hidratação pela perda de massa pela desidratação do hidróxido de cálcio  $\text{Ca(OH)}_2$  por TGA.

Da interpretação dos dados da Tabela 23, é curioso observar que, em comparação com o compósito comum, os compósitos reforçados com 0,5% de sisal ou 0,1% de MCC, apresentaram uma leve diminuição do grau de hidratação, em cada idade estudada, diminuição essa explicada pela capacidade de absorção de água destes constituintes hidrofílicos. Porém, é perceptível um acréscimo significativo do terceiro dia para o sétimo dia de hidratação, a sugerir que a água retida pela MCC e pelas fibras de sisal foi em grande parte liberada.

Da análise da Tabela 23 e Figura 105, percebe-se que o compósito cimentício multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal) com o agente dispersante Pluronic apresentou um comportamento semelhante ao apresentado pelo compósito com o CTAB, com uma liberação de água mais rápida, tal como demonstrado anteriormente na Figura 99.

Contudo, o compósito multiescala com a MCC dispersa com o CTAB apresentou uma hidratação mais regular e efetiva, conforme demonstrado na Figura 99 e ilustrado na Figura 105. A melhor dispersão da MCC com o CTAB possibilitou àquela atuar de forma mais efetiva, já que ela atua como agente de nucleação para o crescimento do C-S-H e  $\text{Ca(OH)}_2$  (Alshaghel et al., 2018). Por outro lado, a MCC deve ter controlado o processo de drenagem, retendo a água e liberando-a lentamente, à medida que a hidratação prosseguia, resultando num melhor processo de hidratação (Alshaghel et al., 2018). Adicionalmente, induz-se a afirmar que o CTAB atuou também como um “coating” das fibras de sisal, formando uma camada protetora da fibra, a permitir que a água inicialmente absorvida pelas fibras de sisal fosse libertada gradativamente. Isto pode ser explicado pelo facto de o CTAB ser composto por uma longa cadeia alquilica hidrofóbica (Alshaghel *et al.*, 2018). Ensaio posteriores poderão dar mais subsídios a esta prévia afirmação.

Em conclusão, da análise dos dados da Tabela 23 e da Figura 105 é possível confirmar as afirmações anteriores, interpretadas a partir dos gráficos de TGA/DTG, de que o compósito cimentício multiescala reforçado com 0,1% de MCC + 0,5% sisal, dispersas com CTAB, apresentou uma hidratação mais lenta, gradativa, porém mais eficiente, com o seu maior grau de hidratação final.

## 6.2 Difração de raio-X dos compósitos cimentícios

Os resultados da análise da microestrutura por difração de raio-X (XRD) realizada para o compósito comum e para os compósitos reforçados com 0,1% MCC + 0,50% sisal + Pluronic ou CTAB, aos 28 dias, são apresentados na Figura 106.

Na Figura 106, são indicados os principais picos relacionados com os produtos da hidratação: os picos devidos ao  $\text{Ca(OH)}_2$  ou fase de portlandita (p), quartzo (q), gipsita (g), silicato tricálcico [ $\text{C}_3\text{S}$  ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ )] ou alita (a).

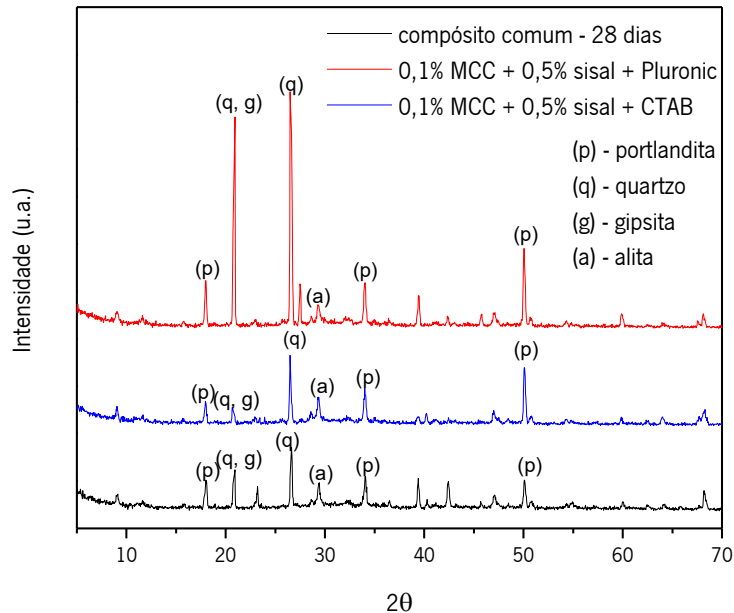


Figura 106. Padrão de XRD do compósito comum e compósitos cimentícios multiescala reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, aos 28 dias de hidratação.

Da interpretação da Figura 106, de forma complementar à análise por TGA, e qualitativamente, pode-se observar os picos acentuados de  $\text{Ca(OH)}_2$ , ou fase de portlandita, presentes para os compósitos cimentícios hidratados. Os picos em  $2\theta$  de  $18,0^\circ$ ,  $34,1^\circ$ ,  $47,1^\circ$  e  $50,8^\circ$  são atribuídos à portlandita; e os picos na faixa  $2\theta$  de  $29^\circ$ - $33^\circ$  são atribuídos ao silicato tricálcico ( $\text{C}_3\text{S}$ ) e ao silicato dicálcico ( $\text{C}_2\text{S}$ ), que compreendem os principais constituintes da partícula de cimento não hidratada (Flores, Kamali e Ghahremaninezhad, 2017).



### 6.3 FTIR - espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier dos compósitos cimentícios

Os resultados dos ensaios de FTIR dos compósitos cimentícios comum e multiescala com MCC (0,1% a 1,5%) + sisal + Pluronic ou CTAB, aos 56 dias, para avaliação dos grupos funcionais, são apresentados na Figura 107.

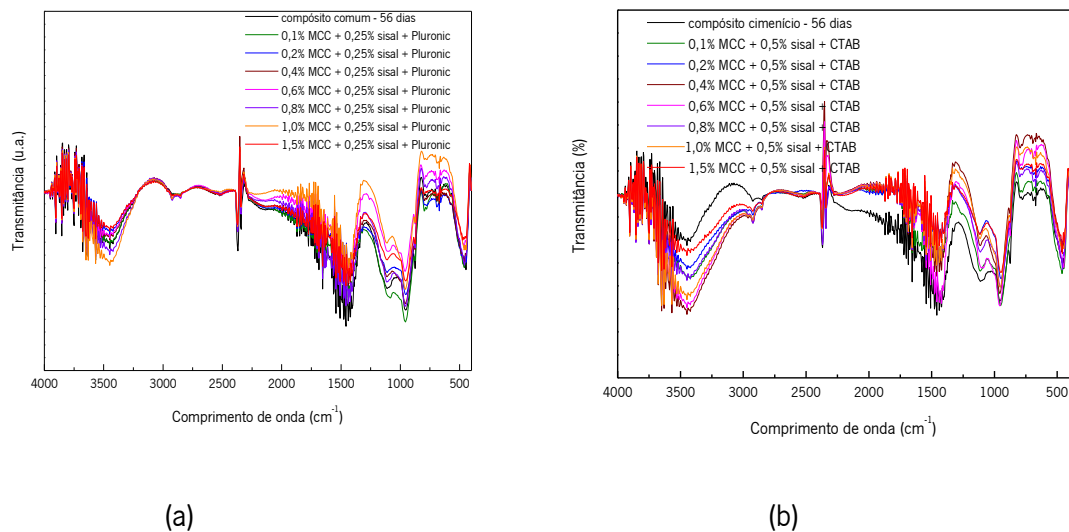


Figura 107. FTIR dos compósitos cimentícios multiescala, MCC + 0,25% sisal: (a) Pluronic; (b) CTAB.

Ao analisar-se a Figura 107, verifica-se que os espectros de FTIR não exibiram diferença significativa entre as dosagens. Ao contrário, os compósitos apresentam o mesmo comportamento e não há a indicação de novas fases. Em função da similaridade entre as curvas, e da escala, torna-se difícil a interpretação individual e comparação entre os compósitos. Esta similaridade pode ocorrer em função do facto de que o C-S-H já havia sido formado para todas os compósitos cimentícios e não apresentou diferença significativa após determinada data. Mohammed, Ahmed and Osman (2014) relatam também que não houve a indicação de novas fases no FTIR, quando a MCC foi incorporada no compósito. Da interpretação da Figura 107, identifica-se principalmente: o modo de absorção em  $\sim 3645 \text{ cm}^{-1}$ , indexado devido ao estiramento de O—H da fase portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); a banda larga em  $\sim 3.441 \text{ cm}^{-1}$  atribuídos às mesmas vibrações geradas pelas ligações OH na água; e o pico em  $2928 \text{ cm}^{-1}$  devido ao

alongamento assimétrico da ligação H—C das porções orgânicas presentes no compósito. O pico em  $1650\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de flexão da água. O pico em  $1417\text{ cm}^{-1}$  corresponde à formação de vibração assimétrica de estiramento de  $\text{CO}_3^{2-}$ , formado devido à absorção de  $\text{CO}_2$  atmosférico durante a hidratação. Já o pico na região entre  $970\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$  corresponde à vibração de estiramento da sílica. Sendo esta região devida à presença do grupo silicato, o principal produto de hidratação (C-S-H) pode ser detetado a partir da banda de absorção a  $970\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à frequência de estiramento assimétrica de  $\text{SiO}_4$ . Estes picos foram identificados com base na literatura (Parveen *et al.*, 2015) (Mohammed, Ahmed e Osman, 2014)(Chakraborty *et al.*, 2013).

Concluindo, a Tabela 24 ordena os principais picos para os compósitos cimentícios, segundo Parveen *et al.* (2015), Mohammed, Ahmed e Osman (2014) e Chakraborty *et al.* (2013).

Tabela 24. Índice de modos de vibração dos espectros de controle FTIR.

Posição do pico $\text{cm}^{-1}$	Grupo funcional	Comentários
3645	O—H	vibração O—H do $\text{Ca}(\text{OH})_2$
3400-3100	O—H	alongamento simétrico e assimétrico da vibração O—H das moléculas de água
2928	H—C	alongamento assimétrico do H—C presentes nos componentes orgânicos
1650	H—O—H	deformação da água H—O—H
1477 e 1417	O—H e C—O	vibração assimétrica de estiramento do $\text{CO}_3^{2-}$
970-1100	Si—O	alongamento da ligação Si—O do silicato de cálcio hidratado (C—S—H)

Fonte: adaptado de (Chakraborty *et al.*, 2013)(Mohammed, Ahmed e Osman, 2014)(Parveen *et al.*, 2015)

#### 6.4 Densidade dos compósitos cimentícios comum e multiescala por picnometria com gás hélio

Os resultados da análise da densidade por picnometria com gás hélio dos compósitos cimentícios comum e multiescala são apresentados na Tabela 25 e na Figura 108. Foram avaliados os compósitos cimentícios comum e multiescala reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, após 28 e 56 dias de hidratação.

Tabela 25. Densidade dos compósitos cimentícios comum e multiescala, aos 28 e 56 dias de hidratação.

Amostras	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	
	28 dias	56 dias
Compósito comum	2395,4	2427,4
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic	2426,4	2445,5
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB	2457,5	2463,4

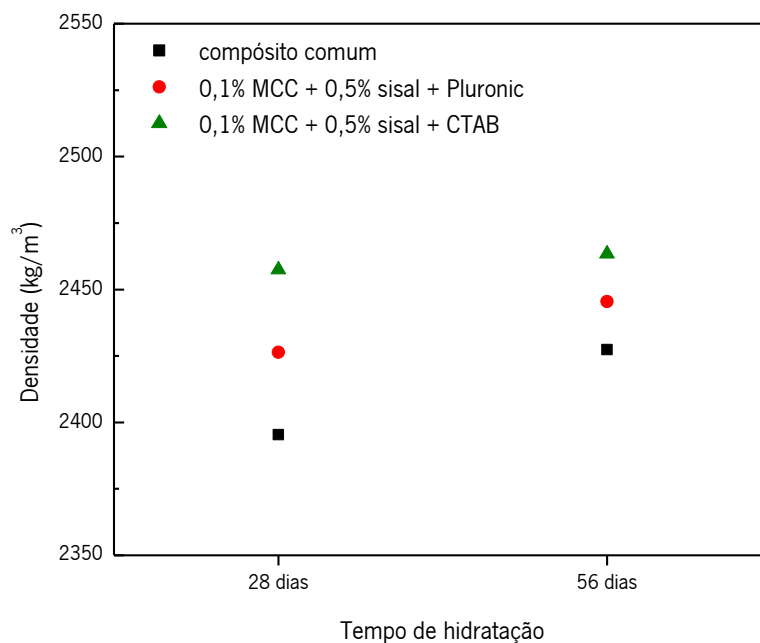


Figura 108. Densidades dos compósitos cimentícios comum e multiescala aos 28 e 56 dias de hidratação.

A observar os dados da Tabela 25 e, principalmente, a Figura 108, verifica-se que a adição de MCC e de fibras de sisal como reforço multiescala do compósito cimentício mudou a densidade dos mesmos. Verifica-se que a adição de 0,1% MCC + 0,5% sisal, dispersas com o auxílio do Pluronic ou CTAB, aumentaram a densidade do compósito comum, em especial com o uso do CTAB. Os dados mostram a influência do período de hidratação no incremento da densidade, dos 28 para os 56 dias de hidratação, tornando-se claro que o compósito cimentício multiescala com CTAB apresentou melhor microestrutura em termos de densidade (Tabela 25 e Figura 108). Neste contexto, a adição de 0,1% de MCC + 0,5% de sisal + CTAB apresentou o maior incremento na densidade (claramente visível na Figura 108), principalmente em comparação com o compósito comum.

Esta melhoria da microestrutura dos compósitos cimentícios multiescala demonstra o efeito favorável da adição de MCC na hidratação do cimento, em especial com a dispersão com o CTAB, e corrobora os achados das seções anteriores, onde se obteve uma melhor e gradativa hidratação, bem como os melhores resultados da dispersão e propriedades mecânicas.

Os efeitos favoráveis da adição de MCC na hidratação do cimento e a melhoria da densidade foram também brevemente relatados anteriormente. A melhoria foi atribuída à melhor dispersão da MCC e do cimento, devido aos agentes dispersante Pluronic ou CTAB, por meio de estabilização estérica e repulsão Coulombiana (Alshaghel *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Figueiro and Paiva, 2017).

O aumento da densidade com a adição de 0,2% MCC foi recentemente relatado pelo autor e Silva *et al.* (2018). No entanto, com adições maiores de MCC, houve uma diminuição dos valores de densidade, atribuída à aglomeração de MCC, já que na sua dispersão não foram utilizados agentes dispersantes nem ultrassonificação. Agora, esta melhoria foi conseguida com a metade da MCC, ou seja, com apenas 0,1% MCC, apesar da adição das fibras de sisal (0,5%).

Portanto, em concentrações mais baixas, como 0,1%, os cristais da MCC são mais dispersos sem aglomeração, tendo mostrado efeito positivo na microestrutura e na densidade dos compósitos, mesmo com a adição das fibras.

Em conclusão, um efeito positivo sobre a densidade foi observado nos compósitos multiescala, em especial com o uso do CTAB, devido à melhor dispersão, melhor hidratação do cimento e, conseqüentemente, melhor microestrutura.

## **6.5 Porosidade e distribuição do tamanho dos poros dos compósitos cimentícios comum e multiescala por intrusão de mercúrio (MIP)**

Os resultados das análises de porosidade e o diâmetro médio dos poros dos compósitos cimentícios comum e multiescala, por intrusão de mercúrio, aos 28 e 56 dias, são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Diâmetro médio dos poros e porosidade dos compósitos cimentícios comum e multiescala, aos 28 e 56 dias.

Amostras	Diâmetro médio	Porosidade	Diâmetro médio	Porosidade
	dos poros	(%)	dos poros	(%)
	28 dias		56 dias	
Compósito comum	44,1 nm	13,7	33,6 nm	15,4
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic	37,0 nm	15,0	38,0 nm	16,5
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB	34,7 nm	12,3	39,6 nm	15,2

Ao analisar-se a Tabela 26, é possível observar-se a redução significativa do diâmetro médio dos poros dos compósitos multiescala, na idade inicial de 28 dias de hidratação, em especial, para o CTAB. Assim, o compósito multiescala com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB, apresenta uma redução do diâmetro médio dos poros para 34,7 nm, em comparação com o compósito comum com 44,1 nm, e em relação ao compósito com Pluronic com 37,0 nm. Este refinamento da estrutura dos poros dos compósitos multiescala pode ser atribuído à melhor hidratação do cimento, tal como mais detalhadamente observado e explicado nas análises de TGA, à melhor dispersão da MCC e, conseqüentemente, às melhores propriedades mecânicas e densidade, em especial pela dispersão com o CTAB.

As Figura 109 e Figura 110 apresentam os gráficos com o volume de intrusão incremental de mercúrio *versus* o diâmetro dos poros para estes compósitos.

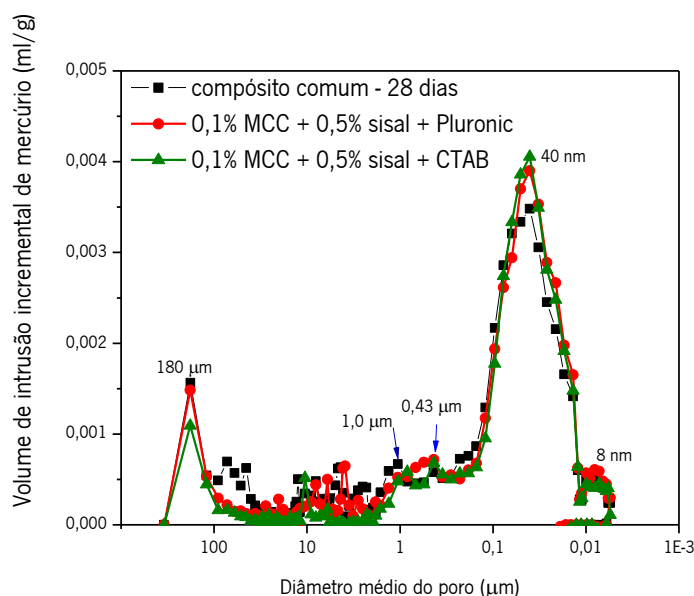


Figura 109. Volume de intrusão incremental de mercúrio versus diâmetro dos poros para os compósitos cimentícios comum e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB), aos 28 dias de hidratação.

