

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE ENGENHARIA, CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

MARIA FERNANDA PAIDOSZ

EFEITOS DA ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM ARGAMASSAS E
PASTAS DE CIMENTO PORTLAND E SUA INFLUÊNCIA NO ATAQUE EXTERNO
POR SULFATOS

PONTA GROSSA

2023

MARIA FERNANDA PAIDOSZ

EFEITOS DA ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM ARGAMASSAS E
PASTAS DE CIMENTO PORTLAND E SUA INFLUÊNCIA NO ATAQUE EXTERNO
POR SULFATOS

Trabalho apresentado à disciplina de OTCC como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharelado em Engenharia Civil, da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Pereira

Coorientador: Prof. Msc. Marcelo Miranda Farias

PONTA GROSSA

2023

MARIA FERNANDA PAIDOSZ

**EFEITOS DA ADIÇÃO DE CELULOSE NANOFIBRILADA EM
ARGAMASSAS E PASTAS DE CIMENTO PORTLAND E SUA
INFLUÊNCIA NO ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS**

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Eduardo Pereira

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof.^a Msc. Fernanda Brekailo

Departamento de Engenharia Civil – Universidade Estadual de Ponta Grossa

Prof.^a Dra Andressa Gobbi

Departamento de Construção Civil – Universidade Federal do Paraná

Ponta Grossa, 21 de novembro de 2023

Dedico este trabalho aos meus pais,
Marinei e Marcelo, que não mediram
esforços para que eu chegasse até
aqui!
A vocês, todo meu amor e gratidão!

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela graça da vida, e por todas as oportunidades e experiências me concedidas até os dias de hoje.

À Nossa Senhora Aparecida, Mãezinha do Céu, por sempre me proteger com seu manto todos os dias, e por todas as bênçãos recebidas.

Ao Prof. Dr. Eduardo Pereira e ao Prof. Msc. Marcelo Miranda Farias, por toda dedicação, paciência, serei eternamente grata por todo conhecimento adquirido com vocês.

À minha família, por todo apoio para alcançar meu objetivo. Em especial aos meus pais, Marinei e Marcelo, meus irmãos, Marcelo Júnior e Marina, os quais nunca medem esforços para contribuírem com meu crescimento. Vocês foram meu combustível essencial para chegar até aqui.

Ao meu companheiro Breno, por todo carinho e paciência, auxílio prestado em alguns momentos do laboratório. Obrigada por compartilhar a vida comigo.

As amizades adquiridas ao longo desses anos. Especialmente as “Chicas”. a “Família dos Cria”, por todo apoio, carinho, conselhos. Essa jornada se tornou mais leve com vocês

À Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), pela estrutura cedida em especial, ao Laboratório de Materiais de Construção Civil e ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu).

RESUMO

As estruturas de concreto estão sujeitas a ações nocivas do meio em que estão introduzidas, onde a sua durabilidade pode ser afetada. Dentre essas ações, o ataque por sulfatos ganha destaque. O sulfato proveniente de uma forma externa reage com os compostos cimentícios no seu interior, formando novos produtos cristalinos que geram tensões nos poros da estrutura, causando fissuras e podendo levar a estrutura à degradação avançada. Diante dessa problemática, pesquisadores têm se dedicado para avaliar alternativas visando mitigar este problema. Dentro deste contexto a adição de celulose nanofibrilada pode ser uma alternativa como material usado nas formulações atuando de forma preventiva na mitigação do surgimento de manifestações patológicas e melhorar as propriedades das matrizes. Isto pode contribuir com o aumento da durabilidade de estruturas à base de cimento Portland. A celulose nanofibrilada (CNF) é um nanomaterial biodegradável e com propriedades mecânicas notáveis e significativas, sendo capaz de alterar a resistência e o sistema dos poros de argamassas, que são propriedades que estão diretamente ligadas durabilidade dos materiais. Sendo assim, este trabalho tem por objetivo avaliar e analisar a influência da adição de celulose nanofibrilada em pastas e argamassas de cimento Portland, verificando as modificações causadas nas pastas e a expansão de argamassas quando sujeitas ao ataque por sulfatos. Para isso, teores de 0%, 0,05% e 0,10% de CNF em massa de cimento foram dispersados em pastas e argamassas que passaram por cura selada de 60 e 30 dias, e foram expostas ao sulfato de sódio seguindo a NBR 13583. Para analisar como a CNF altera as matrizes cimentícias, realizaram-se ensaios de resistência à compressão e à tração, absorção, DRX e MEV nas amostras de pasta de cimento, e análise de variação de expansão linear em barras de argamassa. Nas pastas, observou-se que a CNF causa alterações na resistência à compressão e à tração e na absorção. Nas argamassas, a CNF influencia na expansão das barras com 60 dias de cura quando comparadas com as de 30 dias. Em ambos os tipos de amostras, observou-se que ao expô-las à solução de Na_2SO_4 , a CNF sofre degradação, formando poros antes inexistentes.

Palavras-chaves: Celulose nanofibrilada. Ataque por sulfatos. Durabilidade.

ABSTRACT

Concrete structures are subject to harmful actions from the environment in which they are introduced, where their durability can be affected. Among these actions, the attack by sulfates stands out. The sulfate from an external form reacts with the cementitious compounds inside, forming new crystalline products that generate stresses in the pores of the structure, causing cracks and can lead the structure to advanced degradation. Faced with this problem, researchers have dedicated themselves to evaluating alternatives to mitigate this problem. Within this context, the addition of nanofibrillated cellulose can be an alternative as a material used in formulations, acting in a preventive way to mitigate the appearance of pathological manifestations and improve the properties of the matrices. This can contribute to increasing the durability of Portland cement-based structures. Nanofibrillated cellulose (CNF) is a biodegradable nanomaterial with remarkable and significant mechanical properties, being able to alter the resistance and pore system of mortars, which are properties that are directly linked to the durability of materials. Thus, this work aims to evaluate and analyze the influence of the addition of nanofibrillated cellulose in Portland cement pastes and mortars, verifying the modifications caused in the pastes and the expansion of mortars when subjected to attack by sulfates. For this, contents of 0%, 0.05% and 0.10% of NFC in cement mass were dispersed in pastes and mortars. who underwent sealed curing of 60 and 30 days, and were exposed to sodium sulfate according to NBR 13583. To analyze how NFC alters cementitious matrices, compressive and tensile strength, absorption and SEM tests were performed on cement paste samples, and linear expansion variation analysis on mortar bars. In the pastes, it was observed that CNF causes changes in compressive and tensile strength and absorption. In mortars, NFC influences the expansion of bars with 60 days of curing when compared to those with 30 days. In both types of samples, it was observed that when exposed to the Na₂SO₄ solution, the NFC undergoes degradation, forming pores that did not exist before

Keywords: Nanofibrillated cellulose. Sulfate attack. Durability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reações químicas envolvendo a gipsita	25
Figura 2: Mineral etringita – a) Encontrado em Ettigen, na Alemanha; b) Encontrado em Kuruman.....	28
Figura 3 - Morfologia da etringita.....	29
Figura 4 - Estrutura hierárquica da madeira e as características das microfibrilas de celulose	33
Figura 5 - Celulose e demais polímeros que a cercam	34
Figura 6 - Etapas do planejamento experimental.....	39
Figura 7 - a) Dispersador Ultra Turrax T18 Basic. b) CNF em suspensão. c) Suspensão de CNF dispersa na água de amassamento	41
Figura 8 - Sequência de procedimentos de mistura das pastas.....	42
Figura 9 - Sequência de procedimentos de mistura das argamassas.....	42
Figura 10 - a) Moldagem de pasta de cimento para ensaios de resistências; b) Corpos de prova para ensaios de absorção e capilaridade; c) Barra de argamassa para análise de expansões.....	45
Figura 11 - Índices de consistência das pastas com diferentes teores de CNF em sua composição	47
Figura 12 - Índices de consistência das argamassas com diferentes teores de CNF em sua composição	48
Figura 13 - Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de pastas de cimentos: a) com exposição ao sulfato de sódio. b) sem exposição ao sulfato de sódio	50
Figura 14 - Desenho esquemático representando como defeitos no interior dos materiais se comportam como pontos de concentração de tensões.....	51
Figura 15 - a) poro da pasta de 0,10% de CNF, com 30 dias de cura. b) poro da pasta com 0,10% de CNF, com 60 dias de cura.....	52
Figura 16 - Resistência à tração de corpos de prova cilíndricos de pastas de cimentos: a) com exposição ao sulfato de sódio. b) sem exposição ao sulfato de sódio.	52
Figura 17 - Absorção por capilaridade (72 horas) das pastas de cimento: a) com exposição ao sulfato de sódio. b) sem exposição ao sulfato de sódio	53
Figura 18 - Absorção por imersão (72 horas) das pastas de cimento: a) com exposição ao sulfato de sódio. b) sem exposição ao sulfato de sódio	54

Figura 19 - a) Poro da pasta de Referência, com 30 dias de cura, exposta ao sulfato de sódio. b) Poro da pasta com 0,05 de CNF, com 30 dias de cura, exposta ao sulfato de sódio.....	55
Figura 20 – Imagem de microscopia de pasta de cimento demonstrando a formação de pontes entre fissuras pelas fibras de CNF.....	56
Figura 21 - a) Poro da pasta de Referência, exposta ao sulfato de sódio. b) Cristal de etringita formado pelo sulfato de sódio.....	56
Figura 22 - Difratoograma de raios-X das amostras de pasta de cimento, com exposição ao sulfato de sódio: a) pasta de 30 dias – referência; b) pasta de 60 dias – referência; c) pasta de 30 dias – 0,05% CNF; d) pasta de 60 dias - 0,05% de CNF; e) pasta de 30 dias – 0,10% de CNF; f) pasta de 60 dias – 0,10% de CNF.....	57
Figura 23 - Variação linear das barras de argamassa expostas ao sulfato de sódio, com 30 dias de cura selada.....	58
Figura 24 – Variação linear das barras de argamassa expostas ao sulfato de sódio, com 60 dias de cura selada.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -Classe de agressividade ambiental e parâmetros de projeto, conforme NBR 6118:2023	18
Tabela 2 - Recomendações para relação água/cimento em diferentes condições de agressividade.	19
Tabela 3 - Mecanismos de envelhecimento e deterioração das estruturas de concreto	20
Tabela 4 - Formação da etringita tardia pelo ataque de sulfatos externos e internos	30
Tabela 5 - Caracterização físico-química do cimento CII-F-32 (continua)	40
Tabela 6 - Configurações de ensaios de resistência mecânica em corpos de prova de pasta de cimento	44
Tabela 7 - Configurações de ensaio expansão em barras de argamassa	45
Tabela 8 - Proporções dos constituintes das pastas de cimento.....	48
Tabela 9 - Proporções dos constituintes das argamassas de cimento.....	49

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivo geral	14
1.1.2	Objetivos específicos	14
1.2	JUSTIFICATIVA	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	DURABILIDADE DO CONCRETO	17
2.1.1	Degradação das matrizes cimentícias	19
2.2	ATAQUE POR SULFATOS	20
2.3	FATORES QUE INFLUENCIAM NO ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS	22
2.3.1	Composição química do cimento	22
2.3.2	pH	23
2.3.3	Temperatura	23
2.3.4	Tipo de cátion associado	24
2.4	FORMAÇÃO DE ETRINGITA	27
2.4.1	Mineral etringita	28
2.4.2	Etringita primária	28
2.4.3	Etringita tardia	30
2.5	CELULOSE NANOFIBRILADA E EFEITOS DE MITIGAÇÃO DO ATAQUE POR SULFATOS	31
2.5.1	Estrutura das fibras celulósicas	32
2.5.2	Celulose nanofibrilada (CNF)	34
2.5.3	CNF em matrizes cimentícias	36
3	METODOLOGIA	39
3.1	VARIÁVEIS DE ANÁLISE	40
3.1.1	Variáveis independentes	40
3.1.2	Variáveis dependentes	40
3.2	MATERIAIS UTILIZADOS	40
3.3	MISTURA DAS ARGAMASSAS E PASTAS	41
3.4	ESTUDO DA TRABALHABILIDADE DA ARGAMASSA E PASTAS	43
3.5	CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS E ENSAIOS REALIZADOS	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47

4.1	ESTUDO DA TRABALHABILIDADE DAS PASTAS E ARGAMASSAS.....	47
4.2	ALTERAÇÕES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAS NAS PASTAS DE CIMENTO.....	49
4.3	INFLUÊNCIA DA CNF NA EXPANSÃO DAS BARRAS DE ARGAMASSA EXPOSTAS AO SULFATO DE SÓDIO.....	58
5	CONCLUSÃO.....	60
	REFERÊNCIAS.....	62

1 INTRODUÇÃO

Por muito tempo acreditou-se que o concreto, devido às suas características de resistência aos esforços em que era submetido, apresentaria uma longa e indefinida vida útil. Com os avanços das tecnologias, novos estudos e experimentos foram realizados acerca dos materiais cimentícios, nos quais observaram-se que o concreto é vulnerável à processos de deterioração ao longo da sua utilização, devido à agressividade do ambiente em que está inserido e exposição à materiais capazes de causar reações químicas internas, e outros processos físicos degradantes (MEHTA MONTEIRO, 2008).

Com início antes da década de 1920, o estudo do comportamento do concreto em ambientes contaminados por sulfatos, indicou que nos trechos onde o concreto entra em contato com íons de sulfato (SO_4^{2-}), pode ocorrer um processo de degradação agressivo do material, chamado de “ataque por sulfatos”, sendo então necessárias medidas preventivas (SILVA, 2006). O ataque por sulfatos está associado com a interação dos íons de sulfato com a pasta de cimento, podendo se manifestar de várias formas, pois a origem dos íons de sulfatos pode ser externa e/ou interna (SOUZA, 2006).

O ataque externo por sulfatos é um processo de degradação complexo que pode comprometer a durabilidade dos materiais cimentícios expostos à ambientes ricos em sulfato (IKUMI; CAVALARO; SEGURA, 2019; WANG et al., 2021). Com a penetração de íons de sulfato nos poros da argamassa, por meio de soluções aquosas, ocorrem reações que definem o mecanismo de danos do ataque, químicos ou físicos (IKUMI; CAVALARO; SEGURA, 2019). O dano químico refere-se à degradação das propriedades mecânicas da matriz cimentícias, enquanto o dano físico refere-se à degradação causada por forças expansivas geradas no interior dos poros, que podem causar processos de fissuração (IKUMI; CAVALARO; SEGURA, 2019).

