

AValiação DE DIFERENTES MÉTODOS DE DISPERSÃO DE MICROCELULOSE CRISTALINA EM PASTAS CIMENTÍCIAS

Fillus, G.; Bilcati, G.K.; Silvestro, L.; Holzmann, H.A.; Czap, M.M.F.; Marques Filho, J.

RESUMO

A presente pesquisa avaliou diferentes métodos de dispersão de microcelulose cristalina (MCC) em meio aquoso com o intuito de desenvolver pastas cimentícias. De acordo com relatos da literatura, a melhoria em propriedades de materiais à base de cimento incorporados com MCC nem sempre pode ser garantida, devido à sua difícil dispersão e tendência de aglomeração. A partir disso, neste trabalho foi realizada a análise das suspensões aquosas preparadas por dois métodos dispersivos, banho ultrassônico e agitação magnética, ambos por 5 min. Além disso, foi avaliado a variação de duas concentrações de MCC, sendo 0,6% e 0,8% em relação a massa de cimento. Com isso, os corpos de prova foram submetidos a ensaios no estado fresco e endurecido, aos 14 e 28 dias de hidratação. O ensaio de reometria rotacional indicou redução na fluidez das pastas cimentícias com a incorporação de microcelulose cristalina. Através dos ensaios resistência à tração na flexão e à compressão, foi possível concluir que o teor ótimo de microcelulose cristalina está condicionado ao método de dispersão. Notavelmente, a agitação magnética em 0,8% não apresentou melhoria nas propriedades mecânicas, diferentemente da agitação ultrassônica, aos 28 dias. A análise visual dos poros presentes nas amostras sugere que a adição de microcelulose cristalina aumenta consideravelmente a quantidade de poros, porém, as amostras submetidas ao método de agitação ultrassônico apresentam redução nos poros grandes e aumento nos poros menores, o que indica uma dispersão eficiente pela redução de aglomerados.

Palavras-chave: Microcelulose cristalina; banho ultrassônico; agitação magnética.

INTRODUÇÃO

Os materiais cimentícios são utilizados em grande parte das aplicações na construção, e de modo geral, apresentam elevada fragilidade e baixa capacidade de deformação e resistência à tração. Dessa forma, é comum que ocorra o processo multiescala de falha em estruturas que utilizam materiais à base de cimento, especialmente em cargas relativamente baixas, o que compromete a durabilidade dessas estruturas. Entretanto, o reforço em microescala de compósitos cimentícios pode melhorar significativamente a tenacidade do material, controlando a propagação de trincas. (ALSHAGHEL *et al.*, 2018).

Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais cimentícios que apresentam propriedades mecânicas aprimoradas são considerados altamente

vantajosos. A partir desta perspectiva, os materiais à base de celulose surgiram como uma opção promissora para modificar as propriedades dos produtos à base de cimento.

A microcelulose cristalina (MCC) é originada da celulose, por meio de um processo de hidrólise ácida, e pode ser obtida em diferentes configurações, como em pó, coloidal ou em pasta. A MCC tem sido amplamente empregada nas indústrias de alimentos, cosméticos e medicamentos como estabilizadores de suspensões aquosas, agentes reguladores de fluxo e reforços no produto (HOYOS, *et al.*, 2013). Dentro de matrizes cimentícias, as microfibras têm a vantagem de retardar trincas e preencher microfissuras (ALSHAGHEL, *et. al.*, 2018).

A eficácia do sistema de reforço de micro ou nanoceluloses em sistemas cimentícios, depende alguns fatores, incluindo o aprimoramento das propriedades mecânicas, avaliação da interface entre reforço e matriz, a dispersão das micro ou nanopartículas de celulose na matriz cimentícia e, principalmente, sua influência no comportamento de hidratação do cimento. Os métodos de dispersão empregados em outros tipos de nanomateriais, como os nanotubos de carbono, tais como agitação mecânica e sonicação, também podem ser utilizados para a dispersão das microceluloses cristalinas (SILVESTRO; GLEIZE, 2020).

Silva (2017) estudou as taxas de 0,2%, 0,4%, 0,6% e 0,8% de MCC em sistemas cimentícios e teve como resultado que conforme são aumentadas as porcentagens de taxa de MCC, piores são as resistências adquiridas. Com o intuito de alcançar melhorias nas propriedades reológicas e mecânicas de sistemas cimentícios, este trabalho tem o intuito de analisar a influência da adição de MCC como reforço em pastas cimentícias e comparar métodos de dispersão de MCC em meio aquoso.