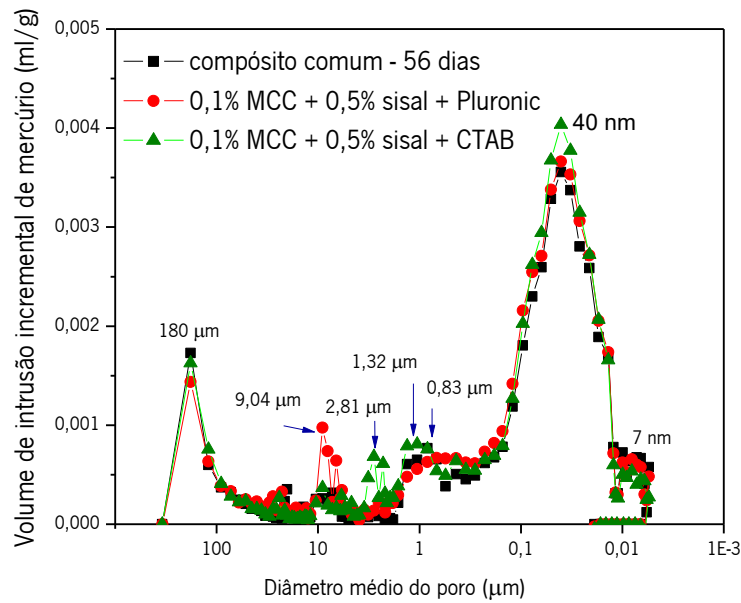


Figura 110. Volume de intrusão incremental de mercúrio versus diâmetro dos poros para os compósitos cimentícios comum e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB), aos 56 dias de hidratação.

A porosidade aos 28 dias de hidratação, reduziu para 12,3% para o compósito cimentício multiescala com CTAB, em comparação com os 13,7% do compósito comum e os 15,0% do compósito multiescala com Pluronic (Tabela 26).

O aumento no volume de mercúrio intruso a ~40 nm e ~7-8 nm de diâmetro dos poros nos compósitos multiescala indica que o volume relativo dos poros capilares pequenos (10-50 nm) e dos poros de gel (0,5-10 nm) aumentou nos caso dos compósitos multiescala, conforme observado na Figura 109 e na Figura 110 (Alshaghel *et al.*, 2018)(Faure *et al.*, 2012) . Pode-se ver claramente que os compósitos cimentícios multiescala com CTAB apresentaram o maior volume de poros capilares pequenos, com 40 nm. Isto confirma igualmente a obtenção de uma melhor microestrutura dos compósitos cimentícios multiescala, mais refinada, devido à adição de MCC e de fibras de sisal. A microestrutura mais densa e o refinamento dos compósitos multiescala foram atribuídos principalmente à melhor hidratação e à formação de maior quantidade de produtos de hidratação, o que foi evidenciado pelas análises de TGA, particularmente, com o CTAB.

## 6.6 Absorção de água por capilaridade dos compósitos cimentícios comum e multiescala

Os resultados dos ensaios de absorção de água por capilaridade dos compósitos cimentícios comum e multiescala são apresentados na Figura 111. Foi avaliada a evolução da absorção de água por capilaridade, num período de 30 dias, dos compósitos cimentícios comum e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB), após 28 dias de hidratação.

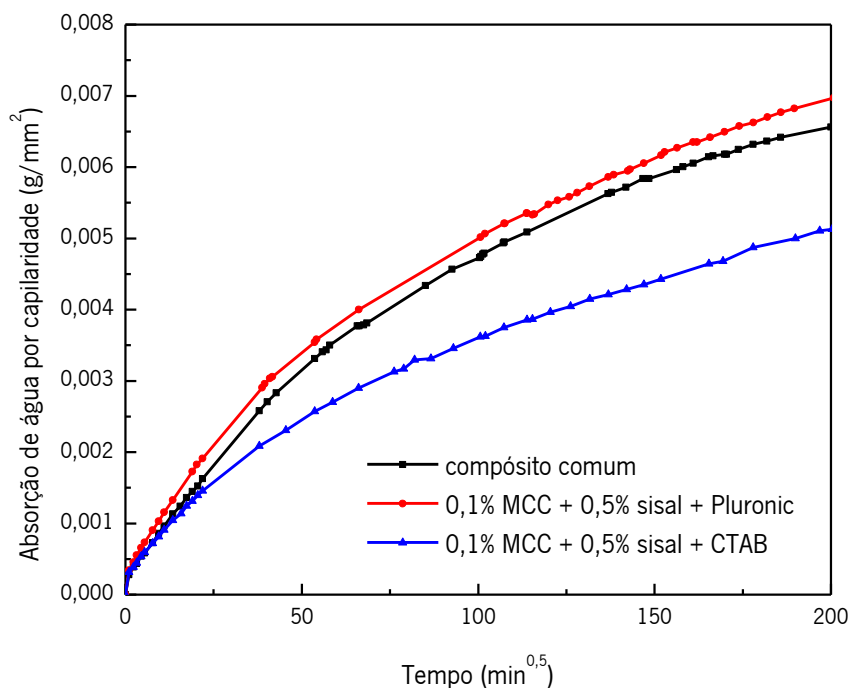


Figura 111. Absorção de água por capilaridade dos compósitos cimentícios comum e multiescala, durante 30 dias.

Ao examinar-se o gráfico da Figura 111 torna-se evidente que o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB apresentou a menor absorção de água por capilaridade, quando comparado com o compósito comum e o multiescala com Pluronic. Este resultado reforça os dados já obtidos anteriormente no que se refere à melhor microestrutura para o compósito com o CTAB, devido à melhor dispersão da MCC, à melhor hidratação e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas, à densidade e à menor porosidade e tamanho dos poros. O compósito com Pluronic apresentou a maior absorção, o que pode ser atribuído à presença das fibras.

A Tabela 27 e a Figura 112 mostram as inclinações das linhas retas que conectam os pontos representativos das medições feitas aos 10 min e 90 min de imersão e os respectivos coeficientes de absorção de água por capilaridade, conforme a norma BS EN 1015-18:2002 (British Standard, 2002).

Tabela 27. Coeficiente de absorção de água dos compósitos cimentícios comum e multiescala.

Amostras	Coeficiente de absorção de água - Kg/(m <sup>2</sup> .min <sup>0,5</sup> )
Compósito comum	0,065
0,1% MCC + 0,5% Sisal + Pluronic	0,075
0,1% MCC + 0,5% Sisal + CTAB	0,057

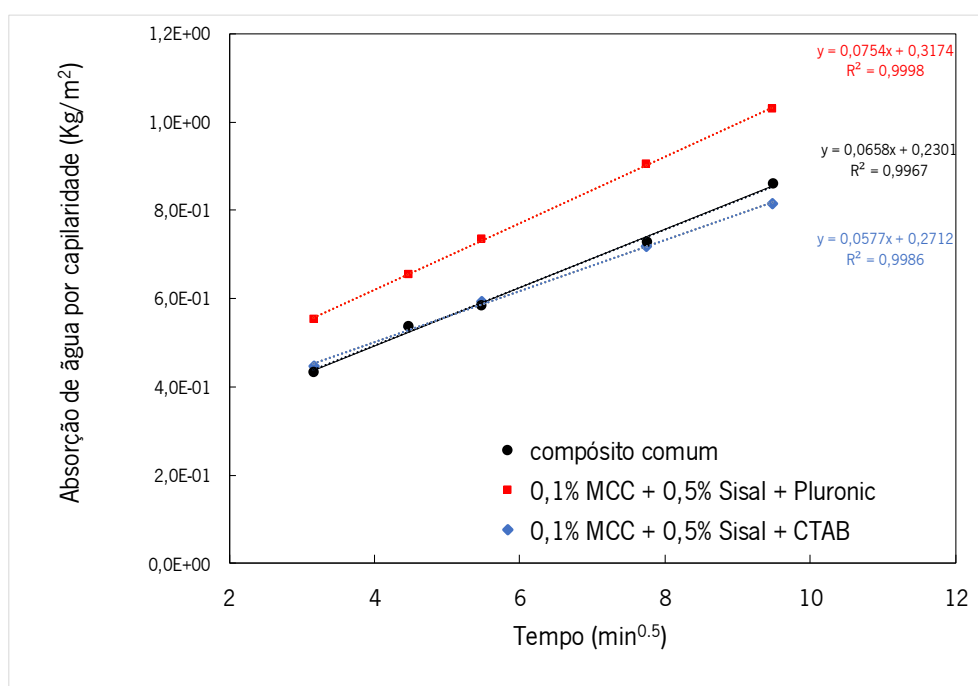


Figura 112. Coeficiente de absorção de água por capilaridade dos compósito cimentício comum e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB).

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 27, Figura 112, observa-se e comprova-se que o compósito cimentício multiescala com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB exibiu o menor coeficiente de absorção de água, de 0,057 Kg/(m<sup>2</sup>.min<sup>0,5</sup>), em comparação com os 0,075 Kg/(m<sup>2</sup>.min<sup>0,5</sup>) para o compósito com Pluronic ou 0,065 Kg/(m<sup>2</sup>.min<sup>0,5</sup>) para o compósito comum.



Portanto, uma vez mais, comprova-se a influência positiva da adição da MCC, dispersa com CTAB, na melhoria da microestrutura do compósito, em função dos resultados do menor coeficiente de absorção de água por capilaridade, mesmo com a adição das fibras de sisal.

### 6.7 Absorção de água por imersão dos compósitos cimentícios comum e multiescala

Os resultados do ensaio de absorção de água por imersão, realizado também nas amostras dos compósitos comum e multiescala, reforçados com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, após 28 dias de hidratação, são apresentados na Tabela 28.

*Tabela 28. Absorção de água por imersão dos compósitos cimentícios comum e multiescala.*

Amostras	Absorção de água por imersão (%)
Compósito comum	10,22 ± 0,03
0,1% MCC + 0,5% Sisal + Pluronic	11,48 ± 0,13
0,1% MCC + 0,5% Sisal + CTAB	10,30 ± 0,09

Ao examinar-se a Tabela 28, verifica-se que os compósitos multiescala reforçados com MCC + sisal apresentaram valores de absorção de água superiores ao compósito comum, o que pode ser causado pela presença da MCC e das fibras de sisal. Ainda assim, o compósito com CTAB apresentou valor de absorção por imersão de 10,30%, inferior ao compósito com Pluronic, com valor de 11,48%, e muito próximo do valor referente ao compósito comum, de 10,22%. O valor da absorção de água com o CTAB, ligeiramente superior ao compósito comum, pode ser explicado pela presença das fibras de sisal, com as suas características hidrofílicas e morfologia, a contribuir com a porosidade e permitir o acesso da água no interior do compósito.

Por fim, o melhor resultado para o compósito com o CTAB, em comparação com o Pluronic, corrobora os resultados anteriores, devido à melhor dispersão da MCC com o CTAB e à melhor hidratação e microestrutura.

## 6.8 Carbonatação acelerada dos compósitos cimentícios comum e multiescala

A avaliação da carbonatação acelerada dos compósitos cimentícios comum e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB) após 28 dias de hidratação, é apresentada na Figura 113. São apresentadas as imagens fotográficas das amostras durante o ensaio, após 2, 4, 9, 14, 21, 28, 56 e 70 dias de exposição na câmara de carbonatação com 4,0% de CO<sub>2</sub>, temperatura de 20°C e humidade relativa de 55%.

Da observação da Figura 113, é possível acompanhar o avanço da carbonatação nas amostras ao longo do período de exposição na câmara. Da análise visual e qualitativa da Figura 113 é possível inferir que o compósito comum registou o início de sua carbonatação já no segundo dia, conforme indicado pela seta. Por outro lado, os compósitos multiescala, devido à melhor microestrutura em função da melhor hidratação, conforme apresentado nas seções anteriores, tiveram um retardamento no início da carbonatação. O compósito multiescala com Pluronic, teve o início de sua carbonatação retardado para 4 dias (seta), e o compósito com o CTAB, apresentou o início da carbonatação retardado para 9 dias.

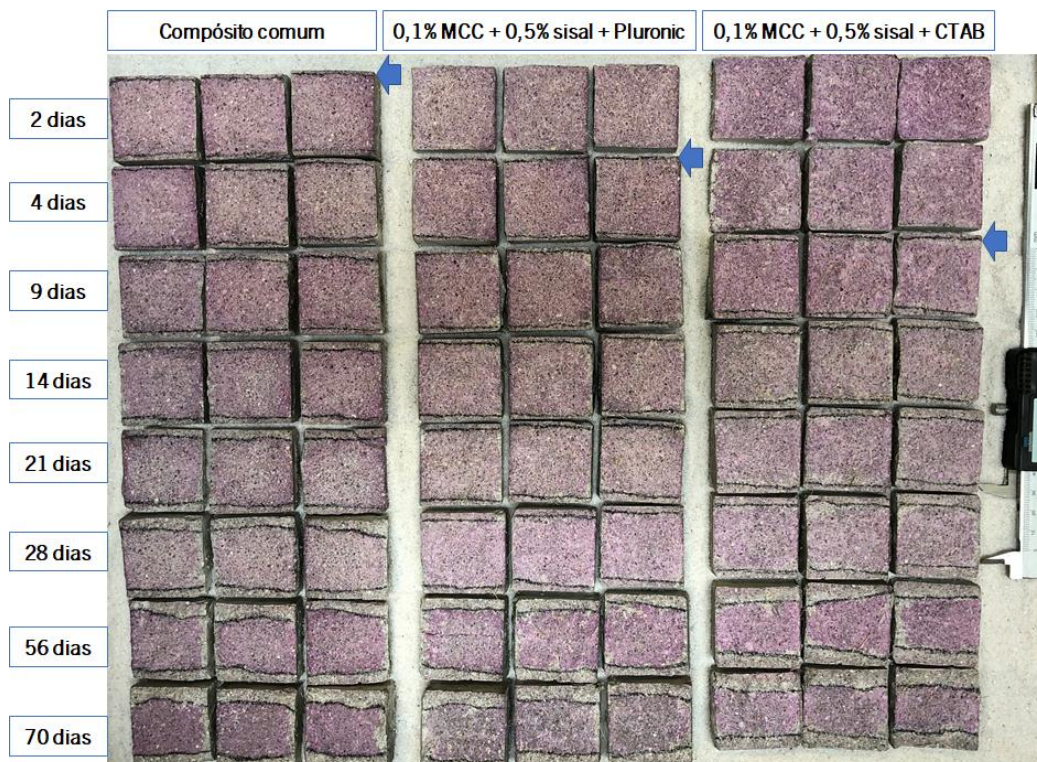


Figura 113. Carbonatação acelerada dos compósitos cimentícios comum e multiescala.

O melhor resultado para o retardamento do início da carbonatação registrado para o compósito multiescala com o CTAB, corrobora novamente os resultados anteriores de melhor dispersão da MCC, quando dispersa com CTAB, de melhor hidratação e microestrutura.

Foi realizada uma análise qualitativa, através do exame das imagens da Figura 113, sobre a estimativa da área carbonatada das amostras, a partir do software *Image J*, ilustrada na *Figura 114*.

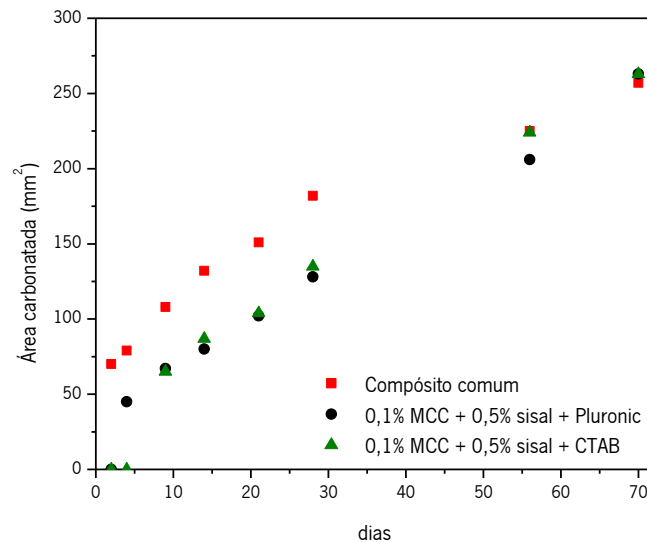


Figura 114. Área carbonatada dos compósitos cimentícios comum e multiescala.

Assim, da interpretação da Figura 113 e da *Figura 114* é possível verificar e comparar o avanço da carbonatação para o interior dos compósitos, comum e multiescala, ao longo do período de exposição de até 70 dias na câmara de carbonatação acelerada. Visualmente, na *Figura 114*, é possível verificar-se que o compósito cimentício comum apresentou maior área carbonatada, em especial nas idades iniciais, até 28 dias. Por outro lado, os compósitos multiescala tiveram uma menor área carbonatada, em comparação com o compósito comum, neste período inicial de até 28 dias, facto atribuído à melhor microestrutura, devido à melhor hidratação.

No entanto, nas idades superiores de 56 e 70 dias, houve uma mudança deste comportamento, sendo que, aos 70 dias, a área carbonatada dos compósitos comum e multiescala foi praticamente igual. Isto pode ser atribuído à presença das fibras de sisal, contribuindo para o aumento da porosidade e caminhos, facilitando, por conseguinte, a penetração do  $\text{CO}_2$  para o interior dos compósitos.

Em conclusão, a menor área carbonatada dos compósitos multiescala, até 28 dias, em especial com o CTAB, indiretamente representa a melhoria da microestrutura destes compósitos, devido à melhor hidratação, corroborando os resultados anteriores.

## 6.9 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS)

As imagens das análises de microscopia eletrônica de varrimento realizadas nos compósitos cimentícios comum e multiescala (MCC + sisal + Pluronic ou CTAB), com o detalhe também da MCC e da fibra de sisal imersas nos compósitos, são apresentadas na Figura 115.

