

Efeito do reforço multi-escala fibra de celulose-microcelulose cristalina na fase de hidratação de pastas de cimento Portland

Effect of multiscale cellulose fiber-crystalline microcelulose reinforced on the hydration phase of Portland cement pastes

Géssica Katalyne Bilcati¹ , Marianne do Rocio de Mello Maron da Costa² , Rafaella Salvador Paulino² 

¹Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Civil. Av. Professora Laura Pacheco Bastos, 800/ Industrial, 85053-525, Guarapuava, PR, Brasil.

²Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Civil. Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 100, 8130-000, Curitiba, PR, Brasil.

e-mail: gekatalyne@gmail.com, mariennemaron@gmail.com, rafaellaspaolino@gmail.com

RESUMO

A utilização de fibras celulósicas em matrizes cimentícias pode apresentar um efeito inibitório causando incompatibilidade química e inviabilizando o processo de produção de materiais de construção civil reforçados com fibras de celulose. Já as microceluloses geralmente aceleram a produção de gel de hidrato de silicato de cálcio (CSH) acelerando o grau de hidratação do cimento. Assim, o presente trabalho tem por objetivo o entendimento das interações combinadas entre microcelulose cristalina e fibra de celulose (MCC e FC) no processo de hidratação das pastas cimentícias. Os resultados obtidos no ensaio de inibição das pastas apontaram uma boa compatibilidade das fibras celulósicas e do sistema FC/MCC com as pastas cimentícias. Já para pastas cimentícias com substituição de cinza volante, o sistema FC/0,6%MCC apresentou moderada inibição apresentando diferença estatística significativa em relação aos demais tratamentos. Através do ensaio de difração de raios-X foi possível concluir que tanto as fibras celulósicas quanto o sistema FC/MCC não influenciaram na mineralogia dos compostos, onde os padrões de difração mostraram os produtos de hidratação típicos dos aglomerantes minerais. Na análise de DRX foi possível identificar a redução dos picos de magnitude da Portlandita, com a incorporação de celulose MCC nas pastas cimentícias, o que indica menor disponibilidade de produtos C-S-H, podendo correlacionar com o retardo na hidratação das pastas cimentícias contendo celuloses FC/MCC.

Palavras-chave: Materiais celulósicos; Sistemas de reforço; Aglomerantes minerais.

ABSTRACT

The use of cellulose fibers in cement matrix can present an inhibitory effect causing chemical incompatibility. The production process of civil construction materials reinforced with cellulose fibers can be rendered unfeasible. On the other hand, microcelluloses usually accelerate the production of calcium silicate hydrate gel (CSH) accelerating the cement hydration degree. The present work aims at understanding the combined interactions between crystalline microcellulose and cellulose fiber (MCC and FC) in the hydration process of cement pastes. The results obtained in the paste inhibition test pointed out a good compatibility of cellulose fibers and the FC/MCC system with cement pastes. For cement pastes with fly ash substitution, the FC/0,6%MCC system showed moderate inhibition with a statistically significant difference from the other treatments. Through the X-ray diffraction test it was possible to conclude that both cellulosic fibers and the FC/MCC system did not influence the mineralogy of the composites, where the diffraction patterns showed the typical hydration products of mineral binders. In the XRD analysis it was possible to identify the reduction of the Portlandite magnitude peaks, with the incorporation of cellulose MCC in the cement pastes.

Keywords: Cellulose materials; Reinforcement systems; Mineral binders.

1. INTRODUÇÃO

As fibras de celulose têm sido empregadas como reforço em materiais cimentícios, devido às suas vantagens, como baixa densidade, economia, materiais renováveis e abundantes [1-6]. O uso das fibras de celulose para o desenvolvimento de micro e nanomateriais foi produzido nas últimas duas décadas, mostrando resultados promissores no setor farmacêutico e cosmético [4, 7]. Como microaditivo e nanoaditivo emergentes, as partículas de celulose são potencialmente um produto da indústria de papel, com alto potencial de produção em volume e fontes de abundância, gerando interesse em materiais biodegradáveis [8].

Apesar da melhoria proporcionada pelas fibras de celulose em matrizes cimentícias, as variações significativas na sua composição química podem ser um fator limitante para aplicação como material de construção, devido à combinação da incompatibilidade química com os compósitos de fibrocimento frescos e o enfraquecimento das fibras devido ao ataque de álcalis causadas pela dissolução das fases do cimento que penetram na parede celular [3, 9]. Como maneira de mitigar a ação dos álcalis em fibras celulósicas são adicionados compostos pozolânicos. Nesse sentido, o estudo da interação entre aglomerantes minerais e as fibras de celulose são de relevante importância e, portanto, a estimativa da hidratação destes materiais nas primeiras idades é fundamental para a otimização do seu desempenho [10].

As partículas à base de celulose apresentam alta superfície específica em relação ao seu volume, podendo aumentar as interações químicas com as matrizes à base de aglomerantes minerais, mas diferentemente das fibras de celulose, podem atuar como partícula rígida em suspensões dentro dos compósitos podendo aprimorar as propriedades mecânicas de argamassas e concretos [2, 4, 11]. As nano e micropartículas de celulose possuem superfícies reativas, podendo oferecer novas possibilidades de argamassas e concretos, sendo que as nano e micropartículas de celulose aumentam o grau de hidratação do cimento [12]. Contudo, o efeito das micro e nanopartículas está diretamente ligado à sua dispersão. Se o procedimento de dispersão for inadequado, a incorporação de nanomateriais podem ocasionar em retardos no processo de hidratação do cimento.

Neste contexto, materiais de celulose microcristalina (MCC) podem abrir novas soluções para superar os fatores limitantes dos compósitos de fibrocimento, atuando como um micro aditivo dos materiais cimentícios, potencializando os produtos cimentícios reforçados com fibra de celulose comerciais (FC) [8]. Com isso, foi estudado sobre a influência do reforço multiescala fibra de celulose-microcelulose cristalina no processo de hidratação nas primeiras idades de sistemas cimentícios e cimentícios-pozolânicos para o desenvolvimento de compósitos que podem ser aplicados na construção civil.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Muitas pesquisas indicam que as fibras de celulose podem interferir no processo de hidratação de compósitos a base de aglomerantes minerais, no qual um atraso no tempo de pega e redução da temperatura de hidratação podem acontecer [10, 13-21]. Isso ocorre devido à presença de açúcares solúveis em água resultar em uma hidrólise alcalina da lignina e solubilização parcial de hemicelulose contida nessas fibras [22]. A dissolução desses açúcares solúveis produz compostos de cálcio na matriz de cimento que reduzem a temperatura de hidratação do cimento e atrasam a formação dos produtos de hidratação, atribuído à presença de pectinas contidas nessas fibras, que atuavam como cálcio inibidor de formação do C-S-H [23].

A evolução temporal da temperatura na mistura é uma consequência da natureza exotérmica das reações de hidratação na massa cimentícia, que determina a cura e endurecimento. A introdução de fibras na massa cimentícia afeta o equilíbrio térmico do compósito e a intensidade das reações de hidratação, razão pela qual a temperatura máxima da reação de hidratação do compósito é utilizada como indicador de compatibilidade [20].

WEATHERWAX e TARKOW [24] e HOFSTRAND *et al.* [13] introduziram o índice de inibição do compósito, incluindo a evolução temporal da temperatura, e o derivado da curva de hidratação da amostra com fibra em relação à amostra com cimento, conforme a Equação 01:

$$I(\%) = \left[\frac{(T_{cim} - T_m)}{T_{cim}} \times \frac{(H_m - H_{cim})}{H_{cim}} \times \frac{(S_{cim} - S_m)}{S_{cim}} \right] \times 100 \quad \text{Eq.1}$$

Onde:

I = índice de hidratação da cura do cimento (%);

T_{cim} = temperatura máxima da mistura cimento/água (°C);

T_m = temperatura máxima da mistura madeira/cimento/água (°C);

H_{cim} = tempo para atingir a temperatura máxima de hidratação do cimento na mistura cimento/água (h);

H_m = tempo para atingir a temperatura máxima da mistura de hidratação do cimento na mistura madeira/cimento/água (h);

Tabela 1: Classificação de materiais lignocelulósicos de acordo com índice de inibição.

| ÍNDICE DE INIBIÇÃO | CLASSIFICAÇÃO |
|--------------------|------------------|
| $1 \leq I$ | Baixa inibição |
| $10 < I \leq 50$ | Média Inibição |
| $50 < I \leq 100$ | Alta Inibição |
| $I > 100$ | Inibição Extrema |

Fonte: OKINO *et al.* [25].

Scim = máximo incremento de temperatura da curva na mistura cimento/água ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$);

Sm = máximo incremento de temperatura da curva na mistura madeira/cimento/água ($^{\circ}\text{C}/\text{h}$).

Segundo OKINO *et al.* [25], o índice de inibição pode ser classificado em baixa, média, alta inibição e inibição externa, de acordo com a Tabela 1.

Outro fator a ser considerado é a mineralização das fibras causadas pela dissolução de compostos cimentícios. O hidróxido de cálcio é um dos principais produtos em matrizes frágeis e fornece alta alcalinidade na solução porosa. Esses mecanismos podem afetar propriedades importantes dos compósitos, diminuindo a resistência pós-fissuração e a perda de adesão entre fibra e matriz [11, 19, 26-29].