MATERIAIS E MÉTODOS

O propósito deste programa experimental foi analisar o comportamento da adição de microcelulose cristalina nas propriedades reológicas e mecânicas das pastas cimentícias. Para isso, foram determinadas algumas variáveis escolhidas de acordo com os estudos já existentes:

- 0,6% e 0,8% de MCC em relação a massa de cimento; o alto teor de microcelulose cristalina é justificado para avaliação da eficácia dos

métodos de dispersão para viabilizar a incorporação desses percentuais de microcelulose cristalina;

- Dispersão por agitação magnética e banho ultrassônico.

A condição fixa adotada foi:

- Relação água/cimento de 0,45.

Materiais

Os materiais empregados na pesquisa foram cimento e microcelulose cristalina em pó, caracterizados com o propósito de verificar sua composição e avaliar as interações entre eles. O cimento empregado na pesquisa é o CP V ARI, justificado por não apresentar interferência física e química das adições minerais e assim não influenciar nos resultados do desempenho da microcelulose cristalina na produção das pastas de cimento Portland. Na Tabela 1 estão apresentadas as especificações técnicas do CP V-ARI fornecidas pelo fabricante.

Tabela 1 – Especificações técnicas do cimento CP V ARI

Parâmetros	
Tempo de início de pega (horas)	≥1
MgO (%)	≤6,5
Perda ao fogo (%)	≤6,5
Resíduo insolúvel (%)	≤3,5
SO ₃ (%)	≤4,5
Resistência à compressão (MPa)	
1 dia	≥14
3 dias	≥24
7 dias	≥34
28 dias	-
Adições permitidas (%)	
Escória	0
Fíler calcário	0 a 10
Material pozzolânico	0

A microcelulose cristalina foi obtida comercialmente e com base dos dados do fabricante, foi obtida através da fibra de celulose purificada submetida à hidrólise ácida sob condições controladas.

Dispersão da microcelulose cristalina

A dispersão da microcelulose cristalina em água foi investigada a partir de duas técnicas de dispersão mecânica (magnética e ultrassônica) e duas dosagens, 0,6% e 0,8%. Cada amostra está representada na Tabela 2. Foram realizados 6 corpos de prova de cada amostra para cada ensaio, em cada idade de hidratação.

Tabela 2 – Tratamentos empregados na pesquisa

Nome da amostra	Método de dispersão	Cimento (g)	Água (g)	MCC (g)
M - 0,6%	Magnético	100	45	0,6
U - 0,6%	Ultrassônico	100	45	0,6
M - 0,8%	Magnético	100	45	0,8
U - 0,8%	Ultrassônico	100	45	0,8
REF	-	100	45	-

As amostras de microcelulose cristalina foram adicionadas em água, em seguida a solução foi armazenada por 6 horas para hidratação das micropartículas. Posteriormente, as soluções aquosas foram dispersas em duas formas de agitação e adicionadas ao cimento para produção das pastas cimentícias.

A dispersão da microcelulose cristalina em água das amostras M - 0,6% e M - 0,8% foi realizada por meio de agitação magnética, durante 5 minutos. Para essa finalidade, foi empregado o agitador modelo AA-1030B da marca WEA, operando em sua velocidade máxima.

A dispersão das amostras de microcelulose cristalina de U - 0,6% e U - 0,8% foi conduzida por meio de um banho ultrassônico na cuba de ultrassom, com duração de 5 minutos. Deste modo, empregou-se o banho ultrassônico conjugado da marca Solid Steel. Antes e após o processo de agitação magnética e ultrassom, foi realizada uma agitação manual para assegurar a dispersão das partículas.

O processo de dispersão da solução aquosa água/microcelulose cristalina foi realizada através da análise em verificar o tempo em que as partículas permanecem dispersas, ou seja, após cessada a agitação, quanto tempo essa solução se manteve

dispersa. Para essa análise foram mantidos os frascos com as amostras em repouso e foi verificado o período em que a microcelulose cristalina sedimenta ao fundo do frasco.

Produção da pasta cimentícia

Logo após as dispersões da MCC em água, foi realizado o preparo das pastas cimentícias, que teve como base a norma ABNT NBR 16541:2016. A padronização do procedimento de mistura se deu conforme os seguintes passos:

- Mistura mecânica por 60 segundos do cimento com a solução da MCC dispersa em água;
- O equipamento é desligado para que seja feita a raspagem da cuba com o auxílio de uma espátula;
- Mistura lenta para homogeneização por mais 60 segundos.