Os meios agressivos que podem conter uma grande quantidade de sulfato são: água do mar, água de pântano, lençol freático, esgotos, efluentes industriais, chuvas ácidas, entre outros. O ataque por sulfatos ocorre de diferentes formas, podendo ser classificados em quatro categorias (BROWN, 2002):

- Formação de etringita e gipsita, forma mais clássica;
- Efeito físico, associado à cristalização dos sais de sulfato;
- Ataque interno, associado à formação de etringita tardia;

- Formação de taumasita.

A formação de etringita e gipsita, forma mais comum do ataque por sulfatos externo, é resultante do ingresso de íons de sulfato do meio externo para o interior da pasta de cimento hidratada, por meio da rede de poros existente. Dentro da pasta de cimento hidratada, os sulfatos reagem com o cálcio para formar a gipsita e com as fontes de cálcio e alumínio para formar a etringita (SOUZA, 2006).

Os poros estão diretamente ligados à garantia da vida útil e qualidade das edificações (SILVA, 2006). A busca por concretos com baixa permeabilidade se torna essencial, para dificultar o fluxo de água no interior da estrutura, a fim de diminuir a presença dos íons de sulfato e a sua movimentação, reduzindo então o processo das reações causadoras da degradação (SCHMALZ, 2018). Para reduzir os poros dos materiais cimentícios, os efeitos da adição de fibras vegetais em dimensões nanométricas (nanofibras) vem sendo estudada como material de reforço para compósitos cimentícios, argamassas e concretos.

A celulose nanofibrilada (CNF), é um material biodegradável, obtido através da separação da lignina da parede celular de materiais lignocelulósicos, que por se tratar de um material nanométrico, possui uma área superficial elevada e grande potencial para ser um material de reforço, devido as suas propriedades mecânicas (HASSAN, 2012). Apresenta dentre as suas características de retenção de água, a capacidade de produção em nível comercial, origem de um material abundante e não tóxico ao meio ambiente (GONCALVES, 2019; HASSAN, 2012; MOON *et al.*, 2011).

O uso da celulose nanofibrilada possui diversas vantagens, entre elas está a elevada área específica do material, sua capacidade de formar pontes de hidrogênio, reduzindo assim a porosidade e a permeabilidade em pastas de cimento e argamassas (CLARAMUNT *et al.*, 2011; MISSOUM *et al.*, 2013; CORREIA, 2015).

Em pastas de cimento com adição de CNF, ocorrem alterações em sua absorção, propriedades mecânicas e diminuição do diâmetro dos poros. Em alguns casos a CNF pode causar um retardamento inicial do processo de hidratação do cimento, mas conforme a idade avança, as pastas de cimento com CNF apresentam hidratação contínua maior, além de diminuir abertura de fissuras, aumentar a resistência à compressão em relação às pastas sem a presença do material (FARIAS, 2022; JIAO *et al.*, 2016; KOLOUR *et al.*, 2018; GONCALVES *et al.*, 2019).

Quando utilizada em argamassas, com adição de até 0,5% de CNF em relação a massa de cimento, Goncalves e colaboradores (2019), observaram um

aumento da resistência de prismas de argamassa de cimento de uso comum, quando expostas à sulfatos após 12 semanas de cura, aumentando a resistência à compressão e à flexão.

Sendo assim, a capacidade da nanocelulose em reduzir a porosidade e a permeabilidade de pastas de cimento e argamassas, pode indicar a aptidão desse nanomaterial em diminuir os efeitos das reações causadas pelo ataque externo de sulfatos. Visto a importância da CNF em diminuir os efeitos do ataque externo por sulfatos, o presente trabalho tem por objetivo aprofundar os conhecimentos sobre a influência da celulose nanofibrilada em pastas de cimento e argamassas quando expostas ao ataque externo por sulfato.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estudar as alterações nas propriedades mecânicas e na absorção de pastas de cimento Portland contendo celulose nanofibrilada, e a influência desse material em argamassas submetidas à ataque externo por sulfatos em diferentes idades de cura.

1.1.2 Objetivos específicos

- Avaliar as mudanças causadas pelos diferentes teores de celulose nanofibrilada nas propriedades mecânicas de pastas de cimento Portland;
- Avaliar como diferentes teores de celulose nanofibrilada afetam na absorção por imersão e capilaridade de pastas de cimento Portland;
- Verificar a influência da celulose nanofibrilada nas expansões causadas pelo ataque externo por sulfatos em barras de argamassas.

1.2 JUSTIFICATIVA

Os concretos e argamassas são materiais amplamente utilizados na construção civil, em obras de diversas finalidades. Espera-se que o concreto e a argamassa resistam às diversas solicitações e ações deletérias, atribuindo durabilidade e qualidade ao produto final (PEREIRA, 2018). Mas, esses materiais estão sujeitos à degradação causada pelo meio ambiente que estão inseridos. Dentre os mecanismos de degradação, pode-se citar as reações provenientes do ataque por sulfatos.

O ataque por sulfatos é um processo complexo e comumente é encontrado em estruturas hidráulicas e construções costeiras, locais com concentrações elevadas de sulfatos. O ataque ocorre pela entrada de sulfatos no interior dos poros da matriz cimentícia, o qual reage com os compostos presentes. Essas reações podem formar cristais de etringita, os quais ocupam espaços no interior dos poros da matriz e geram forças expansivas no material, causando conseqüentemente, manifestações patológicas, tais como fissuras e rachaduras na estrutura (IKUMI; CAVALARO; SEGURA, 2019).

Visto a problemática, pesquisadores vêm estudando a viabilidade do uso de adições que possam melhorar as propriedades do concreto, aprimorando sua durabilidade. Entre essas adições, pode-se citar a celulose nanofibrilada (CNF), material biodegradável que, por se apresentar na escala nanométrica, tem alta área superficial e grande potencial como reforço devido às suas propriedades mecânicas (HASSAN, 2012).

A celulose é amplamente utilizada na indústria para a produção de papel e também é uma fonte interessante de biocombustíveis. Embora a madeira seja a principal fonte de madeira lignocelulósicos, também é possível obter esses materiais a partir de reaproveitamento de resíduos agrícolas, como cana-de-açúcar e algodão, além de plantas aquáticas e gramíneas. A produção anual de celulose atinge cerca de $1,5 \times 10^{12}$ toneladas, o que a torna praticamente uma fonte de matéria-prima inesgotável. No setor de celulose e papel, o Brasil se destaca por utilizar madeira de florestas naturais, especificamente *Pinus* e *Eucalyptus sp.*, que são reflorestados devido às condições favoráveis de solo, clima e intensidade solar no país (KLEMM *et al.*, 2005; KAUSHIK; SINGH; VERMA, 2010; BIAZUS; HORA; LEITE, 2011; CHERIAN *et al.*, 2011; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; LAVORATTI, 2015.).

A CNF provoca reduções na porosidade e permeabilidade quando utilizadas em pastas de cimento e argamassas, podendo também melhorar propriedades mecânicas do material (HASSAN, 2012; CLARAMUNT *et al.*, 2011). Segundo Gonçalves *et al.* (2019), a formação de etringita, cristal responsável pelas forças expansivas causada, dentro dos poros, cai significativamente, dando espaço para a CNF e diminuindo a degradação da estrutura. Isso pode indicar a capacidade desse nanomaterial em aumentar a resistência às expansões causadas pela reação, assim como mitigar ou atenuar a entrada dos íons agressivos no interior de argamassas e, conseqüentemente, concretos.

Este trabalho visa, então, verificar a influência da celulose nanofibrilada em processos provenientes do ataque externo por sulfatos, verificando como a CNF altera a pasta de cimento e como essas alterações influenciam na redução de expansões causadas pelo ataque em argamassas expostas por diferentes períodos em solução de sulfato de sódio.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DURABILIDADE DO CONCRETO

Durante um longo período, acreditou-se que a resistência à compressão era a principal característica a ser considerada ao se falar em estruturas de concreto. No entanto, diante das frequentes ocorrências de degradação do material, tornou-se evidente a importância de também levar em conta a durabilidade (SCHMALZ, 2018).

A durabilidade de um material refere-se ao período de tempo durante o qual ele pode ser utilizado antes de se tornar inadequado para resistir ao propósito ao qual é destinado. No caso específico do concreto, a durabilidade se relaciona à sua capacidade de resistir a ataques químicos, intempéries, abrasão e outros processos de deterioração (REBMANN, 2011).

Segundo a NBR 15575 (ABNT, 2021), a durabilidade é a capacidade da edificação e de seus sistemas de desempenhar suas funções, ao longo do tempo e sob condições de uso e manutenção especificadas. Além disso, a durabilidade é definida pela NBR 6118 (ABNT, 2023) como a capacidade da estrutura em resistir às influências ambientais previstas e definidas em conjunto pelo projetista estrutural e pelo contratante, devendo-se levar em conta no início dos trabalhos como será a interação entre a estrutura de concreto, o ambiente e as condições de uso, de operação e de manutenção.

De acordo com Mather (2014), durabilidade não é uma característica intrínseca do concreto como um todo, mas sim de um concreto em específico sujeito a ambientes específicos. Segundo o autor, um concreto durável é aquele que alcança a vida útil desejada, sem incorrer em custos excessivos de manutenção devido à degradação, no ambiente previsto para sua aplicação.

A fim de garantir a durabilidade de uma estrutura, é possível definir as características do concreto de acordo com a agressividade do ambiente em que ela está inserida, aprimorando suas propriedades para adaptá-las à vida útil esperada. Essas características podem incluir um consumo mínimo de cimento, relação máxima água/cimento (a/c), cobertura mínima das armaduras, entre outras (ROUGEAU; GUIRAUD, 2014; SCHMALZ, 2018).

A norma brasileira, NBR 6118 (ABNT, 2023), classifica os ambientes em que a estrutura de concreto está inserida de uma forma mais geral, como por exemplo:

urbana, rural, submersa, industrial, marinha e com respingos de maré. Estabelecendo então alguns parâmetros de projeto (Tabela 1).

Tabela 1 -Classe de agressividade ambiental e parâmetros de projeto, conforme NBR 6118:2023

Parâmetro de projetos	Classe de agressividade ambiental			
	I	II	III	IV
Classificação	Rural / Submersa	Urbana	Marinha / Industrial	Industrial / Respingos de maré
Agressividade	Fraca	Moderada	Forte	Muito forte
Risco de Deterioração	Insignificante	Pequeno	Grande	Elevado
Relação a/c	≤ 0,65	≤ 0,60	≤ 0,55	≤ 0,50
Classe do concreto	≥ C20	≥ C25	≥ C30	≥ C40
Cobrimento – pilar e viga (mm)	25	30	40	50
Cobrimento – laje (mm)	20	25	35	45

Fonte: Adaptado de NBR 6118 (ABNT, 2023).

Conforme apontado por Rebmann (2011), algumas normas internacionais há muito tempo já abordam o conceito de ambientes com diferentes classes de agressividade. Dhir, McCarthy e Newlands (2004) observaram a evolução das normas britânicas desde a década de 1960, que já previam nove tipos de ambientes para comparar as diferentes resistências do concreto e cobrimento. Em 1972, foram incorporados os conceitos de consumo de cimento e relação máxima a/c (REBMANN, 2011). No contexto da norma europeia (CEN EN 206-1), adotada pela norma britânica (BSI BS 8500:2006), foram contempladas 18 condições de exposição ambiental.

Embora o conceito de durabilidade introduzido em normativa seja recente no Brasil, Carneiro (1943), já considerava o conceito de classe de agressividade e máxima relação a/c. Recomendação esta (Tabela 2), que estava frente ao seu tempo, é notável que os valores de relação a/c não são muito diferentes das adotadas atualmente pela NBR 6118 (ABNT, 2023).

Tabela 2 - Recomendações para relação água/cimento em diferentes condições de agressividade.

		Extrema	Severa	Moderada
Condições de exposição		Concreto imerso em meio agressivo	Concreto em contato com água sob pressão. Concreto alternadamente em contato com água e ar. Concreto exposto às intempéries e ao desgaste.	Concreto exposto às intempéries. Concreto permanentemente imerso em meio não agressivo.
Natureza da obra. Peças:	Delgadas	0,48	0,54	0,60
	De grandes dimensões	0,54	0,60	0,65

Fonte: Carneiro (1994).

É importante que para uma estrutura mais durável, ela seja projetada e executada de forma que as informações importantes estejam interligadas, como: o traço correto da matriz cimentícia, adensamento adequado, cura efetiva e cobrimento adequado (PONTES, 2019). Costa (2001) comenta que os profissionais de engenharia têm a necessidade de considerar a durabilidade como um fator importante na eficiência de uma estrutura, ponto que deve ser considerado desde a fase de elaboração de projeto até a manutenção e uso correto de materiais, além da integração das mudanças climáticas e proteção ambiental.

Além disso, do ponto de vista ecológico, produzir materiais mais duráveis não só favorece a conservação dos recursos naturais, mas também reduz o acúmulo de resíduos da demolição de obras civis, o que contribui para um desenvolvimento mais sustentável (REZENDE, 2013).

2.1.1 Degradação das matrizes cimentícias

No campo da construção civil os impactos causados pelo consumo desenfreado dos recursos naturais, além de causar desastres ambientais, comprometem não somente o desempenho da estrutura, mas também a durabilidade, causando altos custos financeiros para manutenção, recuperação e preservação da estrutura (COSTA, 2001). A durabilidade inadequada do concreto resulta em sua deterioração, podendo ser causada por fatores físicos, químicos e mecânicos. Neville (2015) ressalta que a deterioração raramente ocorre devido a uma única causa, podendo haver sinergia entre os diferentes processos. Segundo Silva (2017), as manifestações patológicas iniciam-se pelo comprometimento da estética das

estruturas, e em casos mais extremos há uma perda de capacidade da mesma, o que pode resultar em um colapso parcial ou total.

Brandão (1998) cita que a palavra deterioração pode ser entendida como antônimo de durabilidade, visto que a situação da estrutura muda de um estado bom para um estado pior, ou seja, a degradação/degeneração de uma determinada estrutura. De acordo com Brito (2013), a degradação dos elementos de matrizes cimentícias pode ser causada tanto por fatores humanos como razão água/cimento e absorção, quanto por causas naturais como reações químicas.