O processo de mineralização é causado por uma reação química do polímero de celulose em ácido isocianúrio devido ao alto teor alcalino da matriz. O ácido reage com os íons cálcio, originando um sal precipitado. Este o processo catalisa novas transformações do polímero de celulose em ácido e a formação de mais sais, levando ao enfraquecimento das fibras de celulose [30]. WEI *et al.* [29] indicam que o grau de hidratação, o teor de hidróxido de cálcio e a alcalinidade da matriz de cimento desempenham papéis decisivos nos ataques de álcalis e na mineralização das paredes celulares das fibras.

Para proteger as fibras de celulose da mineralização e ataque químico da matriz cimentícia é necessário obter uma matriz menos agressiva, com intuito de garantir a qualidade das fibras de celulose durante sua vida útil [27]. Dois métodos de mitigação foram propostos para resolver este problema: (1) modificar física e quimicamente as fibras para aumentar a resistência a degradação; e (2) reduzir a portlandita adicionando compostos pozolânicos ou induzindo processo de carbonatação [11].

O emprego de adições minerais em substituição parcial de cimento Portland pode reduzir os meios alcalinos que enfraquecem as fibras de celulose, diminuindo a mineralização e a hidrólise alcalina das paredes celulares, promovendo a hidratação do cimento [28, 29]. Portanto, é necessário adicionar compostos pozolânicos à pasta de cimento, a fim de promover a transformação de portlandita em gel C-S-H [4]. As adições pozolânicas permitem uma redução no teor de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da matriz, principalmente para as amostras com maior teor de pozo-lanas [31].

A porcentagem típica de cinzas volantes em compósitos está entre 15% e 40% do total de materiais cimentícios. A substituição de 15% de adição mineral produz uma diminuição significativa no coeficiente de absorção capilar e penetração de cloreto quando comparado com compósitos sem adição [32]. Diante ao exposto anteriormente, este artigo propõe avaliar além da matriz cimentícia, a substituição de 15% de cinza volante em relação a massa de cimento (cimentícia-pozolânica) na elaboração de pastas cimentícias com adição do reforço combinado de fibra de celulose-microcelulose cristalina, com o objetivo de avaliar a interação desses dois tipos de celulose nas matrizes cimentícias e cimentícias-pozolânicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os materiais empregados na pesquisa são produtos comerciais e assim foram caracterizados com o objetivo de verificar a composição química para então avaliar as interações das celulosas FC/MCC em sistemas cimentícios. São eles: cimento Portland, cinza volante, fibra de celulose e microcelulose cristalina. Na Figura 1 são mostradas as celulosas empregadas na pesquisa.

O tipo de cimento empregado na pesquisa é o CP II F-32, justificado por não apresentar interferência química das adições pozolânicas e assim não influenciar nos resultados do desempenho das celulosas FC/MCC na produção das pastas cimentícias. Este tipo de cimento reduz o impacto ambiental, já que a extração e aplicação do mineral libera menos CO_2 para o meio ambiente.

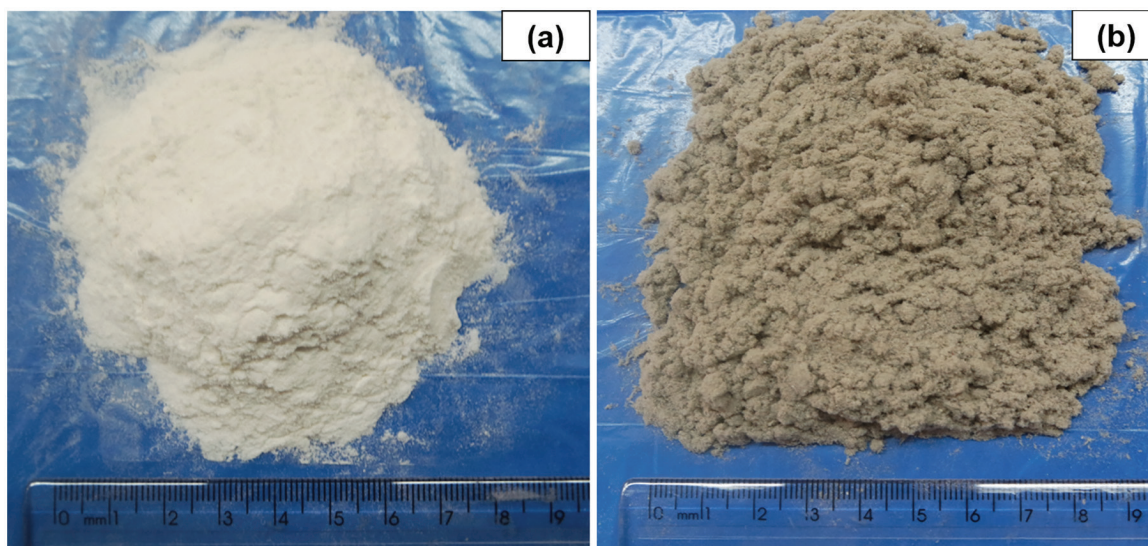


Figura 1: Amostras de microcelulose cristalina (a) e fibra de celulose (b).

3.2. Procedimento experimental

Para atender o objetivo desta pesquisa foi implementado um programa experimental em pastas cimentícias com intuito de correlacionar o efeito de dois tipos de celulose (FC e MCC) combinadas. Na Tabela 6 é mostrada a proporção dos sistemas de adições nas pastas cimentícias e pastas cimentícias com substituição parcial do cimento por cinza volante (15%). O teor de substituição é justificado pela similaridade com o tipo de cimento CP II Z – 32, cujo o percentual de material pozolânico varia em torno de 6 a 14%. As pastas cimentícias foram produzidas com 7,5% de fibra de celulose e variando em três percentuais de microcelulose cristalina (0,2%; 0,4%; 0,6%), em relação a massa do cimento.

A preparação das pastas cimentícias reforçadas com celuloses FC/MCC teve como base na norma brasileira [37]. O tempo de mistura adotado foi de 2 minutos. O procedimento foi seguido conforme os passos abaixo:

- As MCC's foram adicionadas em água por 24h;
- Mistura manual de MCC's com a água por 5 minutos;
- Agitação manual em sacos plásticos dos materiais secos (cimento + fibra de celulose/ cimento + cinza volante + fibra de celulose);
- Mistura dos materiais secos com a solução aquosa água/MCC na argamassadeira com capacidade de 5 litros de eixo vertical e em velocidade lenta por 1 minuto;
- Etapa final o equipamento foi desligado para que seja feita a raspagem da cuba com o auxílio de uma espátula e por fim mais 30 segundos de mistura na velocidade lenta.

3.3. Ensaios

A determinação do efeito combinado da fibra de celulose e microcelulose cristalina nos sistemas cimentícios e cimentícios-pozolânicos foi realizada usando dois métodos, que incluíram: 1) medidas calorimétricas e índice de inibição e; 2) análise de fases pelo método DRX (Tabela 7).

No ensaio de calorimetria foi analisada a evolução da temperatura de hidratação do sistema de matrizes aglomerantes: cimentício e cimentício-pozolânico na ausência e na presença do sistema de reforço das celuloses FC/MCC, para determinar o índice de inibição da pega.

O método utilizado para avaliar a compatibilidade química entre as celuloses e as matrizes (calorimetria) foi baseada na metodologia de HOFSTRAND *et al.* [13]. Os ensaios foram feitos, em quadruplicata, com o aparelho aquisitor de dados A202 da marca Warme. O cabo termopar tipo “K” (instrumento de medição de temperatura) com proteção de silicone modelo KMO AFD 1P x 24 AWG foi introduzido na mistura. Cada saco plástico com a mistura foi colocado em um recipiente térmico. O cabo termopar foi conectado a um receptor de sinais e os dados foram lidos e convertidos em valores de temperatura por um programa de computador (Lynx). As leituras foram coletadas em intervalos de dez segundos por um período de 24 horas.

A difratometria de raios-X (DRX) foi realizada com intuito de avaliar os compostos formados ou consumidos. Os dados de difração de todas as amostras da tese são coletados em um difratômetro, operando em modo

de transmissão, usando a radiação $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), na faixa de 10 a 70° , com tamanhos de grau de $0,015^\circ$ e um tempo de contagem de 100s a cada $1,05^\circ$. Para a análise de DRX, após a idade de 28 dias, as amostras foram transformadas em fragmentos e imersos em álcool isopropílico por um período de 24h e, em seguida, secas em estufa a 40°C por mais 24h , período de secagem, a fim de interromper a hidratação das pastas [38, 39].

3.4. Análise estatística

Após o encerramento da fase experimental dos ensaios de calorimetria, foi realizado tratamento estatístico a fim de verificar a existência de diferença estatística em cada formulação. Foi testado a homogeneidade das variâncias (ANOVA) e em seguida, foi testado a diferença entre as médias pelo teste Tukey ao nível de 5% de probabilidade.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização dos materiais

Os materiais empregados na pesquisa foram caracterizados com o objetivo de verificar a composição química para avaliar as interações das celulosas FC/MCC nos sistemas cimentícios em pastas. A Tabela 2 mostra a caracterização do cimento empregado na pesquisa, dados fornecidos pelo fabricante.