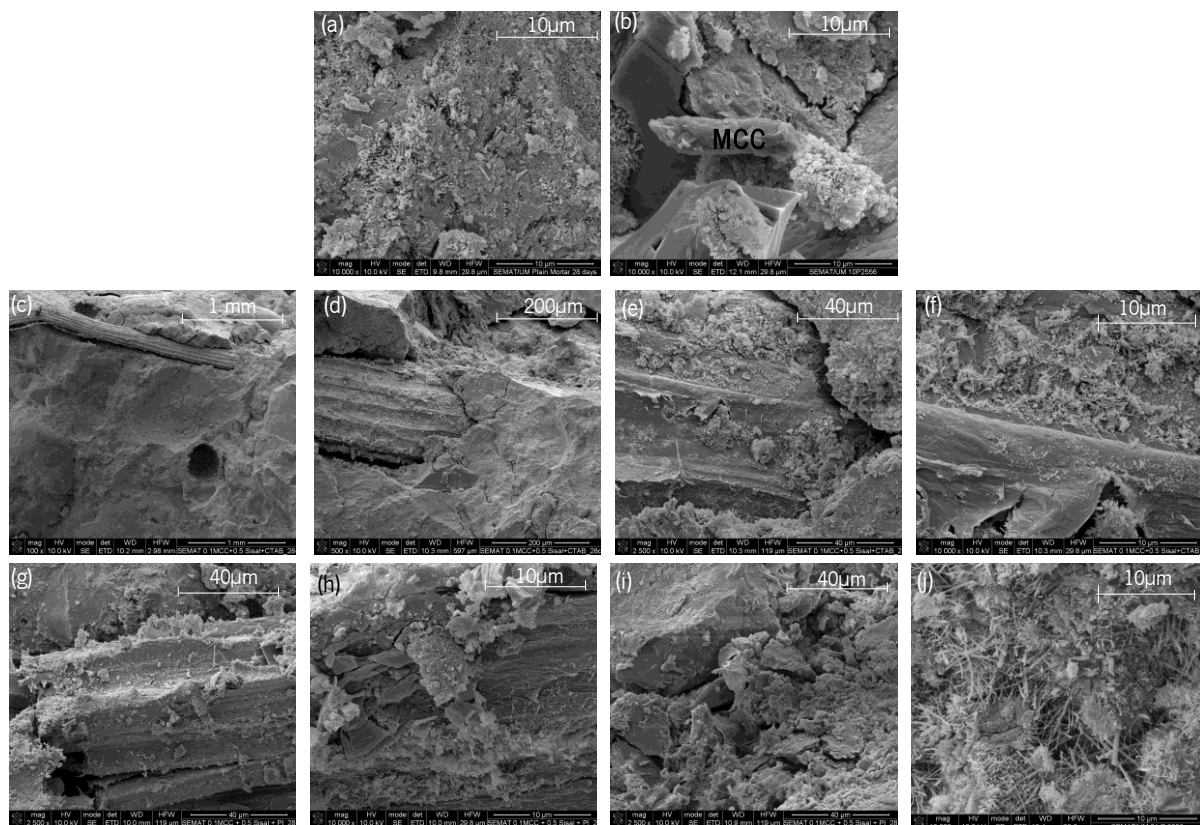


Figura 115. Análises da microestrutura por microscopia eletrônica de varrimento: (a) compósito comum, 28 dias; (b) detalhe da MCC inserida no compósito multiescala; (c)(d)(e) e (f) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB aos 28 dias; (g)(h)(i) e (j) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic aos 28 dias.

A Figura 115 (a) apresenta a microestrutura do compósito comum, aos 28 dias, e a Figura 115 (b) detalha a MCC inserida no compósito multiescala, rodeada por produtos de hidratação, ambos com ampliação de 10.000 vezes. As micrografias do compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB são apresentadas na Figura 115 (c), (d), (e) e (f), com ampliações de 100, 500, 2.500 e 10.000 vezes, respectivamente. As imagens (c) e (d) detalham a fibra de sisal imersa no compósito, com uma boa interação fibra-matriz, e as imagens (e) e (f) mostram os produtos da hidratação na superfície da fibra de sisal. Já as imagens (g), (h), (i) e (j) apresentam as micrografias do compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic. O detalhe da fibra de sisal e os produtos da hidratação na sua superfície são apresentados nas imagens (g) e (h), com ampliações de 2.500 e 10.000 vezes; e as imagens (i) e (j) mostram os produtos hidratados na matriz, com ampliações de 2.500x e 10.000x, respectivamente.

Os resultados da análise por espectroscopia de raios-X de energia dispersiva (EDS) no compósito comum e nos compósitos multiescala são relacionado na Tabela 29, e os espectros são apresentados na Figura 116.

*Tabela 29. Estimativa dos elementos químicos presentes nas amostras dos compósitos cimentício.*

Amostras	Elementos químicos (% em relação a massa)								
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca
Compósito comum 28 dias	3,69 (0,79*)	46,62 (0,97)	-	0,63 (0,14)	1,31 (0,13)	10,09 (2,89)	1,11 (0,09)	1,20 (0,07)	38,34 (3,39)
Compósito comum 56 dias	4,34 (0,97)	47,62 (3,92)	-	0,57 (0,33)	1,06 (0,33)	17,67 (10,56)	0,68 (0,16)	0,73 (0,20)	27,34 (12,61)
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 28 dias	8,85 (0,71)	40,44 (2,60)	0,24 (0,11)	0,32 (0,11)	0,92 (0,04)	13,51 (2,77)	0,38 (0,07)	1,30 (0,34)	34,13 (2,31)
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 56 dias	9,00 (0,31)	48,34 (2,89)	0,25 (0,04)	0,45 (0,04)	0,99 (0,13)	13,69 (0,713)	0,37 (0,07)	0,72 (0,01)	26,19 (3,41)
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 28 dias	6,00 (0,33)	45,28 (0,59)	0,29 (0,07)	0,52 (0,06)	1,25 (0,18)	13,37 (3,35)	0,60 (0,06)	1,40 (0,17)	31,31 (2,79)
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 56 dias	6,75 (1,24)	43,81 (1,74)	0,16 (0,03)	0,42 (0,14)	1,14 (0,10)	19,47 (3,18)	0,77 (0,06)	0,70 (0,11)	26,78 (2,64)
MCC/no compósito cimentício	39,64	27,22	-	-	2,08	7,43	-	-	23,62

\* Observação. Os números entre parênteses são os desvios padrões dos dados.

Os espectros EDS da partícula de MCC, apresentado na Figura 116 (b), digitalizados na região indicada na Figura 115 (b), mostraram maior quantidade de C e a diminuição de Ca e Si, em comparação com os espectros dos compósitos comum ou multiescala, conforme dados da Tabela 29 e ilustrado na Figura

116. Isto ocorre devido à química da celulose e também confirma o revestimento com os produtos de hidratação do cimento, como evidenciado pela presença de Ca, Si e Al (Silva *et al.*, 2018)(Parveen, Rana, Fangueiro and Paiva, 2017).

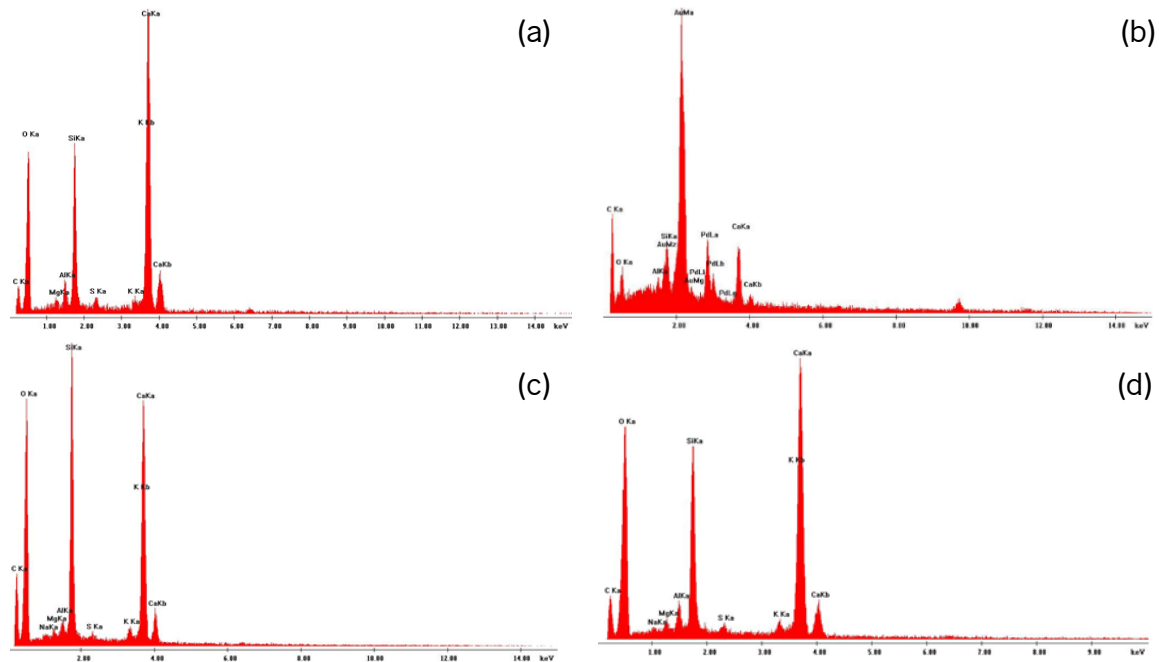


Figura 116. Espectros EDX dos compósitos aos 28 dias: (a) compósito comum; (b) MCC no compósito cimentício; (c) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic; (d) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB.

A presença da fase C-S-H foi confirmada a partir das análises elementares por EDS, conforme Tabela 29 e Figura 116, pois a presença de elementos como Ca, Si, Al, etc. nos espectros demonstram o crescimento da fase C-S-H (Silva *et al.*, 2018). Foram realizadas três medições em diferentes pontos das amostras para maior representatividade e estimativa dos elementos químicos.

Como conclusão, pode-se sintetizar que as imagens das análises de microscopia eletrônica de varrimento dos compósitos cimentícios comum e multiescala mostraram a boa interação fibra-matriz, os produtos de hidratação na superfície das fibras, bem como os detalhes da MCC inserida no compósito multiescala, e os produtos da hidratação na matriz.

## Capítulo VII

### Análise Inicial da Durabilidade dos Compósitos Cimentícios

Os resultados da análise inicial da durabilidade dos compósitos cimentícios comum e multiescala, após ensaio de envelhecimento em câmara climática, com ciclos de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ , são apresentados neste capítulo. Foram avaliadas as resistências à compressão e à flexão, a conservação e a integridade das amostras, a microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e a análise da degradação da fibra de sisal imersa nos compósitos cimentícios comum e multiescala, por FTIR.

#### 7.1 Resistência à compressão e à flexão dos compósitos cimentícios comum e multiescala após envelhecimento em câmara climática

Os resultados dos ensaios de resistência à compressão dos compósitos cimentícios comum e multiescala, 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, após submetidos aos ciclos de envelhecimento acelerado na câmara climática, são apresentados na Tabela 30 e na Figura 117.

Tabela 30. Resistência à compressão dos compósitos submetidos a ciclos de envelhecimento em câmara climática

Amostras	Resistência à compressão (MPa)	Varição da tensão (%)
Compósito comum – 0 ciclos -	63,77 ± 3,32	-
Compósito comum – 9 ciclos	60,76 ± 3,93	-4,7
Compósito comum – 18 ciclos	63,69 ± 2,55	-0,1
Compósito comum – 27 ciclos	62,86 ± 2,50	-1,4
Compósito comum – 90 ciclos	65,71 ± 4,18	2,9
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 0 ciclos	56,39 ± 1,75	-
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 9 ciclos	62,77 ± 1,09	11,3
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 18 ciclos	62,83 ± 1,37	11,3
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 27 ciclos	60,43 ± 3,21	7,1
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 90 ciclos	57,52 ± 1,72	1,9
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 0 ciclos	56,28 ± 1,63	-
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 9 ciclos	59,58 ± 0,97	5,9
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 18 ciclos	58,17 ± 1,63	3,4
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 27 ciclos	56,14 ± 1,62	-0,3
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 90 ciclos	55,92 ± 1,37	-0,7

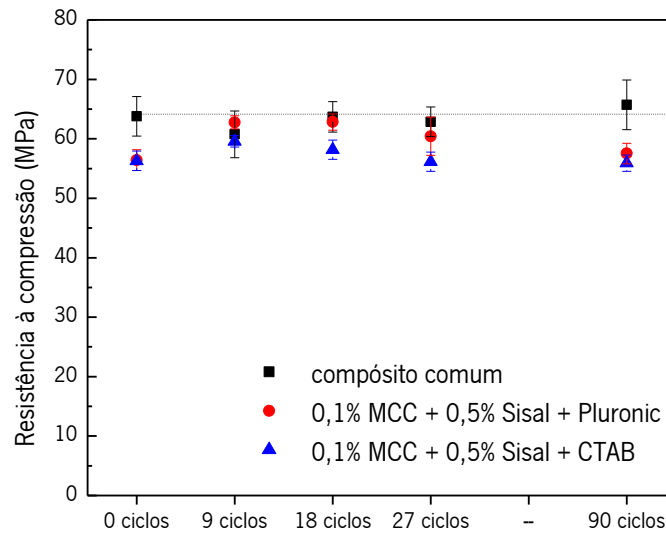


Figura 117. Variação da resistência à compressão dos compósitos cimentícios submetidos a ciclos de envelhecimento em câmara climática.

As variações das resistências, ao longo dos ciclos de envelhecimento (9, 18, 27 e 90 ciclos), foram calculadas em relação aos valores da resistência dos compósitos no início do ensaio (0 ciclos).

Da interpretação dos resultados obtidos, Tabela 30 e Figura 117, é interessante observar que os compósitos multiescala apresentaram um leve incremento da resistência à compressão, no início dos ciclos, atribuído ao processo de hidratação contínuo com o tempo, seguido de um decréscimo. O compósito 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic, por exemplo, apresentou um incremento de 11,3%, aos 9 ciclos, em comparação com os valores registrados no início do ensaio, seguido de uma diminuição dos valores até 1,9% aos 90 ciclos. Já o compósito com CTAB, apresentou um incremento de 5,9% aos 9 ciclos, seguido de uma diminuição até -0,7% aos 90 ciclos.

Este ligeiro aumento pode ser devido à presença da MCC, da água, e ao maior tempo de hidratação. Entretanto, mesmo com a suave diminuição (de até 0,7%) da resistência ao longo dos ciclos, os valores finais das resistências à compressão dos compósitos multiescala, após o período de 2 meses (90 ciclos) na câmara climática, são próximos aos valores iniciais de resistência e aos valores de resistência do compósito comum, a indicar valores satisfatórios para aplicação. Isto pode ser verificado mais claramente na Figura 117.



Os resultados dos ensaios das resistências à flexão dos compósitos cimentícios comum e multiescala, 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB, submetidos aos ciclos em câmara climática, são apresentados na Figura 118, Figura 119 e Figura 120, respetivamente.

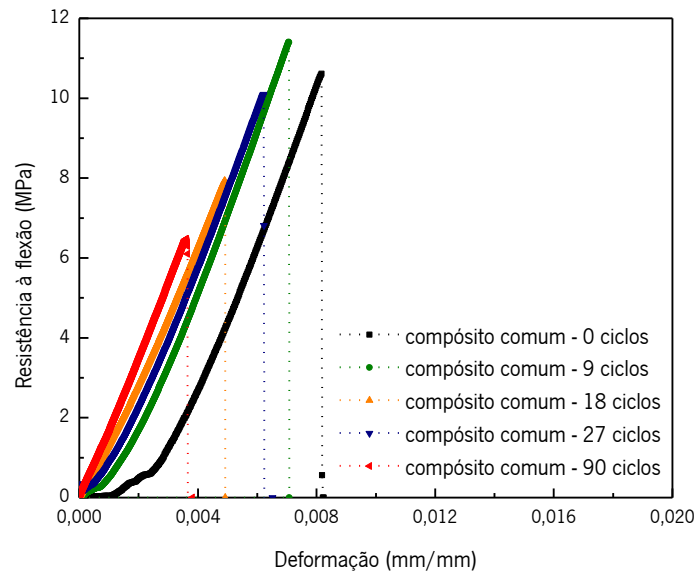


Figura 118. Variação da resistência à flexão do compósito comum submetido aos ciclos de envelhecimento em câmara climática.

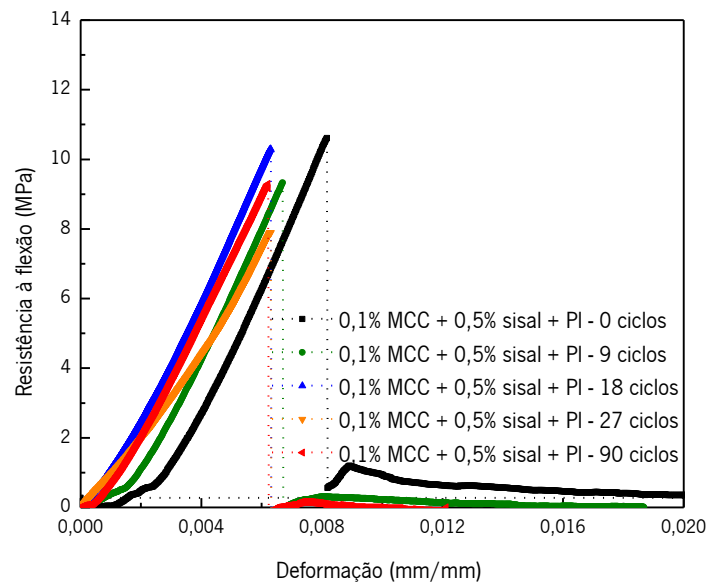


Figura 119. Variação da resistência à flexão do compósito multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic) submetido aos ciclos de envelhecimento em câmara climática.

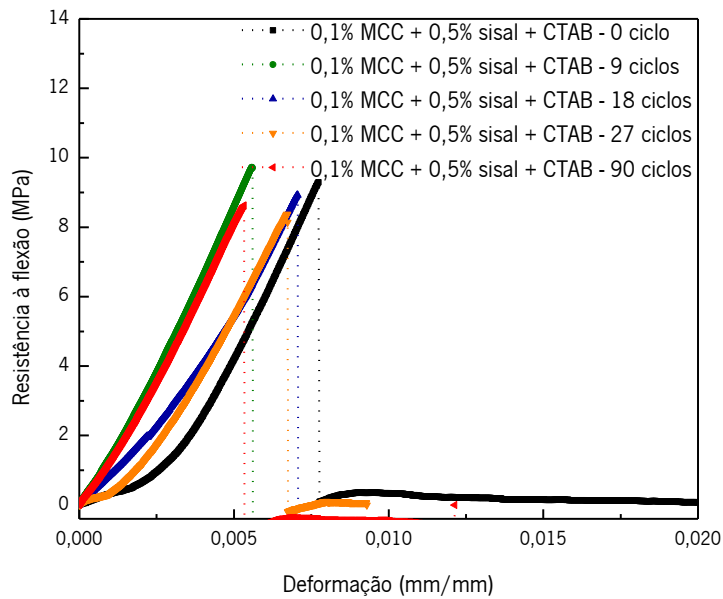


Figura 120. Variação da resistência à flexão do compósito multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB) submetido aos ciclos de envelhecimento em câmara climática.