Para cada composição, foram desenvolvidos 12 corpos de prova prismáticos com dimensões de 4 cm x 4 cm x 16 cm, totalizando 60 corpos de prova. Antes do preenchimento dos moldes, uma fina camada de desmoldante foi aplicada para facilitar o desmolde.

Imediatamente após o preparo da pasta cimentícia, o preenchimento dos moldes foi realizado com o auxílio de uma espátula em três camadas iguais e uniformes. Cada camada foi compactada com 30 golpes homogeneamente distribuídos, aplicados com um soquete.

Os corpos de prova permaneceram nos moldes por um período de 24 horas e após a remoção das formas, foram armazenados para cura ambiente. Ao final do período de cura dos corpos de prova de 14 e 28 dias, foram realizados dos ensaios e a determinação das propriedades mecânicas.

Métodos

Para o ensaio de reometria rotacional, foi utilizado o reômetro MCR92, fabricado pela Anton Paar, para a obtenção das curvas de fluxo da pasta em estado fresco. Nos ensaios foi empregada a geometria de cilindros concêntricos, mantendo-se um gap de 5 mm entre a geometria e o fundo do container para inserção da amostra.

O ensaio teve início após um período de 6 minutos a partir da preparação da pasta. Nesse contexto, o material é colocado em um compartimento cilíndrico, e o aparelho é mantido a uma temperatura constante de 25°C. O início do ensaio ocorre a partir de um pré-cisalhamento de 60 s a uma taxa de 100 s⁻¹. Logo após, as curvas reológicas foram determinadas ao variar a taxa de cisalhamento de 0,1 a 100 s⁻¹ em 10 pontos distribuídos em escala logarítmica. Posteriormente, a taxa de cisalhamento foi reduzida de 100 s⁻¹ para 0,1 s⁻¹ nos mesmos pontos da curva anterior. Em cada ponto de medição, a taxa de cisalhamento foi mantida por 10 s para assegurar um fluxo estacionário. Essa abordagem foi empregada em estudos prévios sobre o comportamento reológico de materiais cimentícios (AZEVEDO *et al.*, 2021; WALLEVIK *et al.*, 2015).

A tensão de escoamento dinâmica (τ_0) foi obtida por meio do ajuste da curva de fluxo descendente através da aplicação do modelo de Herschel-Bulkley, apresentada na Equação 1, de acordo com estudos anteriores (JIANG *et al.*, 2018).

$$\tau = \tau_0 + k * \gamma^n \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

τ é a tensão de cisalhamento (Pa);

γ é a taxa de cisalhamento (s⁻¹);

k é o índice de consistência;

n é o índice de comportamento do modelo.

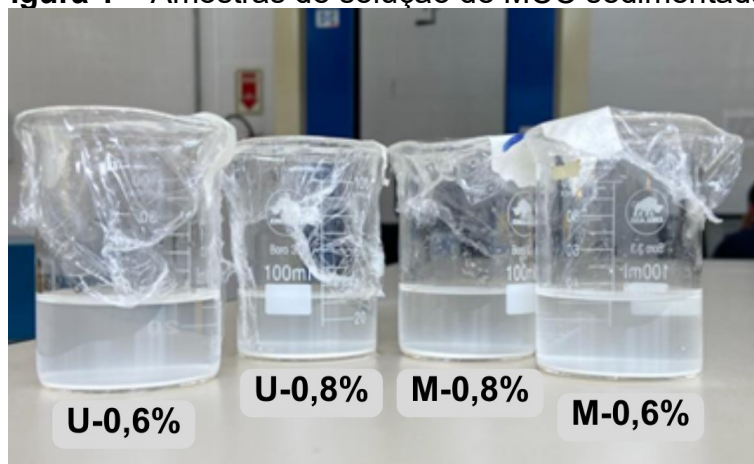
A variação na quantidade de microcelulose cristalina (0,6% e 0,8%) assim como a avaliação no método de dispersão (ultrassônico e magnético) foi avaliada por meio do desempenho do módulo de elasticidade dinâmico, que consistem em um ensaio não destrutivo, avaliado aos 28 dias, com base na norma NBR 15630 (ABNT, 2008).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Análise da dispersão da microcelulose cristalina na matriz cimentícia

A microcelulose cristalina foi dispersa em água e as amostras foram deixadas em repouso para a análise da homogeneidade da solução aquosa. A partir deste experimento, constatou-se que, em todas as amostras, a microcelulose cristalina sedimentou de maneira uniforme após um período de repouso de 2 horas. Em outras palavras, tanto o método de dispersão quanto o fator de MCC não influenciaram no tempo em que a solução permaneceu dispersa. A Figura 1 ilustra as amostras após o período de 2 horas.