Na Figura 2 são mostrados o difratograma de raios-X do cimento. O ensaio de difração de raios-X do cimento CP II F - 32 identificou o resíduo insolúvel de $1,31\%$ (Tabela 3), como quartzo, alita, belita, aluminato tricálcico, ferroaluminato de cálcio e cal livre, assim como os constituintes presentes no clínquer e o sulfato de cálcio (gipsita).

A adição mineral escolhida para a pesquisa foi a cinza volante. Na Figura 3 são mostrados o difratograma de raio-X da amostra de cinza volante e na Tabela 4 a descrição dos componentes encontrados no DRX da cinza.

Tabela 2: Caracterização do cimento CP II F-32.

| PARÂMETROS | CP II F 32 |
|-----------------------|------------|
| MgO (%) | 3,44 |
| SO3 (%) | 2,53 |
| Perda ao fogo (%) | 6,54 |
| Resíduo insolúvel (%) | 1,31 |

Dado fornecido pelo fabricante (2022).

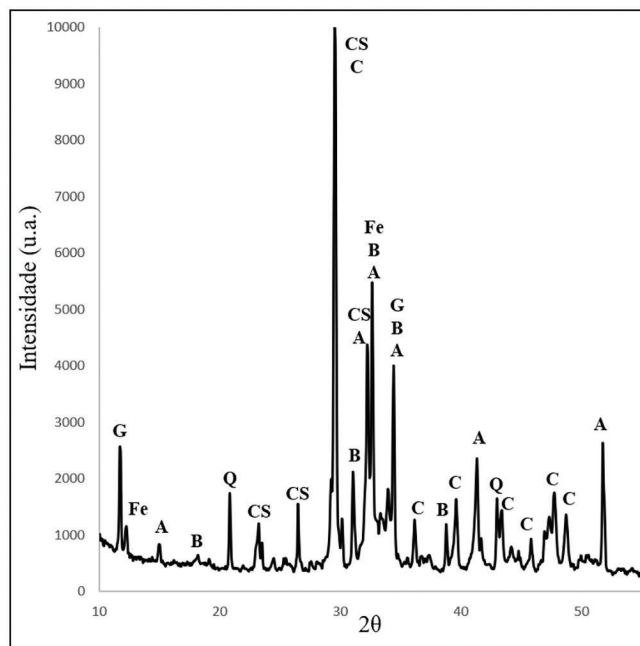


Figura 2: Resultado do DRX do cimento CP II F - 32.

Onde A = Alita; C = Calcita; Cl = Cal livre; Fe = Brownmillerita; CS = C-S-H; G = Gipsita; Q = Quartzo.

Tabela 3: Compostos cristalinos no cimento CP II F – 32.

| COMPOSTO QUÍMICO | FÓRMULA QUÍMICA | MINERAL |
|--|---|----------------|
| C ₃ S – silicato tricálcico | Ca ₃ SiO ₅ | Alita |
| C ₂ S – silicato dicálcico | Ca ₂ SiO ₄ | Belita |
| C ₃ A – aluminato tricálcico | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | – |
| C ₄ AF –ferroaluminato tetracálcico | 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ | Brownmillerite |
| Carbonato de cálcio | CaCO ₃ | – |
| Óxido de cálcio–cal livre | CaO | |
| Óxido de silício | SiO ₂ | Quartzo |
| Sulfato de cálcio dihidratado | CaSO ₄ .2H ₂ O | Gipsita |

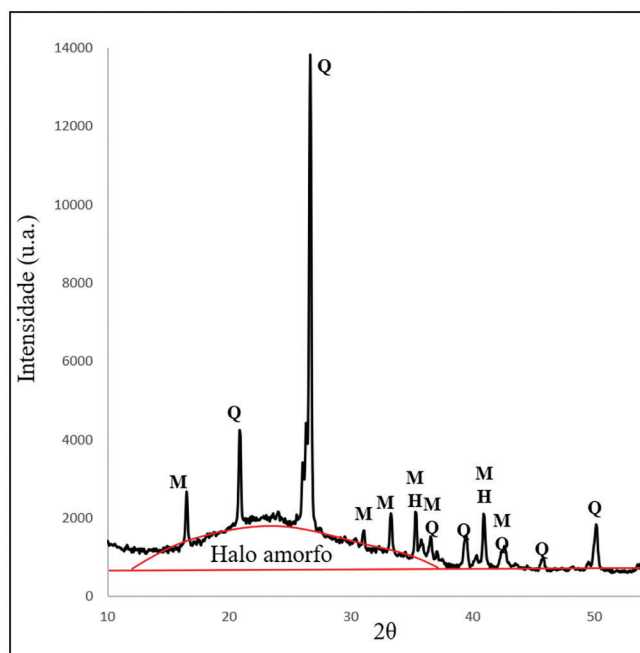


Figura 3: Resultado do DRX da cinza volante.

Onde M = Mulita; Q = Quartzo; H = Hematita.

O difratograma da cinza volante, apresenta um halo amorfo característico de materiais pozolânicos, e compostos cristalinos identificados como quartzo, mulita e hematita. Observa-se que o halo amorfo se encontra aproximadamente na região 23° - 2θ, valor coerente com DIAMOND [33] e HOPPE FILHO [34]. Na análise dos picos do difratograma, observa-se maior intensidade no quartzo, seguido da mulita e, em menor intensidade a hematita (Tabela 5). Para as amostras de cinza volante o resultado médio da fração amorfa da cinza volante foi 51,1%.

Os difratogramas das duas adições (MCC e FC) incorporadas nos compósitos cimentícios estão apresentadas na Figura 4.

Através da análise de DRX foi possível identificar que as amostras atingiram o pico em torno de 2θ = 14,5; 22; 34. Essas atribuições são características dos índices de Miller [35], respectivamente, atribuíveis ao componente cellulose I cristalina. A microcelulose cristalina apresenta uma difratograma típico de celulose I, com picos na região amorfa (18° ≤ 2θ ≤ 19°) e pico máximo na região cristalina (22° ≤ 2θ ≤ 23°) [36]. A análise de DRX da fibra de celulose identificou os três picos de celulose I cristalina (2θ = 15; 22; 35). Além da celulose I, foram encontrados quartzo, carbonato de cálcio, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico, componentes que não são encontrados em fibras de celulose nativas, conforme mostrado na Tabela 5.

Conforme mostrado na Figura 4 e Tabela 5 foram encontrados componentes inorgânicos cristalinos que não são comumente encontrados em fibras de celulose *in natura*, o que indica que as fibras de celulose foram submetidas ao processo de modificação para melhorar a compatibilidade com matrizes cimentícias.

Tabela 4: Compostos cristalinos na cinza volante.

| COMPOSTO QUÍMICO | FÓRMULA QUÍMICA | MINERAL |
|-------------------|---|----------|
| Óxido de silício | SiO ₂ | Quartzo |
| Sílicio aluminato | Al _{4,52} Si _{1,48} O _{9,74} | Mulita |
| Óxido de ferro | Fe ₂ O ₃ | Hematita |

Tabela 5: Compostos cristalinos da fibra de celulose (FC).

| COMPOSTO QUÍMICO | FÓRMULA QUÍMICA | MINERAL |
|---|---|----------------|
| Carbonato de cálcio | CaCO ₃ | Calcita |
| Celulose I | C ₆ H ₁₀ O ₅ | – |
| C ₃ A – aluminato tricálcico | Ca ₃ Al ₂ O ₆ | – |
| Óxido de silício | SiO ₂ | Quartzo |
| C ₄ AF–ferroaluminato tetracálcico | 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ | Brownmillerita |

Tabela 6: Proporção dos materiais constituintes das misturas.

| TRATAMENTO | MATRIZ | | ÁGUA (ml) | CELULOSE (g) | |
|--|-------------|-------------------|-----------|--------------|-----|
| | CIMENTO (g) | CINZA VOLANTE (g) | | FC | MCC |
| Pasta cimentícia | 200 | – | 90 | – | – |
| Pasta cimentícia + FC | 200 | – | 90 | 15 | – |
| Pasta cimentícia + FC + MCC 0,2 | 200 | – | 90 | 15 | 0,4 |
| Pasta cimentícia + FC + MCC 0,4 | 200 | – | 90 | 15 | 0,8 |
| Pasta cimentícia + FC + MCC 0,6 | 200 | – | 90 | 15 | 1,2 |
| Pasta cimentícia-pozolânica | 170 | 30 | 90 | – | – |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC | 170 | 30 | 90 | 15 | – |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC + MCC 0,2 | 170 | 30 | 90 | 15 | 0,4 |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC + MCC 0,4 | 170 | 30 | 90 | 15 | 0,8 |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC + MCC 0,6 | 170 | 30 | 90 | 15 | 1,2 |

Tabela 7: Ensaios realizados.

| MATERIAL | ENSAIO | IDADE (DIAS) |
|---------------|---------------------|----------------|
| Estado Fresco | Calorimetria | Mistura fresca |
| Estado Anidro | Difração de raios X | 28 |

4.2. Sistemas de matrizes

Na Figura 5 é apresentada as curvas de hidratação dos aglomerantes minerais empregados na pesquisa.