Conforme observado na Figura 118, verifica-se uma clara diminuição no comportamento mecânico de flexão do compósito cimentício comum ao longo dos ciclos de envelhecimento acelerado. O mesmo apresentou uma ruptura frágil, um aumento da sua rigidez ao longo dos ciclos de envelhecimento e uma abrupta diminuição dos valores da resistência máxima à flexão. A diminuição da resistência máxima à flexão foi de 39% aos 90 ciclos, em relação ao início do ensaio (0 ciclos). Esta elevada diminuição da resistência é atribuída aos efeitos nocivo da água ao longo dos ciclos, com temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ . No que diz respeito aos compósitos multiescala, estes apresentaram um melhor comportamento à flexão, em comparação com o compósito comum, conforme observado nas Figura 119 e Figura 120. Observa-se um aumento da rigidez, mas os valores das resistências máximas foram praticamente mantidos, em especial para a MCC dispersa com o CTAB, ao contrário do significativo decréscimo no caso do compósito comum (Figura 118). É perceptível ainda a atuação das fibras de sisal após a ruptura, mesmo após os ciclos de envelhecimento em câmara climática, apesar de incipiente, em razão de sua dosagem (Figura 119 e Figura 120). Análises complementares de FTIR e SEM auxiliarão na compreensão do estado de degradação das mesmas.

## 7.2 Conservação e integridade das amostras

A investigação qualitativa da conservação e integridade das amostras, após 90 ciclos de envelhecimento em câmara climática, por inspeção visual e diferença de massa, são apresentadas na Figura 121 e na Tabela 31.



Figura 121. Compósitos cimentícios comum e multiescala antes e após 90 ciclos de envelhecimento.

Da análise qualitativa da Figura 121, comparando-se as imagens das amostras ao final dos 90 ciclos com as das amostras do início do ensaio (0 ciclos), observa-se que tanto os compósitos cimentícios comum como os multiescala mantiveram o seu estado e integridade, com bom aspeto.

As diferenças de massa dos compósitos cimentícios submetidos ao envelhecimento em câmara climática são apresentados na Tabela 31. Ao analisar-se os resultados, observa-se que as diferenças de massa foram insignificantes, tanto dos compósitos cimentícios comum como para os compósitos multiescala.

*Tabela 31. Diferença de massa dos compósitos cimentícios submetidos ao envelhecimento em câmara climática.*

Amostras	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Diferença de massa (%)
Compósito comum – 0 ciclos	563,52 ± 2,80	-	-
Compósito comum – 9 ciclos	558,59 ± 1,50	556,98 ± 1,52	-0,28
Compósito comum – 18 ciclos	561,40 ± 0,76	559,35 ± 0,72	-0,36
Compósito comum – 27 ciclos	562,54 ± 1,27	561,14 ± 1,69	-0,24
Compósito comum – 90 ciclos	560,85 ± 3,06	559,70 ± 3,14	-0,20
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 0 ciclos	550,71 ± 1,95	-	-
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 9 ciclos	560,03 ± 5,83	557,72 ± 5,49	-0,41
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 18 ciclos	557,12 ± 2,22	556,26 ± 2,45	-0,15
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 27 ciclos	555,75 ± 0,55	554,97 ± 0,55	-0,14
0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic – 90 ciclos	561,56 ± 2,09	564,30 ± 2,07	0,48
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 0 ciclos	563,04 ± 6,44	-	-
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 9 ciclos	557,24 ± 1,31	555,34 ± 1,18	-0,34
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 18 ciclos	564,23 ± 6,32	562,72 ± 6,26	-0,26
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 27 ciclos	559,55 ± 2,17	559,09 ± 2,45	-0,08
0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB – 90 ciclos	563,98 ± 1,83	566,48 ± 1,95	0,44

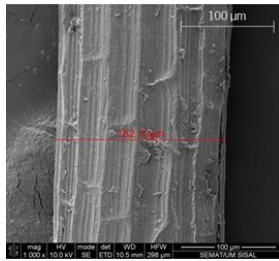
### 7.3 Microscopia eletrônica de varrimento (SEM)

Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varrimento das fibras de sisal no estado natural e imersas nos compósitos cimentícios comum e multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB), após 28 e 56 dias de hidratação, e após 9 e 90 ciclos, são apresentados na Figura 122.

Ao analisar-se a Figura 122, e após se comparar as fibras de sisal imersas nos compósitos com a fibra natural de sisal, percebe-se que nos compósitos cimentícios com as fibras de sisal, as mesmas estão revestidas por produtos da hidratação do cimento. É interessante notar a integridade das fibras nos compósitos multiescala com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB, mesmo após o período de 28 dias de cura em água, seguidos de mais 14 dias em temperatura ambiente e de mais 90 ciclos de envelhecimento acelerado na câmara climática, com temperatura a variar de -10°C a +30°C.

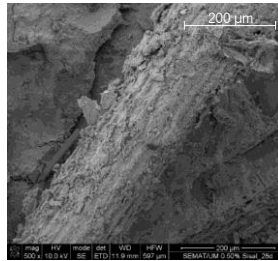
Para uma melhor interpretação, a Figura 123 e a Figura 124 apresentam as micrografias das fibras de sisal imersas nos compósitos, com ampliações mais significativas, após 9 e 90 ciclos de envelhecimento na câmara climática, respetivamente.

Fibra natural de sisal

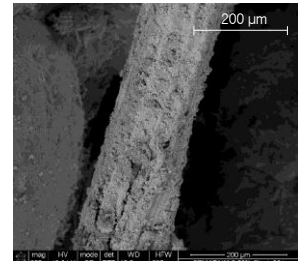


Fibra de sisal em compósito comum

28 dias

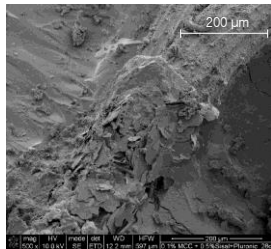


56 dias

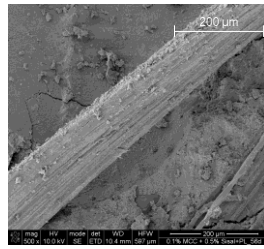


Fibra de sisal imersa em compósito multiescala - 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic

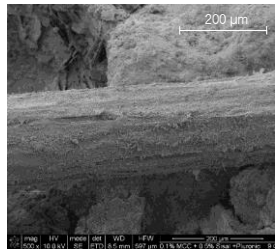
28 dias



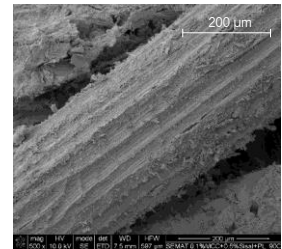
56 dias



9 ciclos

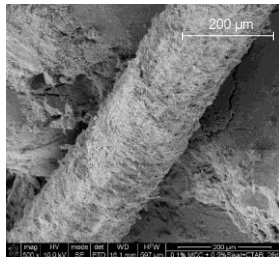


90 ciclos

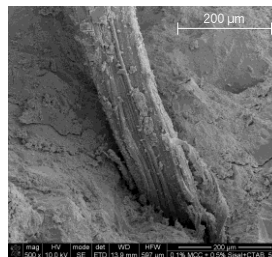


Fibra de sisal imersa em compósito multiescala - 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB

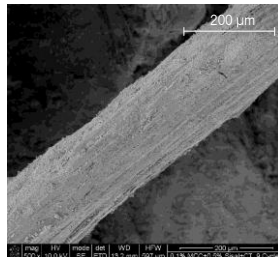
28 dias



56 dias



9 ciclos



90 ciclos

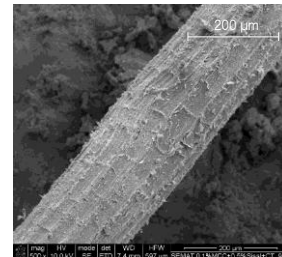


Figura 122. Microscopia eletrônica de varrimento (SEM) das fibras de sisal natural e imersas nos compósitos cimentícios, comum e multiescala, após 28 e 56 dias de hidratação e após 9 e 90 ciclos em câmara climática, a variar a temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ .

Ao comparar-se qualitativamente a Figura 123 e a Figura 124, nota-se que as fibras de sisal estão mais intactas após 9 ciclos, em comparação com os 90 ciclos, embora as mesmas ainda tenham mantido a sua integridade, mesmo após os 90 ciclos. A utilização dos agentes dispersantes, Pluronic e CTAB, para a dispersão da MCC, pode ter agido também no recobrimento das fibras, protegendo-as (efeito “coating”). Desta forma, aqueles podem ter auxiliado na minimização da mineralização das fibras, aprimorando o seu desempenho, tal como observado nos ensaios mecânicos, o que é principalmente explícito no ensaio

de CMOD. Situação similar foi recentemente observada por Mohammadkazemi *et al.* (2015), com o uso de revestimento na superfície (*coating*) de fibra vegetal com nanocelulose.

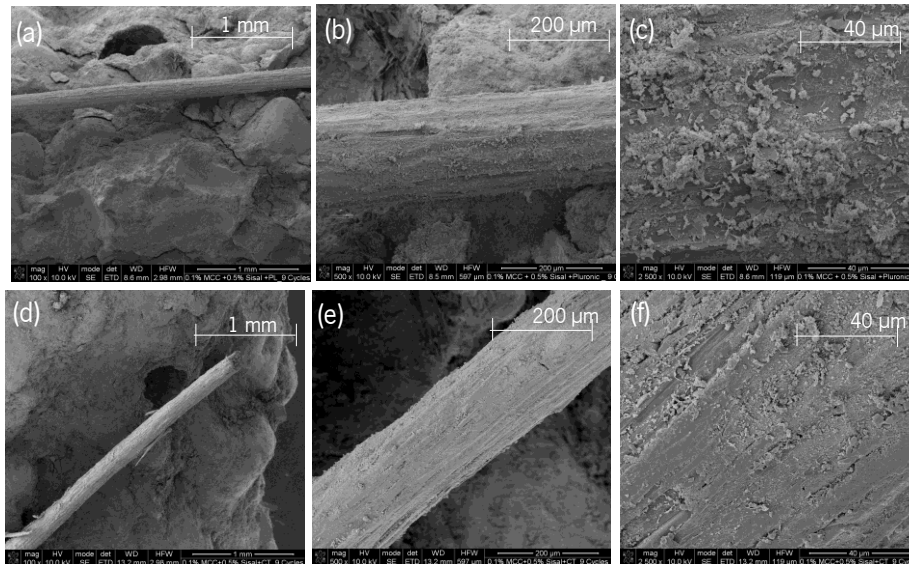


Figura 123. Microscopia eletrônica de varrimento das fibras de sisal imersas nos compósitos cimentícios, multiescala, após 9 ciclos em câmara climática, a variar a temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ . (a)(b)(c) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic; (d)(e)(f) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB.

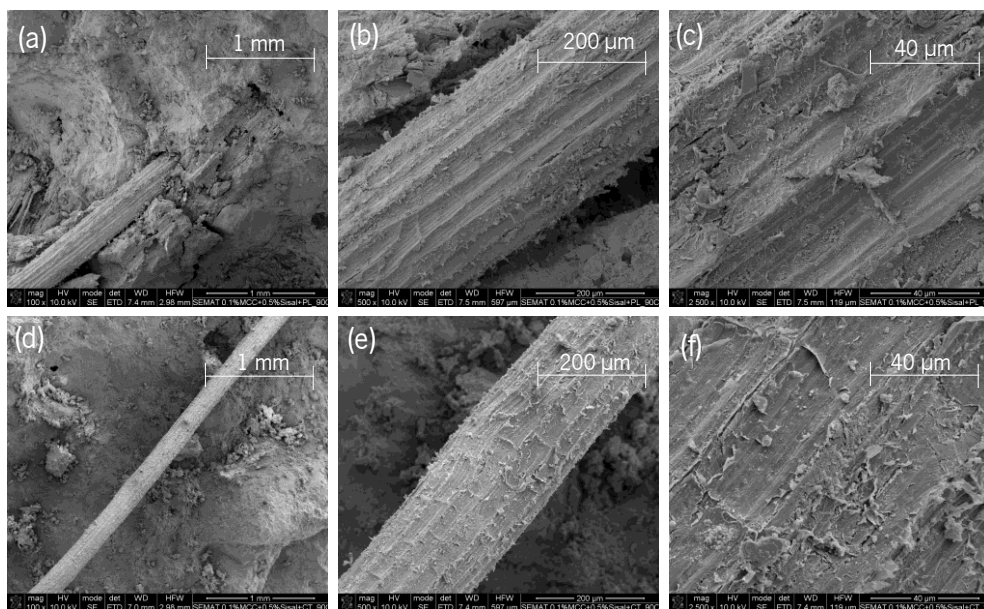


Figura 124. Microscopia eletrônica de varrimento das fibras de sisal imersas nos compósitos cimentícios, multiescala, após 90 ciclos em câmara climática, a variar a temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$  a  $+30^{\circ}\text{C}$ . (a)(b)(c) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic; (d)(e)(f) compósito multiescala 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB.

#### 7.4 Análise da degradação da fibra natural de sisal imersa nos compósitos cimentícios comum e multiescala após o envelhecimento em câmara climática, por FTIR

Os resultados das análises de FTIR realizadas nas fibras de sisal no estado natural e imersas nos compósitos cimentícios multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic ou CTAB), após 90 ciclos de envelhecimento em câmara climática, são apresentados na Figura 125. Estes ensaios foram realizados para uma melhor caracterização e compreensão do estado das fibras de sisal imersas nos compósitos, após o período de 28 dias de cura em água, seguidos de mais 14 dias em temperatura ambiente e de mais 90 ciclos de envelhecimento em câmara climática, com a temperatura a variar de -10°C a +30°C.

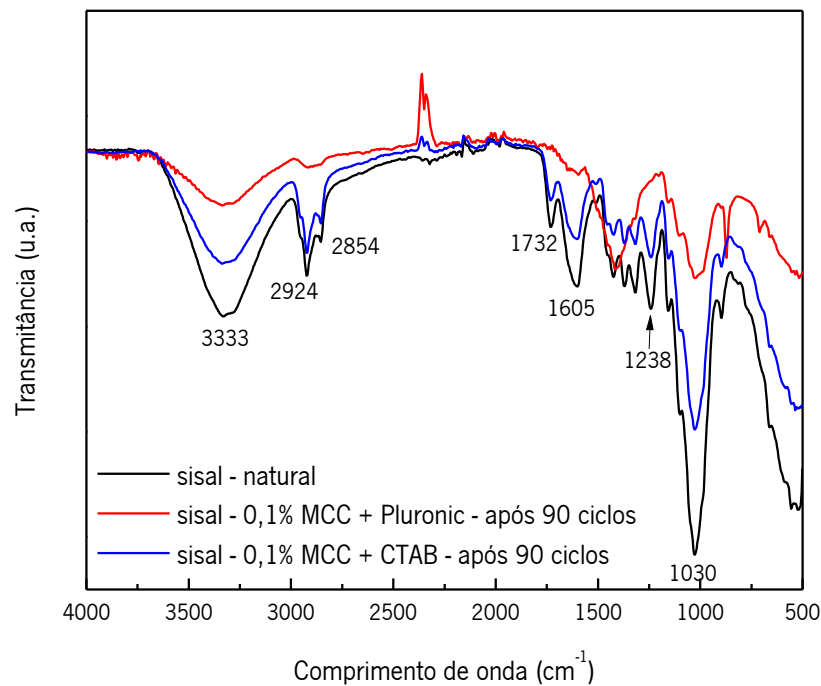


Figura 125. FTIR da fibra natural de sisal e da fibra de sisal imersa em compósito cimentício multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic/CTAB), após 90 ciclos em câmara climática.

Da interpretação da Figura 125, observa-se que a faixa de 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao alongamento -OH que indica a presença de moléculas de água absorvidas ou grupos hidroxila da celulose e lignina, apresenta maiores valores para a fibra natural de sisal e para a fibra imersa no compósito multiescala, com MCC e CTAB (Costa *et al.*, 2018)(Ferreira, Ferreira and Fangueiro, 2018).

Observa-se que o pico em  $\sim 2924 \text{ cm}^{-1}$ , atribuído à vibração assimétrica C-H de celulose e hemicelulose foi acentuado para a fibra natural de sisal e para a fibra imersa no compósito multiescala (0,1% MCC+ 0,5% sisal + CTAB), mesmo após 90 ciclos na câmara climática (Ferreira, Ferreira and Fangueiro, 2018)(Costa *et al.*, 2018). Por outro lado, este pico foi reduzido para o compósito multiescala com Pluronic. Este importante resultado demonstra ainda a integridade da fibra de sisal imersa no compósito com CTAB, a corroborar os melhores resultados encontrados anteriormente.

Outro importante resultado, encontra-se na faixa de  $\sim 1732 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 125). Esta faixa está relacionada com o estiramento dos grupos carboxila e acetila, associado à hemicelulose e à lignina (C=O) (Khenblouche *et al.*, 2019) (Pereira *et al.*, 2018) (Costa *et al.*, 2018) (Ferreira, Ferreira and Fangueiro, 2018). Enquanto este pico foi suprimido para o compósito multiescala com Pluronic, a indicar a remoção da maioria da lignina e hemicelulose (Khenblouche *et al.*, 2019), foi evidente a sua presença na fibra natural de sisal e ainda no compósito multiescala reforçado com MCC dispersa com o CTAB.

Outro indicador de remoção de lignina e de hemicelulose das fibra de sisal imersas no compósito multiescala com Pluronic, após os 90 ciclos, é a diminuição significativa na intensidade do pico em torno de  $1238 \text{ cm}^{-1}$  claramente perceptível, relacionado a vibração  $-\text{COO}$  de grupos acetil na hemicelulose e/ou alongamento de C-O do grupo aril na lignina (Khenblouche *et al.*, 2019)(Santos *et al.*, 2015). Por outro lado, este pico está presente na fibra natural de sisal e ainda na fibra de sisal imersa no compósito com CTAB, mesmo após os 90 ciclos, a evidenciar a proteção da fibra pelo CTAB, a contribuir para os melhores resultados encontrados. Isto pode ser explicado pela longa cadeia hidrofóbica do CTAB, que ao aderir à fibra de sisal, atuou como um agente protetor, auxiliando na manutenção da integridade da mesma (Alshaghel *et al.*, 2018).