Figura 1 – Amostras de solução de MCC sedimentadas

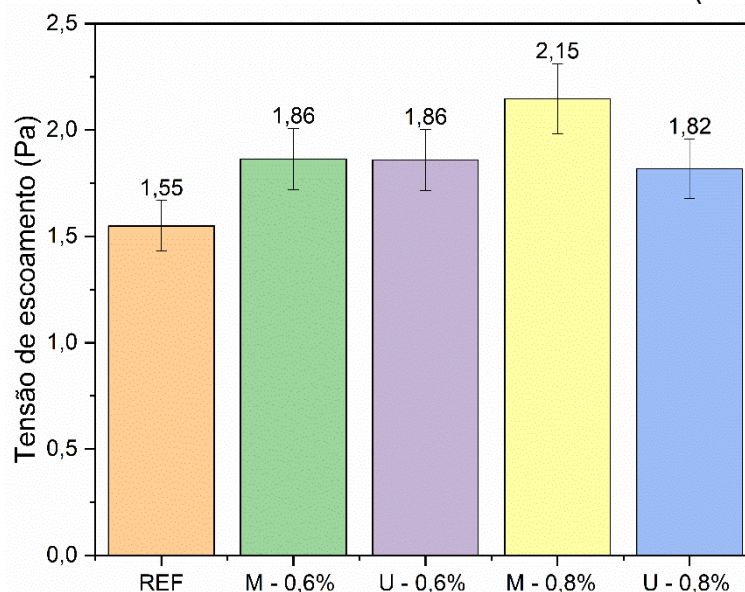


Reometria rotacional

A Figura 3a apresenta as curvas de fluxo, enquanto a Figura 3b representa as curvas de viscosidade vs. taxa de cisalhamento das pastas cimentícias com a incorporação de microcelulose cristalina com diferentes tipos de dispersão.

Destaca-se que todas as pastas de cimento avaliadas apresentaram o mesmo perfil de curva de fluxo, ou seja, um comportamento pseudoplástico (redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento aplicada). Desta forma, verifica-se que a incorporação da microcelulose cristalina não alterou o perfil de comportamento reológico das pastas. Contudo, de maneira geral, as adições de microcelulose cristalinas, independentemente do método de dispersão empregado, ocasionaram aumentos nos valores de tensão de cisalhamento e viscosidade das pastas em relação à mistura de referência. A mesma tendência se manteve para os valores de tensão de escoamento, conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Tensão de Escoamento das pastas de cimento com adição de microcelulose. As barras de erro correspondem a $\pm$ um desvio padrão. O valor do desvio padrão foi estimado com base no trabalho de Haist et al. (2020)



Quando comparados com a amostra de referência, as amostras com adição de microcelulose cristalina exibiram um aumento entre 17% (amostra U – 0,8%) e 39% (amostra M – 0,8%), estes resultados indicam que a incorporação de microcelulose cristalina pode resultar na redução da fluidez das pastas cimentícias. O aumento da tensão de escoamento com a incorporação de microcelulose cristalina pode ser decorrente do comportamento hidrofílico do material, que tende a absorver a água da mistura, bem como a forma de incorporação do mesmo, que foi realizada em adição à massa de cimento, reduzindo o espaço disponível entre as partículas e, desta forma, aumentando a probabilidade de colisão entre elas, o que tem impacto direto na redução da fluidez dos materiais cimentícios (IZQUIERDO, 2011). Além disso, a tendência de aglomeração do material pode ocasionar o aprisionamento da água de mistura nos aglomerados, reduzindo a quantidade de água disponível para lubrificar o sistema.