A NBR 6118:2023 traz de maneira sucinta os principais mecanismos de deterioração de uma estrutura de concreto, separados em 3 grupos como mostra a Tabela 3:

Tabela 3 - Mecanismos de envelhecimento e deterioração das estruturas de concreto	
Deterioradores do concreto	<ul style="list-style-type: none"> • Lixiviação, processo responsável por dissolver os constituintes do cimento e carrear os mesmos para o exterior da estrutura. • Expansão por sulfatos, presentes em águas e solos, podem causar reações que favorecem a expansão do elemento, deteriorando o material. • Reação álcali-agregado, ocorre na presença de umidade quando a reatividade dos agregados age com os compostos da matriz cimentícia.
Deterioradores da armadura	<p>A corrosão inicia-se por:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Carbonatação, no momento é que o dióxido de carbono penetra no interior do concreto, despassivando a armadura. • Ação de cloretos, quando há uma elevada presença do mesmo torna-se possível que os íon-cloro rompam a camada de passivação da armadura. <p>OBS.: é necessário umidade para a ocorrência desses processos.</p>
Deterioradores da estrutura como um todo	<ul style="list-style-type: none"> • Ações mecânicas; • Movimentações térmicas; • Impactos; • Ações cíclicas; • Retração; • Fluência; • Relaxação;

Fonte: Adaptado de NBR 6118:2014 (ABNT, 2014).

2.2 ATAQUE POR SULFATOS

O ataque por sulfatos ao concreto é considerado um mecanismo de degradação e caracterizado por uma reação físico-química expansiva capaz de causar fissuras na matriz cimentícia que está em contato (SILVA FILHO, 1994). Os sulfatos são encontrados na água do mar, nas águas subterrâneas e nos esgotos industriais, e tendem a se manifestar em áreas planas, onde os sais se acumulam ao longo do tempo sem serem levados por correntes de água (BROWN, 2002; NEVILLE,

2015). Os sulfatos de grande abundância na natureza são os sulfatos de sódio, cálcio e magnésio, sendo considerados os mais importantes no estudo sobre o ataque ao concreto, por estarem presentes, geralmente, nos solos e em lençóis freáticos, e pelo grau de agressividade (SILVA FILHO, 1994; SCHMALZ, 2018). Estes sais não atacam o concreto quando em estado sólido, somente quando estão em solução podem exercer algum dano (NEVILLE, 2015; SCHMALZ, 2018; COSTA, 2018).

Segundo Brekailo, Pereira e Medeiros (2023), o mecanismo que leva à expansão do composto formado pelo ataque por sulfato como a gipsita e a etringita secundária, ainda são discutidos na literatura. Vários trabalhos têm sido realizados afim de aprofundar os estudos relacionados aos mecanismos de deterioração causados pelo ataque por sulfatos. Pesquisas adicionais são necessárias para melhorar a compreensão desses mecanismos expansivos (COHEN; MATHER, 1991 apud MEHTA; MONTEIRO, 2014; SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003; SOUZA, 2006; SUN *et al.*, 2013; CAMPOS; LÓPEZ; AGUADO, 2016; CHEN; QIAN; SONG, 2016; IKUMI *et al.*, 2016). Esse tipo de ataque pode ocorrer de duas maneiras: de origem interna ao concreto e de origem externa.

No ataque interno de sulfatos não ocorre a entrada de sulfatos provenientes do ambiente externo para o interior do concreto. Este tipo de ataque resulta da utilização de agregados contaminados com sulfatos de origem natural ou artificial, bem como a presença de gipsita (utilizado em um controlador de pega adicionado ao concreto) ou de sulfatos alcalinos presentes no clínquer do cimento (SCHMALZ, 2018).

Por outro lado, no caso do ataque externo de sulfatos, segundo Schmalz (2018), o sulfato que penetra no concreto é proveniente de ambientes industriais e urbanos, dos solos, águas de infiltração, e de obras de saneamento. Esses sulfatos reagem com os produtos de hidratação do cimento, causando reações expansivas.

Segundo Souza (2006), um dos tipos mais comuns de ataque por sulfatos, e amplamente estudado, ocorre quando íons de sulfatos provenientes de uma fonte externa penetram na pasta de cimento hidratada. Os sulfatos se difundem através dos poros de concreto e de outros materiais à base de cimento. Dentro da pasta de cimento hidratada, os sulfatos reagem com o cálcio, formando gipsita, e com as fontes de cálcio e alumínio para formar a etringita (SOUZA, 2006).

A perda de coesão dos produtos de hidratação do cimento, juntamente com a formação de gipsita, é responsável pela redução progressiva de resistência, rigidez e

massa, enquanto a expansão da matriz é resultado da formação de cristais de etringita, que leva a fissuração e lascamento das camadas superficiais (GOMIDES, 2001).

O ataque por sulfatos pode ainda resultar na formação de taumasita, que ocorre em condições de baixa temperatura (abaixo de 15°C), Esse composto, $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$, é formado a partir da conversão do C-S-H (silicato de cálcio hidratado) na presença de sulfatos, carbonatos e umidade (SCHMALZ, 2018). A taumasita causa a degradação progressiva da superfície do concreto, transformando a pasta de cimento endurecida em uma massa não coesa (IRASSAR, 2009; NEVILLE, 2015). O ataque simultâneo de sulfatos e carbonatos, juntamente com baixas temperaturas, leva à formação de taumasita. Embora os cimentos Portland resistentes aos sulfatos tenham menor teor de aluminatos, isso não necessariamente previne a formação de taumasita, pois o ataque ocorre principalmente no C-S-H em vez das fases aluminato (CRAMMOND, 2003; SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2003; SOUZA, 2006).

2.3 FATORES QUE INFLUENCIAM NO ATAQUE EXTERNO POR SULFATOS

Alguns fatores são importantes e podem influenciar no comportamento dos materiais cimentícios quando expostos ao ataque de íons de sulfato, como por exemplo: tipo de cimento utilizado na mistura, pH da solução, temperatura que o concreto é submetido e tipo de solução agressiva. Estes pontos serão discutidos a seguir.

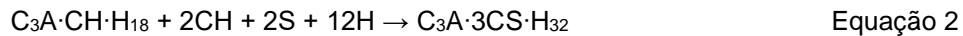
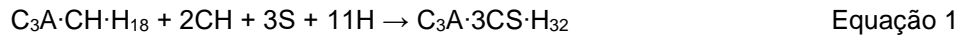
2.3.1 Composição química do cimento

A composição química do cimento utilizado na mistura pode ter influência no ataque por sulfatos. Silva Filho (1994) destaca a importância de limitar o teor de aluminato tricálcico (C_3A), pois embora a reação expansiva desse componente não seja a única que ocorre durante o processo agressivo, ainda é o fator mais relevante na resistência do cimento Portland comum ao ataque de sulfatos.

A NBR 16697 p.12 (ABNT, 2014) estabelece algumas diretrizes em relação ao uso do tipo de cimento e à resistência ao ataque por sulfato:

O cimento Portland resistente a sulfatos deve atender aos requisitos químicos, físicos e mecânicos estabelecidos conforme seu tipo e classe originais e apresentar expansão menor ou igual a 0,03%, aos 56 dias de idade ensaiado pelo método estabelecido pela ABNT NBR 13583.

Mehta e Monteiro (2014) descrevem que em cimentos Portland com mais de 5% de C₃A, a alumina predominará na forma de monossulfato hidratado (C₃A·CS·H₁₈), e acima de 8% será na forma de *hidrogarnet* (C₃A·CH·H₁₈). Quando a pasta de cimento hidratada entra em contato com íons de sulfato, devido a presença de hidróxido de cálcio, ambos os hidratados que contêm alumina se convertem em etringita (C₃A·3CS·H₃₂), conforme apresentado nas Equação 1 e Equação 2.



Os cimentos com baixo teor de C₃A normalmente têm uma relação C₃S/C₂S (silicato tricálcico/silicato dicálcico) mais elevada e esse aumento no teor de C₃S gera uma quantidade significativamente maior de portlandita (Ca(OH)₂), que por consequência pode combinar com os íons de sulfato levando à formação de gipsita (CaSO₄·2H₂O) (AL-AMOUDI, 2002; SCHMALZ, 2018).

2.3.2 pH

Estudos tem mostrado que o pH da solução contendo sulfatos desempenha um papel importante na agressividade do ataque. Pesquisadores como Brown (1981) e Ferraris *et al.* (1997), investigaram e descobriram que uma redução do pH diminui a resistência ao ataque por sulfatos, resultando em maior expansão do concreto.

Irassar (2009), destaca que o pH é um fator importante nos testes de resistência a sulfatos, pois pode afetar as fases dominantes do ataque, especialmente a formação de gipsita a partir do CH. À medida que todo o CH é consumido, o C-S-H se decompõe na tentativa de elevar o pH da solução nos poros, resultando na perda da coesão e rigidez da matriz cimentícia (IRASSAR, 2009; SCHMALZ, 2018).

2.3.3 Temperatura

A temperatura desempenha um papel fundamental no controle da velocidade das reações químicas. De acordo com Gomides (2001), um aumento de 10 °C na temperatura faz com que a velocidades das reações dobre, devido à maior mobilidade dos íons e moléculas, resultando em um aumento na velocidade de transporte da substância agressiva pelos poros do concreto.

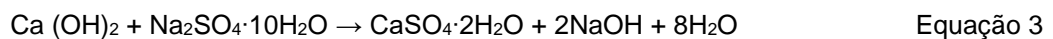
De acordo com Mangat e El-Khatib (1992), foi observado um crescimento nos cristais de etringita até uma temperatura de 40 °C. O aumento no tamanho dos cristais

de etringita e a maior adsorção de íons SO_4^{2-} criaram para um preenchimento mais rápido dos poros na matriz cimentícia, ocorrido em uma redução no tempo de interação induzida. Assim, é evidente que a temperatura desempenha um papel crucial na taxa de degradação de materiais cimentícios sujeitos ao ataque por sulfatos, pois aumenta a taxa de expansão sob pressão de cristalização. De acordo com Lawrence (1990), em soluções de sulfato de sódio, o aumento da temperatura reduz o tempo necessário para o início da expansão.

2.3.4 Tipo de cátion associado

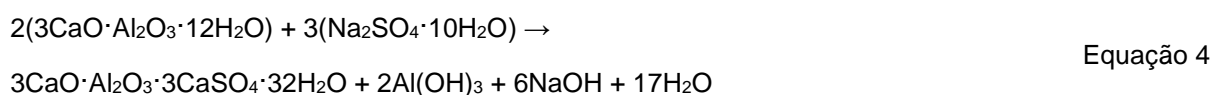
- Sulfato de sódio

Segundo Costa (2004), o sulfato de sódio é cerca de 20 vezes mais solúvel que o sulfato de cálcio. Quanto em alta concentração (> 8000 ppm), reage com o CH, formando a gipsita ($\text{NaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bem como conhecido por sulfato de cálcio dihidratado, e devido ao aumento de volume, provoca expansão e fissuração da matriz cimentícia (Equação 3), como subproduto da reação tem-se o hidróxido de sódio, que mantém a alta alcalinidade do sistema e propicia a estabilidade do principal produto de hidratação do cimento, o C-S-H, evitando sua decomposição (MEHTA; MONTEIRO, 2014).



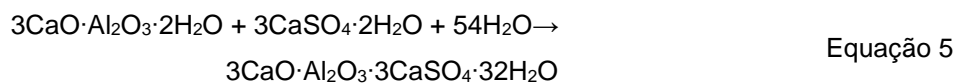
De acordo com Schmalz (2018), foram observados em alguns casos que a formação da gipsita pode levar à deterioração da pasta de cimento Portland em um processo que ocorre em etapas, inicialmente, ocorre uma redução do pH do sistema, seguida por perda de rigidez e resistência, e posteriormente, ocorre expansão e fissuração do material, e por fim, o concreto se transforma em uma massa não coesa.

Quando em concentrações inferiores a 1000 ppm SO_4/l , reage com o aluminato de cálcio hidratado, formando a etringita e o hidróxido de sódio (Equação 4). Causando ao concreto as mesmas consequências: expansão e fissuração (SCHMALZ, 2018).



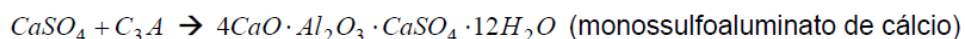
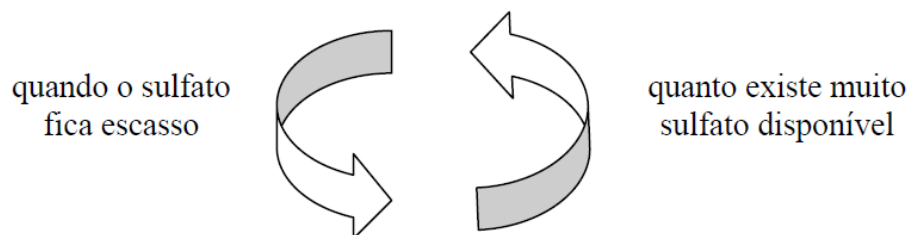
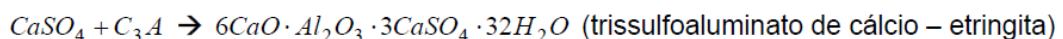
- Sulfato de cálcio

Tanto na forma anidra quanto na forma hidratada ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), o sulfato de cálcio (CaSO_4), presente na natureza, possui baixa solubilidade, porém é altamente agressivo ao concreto (SCHMALZ, 2018). Essa agressividade é resultado da reação da gipsita com o aluminato tricálcico (C_3A) (Equação 5), formando a etringita, que tem um volume 2,5 vezes maior que o C_3A (SILVA FILHO, 1994). Essa reação expansiva leva à formação de fissuras na matriz do concreto, aumentando sua permeabilidade e acelerando o processo de degradação (SCHMALZ, 2018).



Segundo Souza (2006), durante a hidratação do cimento Portland, ocorre a formação de etringita como resultado da reação entre a gipsita (que está presente no cimento como um regulador de pega) e os aluminatos. Gradualmente, essa etringita é convertida em monossulfoaluminato de cálcio conforme a gipsita é consumida na mistura. No entanto, quando o material cimentício já endurecido entra em contato com sulfatos presentes no ambiente, ocorre uma alteração no equilíbrio e monossulfoaluminato tende a retornar ao seu estado original, resultando na formação de etringita, como ilustra a Figura 1.