A presença da lignina aromática (C=C) pode ser evidenciada na Figura 125, com um pico pronunciado em  $\sim 1.605 \text{ cm}^{-1}$  (Pereira *et al.*, 2018) para a fibra natural de sisal e, em seguida, para a fibra de sisal imersa no compósito com MCC e CTAB. A sua supressão no que concerne à fibra de sisal imersa com MCC e Pluronic, indica que sua proteção não foi tão efetiva.

A banda a  $\sim 1423 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de oscilação do C—H (Costa *et al.*, 2018) e o pico a  $\sim 1315 \text{ cm}^{-1}$ , também mais pronunciado para a fibra natural de sisal e para a imersa com MCC/CTAB, é atribuído às vibrações esqueleto de C-C e C-O (Khenblouche *et al.*, 2019).



A vibração esquelética do anel piranose C–O–C ocorre em  $\sim 1054\text{ cm}^{-1}$  (Khenblouche *et al.*, 2019) e em  $\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ , é atribuído ao alongamento da C–O, que representa, neste caso, a remoção da lignina (Pereira *et al.*, 2018). Os picos foram igualmente mais pronunciados para a fibra natural de sisal e para a imersa em MCC/CTAB, confirmando a sua maior proteção.

Em conclusão, os resultados das análises de FTIR realizadas nas fibras de sisal apresentaram a eficiência da adição da MCC, dispersa em CTAB, e o papel do CTAB também como agente de proteção/“*coating*” das fibras de sisal, auxiliando na manutenção de uma maior integridade das mesmas. A maior integridade das fibras de sisal certamente contribuiu para a melhor interação fibra-matriz e, conseqüentemente, para os melhores resultados de resistência mecânica observados anteriormente.

## Capítulo VIII

---

### Conclusões e Perspetivas Futuras

#### 8.1 Conclusões

Nesta trabalho foi estudado a influência da adição de celulose microcristalina (MCC) e de fibras de sisal como reforço de compósitos de matriz cimentícia, sendo que as principais conclusões se descrevem a seguir.

Realizou-se primeiramente a caracterização da MCC e das fibras de sisal e o estudo da qualidade da dispersão da MCC em água, com o auxílio de agitação magnética, ultrassonificação e agentes dispersantes, Pluronic e CTAB. Posteriormente, avaliou-se o comportamento mecânico dos compósitos cimentícios comum, reforçados com MCC, reforçados com sisal e multiescala (MCC + sisal), em diversas dosagens. Em seguida, com a dosagem otimizada, avaliou-se a microestrutura dos compósitos cimentícios e fez-se a análise preliminar da sua durabilidade, após ciclos de envelhecimento em câmara climática.

A MCC e as fibras de sisal foram caracterizadas relativamente à sua morfologia, por microscopia eletrónica de varrimento (SEM). A MCC apresentou estrutura morfológica irregular, com variedade de tamanhos e formas, sendo a maioria delas de perfil alongado, rugosas e altamente aglomeradas em pó. As fibras de sisal apresentaram morfologia rugosa, com a presença periódica de nódulos tipo “nós de bambu”. Apresentaram geometria transversal não-regular, na forma de “ferradura”, arqueada e arco torcido. A característica irregular da morfologia das fibras de sisal pode contribuir para melhorar a interação fibra-matriz, a auxiliar no processo de ancoragem.

A avaliação da estabilidade térmica da MCC por análise termogravimétrica (TGA) mostrou que a decomposição da MCC começou em aproximadamente 250°C, com o pico a 321°C e uma perda de peso de 83%, com a massa residual de aproximadamente 10%, à temperatura de 900°C. Já na fibra de sisal, constatou-se o pico a 220°C, atribuído à decomposição simultânea de celulose, hemiceluloses, lignina e pectina, além do elevado pico a 332°C, característico da degradação da celulose. A perda de massa das

fibras de sisal foi de 60% na faixa de temperatura de cerca de 220°C a 369°C e a massa residual foi de aproximadamente 17% em massa aos 900°C.

A partir dos resultados das análises de difração de raio-X (XRD) da MCC e das fibras de sisal, observou-se seus picos característicos e estimou-se o índice de cristalinidade. O valor estimado do índice de cristalinidade para a MCC foi de 85,2%, enquanto que para as fibras de sisal, o valor foi de 68,2%.

As análises de FTIR da MCC e das fibras de sisal apresentaram a presença dos diferentes grupos funcionais, em especial dos principais constituintes, celulose, hemicelulose e lignina, e mostraram claramente a presença da celulose e a remoção da hemicelulose e lignina da MCC.

Na caracterização da qualidade da dispersão da MCC em água, observou-se que a técnica de dispersão utilizada, com agitação magnética, ultrassonificação (por apenas 15 minutos) e a adição dos agentes dispersantes (Pluronic ou CTAB) foi capaz de fornecer suspensões mais homogêneas, em comparação com as suspensões sem os agentes dispersantes. No entanto, mostraram um aumento considerável na área aglomerada de MCC e no tamanho das partículas com aumento das concentrações de MCC. Observou-se que a concentração de 40% CTAB apresentou os melhores resultados na dispersão da MCC (em comparação com 20% Pluronic, 20%-60% CTAB e sem o agente dispersante). A determinação da melhor dosagem de CTAB (40%) para a dispersão da MCC foi um achado novo e interessante, já que Alshaghel *et al.* (2018) afirmaram que a concentração ótima de CTAB para a dispersão de MCC nunca tinha sido relatada. Portanto, 40% CTAB foi definido como a dosagem ideal de CTAB para a dispersão de MCC em água e utilizada nas próximas etapas do trabalho, para a fabricação de compósitos cimentícios.

O estudo da influência da quantidade de fibras de sisal ou MCC nas propriedades de trabalhabilidade ou consistência dos compósitos cimentícios no estado fresco, mostrou que os maiores teores de MCC e/ou fibras de sisal reduziram significativamente o índice de consistência, atribuído ao caráter hidrofílico dos mesmos. O efeito na redução da trabalhabilidade do compósito com MCC foi ligeiramente mais alto, em relação à adição das fibras de sisal, e isto foi atribuído à maior área superficial da MCC e conseqüentemente capacidade de absorver água mais rapidamente. Já a influência do teor combinado da adição de MCC e fibras de sisal, nas propriedades de consistência do compósito cimentício multiescala, foi verificado, revelando a soma das características hidrofílicas individuais da MCC e das fibras de sisal, com uma redução de até 24% com 1,0% MCC+0,25% sisal+20% Pluronic, em comparação

com o compósito comum. Notou-se uma alteração do comportamento, com o aumento da consistência quando uma quantidade maior do agente antiespumante - fosfato de tributil - TBP (75% em relação ao CTAB) foi utilizado, em comparação com 50% em relação ao Pluronic. No entanto, percebeu-se que a adição dos agentes dispersantes produziu espumas durante as amassaduras, reduzindo as características mecânicas dos compósitos. Para resolver esta problemática, uma investigação sobre a dosagem ótima do antiespumante TBP para o CTAB foi realizada, constatando-se que a melhor dosagem de TBP foi a de 100% para a supressão da espuma.

A influência da adição da MCC na resistência à compressão dos compósitos cimentícios foi avaliada e mostrou-se bastante positiva e promissora. Verificou-se que a adição de apenas 0,1% de MCC resultou numa melhoria significativa da resistência à compressão do compósito (20,5%), aos 28 dias de hidratação. O aumento nas propriedades compressivas de compósitos cimentícios através da incorporação de MCC havia sido observado recentemente (Silva *et al.*, 2018)(Moraes, 2017)(Parveen, Rana, Fanguero and Paiva, 2017)(S. Ferreira, 2016), porém não com resultados tão expressivos. A melhoria da resistência à compressão atingida se deu com a metade da adição de MCC anteriormente pesquisada (Silva *et al.*, 2018) e isto foi atribuído à melhor dispersão da MCC, a utilizar-se a ultrassonificação e agentes dispersantes, em comparação apenas à agitação magnética. O efeito da ultrassonificação na dispersão da MCC e a sua relação com a melhoria das propriedades mecânicas, mostrou que a ultrassonificação incrementou em até 7,1% a resistência à compressão aos 28 dias.

A influência da adição de fibras de sisal no compósito cimentício mostrou que a redução na resistência à compressão é proporcional ao volume adicionado de fibras. Reduções na resistência à compressão de 3,5%, 6,9%, 20,8% e 38,4%, aos 28 dias de hidratação e de 5,2%, 10,5%, 15,6% e 39,5%, aos 56 dias, foram evidenciados, para a adição de 0,25%, 0,50%, 1,0% e 2,0% de fibras de sisal, respetivamente. Isto foi atribuído principalmente à maior formação de vazios, ao aumento da porosidade e à diminuição da densidade do compósito reforçado com fibras

As resistências à compressão dos compósitos cimentícios comum e multiescala reforçados com sisal (0,25% ou 0,50%) + MCC (0,1% a 1,5%), diluídas com 20% Pluronic ou 40% CTAB foi avaliada, aos 28 e 56 dias de hidratação. As maiores resistências à compressão ocorreram nos compósitos com a menor dosagem de MCC, ou seja, 0,1%. Dentre os valores de maiores resistências à compressão, o compósito que apresentou o melhor desempenho foi o com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB, com um incremento

expressivo de 24,17%, em relação com o compósito comum, aos 28 dias. Este resultado vem a corroborar os melhores resultados na dispersão da MCC com o CTAB, em comparação com o Pluronic. Uma quantidade não otimizada do antiespumante TBP resultou numa drástica redução (de até 71,8%) da resistência à compressão dos compósitos multiescala com a MCC dispersa com o CTAB. Já com a dosagem otimizada de 100% TBP (em relação ao CTAB), houve a supressão da espuma durante a amassadura e melhores resistências mecânicas foram obtidas.

Dosagens maiores de MCC conferiram resistências à compressão menores, explicado pela aglomeração da MCC e maior absorção de água, que pode ter acarretado vazios, defeitos e irregularidades nos compósitos.

O incremento nas resistências à compressão dos compósitos cimentícios multiescala aqui conseguidos com a dosagem mínima de 0,1% MCC é muito mais expressivo que os estudos anteriores com adição de MCC. Isto representa uma economia de MCC de no mínimo o dobro, a constituir já um grande avanço para a ciência dos materiais e compósitos cimentícios com adição de MCC.

O comportamento à flexão mostrou que os compósitos comum e reforçados com MCC apresentaram um comportamento com uma fratura repentina e de natureza catastrófica. Já os compósitos cimentícios reforçados com fibras de sisal, apresentaram uma leve alteração no comportamento pós-fissura, com as fibras a auxiliarem na integridade do compósito, apesar de incipiente. Os compósitos multiescala apresentaram um comportamento da resistência máxima à flexão similar ao comportamento de compressão, com os maiores valores com as menores dosagens de MCC. O compósito com 0,1% MCC + 0,25% sisal + Pluronic, a título de exemplo, apresentou um incremento de 30,1% na resistência à flexão, aos 28 dias, em comparação com o compósito comum. Os compósitos multiescala apresentaram um comportamento híbrido, somando-se as propriedades da MCC e das fibras de sisal, com a contribuição da MCC no aumento da resistência máxima e rigidez, e das fibras de sisal na alteração do comportamento pós-fissuração.

Observou-se a melhoria da energia de fratura nos compósitos multiescala, com incremento de 126% com 0,1% MCC + 0,5% sisal + Pluronic aos 28 dias e de 52% com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB, aos 56 dias, comparados com o compósito comum. Interessante notar que a contribuição das fibras de sisal aos 56 dias no comportamento pós-fissuração do compósito comum foi menor que as do compósito com 28 dias de hidratação. Esta menor contribuição, pode indicar um possível início de degradação alcalina

e mineralização das fibras no compósito cimentício comum, aos 56 dias. Por outro lado, nos compósitos multiescala, foi nítido ainda a contribuição das fibras aos 56 dias. O possível motivo desta interessantíssima descoberta pode ser devido ao facto de que as superfícies das fibras foram cobertas com uma camada protetorada do agente dispersante, em especial o CTAB, efeito “*coating*”, e isso está a minimizar a degradação e mineralização das fibras, a aprimorar o seu desempenho.

A análise da propagação das fissuras nos compósitos cimentícios por meio da técnica de processamento digital de imagens – DIC – *Digital Image Correlation*, possibilitou rastrear a evolução da deformação ao longo do ensaio, verificando com precisão todo o processo de fissuração desde o início, a revelar o início da fissura, muito antes de tornar-se visível. Observou-se nitidamente a formação e prolongamento da fissura, seu caminho, e propagação no compósito. Percebeu-se a influência da adição da MCC e das fibras de sisal como reforços multiescala nos compósitos cimentícios, principalmente quando comparados com os compósitos comum e os reforçado apenas com 0,5% sisal.

A MCC (micro fibras) e as fibras de sisal (macro) atuaram para impedir o início e propagação das micro e microfissuras, com as MCC fazendo a ponte entre os produtos de hidratação, e atuando nas microfissuras, enquanto as fibras de sisal atuaram em maior escala, nas microfissuras. Este é o principal efeito do reforço em múltipla escala, em que a MCC melhora as propriedades do material, sua microestrutura e, portanto, aumenta a possibilidade de distribuição uniforme de tensão em toda a matriz, melhorando a transferência de carga da matriz para a fibra de sisal, e a fibra de sisal a retardar ou impedir a propagação das microfissuras.

O compósito comum, após o desenvolvimento completo da fissura, separou-se em dois, apresentando rápido colapso. Por outro lado, os compósitos cimentícios multiescala apresentaram um comportamento desejável, com a MCC conferindo maior resistência ao compósito e a fibra de sisal contribuindo como ponte para as microfissuras. Após o pico de carga, as fissuras geradas nas amostras devido ao início da fratura continuaram a crescer muito lentamente devido à resistência da MCC e das fibras de sisal. As fibras de sisal suportaram as cargas por um tempo maior e mantiveram a integridade do compósito, mantendo as partes do compósito interconectadas pelas fibras que as interligavam. O compósito que apresentou os melhores resultados foi o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB, melhorando as características do compósito cimentício comum, atribuído à maior resistência,

retardamento do início da fissuração e maior controle das micro e microfissuras, devido à melhor dispersão da MCC e hidratação do cimento.

A interação fibra-matriz foi avaliada pelos ensaios de arrancamento de fibra de única de sisal – *pull-out*, nos compósitos comum e multiescala, reforçados com 0,1% MCC + sisal + Pluronic ou CTAB, aos 7 e 28 dias de hidratação. Apesar das condições não homogêneas das fibras naturais e da ampla variabilidade, associadas à morfologia, área das fibras, irregularidades, etc., foi possível perceber o comportamento e interação fibra-matriz. Notou-se a melhoria da interface sisal-matriz devido à presença da MCC, qualitativamente pela observação do melhor comportamento, sendo as fibras arrancadas com maior deformação, a sugerir a maior interação fibra-matriz. E quantitativamente, observado com os melhores resultados de tensão máxima de arrancamento da fibra de sisal imersa nos compósitos cimentícios, especialmente com CTAB, a corroborar os resultados já relatados anteriormente.

A avaliação da evolução da hidratação dos compósitos cimentícios, com as fases essenciais detetáveis por TGA, foi realizada no período de exatamente 4 h, 1 d, 3 d, 7 d, 28 d e 56 d de hidratação. Percebeu-se os três principais estágios de degradação dos compósitos cimentícios, nos três picos nas curvas de DTG nas temperaturas de até  $\sim 110^{\circ}\text{C}$ ,  $410^{\circ}\text{C}$  e  $650^{\circ}\text{C}$ . O primeiro pico de perda de massa (até  $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ), resulta da evaporação da água livre e da desidratação do silicato de cálcio hidratado C-S-H, bem como devido a desidratação da etringita. O segundo pico, a  $\sim 410^{\circ}\text{C}$  representa a desidratação do hidróxido de cálcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a portlandita, considerado como um indicador do processo de hidratação. Já o terceiro pico,  $\sim 650^{\circ}\text{C}$ , representa a decomposição do carbonato de cálcio  $\text{CaCO}_3$ . Foi possível verificar e acompanhar o processo de hidratação dos compósitos cimentícios de 4 h a 56 dias. A formação da etringita foi identificada no início do processo de hidratação, às 4 h, com um pico a  $\sim 110^{\circ}\text{C}$ , bem com sua posterior supressão. Foram avaliados os acréscimos dos picos, à medida que a hidratação do cimento evoluía. Notou-se uma diferença expressiva e importante, no processo de hidratação dos compósitos cimentícios multiescala (0,1% MCC + 0,5% sisal) com o uso do Pluronic ou CTAB, no segundo pico a  $\sim 410^{\circ}\text{C}$ , representando a desidratação do hidróxido de cálcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , e portanto, a melhoria da hidratação. O compósito com a MCC dispersa com o Pluronic apresentou um rápido aumento deste pico, de 4 h para 1 d e 3 d, sendo que em 3 d, o pico já apresentava valores próximos aos das idades superiores (7 d, 28 d e 56 dias). Diferentemente, o compósito multiescala com a MCC dispersa com o CTAB, apresentou um comportamento bastante gradativo, com uma hidratação mais lenta, porém mais

regular, a variar de 4 h a 56 dias. Esta interessante descoberta, pode ser atribuída à melhor dispersão da MCC com o CTAB, com sua melhor distribuição no compósito, melhor contribuindo com o processo de hidratação. Este comportamento permitiu-nos inferir que a água absorvida pela MCC e pelas fibras de sisal foi liberada gradativamente para o compósito, contribuindo com uma hidratação mais equilibrada e gradativa, explicando os melhores resultados obtidos, em especial, com o uso do CTAB.

A análise da microestrutura dos compósitos cimentícios por difração de raio-X identificou os principais picos devido aos diferentes produtos da hidratação: devidos ao  $\text{Ca(OH)}_2$ , quartzo, gipsita, e silicato tricálcico.

A microestrutura dos compósitos cimentícios comum e multiescala, avaliada através da densidade por picnometria, mostrou que a adição de 0,1% MCC+0,5% sisal, dispersas com o auxílio do Pluronic ou CTAB, tiveram maiores valores de densidade, em comparação com o compósito comum, em especial com o uso do CTAB. Este facto foi atribuído à melhor dispersão da MCC com o CTAB, e à melhor e gradativa hidratação.