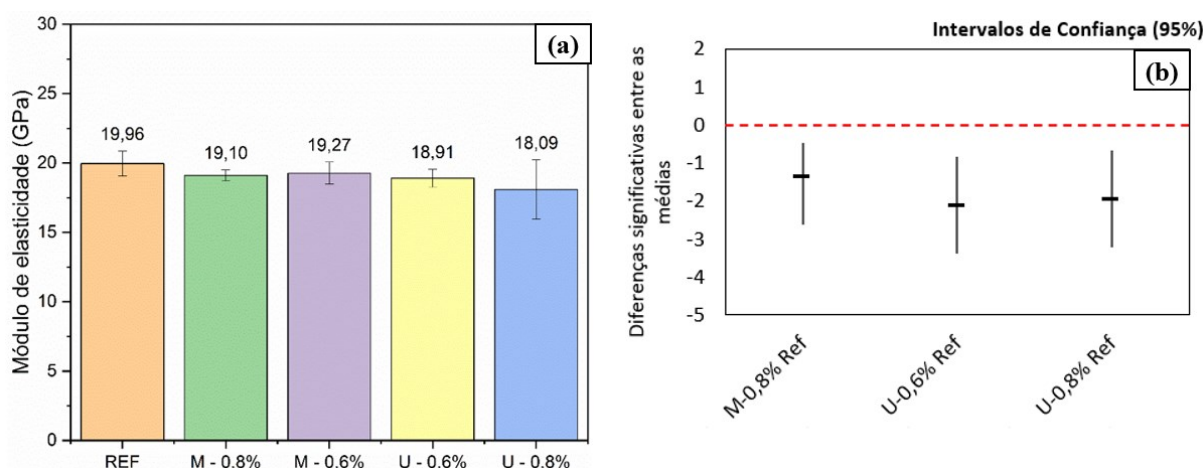
No que diz respeito às amostras com a adição de 0,6% de MCC, a variação do método agitação não apresentou diferença significativa na tensão de escoamento do material. Isso mostra que o tipo de dispersão não influenciou no comportamento reológico das adições com 0,6%. No entanto, para as amostras com 0,8% de microcelulose cristalina, o método de agitação magnética revelou um aumento de 18% na tensão de escoamento em relação ao agitador ultrassônico, indicando que o método de dispersão influencia no comportamento reológico para adições com 0,8%.

Estes resultados podem sugerir que o teor de microcelulose cristalina de 0,8% pode ser excessivo considerando a dispersão via agitação magnética aplicada neste estudo. Isto posto, sugere-se a avaliação de tempos maiores de agitação magnética para este teor de microcelulose em estudos futuros sobre o tema.

Módulo de elasticidade dinâmico

A Figura 5a apresenta o módulo de elasticidade dinâmica das amostras após 28 dias de hidratação. Foi utilizado a análise de variância (ANOVA), com intervalo de confiança de 95%, e o teste de Tukey de comparação múltipla entre grupos para verificar a existência de diferença estatística entre os tratamentos. Esta análise referente ao módulo de elasticidade está apresentada na Figura 5b.

Figura 5 - Módulo de elasticidade dinâmico das pastas cimentícias aos 28 dias. As barras de erro correspondem a $\pm$ um desvio padrão (a) Diferença entre as médias significativas (b)



Todas as amostras com adição de microcelulose cristalina apresentaram valores médios do módulo de elasticidade dinâmico ligeiramente inferiores em comparação com a referência, registrando uma redução que variou entre 4% e 10%. No entanto, a amostra M – 0,6%, apresentou uma redução não significativa ao nível de 95% quando comparada com a referência.

Os teores de 0,6% e 0,8%, apresentaram módulo de elasticidade maior ao serem dispersados por agitação magnética, de 2% e 5%, respectivamente, ou seja, o tipo de agitação influenciou no módulo dos dois teores.

Os coeficientes de variação são obtidos através da relação entre o desvio padrão e a média dos resultados. A partir da classificação de Pimentel-Gomes (1985),

são considerados como baixos quando inferiores a 10%, médios entre 10% e 20%, altos entre 20% e 30% e muito altos se superiores a 30%. Na Tabela 3 são mostrados os coeficientes de variação do módulo de elasticidade de cada amostra.

Tabela 3 - Coeficiente de Variação do módulo de elasticidade

Amostra	Módulo de elasticidade (GPa)	Coef. De Variação (%)
REF	19,96	4,53
M - 0,8%	19,10	2,07
M - 0,6%	19,27	4,11
U - 0,6%	18,91	3,42
U - 0,8%	18,09	11,73

A amostra U – 0,8% apresentou a maior variação e menor módulo ao comparar com os demais tratamentos, o que indica a falta de homogeneização do material, indicando que o tipo de agitação tem influência nas propriedades mecânicas do módulo de elasticidade para incorporação de microcelulose cristalina em 0,8% em sistemas cimentícios.