Figura 1 - Reações químicas envolvendo a gipsita

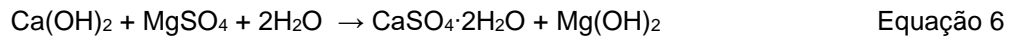


Fonte: Souza, 2006.

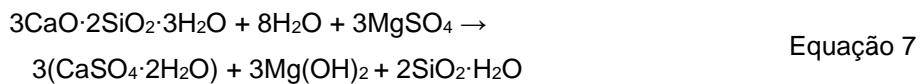
- Sulfato de magnésio

O sulfato de magnésio, que é considerado trinta e cinco vezes mais solúvel que o sulfato de cálcio, é reconhecido como um dos sulfatos mais agressivos ao

concreto (SCHMALZ, 2018). Sua interação química envolve tanto o ânion SO_4^{2-} quanto o cátion Mg^{2+} . Ambos reagem com o hidróxido de cálcio (CH), resultando na formação de gipsita e brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), conforme descrito na Equação 6 (SOUZA, 2006).



O processo de formação de brucita consome grande quantidade de CH que, ao se esgotar, reduz a quantidade de pH da solução existente nos poros. Para restabelecer o pH e manter a estabilidade, o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) libera hidróxido de cálcio (CH) na solução, resultando em uma descalcificação gradual e, conseqüentemente, na perda da estrutura cimentícia. Com a desestabilização, o C-S-H reage com o sulfato de magnésio, resultando na formação de gipsita, hidróxido de magnésio e gel de sílica (Equação 7) (SANTHANAM; COHEN; OLEK, 2001).



Em situações de ataque avançado, ocorre a substituição completa de cátion Ca^+ pelo Mg^{2+} , resultando na formação de silicato hidratado de magnésio (M-S-H). Esse composto é considerado um material não cimentício, indicando que a estrutura original do concreto foi alterada de forma significativa (BONEM; COHEN, 1992).

Dessa maneira, o sulfato de magnésio causa danos ao concreto por conta da expansão e fissuração, consequência da gipsita, além de resultar na perda de resistência por dissolução do C-S-H (SCHMALZ, 2018). Neville (2015) menciona a possibilidade de ocorrer uma reação entre hidróxido de magnésio e gel de sílica, o que também contribui para a deterioração do concreto.

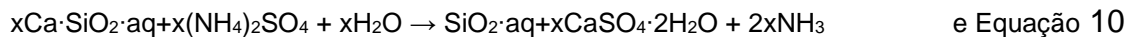
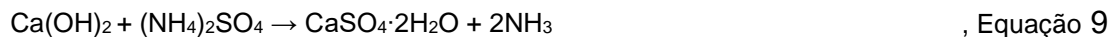
- Sulfato de amônio

Considerado o sulfato mais agressivo ao concreto. O processo de degradação do sulfato de amônio passa por um ataque combinado de sulfato e ácido em sua reação (SKALNY *et al.*, 2002). A reação inicia-se após a penetração dos íons de sulfato de amônio na superfície do concreto, após esse processo os íons de sulfato

começam a interagir com os produtos resultantes da hidratação do cimento (MARTINS, 2022).

Segundo Martins (2022), o sulfato de amônio reage com o hidróxido de cálcio (portlandita), principal regulador do pH no concreto, e libera amônio gasoso. A reação se mantém ativa até que todo o hidróxido de sódio seja consumido, o que causa redução do pH existente e, posteriormente, desestabilizando a matriz cimentícia que, por sua vez libera íons de cálcio, afim de aumentar o pH (SKALNY *et al.*, 2002; MARTINS, 2022).

O sulfato de amônio também reage com o C-S-H, onde inicialmente causa uma diminuição da relação Cálcio/Sílica e, ocasionalmente pode ocorrer a transformação em sílica hidratada amorfa (SKALNY *et al.*, 2002; AMIN, 2017). A reação está descrita na Equação 8, Equação 9 e Equação 10. A reação citada acima está relacionada à perda de resistência mecânica da matriz cimentícia, desencadeada devido a redução do pH da solução nos poros da matriz (MILETIC, 1997; SKALNY *et al.*, 2002; MARTINS, 2022).



2.4 FORMAÇÃO DE ETRINGITA

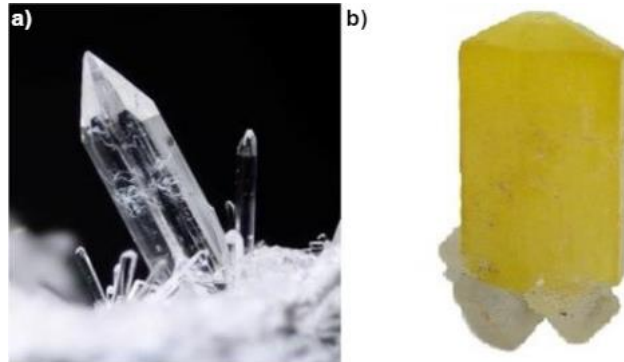
A etringita, é um composto químico formado pela presença de enxofre, alumínio, cálcio e água. Sua formação ocorre principalmente devido a reação com íons SO_4^{2-} . Esse fenômeno pode acontecer no concreto tanto em estágios iniciais de hidratação, chamado de etringita primária, como após o endurecimento do material, quando é denominado de etringita secundária ou DEF (*Delayed Ettringite Formation*) (PONTES, 2019).

A formação tardia da etringita é considerada uma manifestação patológica, pois provoca expansão ao concreto, resultando na fissuração da pasta (PONTES, 2019). Esse processo pode levar à degradação do material, com sintomas subsequentes de deterioração. A composição química desse composto é representada por $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, e seu processo de formação pode variar entre a primária e a secundária (PONTES, 2019).

2.4.1 Mineral etringita

A etringita pode também ser encontrada em forma de mineral natural, apresentando morfologia de pequenos cristais prismáticos, com sistema trigonal, podendo também ocorrer em formato de agulha. Sua coloração normalmente é amarelo brilhante, incolor ou branca, conforme Figura 2 (MATTOS, 2017).

Figura 2: Mineral etringita – a) Encontrado em Ettigen, na Alemanha; b) Encontrado em Kuruman.



Fonte: Mattos, 2017.

Esse mineral é amplamente encontrado na Europa, com uma presença significativa em várias regiões da Itália e da Alemanha. Um lugar em particular, o município de Ettringen, deu origem ao nome da terminologia mineralógica associada a ele. Além disso, existem registros da ocorrência desse material na América do Norte, nos Estados Unidos, e no sul da África, em cidades como Kuruman, Hotazel e Black Rock. Na Ásia, também são encontrados depósitos desse mineral no Japão, Israel, Jordânia e Palestina (MATTOS, 2017).

No que se diz respeito à composição química, o mineral etringita possui fórmula química representada por $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Esse material é facilmente solúvel em ácidos diluídos e parcialmente solúvel em água, onde sua dissolução resulta em uma solução alcalina (PONTES, 2017).

2.4.2 Etringita primária

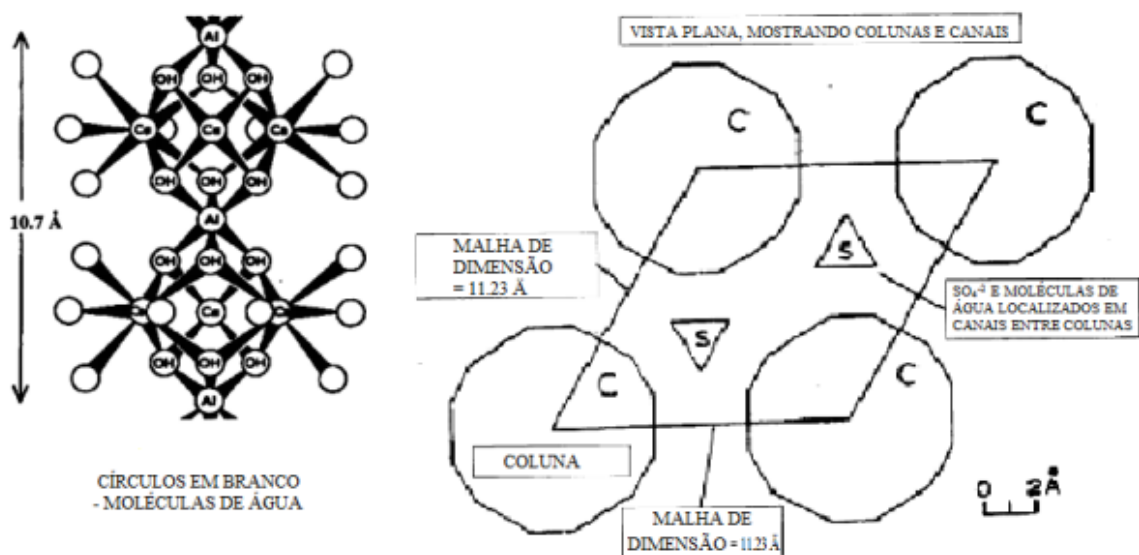
A formação inicial da etringita ocorre durante os estágios iniciais da hidratação do cimento. Segundo Pontes (2017), nesse momento, os sulfatos de cálcio dihidratados ou sulfatos solúveis presentes no ambiente reagem quimicamente, por meio hidráulico, com os aluminatos tricálcicos disponíveis na matriz cimentícia. Como

resultado dessa interação, ocorre a formação do sulfoaluminato de cálcio tricálcico hidratado, também conhecido como etringita.

De acordo com Taylor (1997) e Odler (2007), a formação da etringita primária se dá nos primeiros instantes após o contato do cimento com a água, ainda durante o estágio de pré-indução. Taylor (1997) também observa que os cristais de etringita formados nessa fase possuem um comprimento médio de 250 nm e uma espessura de 10 nm, sendo encontrados nas superfícies dos grãos de cimento ou próximos a eles. Collepardi (2003) acrescenta que, na fase inicial, a etringita não causa problemas de expansão devido a fluidez da pasta, ou seja, ela se forma quando o material ainda está em um estado plástico, sendo, portanto, flexível.

A morfologia desse composto é semelhante à dos minerais etringita, com uma estrutura química prismática baseada em colunas de matriz hexagonal, nas quais estão presentes íons de alumínio, cálcio, hidróxido e oxigênio (PONTES, 2019). Nos canais entre as colunas (Figura 3), estão localizados os íons de sulfato e moléculas de água (MATTOS, 2017).

Figura 3 - Morfologia da etringita



Fonte: Mattos, 2017.

Segundo Pontes (2019), um fator crucial a ser considerado na formação da etringita primária é a sua estabilidade, tanto química quanto térmica. Após o seu desenvolvimento inicial, o trissulfato de aluminato pode passar por interações

químicas, resultando na formação de novos compostos e, conseqüentemente, na decomposição da etringita.

2.4.3 Etringita tardia

Quando a etringita é formada de maneira homogênea durante a fase inicial de hidratação do cimento, não causa tensões prejudiciais ao material, como citado no item 2.2.2. No entanto, quando a etringita se forma após alguns meses ou anos, pode causar expansões e fissuras no concreto já endurecido (COLLEPARDI, 2003).

Segundo Taylor, Famy e Scrivenier (2001), a formação de etringita tardia, conhecida como DEF (*Delayed Ettringite Formation*), ocorre no material cimentício após o completo endurecimento, diferente da etringita formada por sulfatos externos. Em estudos desenvolvidos pelos pesquisadores citados, observou-se a ocorrência do fenômeno em concretos expostos a temperaturas elevadas (acima de 70°C).

Collepardi (2003) afirma que o termo DEF refere-se à formação tardia da etringita em geral, independente da fonte dos sulfatos, sejam eles internos ou externos, desde que o fenômeno ocorra. A Tabela 4 apresenta a DEF proveniente por ambos os tipos de ataque.

Tabela 4 - Formação da etringita tardia pelo ataque de sulfatos externos e internos

Ataque externo de sulfatos	<ul style="list-style-type: none"> • Ocorre quando um sulfato presente na água ou no solo penetra na estrutura de concreto; • Ocorre em concretos permeáveis; • Ocorre em ambientes úmidos que favorecem a difusão do SO_4^{2-} na solução aquosa contida nos poros capilares do concreto.
Ataque interno de sulfatos	<ul style="list-style-type: none"> • Ocorre em ambientes livres de sulfatos, devido à presença de sulfatos em agregados contaminados com gipsita ou devido à decomposição térmica da etringita; • É favorecido por microfissuras preliminares onde pode ocorrer o depósito de cristais de etringita; • Ocorre em ambientes úmidos que favorecem a difusão do SO_4^{2-} e outros íons reativos através de poros capilares saturados com água.

Fonte: Collepardi, 2003.

Para abranger de forma mais ampla os diferentes contextos em que a etringita se enquadra, um marco importante foi o congresso RILEM – *Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation*, realizado na França em 2002, conforme mencionado por Nordine (2008). O objetivo desse congresso foi estabelecer uma nomenclatura para a etringita. Segundo Nordine (2008), foram definidas quatro

categorias para esse composto, levando em consideração o momento de sua formação e o processo de formação no concreto:

- Formação da etringita primária (precoce): Resulta da hidratação do aluminato de cálcio na presença de gesso. Nesse caso, a etringita não causa expansão significativa.
- Formação da etringita secundária (tardia): Pode ocorrer devido à inserção de sulfato proveniente do meio externo ou, mais raramente, de um excesso de sulfato interno. Essa forma de etringita causa expansão devido à formação massiva do composto na pasta de cimento endurecida.
- Formação da etringita secundária (tardia) por recristalização: Nesse caso, a etringita se forma por meio da recristalização da etringita primária ou tardia nos espaços vazios, como poros, fissuras ou na interface entre a pasta de cimento e os agregados. Essa forma de etringita não é necessariamente expansiva, mas pode contribuir para outros fenômenos expansivos, uma vez que se dissolve e recristaliza nas fissuras formadas, aumentando a expansão.
- Formação da etringita tardia: Esse tipo de formação ocorre devido a altas temperaturas envolvidas no processo. Distingue-se das demais pela complexidade do seu processo de decomposição térmica da etringita primária (ou na sua formação) e a posterior (re)precipitação de microcristais de etringita na pasta de cimento hidratada. Essa forma de etringita causa expansão e fissuração.