A microestrutura dos compósitos comum e multiescala, investigada por meio da porosidade e distribuição de poros por intrusão de mercúrio (MIP), mostrou que houve uma redução significativa do diâmetro médio dos poros dos compósitos multiescala aos 28 dias de hidratação, em especial com a dispersão com o CTAB. Os compósitos cimentícios multiescala com CTAB, apresentaram o maior volume de poros capilares pequenos, com 40 nm. O compósito multiescala com CTAB também apresentou a menor porosidade, aos 28 dias de hidratação, 12,3%, em comparação com 13,7% do compósito comum e 15,0% do compósito multiescala com Pluronic, apesar da adição das fibras de sisal. Este refinamento da estrutura dos poros dos compósitos multiescala pode ser atribuído à melhor dispersão da MCC, à melhor hidratação do cimento, e consequentemente melhores propriedades mecânicas e densidade.

Ensaio de absorção de água por capilaridade e por imersão também comprovaram que o compósito multiescala reforçado com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB apresentou as melhores características, com menor absorção de água por capilaridade e por imersão, comparado com o compósito com Pluronic.

A avaliação da carbonatação acelerada dos compósitos cimentícios, após 2, 4, 9, 14, 21, 28, 56 e 70 dias, mostrou que o compósito comum teve o início de sua carbonatação já no segundo dia. Por outro



lado, os compósitos multiescala tiveram um retardamento do início da carbonatação para o quarto dia, para o compósito com a MCC dispersa com o Pluronic, e para o nono dia para o compósito com a MCC dispersa com o CTAB, representando indiretamente a melhoria da microestrutura.

A avaliação inicial da durabilidade dos compósitos cimentícios, realizada por meio do ensaio de envelhecimento acelerado em câmara climática, com 9, 18, 27, e 90 ciclos de 16 h, com duração total de dois meses na câmara, com temperatura variando de -10°C a +30°C, mostrou uma diferença da resistência à compressão dos compósitos cimentícios menor que à resistência à flexão. Verificou-se uma clara diminuição no comportamento mecânico de flexão do compósito comum ao longo dos ciclos, tendo os compósitos multiescala apresentado um melhor comportamento à flexão. Foi interessantíssimo notar ainda a leve influência das fibras de sisal após a rutura, mesmo após os ciclos de envelhecimento, apesar de incipiente. A conservação e integridade das amostras foram investigadas qualitativamente, comparando o estado das amostras, do início e do fim dos ciclos na câmara climática. Observou-se que mantiveram seu estado e integridade, e que as diferenças de massa foram insignificantes neste período. As análises de microscopia eletrônica de varrimento, realizadas nos compósitos cimentícios comum e multiescala, mostrou uma boa interação fibra-matriz. Uma estimativa da presença da fase C-S-H foi confirmada a partir das análises elementares de EDS, com a presença dos elementos como Ca, Si, Al etc., nos espectros a demonstrar o crescimento da fase C-S-H. A presença da MCC, foi confirmada pelo EDS devido à maior quantidade de C e a diminuição de Ca e Si.

As análises de SEM realizadas nas fibras de sisal natural e imersas nos compósitos cimentícios, após 28 e 56 dias de hidratação e após os 9 e 90 ciclos de envelhecimento em câmara climática apresentaram resultados interessantes. Observou-se que as fibras de sisal se apresentaram revestidas pelos produtos da hidratação do cimento e mais intactas após os 9 ciclos de envelhecimento, em comparação aos 90 ciclos, qualitativamente. No entanto, foi interessante observar que as mesmas ainda mantinham parte de sua integridade mesmo após os 90 ciclos. É sugerido que o agente dispersante, em especial o CTAB, em função de sua cadeia hidrofóbica, tenha agido como recobrimento, efeito “*coating*” das fibras de sisal. Assim, contribuindo para minimizar a degradação e mineralização das fibras, aprimorando o seu desempenho, assim como observado nos ensaios mecânicos.

As análises de FTIR foram realizadas para melhor caracterização e compreensão do estado das fibras de sisal imersas nos compósitos, após o período de 90 ciclos de envelhecimento na câmara climática, em comparação com a fibra natural de sisal. Foi observado que as fibras de sisal imersas no compósito cimentício multiescala com 0,1% MCC + 0,5% sisal + CTAB ainda apresentavam os picos característicos da celulose, hemicelulose e lignina, indicando sua maior integridade, diferentemente do compósito com Pluronic, nesta idade. Assim, os resultados apresentam a eficiência da incorporação da MCC, dispersa em CTAB, e o papel do CTAB como proteção/ *coating* das fibras de sisal, a funcionalizar as fibras, a manter a maior integridade das mesmas, e a contribuir para a melhor interação fibra-matriz, e conseqüentemente, corrobora os melhores resultados encontrados de melhores resistência mecânica e melhor microestrutura, em função da dispersão da MCC e melhor hidratação do compósito.

Portanto, em termos gerais, os resultados encontrados neste trabalho com o uso de fibras de sisal e MCC como reforço multiescala são bastante positivos e promissores. Obteve-se uma melhoria das propriedades mecânicas, da hidratação do cimento, da interação fibra-matriz, da microestrutura, com menor diâmetro dos poros, maior densidade, menor absorção de água por capilaridade e imersão, e o efeito de *coating* às fibras. Isto poderá ser extremamente útil para alcançar novos desenvolvimentos em materiais à base de matrizes cimentícias, sendo que abre as portas à realização de novos estudos sobre aspectos específicos deste trabalho com vista à aplicação prática da abordagem seguida.

De certa forma, é um contributo para o avanço do conhecimento no âmbito da engenharia de materiais, representando desde já um ganho económico, pois conseguiram-se melhores resultados com a adição de apenas 0,1% de MCC (metade dos resultados de trabalhos anteriores). Adicionalmente, poderá servir de contributo também à promoção da sustentabilidade, já que investigações que utilizem materiais de base natural (como fibras de sisal e MCC) e auxiliem na diminuição da quantidade de cimento, em função das melhores propriedades mecânicas, podem diminuir a sua utilização e, conseqüentemente, contribuir para diminuir o consumo de energia e a emissão de dióxido de carbono CO<sub>2</sub>.

## 8.2 Perspectivas futuras

O aumento do interesse do homem pelo desenvolvimento de novos materiais e novas tecnologias, assim como as crescentes preocupações com as questões de sustentabilidade, impulsiona cada vez mais as

investigações na área de engenharia de materiais, incluindo os materiais compósitos de matriz cimentícia.

O presente trabalho contribuiu para o estudo da influência da adição de celulose microcristalina e fibras de sisal como reforço multiescala de compósitos cimentícios, utilizando técnicas mecânicas e química para a dispersão da MCC em água. A agitação magnética por 10 minutos, seguida da ultrassonificação por 15 minutos e a adição dos agentes dispersantes Pluronic e CTAB foram utilizados, com resultados muito satisfatórios. No futuro, esforços devem ser direcionados para investigar a possível dispersão de uma maior quantidade de MCC sem aglomeração e de se obter maiores melhorias das propriedades com os reforços multiescala.

De igual forma, novos trabalhos de investigação devem ser realizados para investigar as demais variáveis, contribuindo para uma melhor compreensão do complexo processo de hidratação dos compósitos cimentícios, em especial, quando da adição de micro/nanocelulose e fibras naturais, considerando a necessidade de efetuar a industrialização dos conhecimentos adquiridos.

Assim, as perspectivas para trabalhos futuros incluem:

- estudar o aumento da dosagem e comprimento das fibras de sisal;
- aprofundar o estudo de durabilidade, com tempos maiores de envelhecimento em câmara climática ou de exposição em condições atmosféricas adversas;
- estudar o efeito do pré-tratamento das fibras de sisal;
- utilizar diferentes fibras naturais incluindo linho, coco, banana, entre outras;
- modificar o compósito cimentício, diminuindo a alcalinidade da matriz;
- avaliar a influência dos agentes dispersantes na resistência dos compósitos;
- estudar o efeito da carbonatação acelerada para avaliar a sua influência no comportamento dos compósitos;
- estudar o efeito da nanocelulose nos compósitos cimentícios;
- investigar novos compósitos híbridos multiescala.

## Referências

---

- ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland (2019) *Sistemas construtivos à base de cimento. Uma contribuição efetiva para a sustentabilidade da construção civil*. Available at: [https://abcp.org.br/wp-content/uploads/2016/01/folheto\\_sustentabilidade.pdf](https://abcp.org.br/wp-content/uploads/2016/01/folheto_sustentabilidade.pdf).
- Agopyan, V. *et al.* (2005) 'Developments on vegetable fibre-cement based materials in São Paulo, Brazil: An overview', *Cement and Concrete Composites*, 27(5), pp. 527–536. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2004.09.004.
- Ajouguim, S. *et al.* (2019) 'Modifications of Alfa fibers by alkali and hydrothermal treatment', *Cellulose*, 26, pp. 1503–1516. doi: 10.1007/s10570-018-2181-9.
- Alam, M. ., Sapuan, S. M. and Mansor, M. R. (2017) 'Design characteristics, codes and standards of natural fibre composites', in Mizi, F. and Feng, F. (eds) *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*. Woodhead P. Elsevier - Woodhead Publishing, pp. 511–528.
- Alrekabi, S. *et al.* (2017) 'Mechanical performance of novel cement-based composites prepared with nano-fibres, and hybrid nano- and micro-fibres', *Composite Structures*. Elsevier Ltd, 178, pp. 145–156. doi: 10.1016/j.compstruct.2017.06.045.
- Alshaghel, A. *et al.* (2018) 'Effect of multiscale reinforcement on the mechanical properties and microstructure of microcrystalline cellulose-carbon nanotube reinforced cementitious composites', *Composites Part B*, 149(February), pp. 122–134. doi: 10.1016/j.compositesb.2018.05.024.
- Alves Fidelis, M. E. *et al.* (2013) 'The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers', *Journal of Materials Research and Technology*. Korea Institute of Oriental Medicine, 2(2), pp. 149–157. doi: 10.1016/j.jmrt.2013.02.003.
- Andrade Silva, F. de, Mobasher, B. and Toledo Filho, R. D. (2009) 'Cracking mechanisms in durable sisal fiber reinforced cement composites', *Cement and Concrete Composites*. Elsevier Ltd, 31(10), pp. 721–730. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.07.004.
- Anju, T. R., Ramamurthy, K. and Dhamodharan, R. (2016) 'Surface modified microcrystalline cellulose from cotton as a potential mineral admixture in cement mortar composite', *Cement and Concrete Composites*. Elsevier Ltd, 74, pp. 147–153. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.09.003.
- Arruda Filho, N. T. de *et al.* (2012) 'Resistência mecânica de compósitos cimentícios leves utilizando resíduos industriais e fibras de sisal', *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 16(8), pp. 894–902. doi: 10.1590/S1415-43662012000800012.
- ASTM (1996) *ASTM D 3822. Standard Test Method for Tensile Properties of Single Textile Fibers*.
- Bai, S. *et al.* (2002) 'Morphological study of sisal fibres', *Advanced Composites Letters*, 11(3), pp. 123–130. doi: 10.1177/096369350201100304.
- Balea, A. *et al.* (2019) 'Nanocelluloses: Natural-Based Materials for Fiber-Reinforced Cement Composites. A Critical Review', *Polymers*, 11(3), p. 32. doi: 10.3390/polym11030518.
- Barra, B. N. (2014) *Funcionalização de fibras vegetais com plasma frio de metano para desenvolvimento de novos produtos em fibrocimento*. Universidade de São Paulo.
- Barreto, A. C. H. *et al.* (2011) 'Properties of sisal fibers treated by alkali solution and their application into cardanol-based biocomposites', *Composites Part A*. Elsevier Ltd, 42(5), pp. 492–500. doi:

10.1016/j.compositesa.2011.01.008.

Bentur, A. and Mindess, S. (2007) *Fibre Reinforced Cementitious Composites*. Second edi, *Modern Concrete Technology Series*. Second edi. Edited by A. Bentur and S. Mindess. London and New York: Taylor & Francis Group.

Bernardes, E. E. (2013) *Estudo da estrutura de poros de um compósito de matriz cimentícia por meio da microtomografia de raio-X*. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Bondeson, D., Mathew, A. and Oksman, K. (2006) 'Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis', *Cellulose*, 13(2), pp. 171–180. doi: 10.1007/s10570-006-9061-4.

British Standard (1999) *BS EN 1015-11: 1999. Methods of test for mortar for masonry. Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar*.

British Standard (2002) *BS EN 1015-18:2002. Methods of test for mortar for masonry. Part 18: Determination of water absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar*.

British Standard (2005) *BS ISO 15901-1:2005. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 1: Mercury porosimetry*. ISO - International Organization for Standardization.

British Standard (2007) *BS EN 14651:2005 +A1:2007. Test method for metallic fibre concrete - measuring the flexural tensile strength (limit of proportionality (LOP), residual)*.

Candido Filho, A., Siqueira, I. G. D. and Araujo, J. M. M. de (2017) *Importância do sisal na região do Seridó da Paraíba e no Curimataú - um referencial teórico*. Available at: <http://www.ateffaba.org.br/?p=7738>.

Cao, Y. *et al.* (2013) 'Performance-Enhanced Cementitious Materials by Cellulose Nanocrystal Additions', in Postek, M. T. *et al.* (eds) *Production and Applications of Cellulose Nanomaterials*. Peachtree Corners: Tappi Press, pp. 135–136.

Cao, Y. *et al.* (2015) 'The influence of cellulose nanocrystal additions on the performance of cement paste', *Cement and Concrete Composites*, 56, pp. 73–83. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.11.008.

Carvalho, R. (2012) *Durabilidade de fibras naturais para geotecnia*. Universidade do Minho.

Castoldi, R. de S., Souza, L. M. S. de and Silva, F. de A. (2019) 'Comparative study on the mechanical behavior and durability of polypropylene and sisal fiber reinforced concretes', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 211, pp. 617–628. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.03.282.

CEN - Comité Europeu de Normalização (2006) *NP EN 196-1: 2006. Métodos de ensaio de cimentos. Parte 1: Determinação das resistências mecânicas., IPQ - Instituto Português da Qualidade*. Tradução da Norma EN 196-1:2005. Methods of testing cement. Part 1: Determination of strength. European Committee for Standardization.

CEN - Comité Europeu de Normalização (2010) *EN 12390-12. Testing hardened concrete - Part 12: Determination of the potential carbonation resistance of concrete : Accelerated carbonation method*.

Chakraborty, S. *et al.* (2013) 'Effect of jute as fiber reinforcement controlling the hydration characteristics of cement matrix', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(3), pp. 1252–1260. doi: 10.1021/ie300607r.

Claramunt, J. *et al.* (2011) 'The hornification of vegetable fibers to improve the durability of cement mortar composites', *Cement & Concrete Composites*. Elsevier Ltd, 33(5), pp. 586–595. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.03.003.

Correia, V. da C. *et al.* (2018) 'Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the

- extruded cement based materials', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 160, pp. 376–384. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.11.066.
- Costa, S. M. *et al.* (2018) 'Multifunctional flax fibres based on the combined effect of silver and zinc oxide (Ag/ZnO) nanostructures', *Nanomaterials*, 8(1069), pp. 1–21. doi: 10.3390/nano8121069.
- CSFN - Câmara Setoriais de Fibras Naturais (2019) *GT 2 Gargalos das culturas do sisal, malva, piaçava, coco, seda e bambu: breve panorama para orientar uma proposta de governança*. Available at: [http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/fibras-naturais/2019/21a-ro/diagnostico-setor-fibras\\_20-marco-2019\\_final-convertido.pdf](http://www.agricultura.gov.br/assuntos/camaras-setoriais-tematicas/documentos/camaras-setoriais/fibras-naturais/2019/21a-ro/diagnostico-setor-fibras_20-marco-2019_final-convertido.pdf).
- Dellaert, S. N. C. (2014) 'Sustainability Assessment of the Production of Sisal Fiber in Brazil', (2009), p. 84.
- Dufresne, A. (2012) *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. doi: 10.1515/9783110254600.
- El-Sakhawy, M. and Hassan, M. L. (2007) 'Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues', *Carbohydrate Polymers*, 67(1), pp. 1–10. doi: 10.1016/j.carbpol.2006.04.009.
- Elanchezhian, C. *et al.* (2018) 'Review on mechanical properties of natural fiber composites.', *Materials Today: Proceedings*. Elsevier Ltd, 5(1), pp. 1785–1790. doi: 10.1016/j.matpr.2017.11.276.
- European Standard (2004) *EN 1015-3: 2004. Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table)*.
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations (2017) *Review of the sisal market industry: market prospects and policy*. Available at: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM\\_MARKETS\\_MONITORING/Jute\\_Hard\\_Fibres/Documents/IGG\\_39/17-2-SisalMarket\\_02.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Jute_Hard_Fibres/Documents/IGG_39/17-2-SisalMarket_02.pdf).
- FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations (2018) *Statistical Bulletin 2018: Jute, Kenaf, sisal, abaca, coir and allied fibres*. Available at: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM\\_MARKETS\\_MONITORING/Jute\\_Hard\\_Fibres/Documents/Final\\_Statistical\\_Bulletin\\_2018\\_for\\_PWS.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Jute_Hard_Fibres/Documents/Final_Statistical_Bulletin_2018_for_PWS.pdf).
- Faure, P. F. *et al.* (2012) 'Drying effect on cement paste porosity at early age observed by NMR methods', *Construction and Building Materials*, 29, pp. 496–503. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.07.012.
- Fernando, P.-T. and Jalali, S. (2011) 'Cementitious building materials reinforced with vegetable fibres: a review', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 25(2), pp. 575–581. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.07.024.
- Ferreira, D. P., Ferreira, A. and Fangueiro, R. (2018) 'Searching for natural conductive fibrous structures via a green sustainable approach based on jute fibers and silver nanoparticles', *Polymers*, 10(63), pp. 1–18. doi: 10.3390/polym10010063.
- Ferreira, S. (2016) *Microcrystalline cellulose and sisal fibre reinforced cementitious composites*. Universidade do Minho.
- Ferreira, S. P. C. (2016) *Desenvolvimento de compósitos cimentícios reforçados por celulose microcristalina*. Universidade do Minho.
- Ferreira, S. R. *et al.* (2012) 'Influência de ciclos molhagem-secagem em fibras de sisal sobre a aderência com matrizes de cimento Portland', *Revista Matéria*, 17(2), pp. 1024–1034. doi: 10.1590/S1517-70762012000200008.
- Ferreira, S. R. *et al.* (2014) 'Effect of sisal fiber hornification on the fiber- matrix bonding characteristics