Ambos os sistemas de matrizes (cimentício e cimentício-pozolânico) apresentaram um rápido aumento de temperatura, correspondendo a fase de hidratação C₃A (aluminato tricálcico). Nas pastas cimentícias esse rápido aumento ocorreu no tempo 0,5h, já para as pastas cimentícias-pozolânicas o período de indução ocorreu no período entre 2h a 4h. As principais diferenças na evolução da hidratação nas primeiras horas, ocorrem durante as três fases de hidratação: período de indução, aceleração e desaceleração [29]. Nas pastas cimentícias-pozolânicas, o período de indução ocorre no período entre 2h a 4h. Já as pastas cimentícias apresentaram um período de indução mais longo, que começa em torno de 0,5h e dura até 4h.

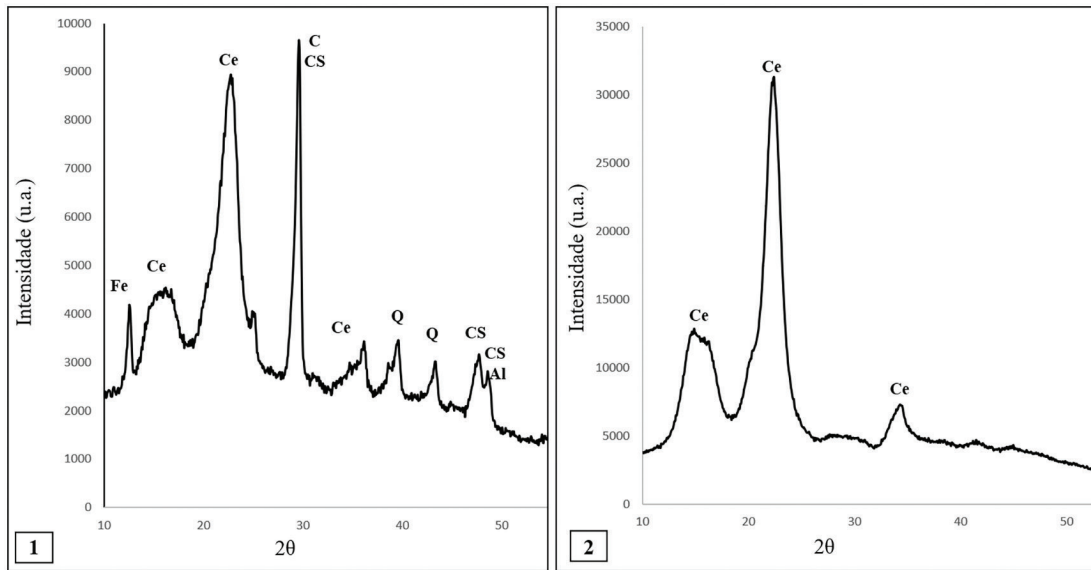


Figura 4: Resultado do DRX da fibra de celulose (a) e microcelulose cristalina (b). Onde Ce = Celulose; Al = C₃A; C = Calcita; Fe = Brownmillerita; CS = C-S-H; Q = Quartzo.

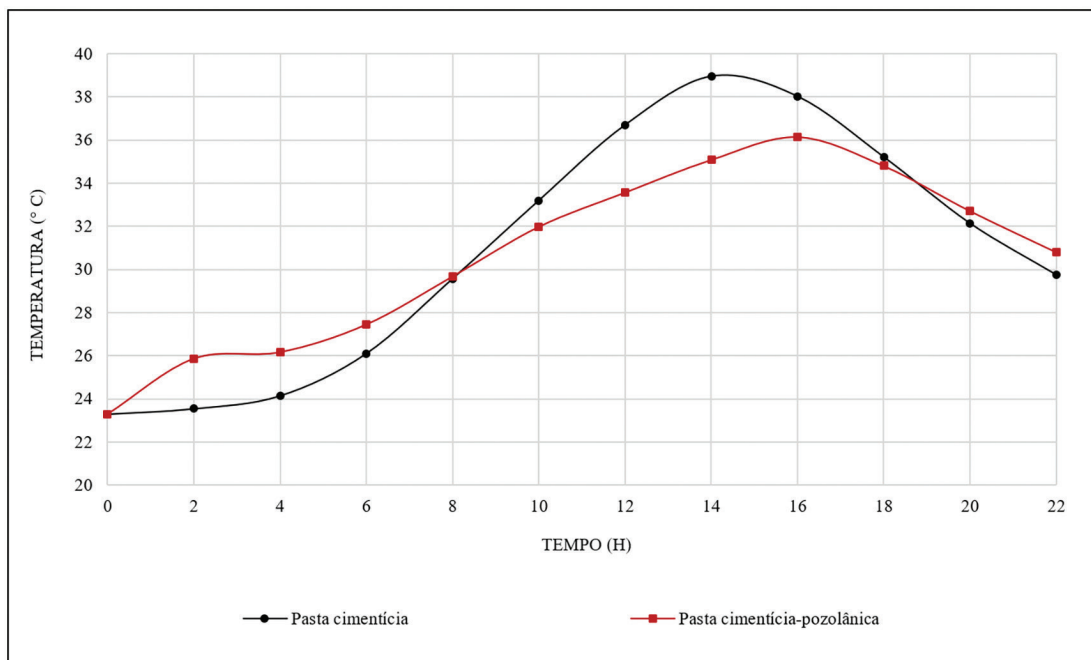


Figura 5: Curva de hidratação do sistema de matrizes.

Os períodos de aceleração das pastas cimentícias-pozolânicas começam após 4h e seu pico de temperatura máxima aparece às 16h, durando mais tempo que as pastas cimentícias que começam após 4h, mas seu pico de temperatura máxima é às 14h. A cinza volante geralmente retarda o pico de temperatura máxima de hidratação [40, 41].

No período de aceleração dos sistemas cimentícios e cimentícios-pozolânicos, o aumento foi coerente com o teor crescente de materiais cimentícios. Neste período há predominância de formação de C-S-H, sobretudo pela hidratação da alita (C₃S) [42, 43].

Os valores médios da temperatura máxima das pastas cimentícias foram maiores que as das pastas cimentícias-pozolânicas, sendo respectivamente, 38,95 °C e 36,14 °C. O menor calor liberado das pastas cimentícias-pozolânicas se deve à modificação do equilíbrio químico dos íons da solução em presença da cinza volante [44]. As partículas da cinza volante adsorvem íons de cálcio provenientes da solubilização inicial do sulfato de cálcio

e do aluminato tricálcico. A concentração de cálcio em solução diminui, inibindo parcialmente a precipitação inicial da etringita e assim ocorre a redução do calor liberado [34, 45].

Estudos realizados por outros autores [44, 46] em pastas cimentícias com substituição parcial por cinza volante a partir de 15% tiveram resultados semelhantes a essa pesquisa, no qual verificaram uma redução na elevação da temperatura nas primeiras 24 horas de cura e picos de temperaturas mais tardios.

No período de desaceleração há uma redução do calor de hidratação, devido a transição do mecanismo de hidratação de dissolução-precipitação para topoquímico, formando uma camada protetora de produtos de hidratação na superfície dos grãos reagentes, o que limita a dissolução da fase anidra [43].

Na Figura 6 é apresentado o difratograma de raios-X das pastas cimentícias e cimentícias-pozolânicas.

O ensaio de DRX realizado aos 28 dias nas pastas cimentícias e cimentícias pozolânicas foram similares, porém os picos referentes ao quartzo, encontrados no sistema cimentício-pozolânico, indica a não formação de silicato de cálcio hidratado (o quartzo forma silicato de cálcio hidratado. A presença de quartzo no DRX indica que aos 28 dias não foi totalmente formado produtos de hidratação das pastas cimentícias-pozolânicas), principal produto da reação pozolânica [38, 47]. A reação da cinza volante com o hidróxido de cálcio (CH) durante o processo de hidratação é lenta, sendo assim as cinzas volantes não apresentaram hidratação completa aos 28 dias [48].

4.3. Efeito das celuloses (FC e MCC) na hidratação inicial do sistema cimentício e cimentício-pozolânico

Nesta etapa do estudo foi avaliado o efeito da fibra de celulose e do sistema FC/MCC nas pastas cimentícias. A Figura 7 e a Tabela 8 mostram o resultado da evolução da temperatura durante a hidratação inicial (0h a 22h):

As temperaturas máximas foram ligeiramente distintas das diferentes misturas avaliadas, sendo que as amostras com maior percentagem de MCC (0,6) apresentaram uma temperatura máxima semelhante a pasta cimentícia de referência. O aumento da temperatura máxima das pastas cimentícias com fibra de celulose, à medida que aumenta a porcentagem de MCC, pode ser justificado através da estabilização esférica que é responsável pela dispersão das partículas de cimento, e assim, ocorrer a elevação do grau de hidratação [48]. As pastas cimentícias apresentaram um tempo de 14h para atingir a temperatura máxima, já as pastas cimentícias com celuloses FC/MCC apresentaram um tempo em torno de 20h. O primeiro pico para amostras contendo celuloses FC/MCC foram em torno de 2h, já as pastas cimentícias apresentaram o primeiro e rápido aumento de temperatura no tempo de 0,5h.

Os resultados da Tabela 9 mostram os valores médios dos índices de inibição das diferentes misturas sob efeito das celuloses FC/MCC.