Em contrapartida, os resultados do módulo de elasticidade da pesquisa de Souza *et al.* (2022) apresentaram melhoria no módulo quando a microcelulose cristalina é adicionada à pasta cimentícia. O que pode ser justificado ao baixo teor de 0,05% e 0,5% de MCC.

CONCLUSÃO

Este trabalho o buscou comparar os métodos de dispersão da microcelulose cristalina em pastas cimentícias por meio de ensaios no estado fresco e endurecido.

A análise de estabilidade das dispersões ao longo do tempo indicou que as composições avaliadas permaneceram homogêneas por um período de 2 horas, de forma que nem o método de dispersão e nem o teor de microcelulose cristalina influenciaram na sedimentação do material no período avaliado.

O comportamento reológico analisado através do ensaio de reometria rotacional indicou que a incorporação da microcelulose cristalina reduz a fluidez das pastas cimentícias. Referente as agitações, as amostras com o teor de 0,8% de MCC apresentaram maior tensão de escoamento com o método de agitação ultrassônico do que com o magnético. Já o teor de 0,6% não apresentou diferença significativa entre os métodos de dispersão.

A conclusão geral sobre o ensaio de módulo de elasticidade dinâmica se refere a redução do módulo nas amostras com a incorporação de microcelulose cristalina. O método de agitação influenciou nos dois teores, onde a agitação magnética apresentou melhores resultados.

Vale ressaltar que no módulo de elasticidade, a amostra com 0,8% de MCC dispersa por agitação ultrassônica apresentou a maior variação, ou seja, a dispersão não foi efetiva.

A proposta para trabalhos futuros seria a melhoria da dispersão por meios químicos, como a adição de surfactantes ou aditivos superplastificantes, pois uma adequada dispersão da microcelulose cristalina pode resultar em incrementos mais significativos no desempenho mecânico dos compósitos cimentícios. Como complemento, uma análise mais precisa da porosidade por porosímetria por intrusão de mercúrio.

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 15630: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Determinação do módulo de elasticidade dinâmico através da propagação de onda ultra-sônica. Rio de Janeiro, 2008.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 16541: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura para a realização de ensaios. Rio de Janeiro, 2016.

ALSHAGEL, A.; PARVEEN, S.; RANA, S.; FANGEIRO, R. Effect of multiscale reinforcement on the mechanical properties and microstructure of microcrystalline cellulose carbon nanotube reinforced cementitious composites. *Composites Part B Engineering*, [s.l.], v. 149, p. 122-134, 2018.

AZEVEDO, A.; MATOS, P.; MARVILA, M.; SAKATA, R.; SILVESTRO, L.; GLEIZE, P.; BRITO, J. Rheology, hydration, and microstructure of portland cement pastes produced with ground açai fibers. *Applied Sciences*, v. 11, n. 7, p. 3036, 2021.

HOYOS, C.G.; CRISTIA, E.; VÁZQUEZ, A. Effect of cellulose microcrystalline particles on properties of cement based composites. *Materials and Design*, [s.l.], v. 52, p. 810-818, 2013.

IZQUIERDO, I. S. Uso de fibra natural de sisal em blocos de concreto para alvenaria estrutural. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo. 2011.

JIANG, S.; SHAN, B.; OUYANG, J.; ZHANG, W.; YU, X.; LI, P.; HAN, B. Rheological properties of cementitious composites with nano/fiber fillers. *Construction and Building Materials*, v. 158, p. 786 – 800, 2018.

PIMENTEL-GOMES. Curso de Estatística Experimental. Piracicaba-SP. ESALQ/USP. 1985.

SILVA, L. F. Estudo do efeito da microcelulose sobre o desempenho de materiais compósitos de matriz cimentícia. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá. 2018.

SILVESTRO, L.; GLEIZE, P. J. P. Effect of carbon nanotubes on compressive, flexural and tensile strengths of Portland cement-based materials: A systematic literature review. *Construction and Building Materials*, v. 264, p. 120237, 2020.

SOUZA, L. O.; CORDAZZO, M.; SOUZA, L. M. S.; TONOLI, G.; SILVA, F. A.; MECHTCHERINE, V. Investigation of dispersion methodologies of microcrystalline and nano-fibrillated cellulose on cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, [s.l.], v. 126, 2022.

WALLEVIK, O. H.; FEYS, D.; WALLEVIK, J. E.; KHAYAT, K. H. Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, v. 78, p. 100-109, 2015.