Considerando as divergências existentes em relação às causas da formação da etringita tardia secundária em materiais de base cimentícia, este trabalho tem como objetivo avaliar a ocorrência da formação de etringita tardia secundária em pastas de cimento sob as seguintes condições: exposição a sulfatos externos e adição de nanocelulose a fim de mitigar o este efeito.

2.5 CELULOSE NANOFIBRILADA E EFEITOS DE MITIGAÇÃO DO ATAQUE POR SULFATOS

A adoção de materiais alternativos na indústria da construção civil tem se tornado cada vez mais relevante devido à necessidade de práticas mais sustentáveis. Esses materiais são produzidos de forma não convencional, utilizando resíduos que não possuem destino final adequado para o descarte (GOLUB; SILVA, 2017).

De acordo com Pacheco *et al.* (2016), devido às diversas demandas do mercado da construção civil, como a redução de custos, melhoria das propriedades dos produtos cimentícios e a busca por uma atividade mais sustentável, a utilização de minerais, fibras e aditivos tem se tornado cada vez mais comuns nesse setor.

Nanomateriais estão sendo estudados na construção civil, incluindo óxidos nanometálicos, nanoargilas, nanosílica, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e nanomateriais carbonáticos (SOBOLEV *et al.*, 2008; PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011; KUMAR *et al.*, 2012; GHOSH; SAIRAM; BHATTACHARJEE, 2013; WU *et al.*, 2016; GONCALVES *et al.*, 2019). Inicialmente, foram explorados para melhorar a resistência e sustentabilidade do concreto, mas também demonstraram benefícios na durabilidade dos materiais.

A maioria dos estudos analisa o potencial de utilizar resíduos de outros processos em conjunto com matrizes cimentícias, como as escórias de alto forno, sílica ativa, cinza de casca de arroz e metacaulim, adições amplamente aceitas no mercado (GÜNEYISI *et al.*, 2012; FU *et al.*, 2017; THOMAS, 2018). Além disso, há outros materiais em estudos, como grafeno, nanoargilas e fibras de origem vegetal (SAVASTANO JUNIOR; PIMENTEL, 2000; FARZADNIA *et al.*, 2013; DIMOV *et al.*, 2018).

A nanocelulose se destaca como uma adição promissora em matrizes cimentícias, devido às suas características favoráveis, como hidrofiliabilidade, disponibilidade comercial, não toxicidade, além de ser originária de um material abundante (CHEN *et al.*, 2011; MOON *et al.*, 2011; FU *et al.*, 2017; GONCALVES *et al.*, 2019; HISSEINE *et al.*, 2019).

O trabalho de Goncalves *et al.* (2019) demonstrou pela primeira vez o uso eficaz da nanocelulose para mitigar os efeitos do ataque por sulfatos. A nanocelulose, devido à sua alta retenção de água, presença de grupos hidroxila (OH) e carboxila (COOH) expostos e dimensões nanoestruturadas, atua como um sumidouro químico e reforço mecânico, proporcionando benefícios significativos na proteção contra os danos causados pelos sulfatos.

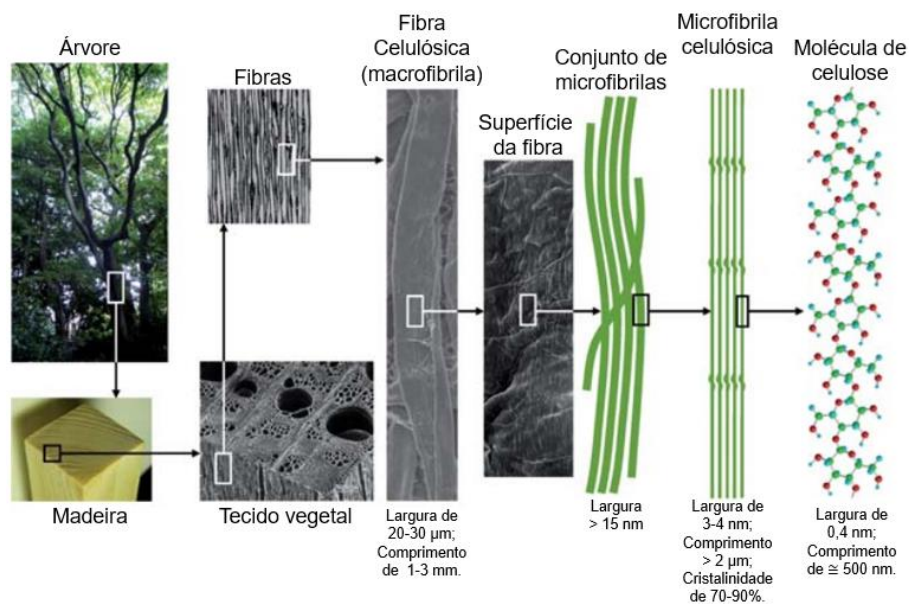
2.5.1 Estrutura das fibras celulósicas

As fibras vegetais são compostas principalmente por celulose, o biopolímero mais abundante da crosta terrestre, encontrado em diversas biomassas e madeiras (EICHHORN *et al.*, 2010; ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011). A celulose é o principal

componente da parede celular das fibras vegetais, que também contêm hemicelulose, lignina, pectina, compostos inorgânicos, proteínas, ceras e gorduras. Essas fibras estão presentes em várias partes dos vegetais, como folhas, sementes, frutos e troncos de madeira (SJÖSTRÖM, 1993; KLEMM *et al.*, 2005; HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010; KHALIL; BHAT; YUSRA, 2012; BRANDT *et al.*, 2013).

A celulose é um polímero complexo encontrado em plantas e árvores, que é composto por cadeias lineares de glicose. A estrutura hierárquica da celulose (Figura 4) vai desde árvores e tecidos vegetais até fibras celulósicas e paredes celulares, que são formadas por microfibrilas compostas por cadeias de glicose. A celulose possui regiões cristalinas e amorfas, sendo a região cristalina organizada e a região amorfa desordenada (SILVA *et al.*, 2009; ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011; MOON *et al.*, 2011; FARIAS, 2022).

Figura 4 - Estrutura hierárquica da madeira e as características das microfibrilas de celulose

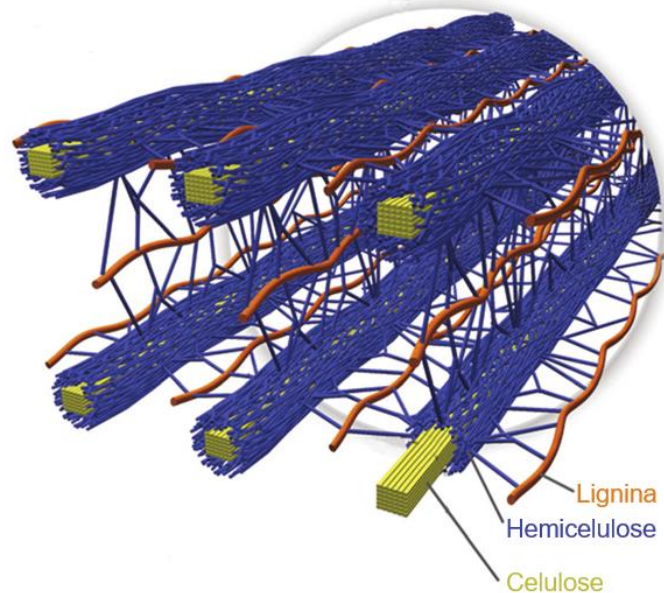


Fonte: adaptado de Isogai, Saito e Fukuzumi, 2011.

Além da celulose, a parede celular contém outros dois polímeros importantes: a lignina e a hemicelulose (Figura 5). A lignina desempenha funções como impermeabilização, reforço estrutural e proteção biológica nas paredes celulares. Por outro lado, a hemicelulose é um polissacarídeo que preenche cerca de 25% da biomassa e atua como uma matriz amorfa, proporcionando suporte à celulose. A hemicelulose tem alta solubilidade em água e não contribui para a resistência ou

dureza das fibras celulósicas (VIAJAMALA *et al.*, 2010; MOON *et al.*, 2011; BRANDT *et al.*, 2013).

Figura 5 - Celulose e demais polímeros que a cercam



Fonte: adaptado de Brandt *et. al.*, 2013.

A composição da madeira, seja de árvores coníferas como o *Pinus* ou de árvores folhosas como o *Eucalyptus sp.*, influencia o processo de deslignificação e o tamanho das fibras resultantes (GONZAGA, 2006). Fibras de coníferas são mais longas e são usadas para a produção de papéis finos, enquanto fibras de árvores folhosas são mais curtas (BRANDT *et al.*, 2013).

2.5.2 Celulose nanofibrilada (CNF)

A celulose nanofibrilada (CNF) é um nano material obtido por meio de processos de refinamento mecânico e químico. Possui uma proporção significativa de porções amorfas em sua estrutura, o que a diferencia da celulose nanocristalina (CNC). A CNF apresenta diferentes morfologias, sendo mais flexível e formando redes entrelaçadas de fibras (ISOGAI; SAITO; FUKUZUMI, 2011; MOON *et al.*, 2011; BARNAT-HUNEK *et al.*, 2019).

A celulose nanofibrilada possui propriedades excepcionais, como alta resistência, alto módulo de elasticidade, ampla superfície específica, baixo coeficiente de expansão térmica, alta razão de aspecto e baixo custo, o que faz com que individualização das fibras em celulose nanofibrilada ganhe espaço no meio técnico (NISHINO; MATSUDA; HIRAO, 2004; ORTS *et al.*, 2005). Sua dispersão uniforme,

alta interatividade química e grande hidrofiliçidade a tornam um potencial reforço para o concreto (PEI *et al.*, 2013; JIAO *et al.* 2016; GONCALVES *et al.*, 2019). Além disso, a CNF é mais resistente à alcalinidade do meio em comparação às fibras celulósicas, devido à baixa quantidade de lignina e polissacarídeos em sua composição (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016).

A obtenção da CNF envolve três etapas principais: polpação, branqueamento e desintegração. A polpação pode ser realizada por processos mecânicos ou químicos para separar os componentes macromoleculares da matéria-prima, resultando em uma pasta. A polpação mecânica tem alto rendimento, mas consome energia, enquanto a polpação química utiliza soluções para remover parte da lignina sem degradar a celulose (BIERMANN, 1996; RUZENE, 2005). O branqueamento é realizado para remover traços de lignina e compostos que conferem a cor à polpa, utilizando reagentes como cloro e dióxido de cloro (BIERMANN, 1996; RUZENE, 2005).

Após a polpação, a celulose nanofibrilada pode ser produzida pela polpa branqueada ou não branqueada. Os métodos de produção incluem processos mecânicos como *grinding* e homogeneização de alta pressão, processos químicos como hidrólise ácida, ou uma combinação de processos mecânicos e químicos, como a técnica ultrassônica. Cada método de desintegração resulta em nanomateriais com características diferentes (ABE; IWAMOTO; YANO, 2007; NOGI *et al.*, 2009; NAKAGAITO; YANO, 2008; LIU *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2011).

O *grinding* utiliza um moinho com discos rotativos e estáticos para fibrilar o material, sendo adequado para uso em escala comercial (ABE; IWAMOTO; YANO, 2007; WANG *et al.*, 2012; BAKKARI *et al.*, 2019). A homogeneização de alta pressão envolve o rápido fluxo de um fluido por uma válvula com orifício estreito, seguido de despressurização, gerando tensões de cisalhamento e cavitação para a desfibrilação da celulose (FLOURY *et al.*, 2004).

Na hidrólise ácida, são utilizados ácidos sulfúricos (H₂SO₄) e clorídrico (HCl) para quebrar as ligações glicosídicas entre as fibras de celulose e produzir nanocelulose de menores dimensões (WULANDARI; ROCHLIADI; ARCANA, 2016). Na técnica ultrassônica, a energia do ultrassom é transferida para as cadeias de celulose, resultando da desintegração gradual das fibras (SUSLICK, 1990; TISCHER *et al.*, 2010).

2.5.3 CNF em matrizes cimentícias

O surgimento de nanomateriais, proporcionou utilização de um novo conjunto de materiais que podem atuar tanto na forma química quanto na forma física das matrizes cimentícias (GONCALVES *et al.*, 2019). Alguns nanomateriais como os já citados: óxidos nanometálicos, nanoargilas, nanosílica, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e nanomateriais carbonáticos, estão sendo estudados para aplicações na construção civil (SOBOLEV *et al.*, 2008; PACHECO-TORGAL; JALALI, 2011; KUMAR *et al.*, 2012; GHOSH; SAIRAM; BHATTACHARJEE, 2013; WU *et al.*, 2016; GONCALVES *et al.*, 2019).

Embora as pesquisas relacionadas sobre o uso de nanocelulose em compósitos cimentícios ainda sejam relativamente escassas, a adição desse nanomaterial apresenta um imenso potencial para a criação de “concretos nanomodificados”. A incorporação desse nanomaterial tem um impacto significativo nas propriedades como o processo de hidratação, nas propriedades reológicas e no desempenho mecânico desse compósito (HISSEINE; OMRAN; TAGNIT-HAMOU, 2018).

A adição de CNF em pastas de cimento tem resultados significativos na absorção, na estrutura dos poros e nas propriedades mecânicas. Em alguns estudos, a adição de CNF mostrou que pode retardar a hidratação inicial do cimento, mas conforme a idade avança, as pastas de cimento com CNF apresentam uma hidratação continua maior do que as pastas sem o material (ONUAGULUCHI; PANESAR; SAIN, 2014; JIAO *et al.*, 2016; MEJDOUB *et al.*, 2017).

A estrutura dos poros das pastas de cimento é modificada quando há adição de CNF, devido a capacidade da CNF de reter água, o que afeta o processo de hidratação do cimento e a composição dos produtos de hidratação (JIAO *et al.*, 2016). Isso causa um refinamento dos poros em pastas de cimento com uma estrutura mais porosa (FARIAS, 2022). Esse processo pode ser explicado pelo aumento da quantidade de água disponível no interior das pastas em idades mais avançadas de cura, pois como a CNF funciona como um reservatório de água, prolongando o processo de hidratação (GONCALVES *et al.*, 2019; HOYOS *et al.*, 2019). Outro processo, conhecido como “difusão curto-circuito”, contribui para a densificação da matriz (CAO *et al.*, 2015; GONCALVES *et al.*, 2019; HOYOS *et al.*, 2019). Nesse caso, a CNF permite uma difusão de água maior em seu interior do que a difusão observada na matriz cimentícia, aumentando a hidratação das partículas de cimento e reduzindo

a porosidade da matriz (CAO *et al.*, 2015; GONCALVES *et al.*, 2019; HOYOS *et al.*, 2019).