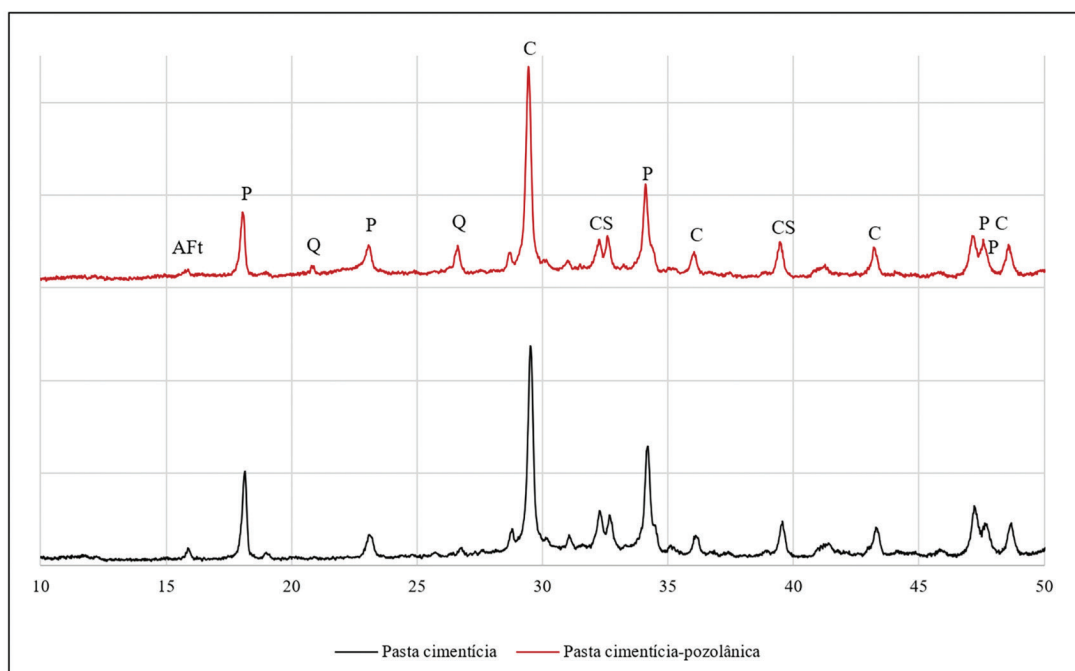


Figura 6: Resultado de DRX do sistema de matrizes.

Onde: P = Portlandita; E = Etringita; Q = Quartzo; CS = silicato de cálcio hidratado; C = Calcita.

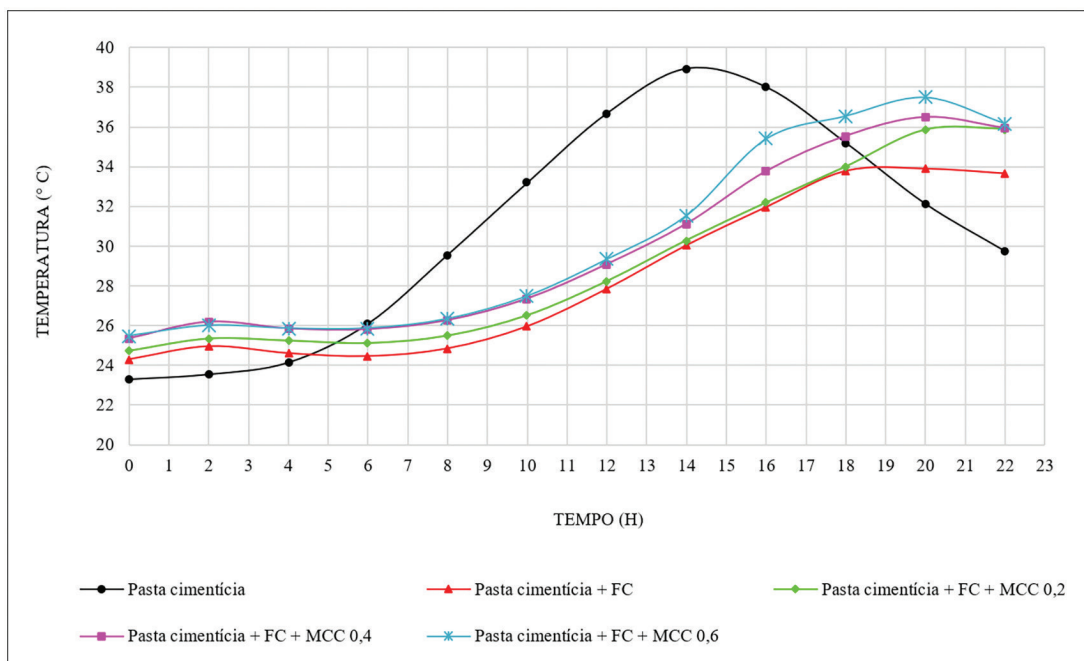


Figura 7: Curva de hidratação do sistema cimentício com celulosos FC/MCC.

Tabela 8: Tempo e temperatura máxima.

| TRATAMENTO | TEMPO PARA ALCANÇAR A TEMPERATURA MÁXIMA (h) | TEMPERATURA MÁXIMA (°C) |
|---------------------------------|--|-------------------------|
| Pasta cimentícia | 13,93 | 38,95 |
| Pasta cimentícia + FC | 19,09 | 35,61 |
| Pasta cimentícia + FC + MCC 0,2 | 20,43 | 36,10 |
| Pasta cimentícia + FC + MCC 0,4 | 20,28 | 36,49 |
| Pasta cimentícia + FC + MCC 0,6 | 20,35 | 37,52 |

Tabela 9: Índice de inibição das pastas cimentícias com celulosos.

| TRATAMENTO | VALORES MÉDIOS DO ÍNDICE DE INIBIÇÃO (%) |
|---------------------------------|--|
| Pasta cimentícia + FC | 3,7537 ^a |
| Pasta cimentícia + FC + MCC 0,2 | 2,8825 ^a |
| Pasta cimentícia + FC + MCC 0,4 | 3,2011 ^a |
| Pasta cimentícia + FC + MCC 0,6 | 3,5833 ^a |

*Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre, pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade.

A mistura do material ideal deve atingir a temperatura máxima em menor tempo, com máximo incremento. As fibras de celulose, assim como o sistema FC/MCC apresentaram baixa inibição com a matriz cimentícia, de acordo com a classificação (Tabela 1) proposta por OKINO *et al.* [25], não havendo diferença estatística significativa entre a fibra de celulose e o sistema FC/MCC na compatibilidade com o cimento. Materiais lignocelulósicos contêm muitas substâncias inibidoras para a hidratação do cimento (hemiceluloses, amidos, açúcares, fenóis, ácidos carboxílicos) [18]. No entanto, a maioria dessas substâncias foram removidas em processos químicos feitos nas celulosas FC/MCC, por esse motivo não causaram um efeito inibitório significativo na fase inicial da hidratação do cimento. Os índices de inibição apresentados são considerados satisfatórios, o que indica aptidão das celulosas FC/MCC com a matriz cimentícia. A redução na temperatura máxima de hidratação do cimento pode ser justificada por um acúmulo de água presente na superfície das celulosas FC/MCC, que regula a umidade interna da matriz por perda de água à medida que a hidratação do cimento vai evoluindo, reduzindo o fenômeno de retração autógena devido a menor taxa de liberação de calor [49, 50].

Para as pastas cimentícias-pozolânicas com e sem adição das celuloses FC/MCC a evolução da hidratação nas primeiras horas (0h-22h) é apresentada na Figura 8 e na Tabela 10.

É possível observar uma diferença na cinética da hidratação das pastas cimentícias-pozolânicas devido à presença das celuloses FC/MCC. Ao introduzir as fibras de celuloses e o sistema FC/MCC nas pastas cimentícias-pozolânicas foi observado um atraso no pico e um menor valor de temperatura máxima. As pastas cimentícias-pozolânicas atingiram um pico de temperatura máxima de 36,14 °C, já as temperaturas máximas das pastas contendo celuloses FC/MCC não passaram de 32 °C, conforme mostrado na Tabela 6. O tempo para atingir a temperatura máxima foram maiores para as pastas contendo celuloses, chegando a 21,96h nas amostras contendo o sistema com fibra de celulose e 0,6% de microcelulose cristalina. Já as pastas cimentícias-pozolânicas obtiveram um tempo de 15,55h. Os períodos de indução (período de baixa reatividade química) e aceleração foram maiores nas misturas contendo celuloses FC/MCC.

Na Tabela 11 são apresentados os índices de inibição das pastas cimentícias-pozolânicas sob efeito das celuloses FC/MCC.

As fibras de celulose, os sistemas fibra de celulose-0,2% microcelulose cristalina e fibra de celulose-0,4% microcelulose cristalina apresentaram uma baixa inibição, segundo a classificação de OKINO *et al.* [25], resultando em uma boa compatibilidade com a matriz cimentícia-pozolânica. Já os valores médios das pastas contendo o sistema fibra de celulose-0,6% microcelulose cristalina apresentaram uma moderada inibição e foram estatisticamente diferentes dos sistemas de fibra de celulose-0,2% de microcelulose cristalina e fibra de celulose-0,4% de microcelulose cristalina. Sendo assim, o sistema fibra de celulose-0,6%microcelulose cristalina, pode apresentar incompatibilidade química com a matriz cimentícia-pozolânica.