- and bending behavior of cement based composites', *Key Engineering Materials*, 600(September), pp. 421–432. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.600.421.
- Ferreira, S. R. *et al.* (2015) 'Effect of fiber treatments on the sisal fiber properties and fiber – matrix bond in cement based systems', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 101, pp. 730–740. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.120.
- Ferreira, S. R. *et al.* (2017) 'Effect of hornification on the structure, tensile behavior and fiber matrix bond of sisal, jute and curauá fiber cement based composite systems', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 139, pp. 551–561. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.10.004.
- Ferreira, S. R. *et al.* (2018) 'Influence of natural fibers characteristics on the interface mechanics with cement based matrices', *Composites Part B: Engineering*. Elsevier, 140(September 2017), pp. 183–196. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.12.016.
- Fidale, L. de C. (2010) *Biopolímeros modificados: aspectos de derivatização de celulose sob condições homogêneas de reação*, Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo.
- Fidelis, M. E. A. (2014) *Desenvolvimento e caracterização mecânica de compósitos cimentícios têxteis reforçados com fibras de juta*. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Flores, J., Kamali, M. and Ghahremaninezhad, A. (2017) 'An investigation into the properties and microstructure of cement mixtures modified with cellulose nanocrystal', *Materials*, 10(5), pp. 2–16. doi: 10.3390/ma10050498.
- Fu, T., Moon, R. J., *et al.* (2017) 'Cellulose nanomaterials as additives for cementitious materials', in *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications*. Elsevier Ltd, pp. 455–482. doi: 10.1016/B978-0-08-100957-4.00020-6.
- Fu, T., Montes, F., *et al.* (2017) 'The influence of cellulose nanocrystals on the hydration and flexural strength of Portland cement pastes', *Polymers*, 9(9), pp. 1–16. doi: 10.3390/polym9090424.
- Fujiyama, R., Darwish, F. and Pereira, M. V. (2014) 'Mechanical characterization of sisal reinforced cement mortar', *Theoretical & Applied Mechanics Letters*. Elsevier, 4, pp. 1–5. doi: 10.1063/2.1406102.
- Garbalińska, H. and Wygocka, A. (2014) 'Microstructure modification of cement mortars: Effect on capillarity and frost-resistance', *Construction and Building Materials*, 51, pp. 258–266. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.10.091.
- Ghaffar, S. H. (2017) 'Straw fibre-based construction materials', in Fan, M. and Fu, F. (eds) *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*. Number 74. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, pp. 256–283.
- Gonçalves, J. P., Toledo Filho, R. D. and Fairbairn, E. de M. R. (2006) 'Estudo da hidratação de pastas de cimento Portland contendo resíduo cerâmico por meio de análise térmica', *Ambiente Construído*, 6(4), pp. 83–94. Available at: <http://www.seer.ufrgs.br/index.php/ambienteconstruido/article/view/3721>.
- Haafiz, M. K. M. *et al.* (2013) 'Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd., 98(1), pp. 139–145. doi: 10.1016/j.carbpol.2013.05.069.
- Hisseine, O. A. *et al.* (2019) 'Nanocellulose for improved concrete performance: A macro-to-micro investigation for disclosing the effects of cellulose filaments on strength of cement systems', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 206, pp. 84–96. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.02.042.
- Hospodarova, V. *et al.* (2018) 'Investigation of waste paper cellulosic fibers utilization into cement based building materials', *Buildings*, 8(43), pp. 1–12. doi: 10.3390/buildings8030043.
- Hoyos, C. G., Cristia, E. and Vázquez, A. (2013) 'Effect of cellulose microcrystalline particles on properties

- of cement based composites', *Materials and Design*, 51, pp. 810–818. doi: 10.1016/j.matdes.2013.04.060.
- IEA - International Energy Agency (2018) *Technology Roadmap. Low-Carbon Transition in the Cement Industry*, SpringerReference. doi: 10.1007/springerreference\_7300.
- Independent Group of Scientists appointed by the Secretary-General (2019) *Global Sustainable Development Report 2019: The future is now. Science for achieving sustainable development*, United Nations publication issued by the Department of Economic and Social Affairs. New York. doi: 10.2501/jar-51-2-345-355.
- loelovich, M. (2017) 'Characterization of various kinds of nanocellulose', in Kargarzadeh, H. et al. (eds) *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*. Weinheim: CH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr, pp. 51–100.
- IPMA. Instituto Português do Mar e da Atmosfera. (2019) *Boletim Climatológico Sazonal. Inverno 2018/2019*. Available at: [https://www.ipma.pt/resources.www/docs/im.publicacoes/edicoes.online/20190402/mbcsotUZBBid iPPUXtdY/cli\\_20190101\\_20190228\\_pcl\\_sz\\_co\\_pt.pdf](https://www.ipma.pt/resources.www/docs/im.publicacoes/edicoes.online/20190402/mbcsotUZBBid iPPUXtdY/cli_20190101_20190228_pcl_sz_co_pt.pdf).
- Izquierdo, I. S. (2011) *Uso de fibra natural de sisal em blocos de concreto para alvenaria estrutural*, Departamento de Estruturas, Escola de Engenharia de São Carlos. Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo.
- Izquierdo, I. S. (2015) *Utilização de pós residuais e fibra de sisal em blocos de concreto*. Escola de Engenharia de São Carlos.
- Izquierdo, I. S. and Ramalho, M. A. (2014) 'Aplicação de cinzas residuais e de fibra de sisal na produção de argamassas e concretos : Revisão', *Ingeniería Y Desarrollo. Universidad del Norte*, 32(2), pp. 344–368.
- Jiang, D. et al. (2015) 'Impact of leaf fibre modification methods on compatibility between leaf fibres and cement-based materials', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 94, pp. 502–512. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.045.
- Jiang, S. (2014) *Electrospun nanofiber reinforced composites: fabrication and properties*. Universität Bayreuth.
- Khenblouche, A. et al. (2019) 'Extraction and characterization of cellulose microfibrils from Retama raetam stems', *Polímeros*, 29(1), pp. 1–8. doi: 10.1590/0104-1428.05218.
- Kian, L. K. et al. (2017) 'Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers', *International Journal of Biological Macromolecules*. Elsevier B.V., 103, pp. 931–940. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.05.135.
- Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S. and Shah, S. P. (2010) 'Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites', *Cement and Concrete Composites*. Elsevier Ltd, 32(2), pp. 110–115. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.007.
- Lertwattanaruk, P. and Suntijitto, A. (2015) 'Properties of natural fiber cement materials containing coconut coir and oil palm fibers for residential building applications', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 94, pp. 664–669. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.154.
- Li, G. Y., Wang, P. M. and Zhao, X. (2005) 'Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes', *Carbon*, 43(6), pp. 1239–1245. doi: 10.1016/j.carbon.2004.12.017.



- Liew, K. M., Kai, M. F. and Zhang, L. W. (2016) 'Carbon nanotube reinforced cementitious composites: An overview', *Composites Part A*. Elsevier Ltd, 91, pp. 301–323. doi: 10.1016/j.compositesa.2016.10.020.
- Lima, P. R. L. *et al.* (2017) 'Experimental and numerical analysis of short sisal fiber-cement composites produced with recycled matrix', *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 23(1), pp. 70–84. doi: 10.1080/19648189.2016.1271357.
- Lima, P. R. L. and Toledo Filho, R. D. (2008) 'Uso de metacaulinita para incremento da durabilidade de compósitos à base de cimento reforçados com fibras de sisal', *Ambiente Construído*, 8(21), pp. 7–19.
- Lima, P. R. L., Toledo Filho, R. D. and Lima, J. M. F. (2013) 'Mecanismo de fissuração sob tração direta de compósitos cimentícios reforçados com fibras curtas de sisal', *Engevista*, V. 15, n. 1., pp. 95–103.
- Lima, P. R. L., Toledo Filho, R. D. and Melo Filho, J. A. (2014) 'Compressive stress-strain behaviour of cement mortar-composites reinforced with short sisal fibre', *Materials Research*, 17(1), pp. 38–46. doi: 10.1590/S1516-14392013005000181.
- Liu, W. *et al.* (2017) 'Preparation and evaluation of green composites from microcrystalline cellulose and a soybean-oil derivative', *Polymers*, 9(10), pp. 1–13. doi: 10.3390/polym9100541.
- LNEC (1993) *LNEC E 394-1993 - Betões - Determinação da absorção de água por imersão. Ensaio à pressão atmosférica*. Portugal.
- Lothenbach, B., Durdziński, P. and De Weerd, K. (2016) 'Thermogravimetric analysis', in Scrivener, K., Snellings, R., and Lothenbach, B. (eds) *A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, pp. 177–212.
- Lucarelli, L. (2014) 'The use of mercury intrusion porosimetry for the determination of particle size distribution on nano-particles carbon black', *Thermo Electron Corporation*, c, p. 5.
- MacLaren, D. C. and White, M. A. (2003) 'Cement: its chemistry and properties', *Journal of Chemical Education*, 80(6), pp. 623–635. doi: 10.1021/ed080p623.
- Mármol, G. *et al.* (2019) 'Assessment of sisal fiber integrity as a reinforcing element in MgO-based cement matrices', *Waste and Biomass Valorization*. Springer Netherlands, 0(0), p. 12. doi: 10.1007/s12649-019-00605-0.
- Martin, A. R. *et al.* (2009) 'Caracterização química e estrutural de fibra de sisal da variedade Agave sisalana', *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 19(1), pp. 40–46. doi: 10.1590/S0104-14282009000100011.
- Martins, L. *et al.* (2015) 'Influence of the freeze and thaw cycles in the physical and mechanical properties of granites', *Journal of Materials in Civil Engineering*, (December), p. 36. doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001488.
- Maya, M. G. *et al.* (2017) 'Mechanical properties of short sisal fibre reinforced phenol formaldehyde eco-friendly composites', *Polymers from Renewable Resources*, 8(1), pp. 27–42.
- Mazlan, D. *et al.* (2016) 'Cellulose nanocrystals addition effects on cement mortar matrix properties', *International Journal of Advances in Mechanical and Civil Engineering*, 3(1), pp. 44–48.
- Mehta, P. K. and Monteiro, P. J. M. (2006) *Concrete. Microstructure, properties, and materials*. Third edit. Edited by McGraw-Hill.
- Melo Filho, J. de A. (2012) *Durabilidade química e térmica e comportamento mecânico de compósitos de alto desempenho reforçados com fibras de sisal*. UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Melo Filho, J. de A., Silva, F. D. A. and Toledo Filho, R. D. (2013) 'Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems', *Cement and Concrete Composites*, 40, pp. 30–

39. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.04.003.

Mohammadkazemi, F. *et al.* (2015) 'Manufacturing of bacterial nano-cellulose reinforced fiber-cement composites', *Construction and Building Materials*, pp. 958–964. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.093.

Mohammed, M. S., Ahmed, A. E.-S. I. and Osman, R. M. (2014) 'Microcrystalline cellulose as a reinforcement agent to cement pastes', *Pigment & Resin Technology*, 43(10), pp. 104–110. doi: 10.1108/PRT-05-2013-0038.

Moon, R. J., Pöhler, T. and Tammelin, T. (2014) 'Microscopic characterization of nanofibers and nanocrystals.', in Oksman, K. *et al.* (eds) *Handbook of green materials. Green Materials. Bionanomaterials: separation processes, characterization and properties*. World Sci. Singapore: World Scientific, pp. 159–180.

Moraes, K. K. (2017) *Avaliação das propriedades mecânicas e de durabilidade de compósitos de matriz cimentícia com microcelulose cristalina*. Universidade Estadual de Maringá - UEM.

Moraes, K. K. *et al.* (2018) 'Avaliação das propriedades mecânicas de compósitos de matriz cimentícia com microcelulose cristalina', *Revista Matéria*. V.23 N.03, p. 16.

Oliveira, M. M. de (2018) *Nanostructure variability of cellulose from plants and the impact on cellulose nanocrystals production*. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Onuaguluchi, O. and Banthia, N. (2016) 'Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review', *Cement and Concrete Composites*, 68, pp. 96–108. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2016.02.014.

Ornaghi Júnior, H. L., Poletto, M. and Zattera, A. J. (2015) 'Native cellulose: characterization, properties and applications in composite materials.', in Mondal, M. I. H. (ed.) *Cellulose and cellulose composites*. Nova Science Publishers, Inc., pp. 263–288.

Page, C. L. and Page, M. M. (2007) 'Introduction', in Page, C. L. and Page, M. M. (eds) *Durability of concrete and cement composites*. Boca Raton, Boston, New York, Washington, DC: Woodhead Publishing and Maney Publishing on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining CRC, p. 404.

Pane, I. and Hansen, W. (2005) 'Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis', *Cement and Concrete Research*, 35(6), pp. 1155–1164. doi: 10.1016/j.cemconres.2004.10.027.

Park, S. *et al.* (2010) 'Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance', *Biotechnology for Biofuels*, 3(10), pp. 1–10. Available at: <http://www.biotechnologyforbiofuels.com/content/3/1/10>.

Parveen, S. *et al.* (2015) 'Microstructure and mechanical properties of carbon nanotube reinforced cementitious composites developed using a novel dispersion technique', *Cement and Concrete Research*. Elsevier B.V., 73, pp. 215–227. doi: 10.1016/j.cemconres.2015.03.006.

Parveen, S. (2016) *Microstructure and mechanical properties of nanomaterial reinforced cementitious composites*. Universidade do Minho.

Parveen, S., Rana, S., Figueiro, R. and Paiva (2017) 'A novel approach of developing micro crystalline cellulose reinforced cementitious composites with enhanced microstructure and mechanical performance', *Cement and Concrete Composites*. Elsevier Ltd, 78, pp. 146–161. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.01.004.

Parveen, S., Rana, S., Figueiro, R. and Paiva, M. C. (2017) 'Characterizing dispersion and long term stability of concentrated carbon nanotube aqueous suspensions for fabricating ductile cementitious composites', *Powder Technology*. Elsevier B.V., 307, pp. 1–9. doi: 10.1016/j.powtec.2016.11.010.

- Parveen, S. *et al.* (2018) 'Ultrasonic dispersion of micro crystalline cellulose for developing cementitious composites with excellent strength and stiffness', *Industrial Crops & Products*. Elsevier, 122(April), pp. 156–165. doi: 10.1016/j.indcrop.2018.05.060.
- Parveen, S., Rana, S. and Figueiro, R. (2013a) 'A review on nanomaterial dispersion, microstructure, and mechanical properties of carbon nanotube and nanofiber reinforced cementitious composites', *Journal of Nanomaterials*, 2013, p. 19. doi: 10.1155/2013/710175.
- Parveen, S., Rana, S. and Figueiro, R. (2013b) 'Micro-structure and mechanical properties of carbon nanotube / cement nanocomposites', in *4th International Conference on Integrity, Reliability and Failure (IRF2013)*, pp. 1–6.
- Parveen, S., Rana, S. and Figueiro, R. (2017) 'Macro- and nanodimensional plant fiber reinforcements for cementitious composites', in *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites*, pp. 343–382. doi: 10.1016/B978-0-08-102001-2.00020-6.
- Pereira, E. B., Fischer, G. and Barros, J. A. O. (2012) 'Direct assessment of tensile stress-crack opening behavior of strain hardening cementitious composites (SHCC)', *Cement and Concrete Research*. Elsevier Ltd, 42(6), pp. 834–846. doi: 10.1016/j.cemconres.2012.03.006.
- Pereira, J. F. *et al.* (2018) 'Mechanical performance of thermoplastic olefin composites reinforced with coir and sisal natural fibers: influence of surface pretreatment', *Polymer Composites*, p. 10. doi: 10.1002/pc.25209.
- Peters, S. J. *et al.* (2010) 'Nanocellulose and microcellulose fibers for concrete', *Journal of the Transportation Research Board*, 2142, pp. 25–28. doi: 10.3141/2142-04.
- Pichandi, S. *et al.* (2018) 'A green approach of improving interface and performance of plant fibre composites using microcrystalline cellulose', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier, 197(March), pp. 137–146. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.05.074.
- Pickering, K. L., Efendy, M. G. A. and Le, T. M. (2016) 'A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance', *Composites Part A*, 83, pp. 98–112. doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- Pimentel, M. G. *et al.* (2016) 'Resposta à flexão e análise de tenacidade de argamassas reforçadas com fibra de Curauá', *Revista Materia*, 21(1), pp. 18–26. doi: 10.1590/S1517-707620160001.0003.
- Possan, E., Fogaça, J. C. and Pazuch, C. M. (2012) 'Sequestro de CO<sub>2</sub> devido à carbonatação do concreto: potencialidades da barragem de Itaipu', *REA - Revista de estudos ambientais*, pp. 28–38. doi: 10.1590/S1415-47572012000600019.
- Potluri, R. (2019) 'Natural fiber-based hybrid bio-composites: processing, characterization, and applications', in Muthu, S. S. (ed.) *Green composites. Processing, characterisation and applications for textiles*. Textile Sc. Hong Kong: Springer, pp. 1–46.
- Richardson, M. (2007) *Durability of Concrete and Cement Composites, Durability of Concrete and Cement Composites*. Abington Hall: Woodhead Publishing Limited. doi: 10.1533/9781845693398.282.
- RILEM (1985) *RILEM TC50-FMC1 (1985). Determination of the fracture energy of mortar and concrete by means of three-point bend test on notched beams*.
- Romano, R. C. de O. *et al.* (2016) 'Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita', *Cerâmica*, 62(363), pp. 215–223. doi: 10.1590/0366-69132016623632039.
- Sanchez, F. and Sobolev, K. (2010) 'Nanotechnology in concrete - A review', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 24(11), pp. 2060–2071. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.03.014.
- Santos, F. A. dos and Tavares, M. I. B. (2013) 'Preparo e caracterização de filmes obtidos a partir de poli