Jiao *et al.* (2016), observaram que a adição de 0,15% de CNF em relação à massa de cimento resultou em um aumento de 15% na resistência à flexão e de 20% na resistência à compressão das pastas. Outros estudos, como os de Kolour *et al.* (2018) e Mejdoub *et al.* (2017), relatam aumentos na resistência à compressão das pastas de cimento com a adição de CNF. Por exemplo, a adição de apenas 0,05% de CNF em massa resultou em um aumento de 28% na resistência à compressão, enquanto uma adição de 3% levou a um aumento de 43%. Esses aumentos são atribuídos a três propriedades conferidas pela CNF: aumento do grau de hidratação da pasta, alta superfície específica que melhora a ligação entre a fibra e a matriz, e alta hidrofiliabilidade que permite uma melhor adesão da CNF à pasta de cimento (ONUAGULUCHI, PANESAR; SAIN, 2014).

A presença de CNF também pode modificar a microestrutura das pastas de cimento, resultando em menos fissuras em comparação com as pastas sem a adição do material. No entanto, é importante notar que o uso de maiores quantidades de CNF pode levar à aglomeração de nanopartículas, o que cria pontos de concentração de tensão e diminui a resistência do material (JIAO *et al.*, 2016). Essa aglomeração ocorre devido às forças de Van der Waals e ligações de hidrogênio presentes na superfície das fibras (KAMASAMUDRAM, ASHRAF; LANDIS, 2021). Além disso, a CNF também pode reduzir as fissuras causadas por retrações, especialmente a retração autógena, atuando como um agente de cura interna (FU *et al.*, 2017; BAKKARI *et al.*, 2019).

Quando incorporada em argamassas, a CNF traz benefícios significativos em termos de resistência à flexão e compressão. A adição de pequenas quantidades de CNF, em torno de 1% em relação à massa de cimento, pode resultar em um aumento de três vezes na resistência à flexão desses materiais (CENGIZ; KAYA; BAYRAMGIL, 2017). Peters *et al.* (2010), observou que o mesmo teor de CNF levou a um aumento de 11% na resistência à compressão.

Um estudo conduzido por Goncalves *et al.* (2019) demonstrou que a adição de CNF em até 0,5% em volume em argamassas de cimento de uso geral resultou em melhorias na resistência após 12 semanas de exposição a sulfatos. Resultados semelhantes foram observados para concretos, conforme evidenciado pela pesquisa realizada por Barnat-Hunek *et al.* (2019). Os autores constataram que teores de 0,5%

e 1% de CNF em relação à massa de cimento mostraram-se promissores como reforço para concretos. No caso do teor de 1%, observou-se um aumento de 34,5% na resistência à flexão e de 23,3% na resistência à compressão, além de uma redução de 47% na absorção do material. Já o teor de 0,5% também resultou em uma diminuição significativa na absorção do concreto, reduzindo-a em até 26%.

Goncalves *et al.* (2019) também observaram que com o uso de CNF em argamassas, a penetração de sulfatos em seu interior sofre uma diminuição, em teores maiores que 0,4% em volume pode ocorrer a diminuição de até 50% da penetração de sulfatos. Segundo o autor, esse efeito é atribuído à CNF que atua como um agente de cura interna na matriz cimentícia, permitindo o processo de difusão curto-circuito.

Os resultados de Goncalves e colaboradores (2019) também mostram que o uso da CNF na argamassa resultou em menores expansões lineares em ensaios com solução de sulfato, indicando uma menor percolação dos íons de sulfato na matriz cimentícia, devido maior hidratação da mesma. Esse fenômeno também foi observado por Koulor *et al.* (2018) em ambientes sem sulfato.

Além disso, quando a celulose nanofibrilada (CNF) é incorporada em argamassas, ocorre a formação de uma microestrutura com maior porosidade, porém com poros de diâmetros menores. Isso resulta em uma redução na quantidade de macroporos e um aumento na quantidade de microporos e mesoporos. Os poros menores, com diâmetros inferiores a 100 nm, apresentam baixa interconectividade, o que leva a um aumento na impermeabilidade das argamassas contendo CNF (MEHTA; MONTEIRO, 2008; GONÇALVES *et al.*, 2019).

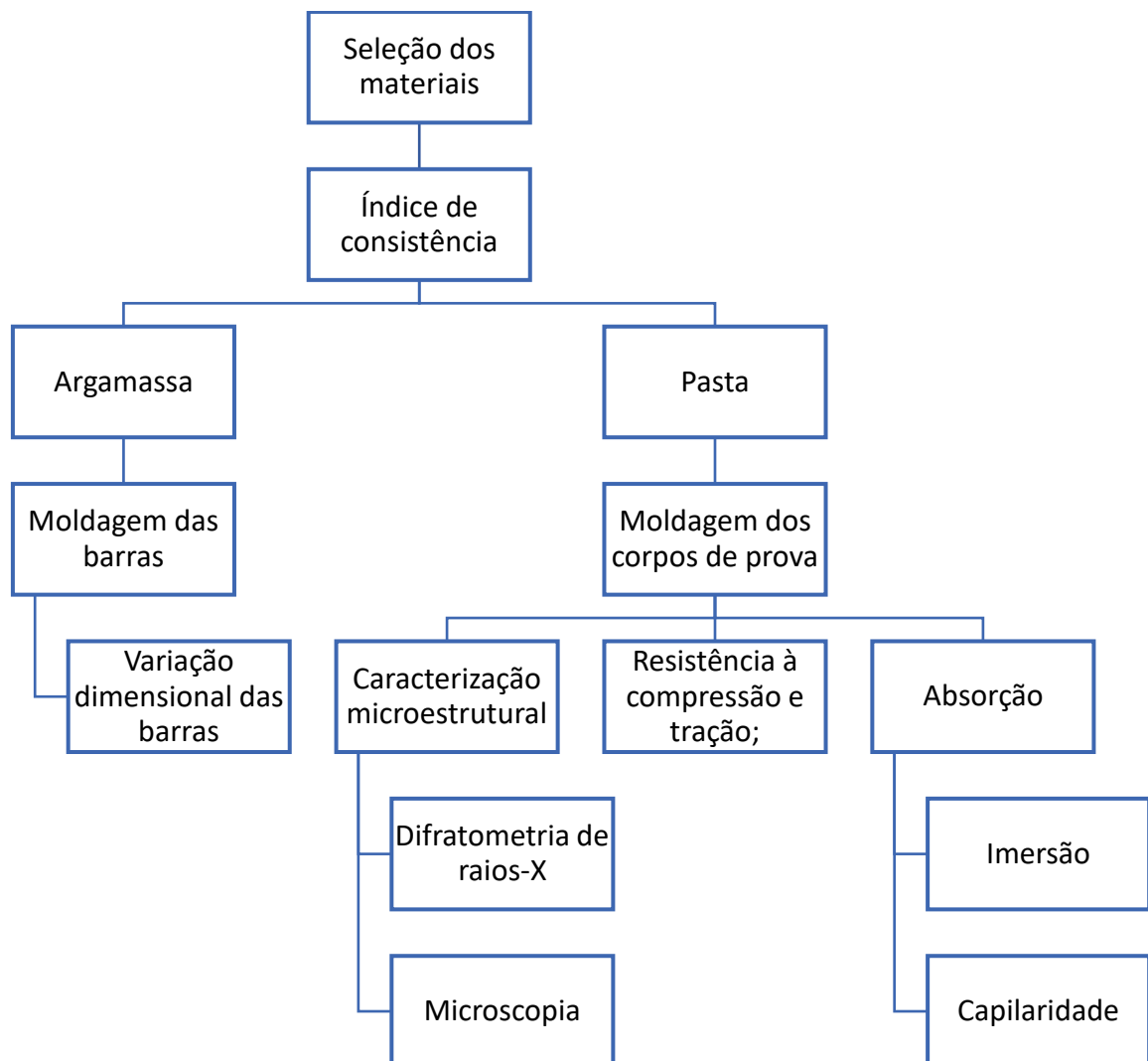
Estudos adicionais realizados por Mejdoub *et al.* (2017) reforçaram esses resultados, ao observar uma diminuição na porosidade em pastas de cimento com a adição de 0,3% de CNF em massa. Essa redução na porosidade é atribuída ao aumento na formação de C-S-H (hidrato de silicato de cálcio) devido à presença da CNF, resultando em uma estrutura de poros mais densa e possíveis melhorias na transição entre a pasta e os agregados. Essas alterações na microestrutura contribuem para o aprimoramento das propriedades das argamassas, como a impermeabilidade e a resistência mecânica.

3 METODOLOGIA

Para que os objetivos desta pesquisa fossem atendidos, elaborou-se o programa experimental baseado nas variáveis de análise, preparação e descrição dos ensaios realizados. Neste capítulo serão apresentadas as variáveis de estudo, os materiais utilizados, os ensaios e métodos empregados para a obtenção dos resultados.

Para analisar as pastas de cimentos quando expostas ao ataque de sulfatos, tanto as referências quanto aquelas com adições de CNF, contemplando as variáveis dependentes, independentes e de controle, foi realizado um planejamento experimental, que pode ser observado na Figura 6. Esse planejamento permitiu estabelecer uma sequência de atividades a serem desenvolvidas.

Figura 6 - Etapas do planejamento experimental



Fonte: a Autora, 2023.

3.1 VARIÁVEIS DE ANÁLISE

3.1.1 Variáveis independentes

- Teores de celulose nanofibrilada: 3 (três) teores, sendo eles 0% de CNF (referência), de 0,05% de CNF, e de 0,10% de CNF.
- Idades de controle: 2 (duas) idades, sendo essas as curas de 30 e 60 dias;
- Condições de exposição: 2 (duas) condições, uma com Na₂SO₄ e outra com água saturada por cal por 42 dias à (40 ± 2) °C. Essa variável é válida para as pastas e argamassas.

3.1.2 Variáveis dependentes

- Consistência
- Variação linear das barras de argamassa;
- Resistência mecânica;
- Alterações de absorção;
- Alteração microestruturais.

3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

Para que fosse possível observar os efeitos da CNF em pastas de cimento, foram moldados corpos de prova de pasta e barras de argamassa, utilizando cimento e areia.

Como agregado miúdo, utilizou-se a areia do rio Tibagi, na granulometria recomendada pela NBR 7214 (ABNT, 2015), granulometria grossa (#16), média grossa (#30), média fina (#50) e fina (#100). Atendendo também as recomendações da norma de ataque de sulfatos NBR 13583 (ABNT, 2014). Como aglomerante foi utilizado o cimento Portland CII-F 32 da fabricante Itambé. Os resultados da sua caracterização físico-química foram fornecidos pela mesma (Tabela 5).

Tabela 5 - Caracterização físico-química do cimento CII-F-32 (continua)

Ensaio químico (dados fornecidos pela ITAMBÉ)											
Perda ao fogo (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CaO Livre (%)	Equiv. Alcalino (%)	Resíduo Insolúvel (%)		
6,64	4,28	18,35	3,04	61,10	2,16	2,47	1,67	0,67	1,29		
Ensaio físico (dados fornecidos pela ITAMBÉ) (continuação – Tabela 5)											
Massa espec. (g/cm ³)	Exp. quente (mm)	Início da pega (min)	Fim de pega (min)	Cons. Normal (%)	Blaine (cm ² /g)	Retido na #200 (%)	Retido na #325 (%)	1 dia (MPa)	3 dias (MPa)	7 dias (MPa)	28 dias (MPa)
3,06	0,25	220	270	26,1	3.400	3,11	11,91	17,1	29,7	34,9	41,5

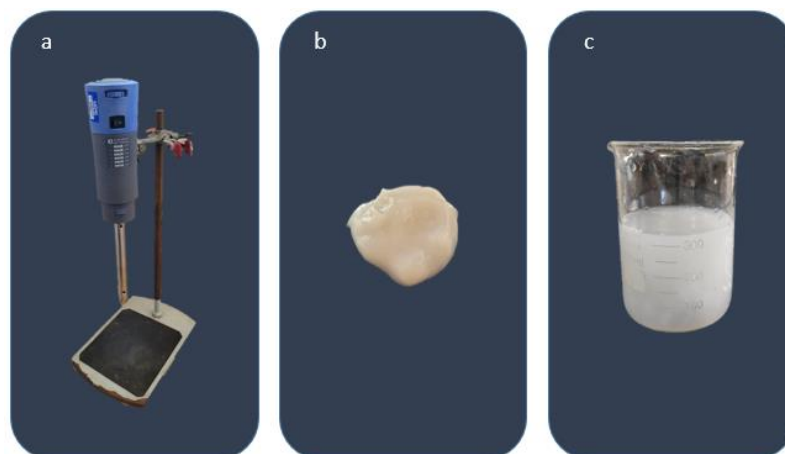
Fonte: adaptado de ITAMBÉ (2023).

A celulose nanofibrilada utilizada foi obtida através da desfibrilação da polpa de celulose branqueada seca de *Eucalyptus sp.* A massa específica da CNF utilizada é de $1,005 \text{ g/cm}^3$, e teor de sólidos de $2 \pm 0,3 \%$ em relação a massa de cimento (FARIAS, 2022). O nanomaterial utilizado foi classificado como celulose do tipo nanofibrilada, pois o tamanho médio das fibras obtidas foi de $99 \pm 49 \text{ nm}$, que quando comparado com a literatura são encontradas as medidas na largura de 4 até 250 nm, e no comprimento de 500 até 2000 nm (FARIAS, 2022; GONCALVES, 2019; CLARAMUNT *et al.*, 2011; MOON *et al.*, 2011).