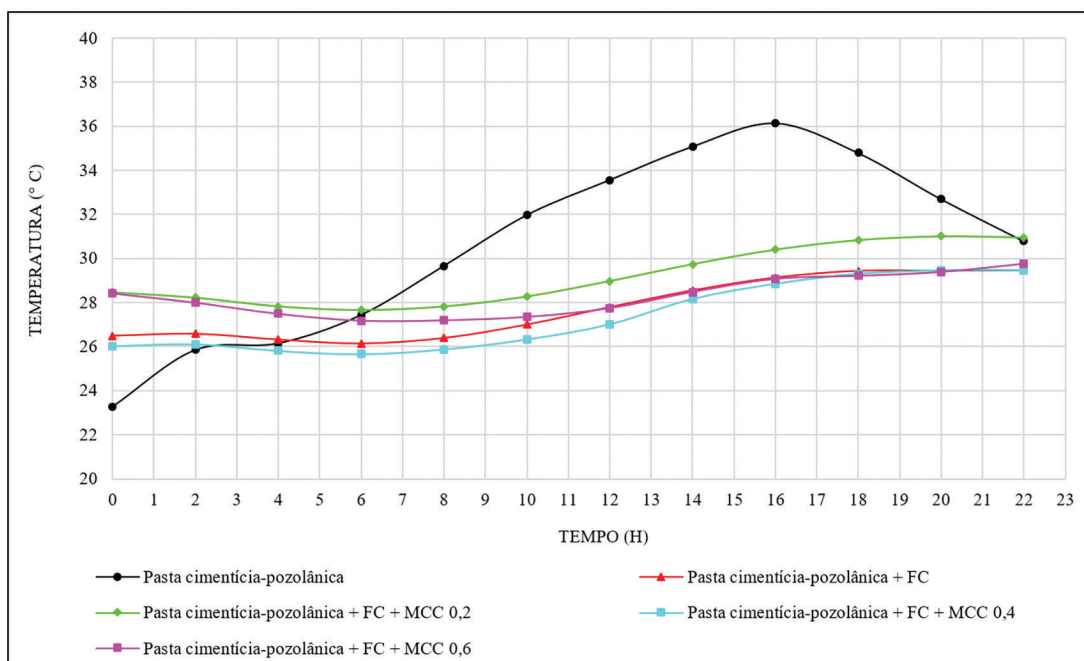


Figura 8: Curva de hidratação do sistema cimentício-pozolânico com celuloses FC/MCC

Tabela 10: Tempo e temperatura máxima.

| TRATAMENTO | TEMPO PARA ALCANÇAR A TEMPERATURA MÁXIMA (h) | TEMPERATURA MÁXIMA (°C) |
|--|--|-------------------------|
| Pasta cimentícia-pozolânica | 15,55 | 36,14 |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC | 20,66 | 29,51 |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC + MCC 0,2 | 18,51 | 31,01 |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC + MCC 0,4 | 20,33 | 29,75 |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC + MCC 0,6 | 21,96 | 29,46 |

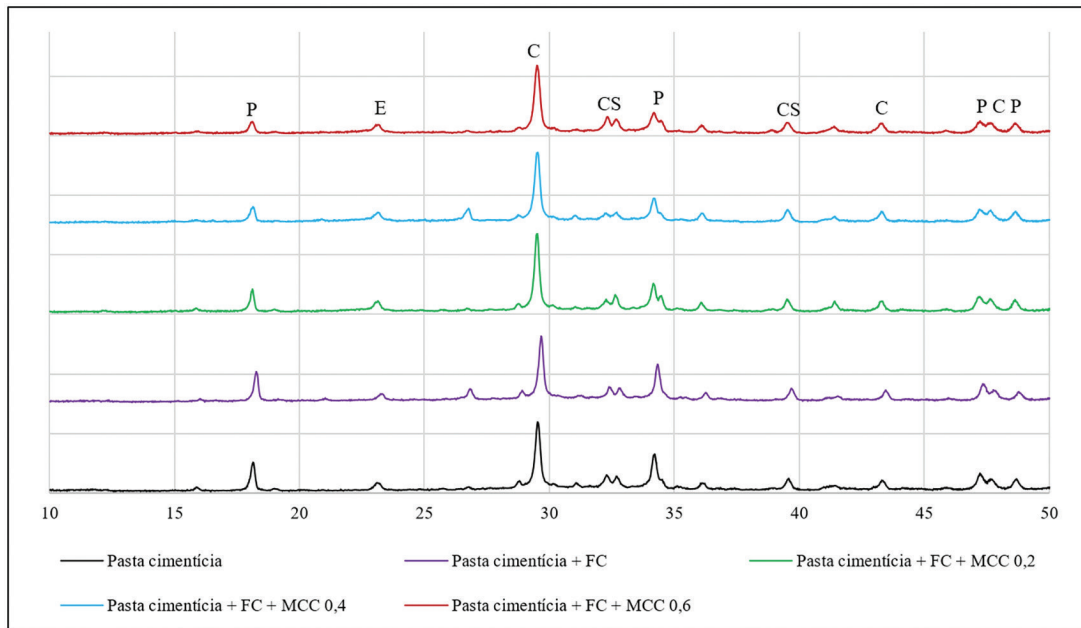


Figura 9: Resultado de DRX do sistema cimentício com celuloses FC/MCC. Onde: P = Portlandita; E = Etringita; CS = silicato de cálcio hidratado; C = Calcita.

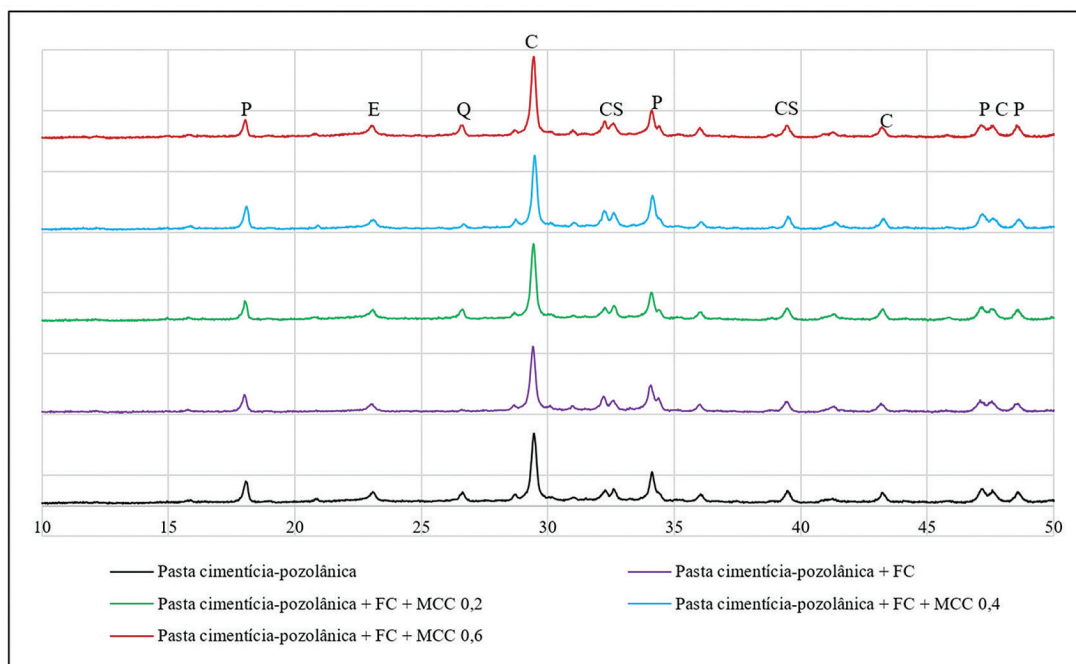


Figura 10: Resultado de DRX do sistema cimentício com celuloses FC/MCC. Onde: P = Portlandita; E = Etringita; Q = Quartzo; CS = silicato de cálcio hidratado; C = Calcita.

O teor de microcelulose cristalina (0,6%) reduziu significativamente a hidratação da matriz cimentícia-pozolânica. Podendo ser justificado pelo fato que a cinza volante no sistema diminui a relação cálcio/silica (CaO/SiO_2) do cimento [51] e as microceluloses cristalinas possuem altos números de grupos hidroxila em que os átomos de oxigênio com elétrons desemparelhados se ligam aos íons cálcio, causando redução nos locais de nucleação ativa na hidratação da matriz [52, 53] Esses dois fatores combinados podem indicar um aumento no consumo de hidróxido de cálcio e no teor de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), esse fenômeno foi relatado por ELFEKY *et al.* [54].

4.4. Efeito da hidratação por Difração de raios-X das pastas cimentícias e cimentícias-pozolânicas com celulose FC/MCC

Os difratogramas das pastas cimentícias e cimentícias-pozolânicas com adição de FC e do sistema FC/MCC, aos 28 dias de cura, com picos de intensidade normalizados, são apresentados nas Figuras 9 e 10.

Tabela 11: Índice de inibição das pastas cimentícias-pozolânicas com as celulosas.

| TRATAMENTO | VALORES MÉDIOS DO ÍNDICE DE INIBIÇÃO (%) |
|--|--|
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC | 6,5717 ^{ab} |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC + MCC 0,2 | 4,1200 ^b |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC + MCC 0,4 | 4,5231 ^b |
| Pasta cimentícia-pozolânica + FC + MCC 0,6 | 10,5082 ^a |

*Médias seguidas de mesma letra não diferem estatisticamente entre, pelo teste de Tukey a 95% de probabilidade.