- (ácido láctico) e celulose microcristalina', *Polimeros*, 23(2), pp. 229–235. doi: 10.1590/S0104-14282013005000021.
- Santos, F. M. R. dos *et al.* (2014) 'Análise comparativa entre a fibra de sisal e a fibra de piaçava como reforços em compósitos cimentícios.', in Aguiar, B. et al. (eds) *Materiais de Construção Sustentáveis*. Universidade. Guimarães, pp. 509–519.
- Santos, H. M. C. *et al.* (2015) 'Cellulose acetate treatment of sisal fiber for cement based composites', in *16th NOCMAT 2015 International Conference*.
- Santos, M. R. (2015) *Efeito do tratamento com ciclos de molhagem e secagem na composição química das fibras vegetais de sisal e juta com perspectiva para utilização como reforço em compósitos cimentícios*. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Santos, R. D. dos (2016) *Estudo da influência de tratamentos na promoção da durabilidade e aderência de fibras de Curauá e Sisal em matrizes à base de cimento Portland*. Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Sartori, C. É. R. (2017) *Estudo do comportamento mecânico de argamassa com fibras de sisal e microcelulose*. Universidade Estadual de Maringá - UEM.
- Satyanarayana, K. G., Guimarães, J. L. and Wypych, F. (2007) 'Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: source, production, morphology, properties and applications', *Composites Part A*, 38(7), pp. 1694–1709. doi: 10.1016/j.compositesa.2007.02.006.
- Savastano Jr., H. *et al.* (1999) 'Plant fibre reinforced cement components for roofing', *Construction and Building Materials*, 13, pp. 433–438.
- Savastano Júnior, H. (2000) *Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal - reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Segal, L. *et al.* (1959) 'An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer', *Textile Research Journal*, 29, pp. 786–794. doi: <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
- Sigma-Aldrich (2017) 'AVICEL ® PH 101, ~50 um. Ficha de dados de segurança.' Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=PT&language=pt&productNumber=11365&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3D9004-34-6%26interface%3DCAS%2520No.%26N%3D0%26mode%3Dpartialmax%26>.
- Sigma Aldrich (2020a) *Cetrimonium bromide*, Sigma Aldrich. Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/usp/1102974?lang=pt&region=PT> (Accessed: 8 January 2020).
- Sigma Aldrich (2020b) *Pluronic® F-127*, Sigma Aldrich. Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p2443?lang=pt&region=PT> (Accessed: 8 January 2020).
- Sigma Aldrich (2020c) *Tributyl phosphate*, Sigma Aldrich. Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/tributylphosphate2663112673811?lang=pt&region=PT>.
- Silva, A. C. e (2002) *Estudo da durabilidade de compósitos reforçados com fibras de celulose, Dissertação de mestrado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para.
- Silva, F. D. A. *et al.* (2011) 'Effect of fiber shape and morphology on interfacial bond and cracking

- behaviors of sisal fiber cement based composites', *Cement and Concrete Composites*, 33(8), pp. 814–823. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2011.05.003.
- Silva, F. de A. *et al.* (2010) 'Physical and mechanical properties of durable sisal fiber – cement composites', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 24(5), pp. 777–785. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2009.10.030.
- Silva, F. de A., Chawla, N. and Toledo Filho, R. D. de (2008) 'Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers', *Composites Science and Technology*. Elsevier Ltd, 68(15–16), pp. 3438–3443. doi: 10.1016/j.compscitech.2008.10.001.
- Silva, L. *et al.* (2018) 'A facile approach of developing micro crystalline cellulose reinforced cementitious composites with improved microstructure and mechanical performance', *Powder Technology*. Elsevier B.V., 338, pp. 654–663. doi: 10.1016/j.powtec.2018.07.076.
- Silva, L. F. (2016) *Estudo do efeito da microcelulose sobre o desempenho de materiais compósitos de matriz cimentícia*. Universidade Estadual de Maringá.
- Statista (2020) *Major countries in worldwide cement production from 2014 to 2018*. Hamburg. Available at: <https://www.statista.com/statistics/267364/world-cement-production-by-country/>.
- Suchiya, V., Potiyaraj, P. and Aht-Ong, D. (2016) 'Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from cellulose based-agro wastes', *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(12), pp. 2566–2572.
- Sun, X. *et al.* (2016) 'Cellulose nanofibers as a modifier for rheology, curing and mechanical performance of oil well cement', *Scientific Reports*. Nature Publishing Group, pp. 1–9. doi: 10.1038/srep31654.
- Sun, X. *et al.* (2017) 'Rheology, curing temperature and mechanical performance of oil well cement: combined effect of cellulose nanofibers and graphene nano-platelets', *Materials and Design*. Elsevier Ltd, 114(October 2016), pp. 92–101. doi: 10.1016/j.matdes.2016.10.050.
- Taipina, M. de O. (2012) *Nanocristais de celulose: obtenção, caracterização e modificação de superfície*. Universidade Estadual de Campinas.
- Talboys, L. N., Lubell, A. S. and Bindiganavile, V. S. (2012) 'Determining Specimen Size Influences on FRC Response Using the Digital Image Correlation Technique', in *High Performance Fiber Reinforced Cement Composite - HPFRCC 6*, pp. 35–42.
- TERI (2017) *Cement Industry - Trends Report*. New Delhi, India. Available at: <https://www.teriin.org/library/files/Cement-Industry-Trends-Report2017.pdf>.
- Toledo Filho, R. D. *et al.* (2009) 'Durability of compression molded sisal fiber reinforced mortar laminates', *Construction and Building Materials*. Elsevier Ltd, 23(6), pp. 2409–2420. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.10.012.
- Tolêdo Filho, R. D. *et al.* (1999) 'The use of sisal fibre as reinforcement in cement based composites', *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 3(2), pp. 245–256. doi: 10.1590/1807-1929/agriambi.v3n2p245-256.
- Tonoli, G. H. . *et al.* (2011) 'Hybrid reinforcement of sisal and polypropylene fibres in cement-based composites', *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23, pp. 177–187. doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000152.
- Tonoli, G. H. D. *et al.* (2009) 'Cellulose modified fibres in cement based composites', *Composites Part A*. Elsevier Ltd, 40, pp. 2046–2053. doi: 10.1016/j.compositesa.2009.09.016.
- Torgal, F. P. and Jalali, S. (2011) '5 – Natural fiber reinforced concrete', in *Fibrous and Composite Materials for Civil Engineering Applications*, pp. 154–167. doi: 10.1533/9780857095583.2.154.

- U.S. Geological Survey (2019) *Mineral Commodity Summaries 2019, Mineral commodity summaries 2019: U.S. Geological Survey*. doi: 10.1007/978-3-540-47108-0-4.
- Vanhatalo, K. (2017) *A new manufacturing process for microcrystalline cellulose (MCC)*. Aalto University.
- Visedo, G. and Pecchio, M. (2019) *ROADMAP tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050*. Rio de Janeiro.
- Wei, J. (2014) *Durability of cement composites reinforced with sisal fiber*. Columbia University. doi: 10.1007/s13398-014-0173-7.2.
- Wei, J. (2018) 'Degradation behavior and kinetics of sisal fiber in pore solutions of sustainable cementitious composite containing metakaolin', *Polymer Degradation and Stability*. Elsevier, 150(February), pp. 1–12. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.027.
- Wei, J., Ma, S. and Thomas, D. S. G. (2016) 'Correlation between hydration of cement and durability of natural fiber-reinforced cement composites', *Corrosion Science*. Elsevier Ltd, 106, pp. 1–15. doi: 10.1016/j.corsci.2016.01.020.
- Wei, J. and Meyer, C. (2014a) 'Improving degradation resistance of sisal fiber in concrete through fiber surface treatment', *Applied Surface Science*, 289, pp. 511–523. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.11.024.
- Wei, J. and Meyer, C. (2014b) 'Sisal fiber-reinforced cement composite with Portland cement substitution by a combination of metakaolin and nanoclay', *Journal of Materials Science*, 49(21), pp. 7604–7619. doi: 10.1007/s10853-014-8469-8.
- Wei, J. and Meyer, C. (2015) 'Degradation mechanisms of natural fiber in the matrix of cement composites', *Cement and Concrete Research*. Elsevier Ltd, 73, pp. 1–16. doi: 10.1016/j.cemconres.2015.02.019.
- Wei, J. and Meyer, C. (2017) 'Degradation of natural fiber in ternary blended cement composites containing metakaolin and montmorillonite', *Corrosion Science*. Elsevier Ltd, 120, pp. 42–60. doi: 10.1016/j.corsci.2016.12.004.
- Yang, H. *et al.* (2007) 'Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis', *Fuel*, 86, pp. 1781–1788. doi: 10.1016/j.fuel.2006.12.013.
- Zampieri, J. P., Capelin, L. J. and Vanderlei, R. D. (2018) 'Estudo da influência da microcelulose cristalina nas propriedades de argamassas cimentícias com fibras de coco', in Universidade Estadual de Maringá, CNPq, F. A. e G. do E. do P. (ed.) *27 Encontro Anual de Iniciação Científica - 7 Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior*. Maringá, Paraná - Brasil, p. 4.

## Anexos

### ANEXO I – Massa linear e avaliação dimensional das fibras de sisal utilizadas no ensaio de *pull-out*.

Tabela 1 do Anexo I. Massa linear das fibras de sisal utilizadas no ensaio de *pull-out*.

	Fibras	Comp.(cm)	Massa		Área equiv. (mm <sup>2</sup> )
			(g)	Tex (g/Km)	
Compósito comum (7 dias)	1	13,8	0,0047	34,0580	0,0235
	2	9,9	0,0046	46,4646	0,0320
	3	11,45	0,0036	31,4410	0,0217
	4	14,35	0,0059	41,1150	0,0284
	5	14,3	0,0027	18,8811	0,0130
	6	13,5	0,0073	54,0741	0,0373
Compósito multiescala 0,1% MCC + sisal + Pluronic (7 dias)	1	15	0,0057	38,0000	0,0262
	2	15,3	0,0047	30,7190	0,0212
	3	11,7	0,0055	47,0085	0,0324
	4	14,2	0,007	49,2958	0,0340
	5	15,4	0,0054	35,0649	0,0242
	6	14,7	0,0046	31,2925	0,0216
	7	12,85	0,0064	49,8054	0,0343
Compósito multiescala 0,1% MCC + sisal + CTAB (7 dias)	1	12,65	0,0068	53,7549	0,0371
	2	14,55	0,0077	52,9210	0,0365
	3	14,3	0,0043	30,0699	0,0207
	4	15,2	0,0075	49,3421	0,0340
	5	14,3	0,0052	36,3636	0,0251
	6	9,45	0,0038	40,2116	0,0277
	7	14,75	0,0087	58,9831	0,0407
Compósito comum (28 dias)	1	14,35	0,0087	60,6272	0,0418
	2	13,3	0,0064	48,1203	0,0332
	3	8,45	0,0037	43,7870	0,0302
	4	13,4	0,0071	52,9851	0,0365
	5	14,9	0,0078	52,3490	0,0361
	6	14,1	0,0058	41,1348	0,0284
	7	14,1	0,0041	29,0780	0,0201
	8	14,1	0,0063	44,6809	0,0308
Compósito multiescala 0,1% MCC + sisal + Pluronic (28 dias)	1	14,55	0,0046	31,6151	0,0218
	2	15,2	0,0072	47,3684	0,0327
	3	15,2	0,0072	47,3684	0,0327
	4	6,9	0,0031	44,9275	0,0310
	5	15,2	0,0077	50,6579	0,0349
	6	10,5	0,0049	46,6667	0,0322
	7	5,8	0,0022	37,9310	0,0262

Tabela 1 do Anexo I. Continuação. Massa linear das fibras de sisal utilizadas no ensaio de *pull-out*.

	1	12,55	0,0055	43,8247	0,0302
	2	13,3	0,0034	25,5639	0,0176
Compósito multiescala	3	13,9	0,0056	40,2878	0,0278
0,1% MCC + sisal + CTAB	4	7,8	0,0028	35,8974	0,0248
(28 dias)	5	14,2	0,0067	47,1831	0,0325
	6	14,2	0,0094	66,1972	0,0457
	7	14,9	0,0047	31,5436	0,0218
Média		13,2	0,0056	42,8253	0,0295



Tabela 2 do Anexo I. Avaliação dimensional das fibras de sisal utilizadas no ensaio de pull-out.

Fibras	Medidas ao longo do comprimento (mm)										Média (mm)	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Compósito comum (7 dias)	1	0,19	0,20	0,19	0,19	0,20	0,21	0,23	0,21	0,20	0,20	0,20
	2	0,21	0,20	0,22	0,25	0,22	0,21	0,24	0,20	0,21	0,20	0,21
	3	0,14	0,11	0,15	0,10	0,13	0,12	0,10	0,11	0,17	0,19	0,13
	4	0,19	0,15	0,16	0,19	0,18	0,15	0,14	0,25	0,12	0,26	0,18
	5	0,13	0,13	0,10	0,12	0,15	0,13	0,09	0,20	0,12	0,16	0,13
	6	0,28	0,16	0,12	0,25	0,23	0,20	0,25	0,25	0,25	0,16	0,21
Compósito multiescala 0,1% MCC + sisal + Pluronic (7 dias)	1	0,20	0,24	0,19	0,22	0,22	0,22	0,23	0,20	0,24	0,19	0,21
	2	0,19	0,18	0,22	0,18	0,18	0,18	0,22	0,23	0,18	0,19	0,19
	3	0,25	0,22	0,22	0,22	0,19	0,22	0,28	0,25	0,12	0,12	0,21
	4	0,27	0,27	0,28	0,26	0,28	0,25	0,22	0,23	0,23	0,24	0,25
	5	0,16	0,18	0,21	0,19	0,23	0,25	0,24	0,22	0,20	0,20	0,21
	6	0,21	0,21	0,20	0,20	0,21	0,21	0,20	0,15	0,18	0,16	0,19
	7	0,14	0,22	0,24	0,25	0,25	0,28	0,31	0,23	0,17	0,21	0,23
Compósito multiescala 0,1% MCC + sisal + CTAB (7 dias)	1	0,18	0,16	0,21	0,28	0,23	0,30	0,21	0,19	0,20	0,14	0,21
	2	0,21	0,16	0,23	0,30	0,21	0,24	0,27	0,24	0,16	0,20	0,22
	3	0,09	0,17	0,15	0,10	0,12	0,14	0,15	0,14	0,13	0,20	0,14
	4	0,13	0,22	0,25	0,25	0,25	0,22	0,25	0,14	0,13	0,13	0,20
	5	0,18	0,12	0,15	0,17	0,22	0,13	0,19	0,18	0,16	0,13	0,16
	6	0,17	0,16	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	0,20	0,20	0,18	0,18
	7	0,23	0,23	0,18	0,24	0,25	0,25	0,25	0,28	0,29	0,23	0,24
Compósito comum (28 dias)	1	0,18	0,19	0,28	0,32	0,30	0,28	0,29	0,28	0,27	0,22	0,26
	2	0,16	0,20	0,21	0,21	0,22	0,30	0,24	0,25	0,23	0,20	0,22
	3	0,21	0,12	0,21	0,20	0,21	0,29	0,28	0,25	0,19	0,25	0,22
	4	0,19	0,28	0,28	0,28	0,25	0,23	0,12	0,19	0,12	0,18	0,21
	5	0,19	0,10	0,26	0,23	0,28	0,28	0,26	0,25	0,21	0,23	0,23
	6	0,11	0,19	0,18	0,11	0,24	0,24	0,16	0,11	0,10	0,12	0,16
	7	0,23	0,19	0,23	0,13	0,25	0,14	0,25	0,13	0,19	0,15	0,19
	8	0,09	0,13	0,25	0,22	0,23	0,21	0,22	0,25	0,25	0,24	0,21
Compósito multiescala 0,1% MCC + sisal + Pluronic (28 dias)	1	0,14	0,18	0,18	0,18	0,19	0,24	0,21	0,17	0,20	0,20	0,19
	2	0,22	0,16	0,14	0,12	0,13	0,26	0,24	0,12	0,22	0,11	0,17
	3	0,22	0,19	0,24	0,21	0,23	0,21	0,22	0,20	0,18	0,17	0,21
	4	0,18	0,15	0,14	0,13	0,15	0,14	0,22	0,19	0,10	0,13	0,15
	5	0,25	0,23	0,25	0,25	0,31	0,28	0,26	0,27	0,25	0,27	0,26
	6	0,24	0,26	0,22	0,22	0,16	0,22	0,24	0,22	0,18	0,18	0,21
	7	0,24	0,23	0,21	0,21	0,20	0,24	0,25	0,20	0,21	0,19	0,22
Compósito multiescala 0,1% MCC + sisal + CTAB (28 dias)	1	0,18	0,20	0,21	0,19	0,20	0,20	0,28	0,21	0,24	0,18	0,21
	2	0,16	0,15	0,16	0,16	0,16	0,14	0,18	0,16	0,08	0,14	0,15
	3	0,20	0,24	0,24	0,24	0,22	0,23	0,19	0,24	0,18	0,20	0,22
	4	0,20	0,19	0,20	0,21	0,23	0,21	0,19	0,23	0,20	0,20	0,21
	5	0,12	0,26	0,28	0,25	0,29	0,25	0,22	0,13	0,13	0,24	0,22
	6	0,25	0,23	0,22	0,22	0,31	0,15	0,30	0,30	0,31	0,23	0,25
	7	0,16	0,19	0,17	0,23	0,20	0,21	0,19	0,19	0,20	0,19	0,19
Média das 420 médias									0,20 (mm) = 200 µm			

## ANEXO II – Curva de calibração – UV-Vis

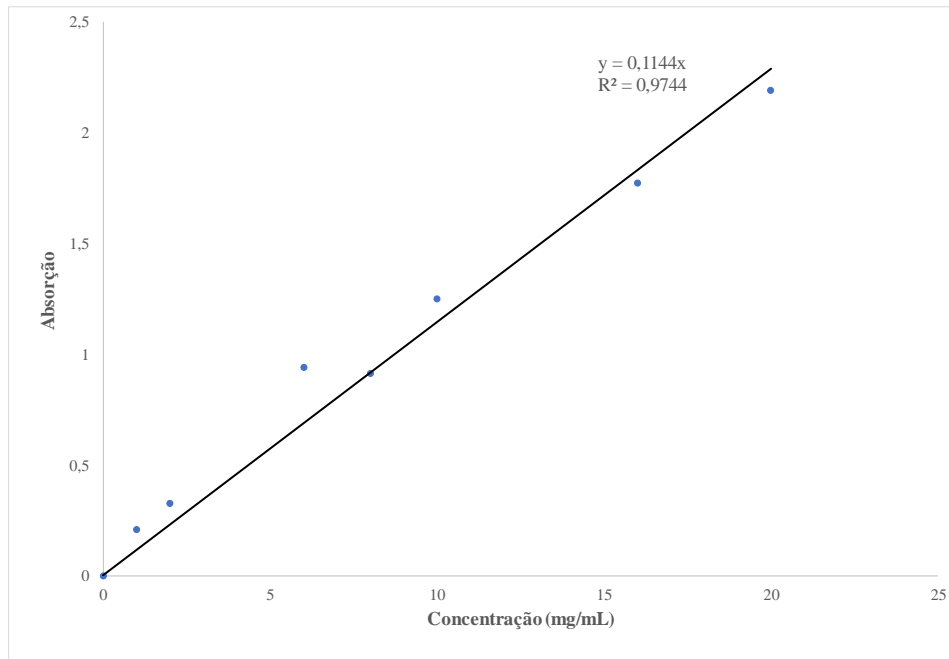


Figura 2 do Anexo II. Curva de calibração – UV-Vis para a dispersão da MCC.