3.3 MISTURA DAS ARGAMASSAS E PASTAS

Como a CNF é um material que tende a aglomerar, devido às suas propriedades coloidais, o uso de um dispersador foi necessário. Para isso, a CNF em suspensão foi adicionada à água de amassamento e então levada para agitação no dispersador mecânico de modelo *Ultra Turrax T18 Basic* da marca IKA (Figura 7a). Este processo foi realizado de forma padronizada para os diferentes teores de CNF, adotando-se um tempo único de 5 minutos de dispersão com rotação de 6000 rpm. A CNF em suspensão, e também já dispersa na água de amassamento, é representada na Figura 7b e Figura 7c.

Figura 7 - a) Dispersador Ultra Turrax T18 Basic. b) CNF em suspensão. c) Suspensão de CNF dispersa na água de amassamento

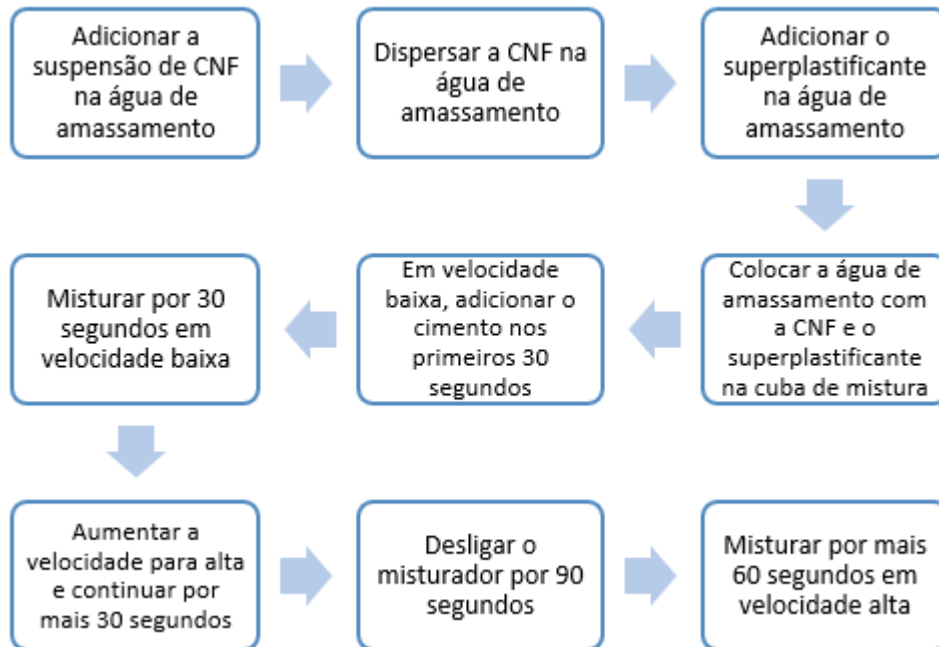


Fonte: Farias, 2022.

Dessa forma, seguindo as instruções da NBR 7215 (ABNT, 2019), as etapas de mistura das argamassas e pastas, tanto para o estudo da trabalhabilidade quanto

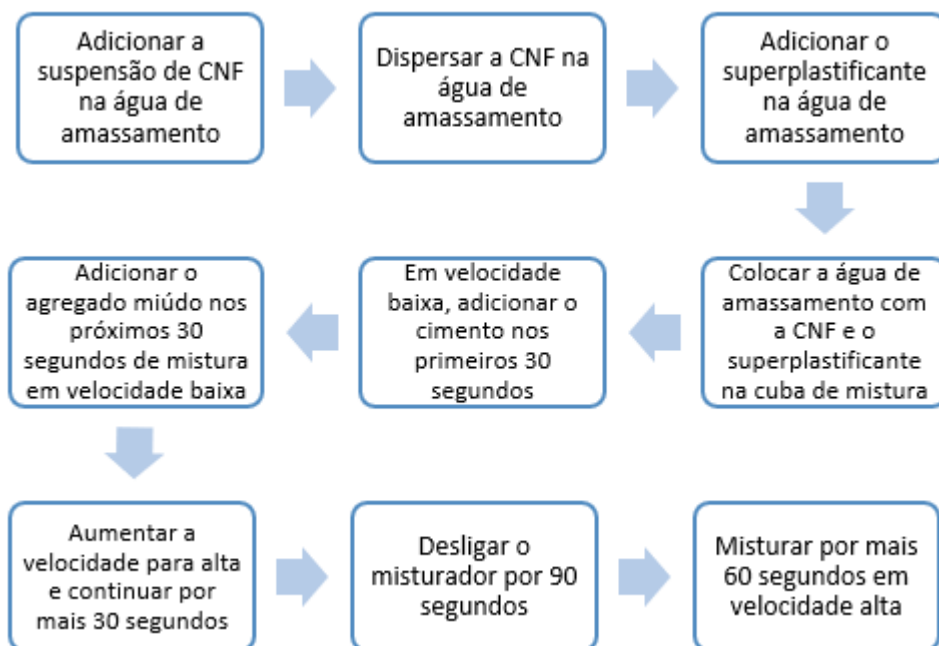
para a posterior moldagens necessárias, pode ser observada nos fluxogramas apresentados em sequência (Figura 8 e Figura 9).

Figura 8 - Sequência de procedimentos de mistura das pastas



Fonte: Adaptado da NBR 7215 (2019)

Figura 9 - Sequência de procedimentos de mistura das argamassas



Fonte: Adaptado da NBR 7215 (2019)

3.4 ESTUDO DA TRABALHABILIDADE DA ARGAMASSA E PASTAS

Após a obtenção dos materiais e seus respectivos dados físico-químicos, realizou-se a etapa de estudo da trabalhabilidade da argamassa. Os ensaios de consistência foram realizados conforme a NBR 7215 (ABNT, 2019), com o objetivo de entender como a CNF afeta a consistência das argamassas. Para a realização de estudos com base nas pastas de cimento, adaptou-se o cone indicado na norma, sendo utilizado um tronco de cone com 85mm de base, 50mm de topo e 25mm de altura.

O traço utilizado nas argamassas foi especificado pela NBR 13583 (ABNT, 2014), a qual rege os procedimentos para avaliação do ataque externo por sulfato. Desse modo, o traço utilizado foi de 1 (uma) parte de cimento para 3,2 partes em massa de agregado miúdo, e relação água/cimento (a/c) fixada em 0,6 em massa. Com a adição de CNF as argamassas sofrem alteração na consistência. A fim de manter todas com a mesma consistência fez-se o uso de aditivo superplastificante para argamassas com diferentes teores de CNF. Deste modo, as argamassas com diferentes teores de CNF necessitaram obter o mesmo abatimento ao da argamassa de referência, sendo tolerado uma diferença de $\pm 5\%$. Essa mesma metodologia foi proposta por Gonçalves (2019).

Nas argamassas foram adicionados teores de CNF de 0%, 0,05% e 0,10% em massa de cimento. Os teores foram adotados levando em consideração as adições já realizadas em outros trabalhos, e também o máximo teor de superplastificante recomendado pelo fabricante (FARIAS, 2022, ONUAGULUCHI; PANESAR; SAIN, 2014; JIAO *et al.*, 2016; MEJDOUB *et al.*, 2017; TAKASI, 2019; SUPIT; NISHIWAKI, 2019; SOUZA; SOUZA; SILVA, 2021). O superplastificante utilizado é o MC-PowerFlow 1180 da MC-Bauchemie, o qual apresenta em sua composição polímeros carboxilatos (PCE) e teor de sólidos de 35%, segundo o fabricante.

Nas pastas de cimento, utilizou-se 1 (uma) parte de cimento e uma relação a/c de 0,6. Assim como para argamassa, para as pastas seguiu-se as recomendações da NBR 13583 (ABNT, 2014). Mantendo os teores de superplastificante e CNF das argamassas, e adotando também um abatimento igual ($\pm 5\%$) da pasta de referência. Vale ressaltar que tanto a água presente no superplastificante, quanto a água presente na suspensão da CNF, foram descontadas da quantidade de água do amassamento, para que a relação a/c assim fosse mantida.

3.5 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS E ENSAIOS REALIZADOS

Para que os objetivos fossem alcançados, em um primeiro momento foram moldadas pastas de cimento em moldes cilíndricos de 2 x 4 cm para a avaliação das propriedades mecânicas (Figura 10a). Essas pastas de cimento apresentam teores de 0%, 0,05% e 0,10% de CNF, mantendo-se, para isso, uma mesma consistência das pastas com uso do aditivo superplastificante, conforme NBR 7215 (ABNT, 2019).

As pastas foram submetidas a cura de forma selada por períodos de 30 e 60 dias, em conformidade com a proposta de Koulor (2019). O processo de cura selada consiste na selagem do corpo de prova com plástico filme, após o processo de cura ao ar (2 dias). Segundo Koulor (2019), o processo de cura selada remove as possibilidades de alterações de umidade externa no processo de cura das pastas e argamassas, possibilitando entender a real influência da CNF na matriz cimentícia.

Após a cura selada, as amostras foram submetidas à cura intermediária por 12 dias (em água saturada com cal) e posteriormente em cura final (solução agressiva de sulfato de sódio) por 42 dias, conforme NBR 13583 (ABNT, 2014). Depois desse processo, foram realizados ensaios de resistência à compressão e resistência à tração por compressão diametral, utilizando-se como base a metodologia proposta para corpos de prova de argamassa, conforme a NBR 5739 (ABNT, 2018) e a NBR 7222 (ABNT, 2011), respectivamente. Foram utilizados 5 (cinco) corpos de prova de pasta para cada ensaio, para cada teor e para cada meio de exposição (com e sem sulfato de sódio), totalizando assim 60 (sessenta) corpos de prova, conforme a Tabela 6.

Tabela 6 - Configurações de ensaios de resistência mecânica em corpos de prova de pasta de cimento

Ensaio	Ensaio de resistência à compressão		Ensaio de resistência à tração	
	Tipo de exposição		Tipo de exposição	
Teor	Com exposição em NaOH	Sem exposição ao NaOH	Com exposição em NaOH	Sem exposição ao NaOH
Referência	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs
0.05CNF	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs
0.10CNF	5 CPs	5 CPs	5 CPs	5 CPs

Fonte: a Autora, 2023.

Para a avaliação das mudanças de absorção, foram moldados corpos de prova de pasta de 5 cm de diâmetro por 10 cm de altura (Figura 10b). Para esses corpos de prova foram realizados ensaios de absorção por capilaridade, de acordo com a NBR 9779 (ABNT, 2012) e absorção por imersão, de acordo com a NBR 9778

(ABNT, 2009), seguindo os mesmos processos de cura já citados. Para os ensaios de absorção foram utilizados 4 (quatro) corpos de prova para cada tipo de análise (imersão e capilaridade), totalizando 48 (quarenta e oito) corpos de prova.

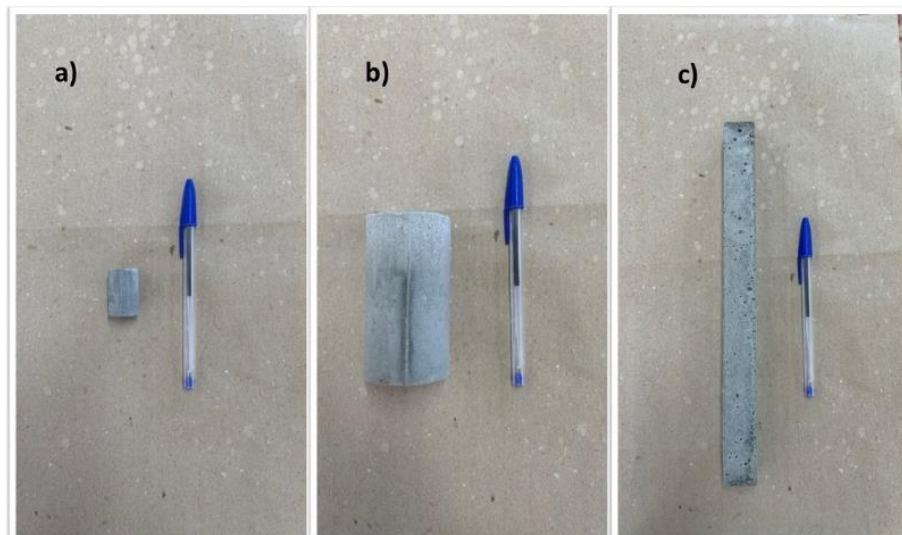
Para se realizar o estudo da influência da CNF em argamassas sujeitas ao ataque por sulfatos, foram moldadas barras de argamassa (Figura 10c). Essas barras foram expostas, após 30 e 60 dias de cura selada, em solução de cal e em solução agressiva de sulfato de sódio à $(40 \pm 2) ^\circ\text{C}$. A partir disso então foram tomadas medidas de expansões com o uso de um relógio comparador de comprimento, conforme o especificado na norma NBR 13583 (ABNT, 2014). Foram utilizadas 4 (quatro) barras para avaliação das expansões de cada teor de CNF e cada data de cura, totalizando 48 barras, conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Configurações de ensaio expansão em barras de argamassa

Teor	Tempo de cura	
	30 dias	60 dias
Referência	5 barras	5 barras
0.05CNF	5 barras	5 barras
0.10CNF	5 barras	5 barras

Fonte: a Autora, 2023.

Figura 10 - a) Moldagem de pasta de cimento para ensaios de resistências; b) Corpos de prova para ensaios de absorção e capilaridade; c) Barra de argamassa para análise de expansões



Fonte: Autora, 2023.

Por fim, para a observação e caracterização dos cristais formados nas pastas, foram realizados ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria

de raios-X (DRX). As imagens em microscopia foram obtidas com o uso de um microscópio FEG SEM, Tescan, Mira 3, com detectores SE, BSE e microssonda analítica de raios-X Oxford X-Maxn 50 (EDS), com metalização superficial das amostras em ouro. Para o ensaio de DRX, foram analisadas pastilhas de pó prensadas em difratômetro modelo PANalytical EMPYREAN. A varredura contínua será realizada entre $2\theta_{\text{inicial}}$ de 5° e $2\theta_{\text{final}}$ de 70° , com passo de $0,02^\circ$ e tempo step de 1 segundo.