A partir das comparações dos difratogramas produzidos pela presente análise com difratogramas encontrados na literatura [27, 39, 55-57] foi possível identificar as fases cristalinas a partir da hidratação da amostra de referência (sem celulosas FC e MCC) e dos diferentes compósitos produzidos. Os padrões de difração de raios-X das amostras com e sem adição das celulosas FC/MCC mostraram os produtos de hidratação esperados, incluindo a presença de portlandita (P) ($2\theta = 18,26^\circ; 34,38^\circ; 48,94^\circ$) calcita (C) ($2\theta = 29,65^\circ$) e silicato de cálcio hidratado (CS) ($2\theta = 32,54^\circ$).

Os resultados dessa análise mostraram que as amostras contendo celulosas (FC e MCC), apresentaram fases cristalinas semelhantes à amostra de referência, indicando que as formulações dos compósitos avaliados podem ser empregadas sem alterar a conformação cristalina das fases mineralógicas da matriz cimentícia e cimentícia-pozolânica.

Contudo, à medida que se aumenta a porcentagem de MCC na matriz cimentícia, ocorre a redução dos principais picos de magnitude da portlandita. As micro ou nanocelulosas podem se ligar quimicamente ao Ca^{2+} por meio de ligações eletrostáticas causando queda na concentração de portlandita na matriz [58]. Esse fenômeno foi também encontrado por KAMASAMUDRAM *et al.* [59] que justificou pelo fato que nano ou microcelulosas tem uma área de superfície maior e pode se ligar com mais quantidade de íons de cálcio. A redução do teor de portlandita reduzirá a formação de gesso e consequentemente a produção de etringita ou monossulfato [42]. FU *et al.* [4], justificou pelo fato que as micro ou nanocelulosas favorecem a hidratação dos C-S-H.

Nas pastas cimentícias-pozolânicas com celulosas FC/MCC não houve nenhuma alteração dos picos de magnitude, na idade de 28 dias, porém as reações pozolânicas precisam de uma idade maior para ocorrer [38], como pode ser observado pela presença do pico de quartzo ($2\theta = 26,7^\circ$). Sendo assim, é possível que o difratograma das pastas cimentícias-pozolânicas com adição de celulosas FC/MCC sofra alteração em idades posteriores.

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, o efeito combinado de duas adições celulósicas (FC e MCC) foram avaliados em sistemas de matrizes cimentícias e cimentícias-pozolânicas, no processo de hidratação nas primeiras horas (22h), e aos 28 dias. A partir dos resultados pode-se concluir que:

- As celulosas (FC e MCC) apresentaram baixa inibição com a matriz cimentícia, não havendo diferença estatística entre elas, podendo concluir que os dois tipos de celulosas (FC e MCC) apresentam uma boa compatibilidade química com a matriz cimentícia;
- O sistema de adições de FC/0,6MCC apresentou moderada inibição com a matriz cimentícia-pozolânica, e foi diferente significativamente das demais adições celulósicas, podendo apresentar incompatibilidade química a matriz cimentícia-pozolânica;
- Na análise de DRX, foram encontrados efeitos significativos da presença da celulose MCC na matriz cimentícia, nos picos de magnitude da Portlandita. O aumento do teor de MCC mostra que o processo de hidratação é menor;
- Para as matrizes cimentícias-pozolânicas, a adição das celulosas (FC e MCC) não alterou os picos de magnitude do difratograma de raios-X. Pode-se concluir que é necessário um tempo maior para avaliar o difratograma de raios-X das pastas cimentícias-pozolânicas com as celulosas FC/MCC.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] SOROUSHIAN, P., WON, J.P., HASSAN, M., “Durability characteristics of CO₂-cured cellulose fiber reinforced cement composites”, *Construction & Building Materials*, v. 34, pp. 44–53, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.016>.

- [2] FERREIRA, S.P.C., “Desenvolvimento de compósitos cimentícios reforçados por celulose microcristalina”, Tese de M.Sc., Universidade do Minho Escola de Engenharia, Portugal, 2016.
- [3] YANG, Z., XIAO, H., ZHANG, L., *et al.*, “Fast determination of oxides content in cement raw meal using NIR-spectroscopy and backard interval PLS with genetic algorithm”, *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomocelular Spectroscopy*, v. 223, pp. 117327, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2019.117327>. PubMed PMID: 31280123.
- [4] FU, T., MOON, R.J., ZAVATTIERI, P., *et al.*, “Cellulose nanomaterials as additives for cementitious materials”, *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites*, v. 20, pp. 455–482, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100957-4.00020-6>.
- [5] BARNAT-HUNEK, D., GRZEGORCZYK-FRAŃCZAK, M., SZYMAŃSKA-CHARGOT, M., *et al.*, “Effect of eco-friendly cellulose nanocrystals on physical properties of cement mortars”, *Polymers*, v. 11, n. 12, pp. 2088, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/polym11122088>. PubMed PMID: 31847175.
- [6] GHAHARI, S., ASSI, L.N., ALSALMAN, K.E.A., *et al.*, “Fracture properties evaluation of cellulose nanocrystals cement paste”, *Materials (Basel)*, v. 13, n. 11, pp. 2507, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma13112507>. PubMed PMID: 32486384.
- [7] SAIN, S., SENGUPTA, S., KAR, A., *et al.*, “Effect of modified cellulose fibres on the biodegradation behaviour of in-situ formed PMMA/cellulose composites in soil environment: isolation and identification of the composite degrading fungus”, *Polymer Degradation & Stability*, v. 99, pp. 156–165, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.012>.
- [8] BALEA, A., FUENTE, E., BLANCO, A., *et al.*, “Nanocelluloses: natural-based materials for fiber-reinforced cement composites. A critical review”, *Polymers*, v. 11, n. 3, pp. 518, 2019. <http://dx.doi.org/10.3390/polym11030518>. PubMed PMID: 30960502.
- [9] MOSLEMI, A.A., MANGALA, P., “The hydration behavior of kraft and CMP/RMP Pulp and paper Sludge-Portland cement mixtures”, *Inorganic Bonded Wood and Fibre Composite Materials*, v. 4, pp. 12–18, 1995.
- [10] RAABE, J., SANTOS, L.P., MENEZZI, C.H.S., *et al.*, “Effect of nano-silica deposition on cellulose fibers on the initial hydration of the Portland cement”, *BioResources*, v. 13, n. 2, pp. 3525–3544, 2018. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.13.2.3525-3544>.
- [11] ARDANUY, M., CLARAMUNT, J., TOLEDO FILHO, R.D., “Cellulosic fiber reinforced cement-based composite: a review of recent research”, *Construction & Building Materials*, v. 79, pp. 115–128, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.01.035>.
- [12] CAO, Y., ZAVATIERI, P., YOUNGBLOOD, J., *et al.*, “The relationship between cellulose nanocrystal dispersion and strength”, *Construction & Building Materials*, v. 119, pp. 71–79, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.077>.
- [13] HOFSTRAND, A.D., MOSLEMI, A.A., GARCIA, J.F., “Curing characteristics of Wood particles from nine northern Rocky Mountain species mixed with portland cement”, *Forest*, v. 34, n. 2, pp. 57–61, 1985.
- [14] BERALDO, A.L., PIMENTEL, L.L., LIMA, I.L., *et al.*, “Efeito de tratamentos físicos-químicos sobre a resistência à compressão de compósitos madeira-cimento”, In: *Encontro Brasileiro em Madeiras e em Estruturas de Madeira*, v. 4, pp. 261-271, Florianópolis, 1998.
- [15] BALEY, C., “Analysis of the flax fibers tensile behavior and analysis of the tensile stiffness increase”, *Composites. Part A, Applied Science and Manufacturing*, v. 33, n. 7, pp. 415–422, 2002. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X\(02\)00040-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1359-835X(02)00040-4).
- [16] BERALDO, A.L., VIEIRA, F.F., “Argamassa com adição de fibras de sisal”, In: *V Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas*, São Paulo, 2003.
- [17] IWAKIRI, S., *Painéis de madeira reconstituída*, Curitiba, FUPEF, 2005.
- [18] FAN, M., NDIKONTAR, M.K., ZHOU, X., *et al.*, “Cement-bonded composites made from tropical woods: compatibility of wood and cement”, *Construction & Building Materials*, v. 36, pp. 135-140, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.089>.
- [19] SAWSEN, C., FOUZIA, K., MOHAMED, B., *et al.*, “Optimizing the formulation of flax fiber-reinforced cement composites”, *Construction & Building Materials*, v. 54, pp. 659–664, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.12.038>.
- [20] MARQUES, M.L., LUZARDO, F.H., VELASCO, F.G., *et al.*, “Compatibility of vegetable fibers with Portland cement and its relationship with the physical properties”, *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 20, n. 5, pp. 466–472, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v20n5p466-472>.

- [21] MARQUES, M.L., VELASCO, F.C.G., LUZARDO, F.H.M., *et al.*, “Evaluation of the green coconut fiber compatibility with cement by using diferente calculation methods”, *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 9, n. 7, pp. 171–187, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2018.007.0016>.
- [22] BILBA, K., ARSENE, M.A., OUENSANGA, A., “Sugar cane bagasse fibre reinforced cement composites. Part I. Influence of the botanical componentes of bagasse on the setting of bagasse/cement composite”, *Cement and Concrete Composites*, v. 25, n. 1, pp. 91–96, 2003. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(02\)00003-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(02)00003-3).
- [23] ONUAGULUCHI, O., BANTHIA, N., “Plant-based natural fibre reinforced cement composites: a review”, *Cement and Concrete Composites*, v. 68, pp. 96–108, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.02.014>.
- [24] WEATHERWAX, R.C., TARKOW, H., “Effect of wood on seting of Portland cement”, *Forest Products Journal*, v. 14, pp. 567–568, 1964.
- [25] OKINO, E.Y.A., SOUZA, M.R.D., SANTANA, M.A.E., *et al.*, “Chapa aglomerada de cimento-madeira de *Hevea brasiliensis* Müll. Arg.”, *Revista Árvore*, v. 28, n. 3, pp. 451–457, 2004. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622004000300016>.
- [26] ALMEIDA, A.E.F.S., TONOLI, G.H.D., SANTOS, S.F., *et al.*, “Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age”, *Cement and Concrete Composites*, v. 42, pp. 49–58, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.05.001>.
- [27] PIZZOL, V.D., MENDES, L.M., SAVASTANO JUNIOR, H., *et al.*, “Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber-cement composites”, *Construction & Building Materials*, v. 68, pp. 750–756, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.06.055>.
- [28] SANTOS, S.F., TONOLI, G.H.D., MEJIA, J.E.B., *et al.*, “Non-conventional cement-based composites reinforced with vegetable fibers: a review of strategies to improve durability”, *Materiales de Construcción*, v. 65, n. 317, pp. e041, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.3989/mc.2015.05514>.
- [29] WEI, J., MA, S., THOMAS, D., “Correlation between hydration of cement and durability of natural fiber-reinforced cement composites.”, *Corrosion Science*, v. 106, pp. 1–15, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.020>.
- [30] PAVASARS, I., HAGBERG, J., BORÉN, H., *et al.*, “Alkaline degradation of cellulose: mechanisms and kinetics”, *Journal of Polymers and the Environment*, v. 11, n. 2, pp. 39–47, 2003. doi: <http://dx.doi.org/10.1023/A:1024267704794>.
- [31] JUÁREZ, C., DURÁN, A., VALDEZ, P., *et al.*, “Performance of “*Agave lecheguilla*” neutral fiber in Portland cement composites exposed to severe environment conditions”, *Building and Environment*, v. 42, n. 3, pp. 1151–1157, 2007. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2005.12.005>.
- [32] GUTIÉRREZ, R.M., DÍAZ, L.N., DELVASTO, S., “Effect of pozzolans on the performance of fiber-reinforced mortars”, *Cement and Concrete Composites*, v. 27, n. 5, pp. 593–598, 2005. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2004.09.010>.
- [33] DIAMOND, S., “On the glass presente in low-calcium and in high-calcium flyashes”, *Cement and Concrete Research*, v. 13, n. 4, pp. 459–464, 1983. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846\(83\)90002-9](http://dx.doi.org/10.1016/0008-8846(83)90002-9).
- [34] HOPPE FILHO, J., “*Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto*”, Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [35] FRENCH, A., CINTRÓN, M.S., “Cellulose polymorphy, crystallite size, and the segal crystallinity index”, *Cellulose (London, England)*, v. 20, n. 1, pp. 583–588, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-012-9833-y>.
- [36] PEREIRA, P.H.F., ROSA, M.F., CIOFFI, M.O.H., *et al.*, “Vegetal fibers in polymeric composites: a review”, *Polímeros*, v. 25, n. 1, pp. 9–22, 2015. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1722>.
- [37] 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, ABNT, 2016.
- [38] HOPPE FILHO, J., RODRIGUES, C.S., RIBEIRO, L.S.O.P., *et al.*, “Evaluation of sample drying methods to determine the apparent porosity and estimation of degree of hydration of Portland cement pastes”, *Journal of Building Pathology and Rehabilitation*, v. 6, n. 1, pp. 1–11, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s41024-020-00095-x>.

- [39] MARTINS, M.C., LANGARO, E.A., MACIOSKI, G., *et al.*, “External ammonium sulfate attack in concrete: analysis of the current methodology”, *Construction & Building Materials*, v. 277, pp. 122252, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122252>.
- [40] MATOS, P.R., JUNCKES, R., PRUDÊNCIO JUNIOR, L.R., “Influência do uso de cinza volante na elevação adiabática de temperatura e resistência à compressão de concretos”, *Revista Matéria*, v. 24, n. 2, pp. e12359, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620190002.0674>.
- [41] DESCHNER, F., WINNEFELD, F., LOTHENBACH, B., *et al.*, “Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 10, pp. 1389–1400, 2012. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.06.009>.
- [42] MEHTA, K., MONTEIRO, P.J.M., *Concreto: estrutura, propriedades e materiais*, 3 ed., São Paulo, Ibracon, 2008.
- [43] JUILLAND, P., GALLUCCI, E., FLATT, R., *et al.*, “Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 40, n. 6, pp. 831–844, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.01.012>.
- [44] LAWRENCE, P., CYR, M., RINGOT, E., “Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 6, pp. 1092–1105, 2005. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.004>.
- [45] NICOLEAU, L., SCHREINER, E., NONAT, A., “Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium Silicate”, *Cement and Concrete Research*, v. 59, pp. 118–138, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.006>.
- [46] NILI, M., SALEHI, A.M., “Assessing the effectiveness of pozzolans in massive highstrength concrete”, *Construction & Building Materials*, v. 24, n. 11, pp. 2108–2116, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.04.049>.
- [47] FONSECA, T.V., MENDONÇA, L.K.M., PEDERNEIRAS, C.M., *et al.*, “Avaliação da atividade pozolânica de microssílica cinza densificada e não densificada”, *Holos*, v. 7, pp. 88–99, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2016.4195>.
- [48] DENG, M., DONG, Z., ZHANG, C., “Experimental investigation on tensile behavior of carbon textile reinforced mortar (TRM) added with short polyvinyl alcohol (PVA) fibers”, *Construction & Building Materials*, v. 235, pp. 117801, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117801>.
- [49] FERRARA, L., FERREIRA, S.R., TORRE, M.D., *et al.*, “Effect of cellulose nanopulp on autogenous and drying shrinkage of cement based composites”, In: Sobolev, K., Shah, S. P. (eds.), *Nanotechnology in construction*, Cham, Springer, pp. 325-330, 2015. doi: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-17088-6_42.
- [50] BANTHIA, N., BINDIGANAVILE, V., AZHARI, F., *et al.*, “Curling control in concrete slabs using fiber reinforcement”, *Journal of Testing and Evaluation*, v. 42, n. 2, pp. 390–397, 2014. doi: <http://dx.doi.org/10.1520/JTE20120111>.
- [51] WANG, A., ZHANG, C., SUN, W., “Fly ash effects: III. The microaggregate effect of fly ash”, *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 11, pp. 2061-2066, 2004. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.03.002>.
- [52] JIAO, L., SU, M., CHEN, L., *et al.*, “Natural cellulose nanofibres as sustainable enhancers in construction cement”, *PLoS One*, v. 11, n. 12, pp. 1-13, 2016. doi: <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0168422>.
- [53] FLORES, J., KAMALI, M., GHAREMANINEZHAD, A., “An investigation into the properties and microstructure of cement mixtures modified with cellulose nanocrystal.”, *Materials (Basel)*, v. 10, n. 5, pp. 498, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.3390/ma10050498>. PubMed PMID: 28772857.
- [54] ELFEKY, M.S., YOUSSEF, P., ELTAIR, A.M., *et al.*, “Effect of nano sílica addition on enhancing the performance of cement composites reinforced with nano cellulose fibers.”, *Materials Science*, v. 6, pp. 864–883, 2019.
- [55] MEJDOUB, R., HAMMI, H., SUNOL, J.J., *et al.*, “Nanofibrillated cellulose as nanoreinforcement in Portland cement: Thermal, mechanical and microstructural properties”, *Journal of Composite Materials*, v. 51, n. 17, pp. 2491–2503, 2017. doi: <http://dx.doi.org/10.1177/0021998316672090>.
- [56] SOUZA FILHO, A., PARVEEN, S., RANA, S., *et al.*, “Micro-structure and mechanical properties of microcrystalline cellulose-sisal fiber reinforced cementitious composites developed using cetytrimethylammonium bromide as the dispersing agente”, *Cellulose (London, England)*, v. 28, n. 3, pp. 1663–1686, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-020-03641-5>.

- [57] TONOLI, G.H.D., SANTOS, S.F., JOAQUIM, A.P., *et al.*, “Effect of accelerated carbonation on cementitious roofing tiles reinforced with Lignocellulosic fibre”, *Construction & Building Materials*, v. 24, n. 2, pp. 193–201, 2010. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.11.018>.
- [58] GONCALVES, J., EL-BAKKARI, M., BOLUK, Y., *et al.*, “Cellulose nanofibres (CNF) for sulfate resistance in cement based systems”, *Cement and Concrete Composites*, v. 99, pp. 100–111, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.03.005>.
- [59] KAMASAMUDRAM, K.S., ASHRAF, W., LANDIS, E.N., *et al.*, “Effects of ligno-and delignified-cellulose nanofibrils on the performance of cement-based materials”, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 13, pp. 321–323, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.090>.