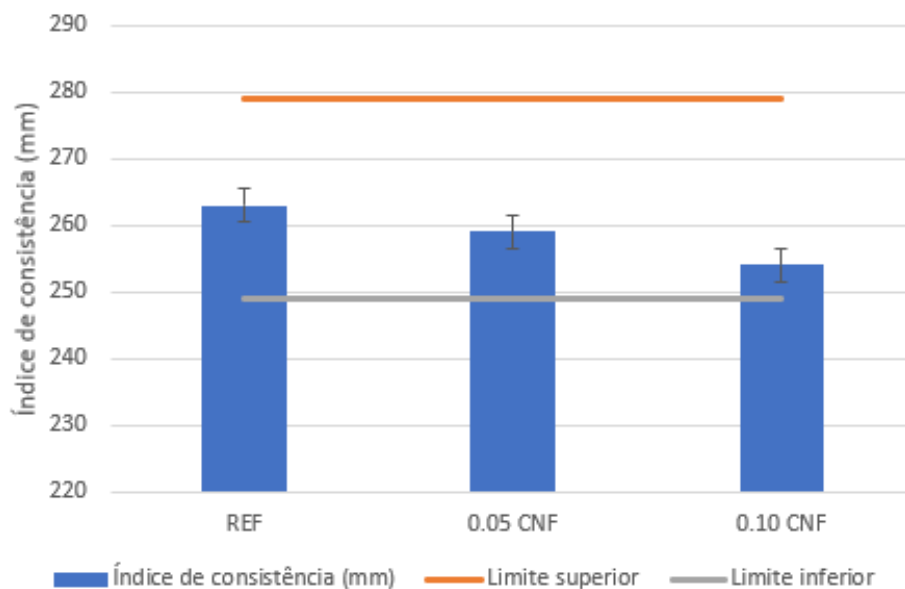
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESTUDO DA TRABALHABILIDADE DAS PASTAS E ARGAMASSAS

Com o estudo da trabalhabilidade pode-se perceber que a adição da CNF implica na redução significativa na trabalhabilidade das pastas e argamassas. Isso acontece devido as fibras serem um material hidrofílico, ou seja, absorvem parte da umidade presente (ONUAGULUCHI; BANTHIA, 2016). Outra razão seria o aspecto das nanofibras, que por formar um tipo de rede, dificulta a movimentação das partículas de cimento (SOUZA *et al.*, 2022).

Foi então necessário realizar um estudo para determinar o teor adequado de superplastificante a ser adicionado na mistura. A dosagem máxima do superplastificante PowerFlow1180, segundo a ficha técnica é de 5% em relação a massa de cimento. Dessa forma, estabelecido os teores de CNF nas pastas de cimento, sendo o máximo 0,10%, e a quantidade de superplastificante para cada teor de celulose nanofibrilada, os resultados obtidos em relação a trabalhabilidade estão representados na Figura 11, respeitando o limite de variação de $\pm 5\%$.

Figura 11 - Índices de consistência das pastas com diferentes teores de CNF em sua composição

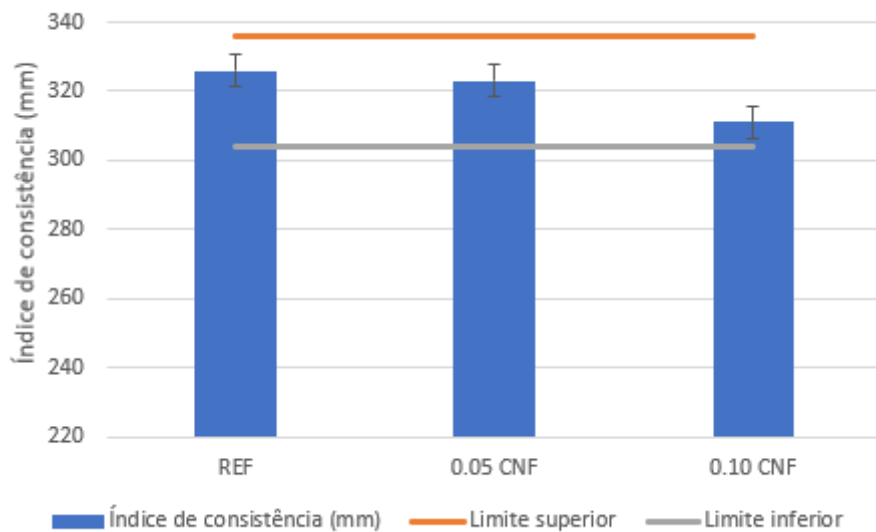


Fonte: a Autora, 2023.

No gráfico é possível observar o índice médio de consistência na pasta com o traço de referência de 263 mm, enquanto na pasta com teor de CNF correspondente a 0,10%, o índice de consistência foi de 254 mm. A pasta com 0,05% de CNF obteve o valor de 259 mm.

Sendo a única variável entre as pastas e argamassas, a presença do agregado miúdo, e utilizando os mesmos teores de aditivo superplastificante das pastas de cimento, as argamassas apresentaram os índices de consistência (Figura 12) também dentro o limite de $\pm 5\%$ estabelecido na metodologia. A argamassa de referência obteve o índice médio de consistência de 326 mm, e as demais apresentaram consistências semelhantes.

Figura 12 - Índices de consistência das argamassas com diferentes teores de CNF em sua composição



Fonte: a Autora, 2023.

Após os ensaios de consistência, foi possível obter então a quantidade de superplastificante para cada teor de celulose nanofibrilada, para que em todos os casos se obtenha uma mesma consistência. A Tabela 8 e Tabela 9 resumem as proporções de cada material utilizado.

Tabela 8 - Proporções dos constituintes das pastas de cimento

Teor (%)	Cimento (g)	Teor sólido de CNF (g)	Suspensão de CNF (g)	Superplastificante (g)	Superplastificante (%)	Água adicionada (g)
REF	1000	0	0	0,5	0,05	599,68
0.05CNF	1000	0,5	25	0,98	0,098	574,86
0.10CNF	1000	1	50	1,6	0,16	549,96

Fonte: a Autora, 2023.

Tabela 9 - Proporções dos constituintes das argamassas de cimento

Teor (%)	Cimento (g)	Agregado miúdo (g)	Teor sólido de CNF (g)	Suspensão de CNF (g)	Superplastificante (g)	Superplastificante (%)	Água adicionada (g)
REF	1000	3200	0	0	0,5	0,05	599,68
0.05CNF	1000	3200	0,5	25	0,98	0,098	574,86
0.10CNF	1000	3200	1	50	1,6	0,16	549,96

Fonte: a Autora, 2023.

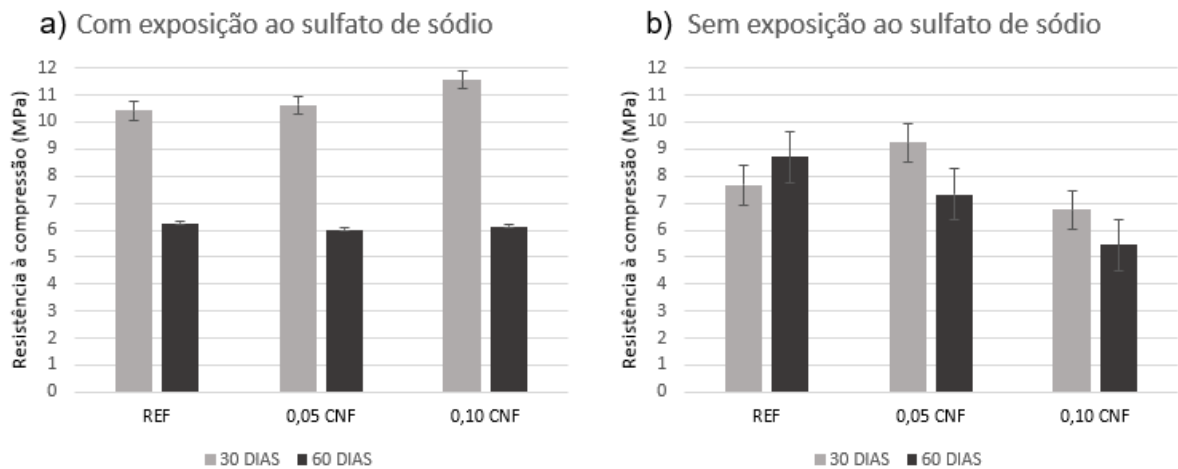
4.2 ALTERAÇÕES MECÂNICAS E MICROESTRUTURAIS NAS PASTAS DE CIMENTO

A utilização da celulose nanofibrilada está frequentemente associada às alterações nas propriedades físicas e químicas das pastas de cimento. Como já mencionado anteriormente, em estudos realizados por Jiao *et al.* (2016), Mejdoub *et al.* (2017) e Kolour *et al.* (2018), foi possível observar aumentos na resistência de pastas à compressão e flexão.

As variações de resistência à compressão nas pastas de cimento expostas ao sulfato de sódio estão representadas na Figura 13a, com 30 e 60 dias de cura selada. A pasta de Referência, sem adição de CNF e com 30 dias de cura, apresentou uma resistência média de 10,4 MPa, enquanto a pasta de Referência com 60 dias de cura, apresentou uma resistência média de 6,3 MPa. As pastas com adição de 0,05% e 0,10%, apresentaram, respectivamente, resistências de 10,6 MPa e 11,6 MPa aos 30 dias, e 6 MPa e 6,1 MPa aos 60 dias de cura. A diminuição de resistência das pastas de 0,05% de CNF foi de 56%, enquanto nas pastas com 0,10% de CNF, a diferença foi de 53%.

Na Figura 13b, que mostra os resultados de resistência à compressão das amostras sem exposição ao sulfato de sódio, as amostras passaram pelo mesmo processo de cura selada, conforme metodologia. É possível observar o aumento da resistência da amostra com 0,05% de CNF comparada à amostra de referência, onde não se tem a adição de CNF, ambas com 30 dias de cura selada. A pasta de referência apresentou uma resistência de 7,67 MPa, já a pasta com 0,05% de CNF apresentou uma resistência de 9,24 MPa, caracterizando um aumento de 20,48%. Esse aumento de resistência demonstra que a CNF pode aumentar a resistência do material devido a uma melhor distribuição de tensões no interior do mesmo, conforme já observado em trabalhos de Correia *et al.*, (2018) e Farias (2022).

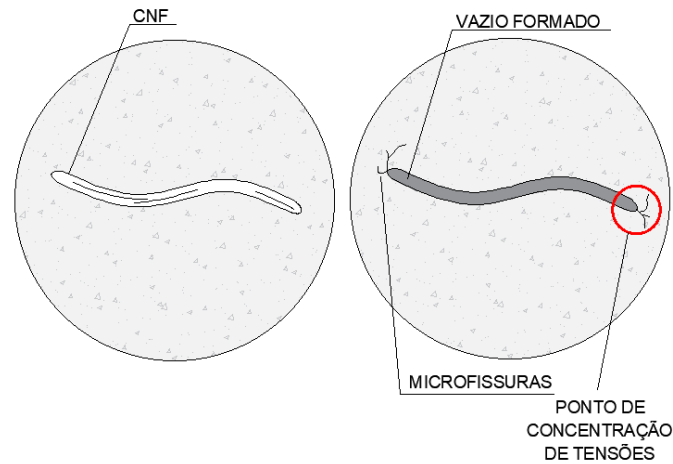
Figura 13 - Resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos de pastas de cimentos.



Fonte: a Autora, 2023.

Esses resultados demonstram que a adição de CNF em pastas de cimento sujeitas a exposição de sulfatos, afetam na resistência. A diferença expressiva de resistência entre as amostras de referência e 0,05 de CNF aos 60 dias de cura, expostas à solução agressiva, pode ser atribuído à desintegração da celulose devido ao meio alcalino proveniente da solução de sulfato de sódio. Em trabalhos realizados por Correira *et al.* (2019), Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021) e Farias (2022), observou-se também a degradação da CNF em ambientes alcalinos. Essa degradação cria poros antes inexistentes na pasta de cimento, reduzindo a resistência à compressão (KAMASAMUDRAM; ASHRAF; LANDIS, 2021). Ao se degradar, as fibras de CNF deixam um vazio de largura nanométrica, gerando novos pontos de tensões (FARIAS, 2022). Esse fenômeno de degradação devido à solução foi também observado somente a partir dos 56 dias de cura selada por Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021), conforme esquematizado na Figura 14.

Figura 14 - Desenho esquemático representando como defeitos no interior dos materiais se comportam como pontos de concentração de tensões.



Fonte: Farias, 2022.

Ao passar pelo processo de degradação das fibras de CNF, os espaços vazios formados além de gerarem novos pontos de tensões, deixam esse espaço livre para a formação dos cristais de etringita e gipsita. Esse processo de degradação da CNF também foi observado no trabalho de Farias (2022), onde constatou-se que ao se degradarem, as fibras de CNF formam poros com dimensões menores. De acordo com Gu *et al.* (2022), a etringita formada devido ao ataque externo por sulfatos, em um primeiro momento ocupa os poros maiores sem gerar uma expansão visível e, em seguida, penetra nos poros menores, causando uma maior tensão e uma maior expansão. Na Figura 15a é possível observar um poro da amostra de 0,10% de CNF com 30 dias de cura, com poucos cristais formados e pouca fissuração. Entretanto, na Figura 15b, amostra com 0,10% de CNF com 60 dias de cura, fora encontrado uma quantidade significativa de cristais.

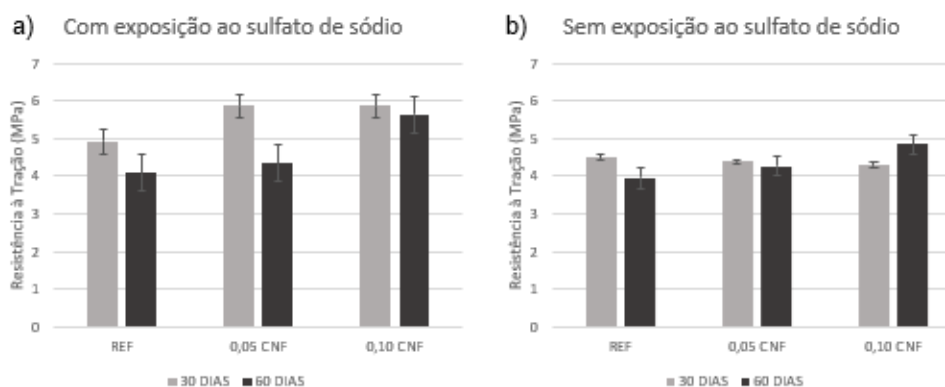
Figura 15 – Microestrutura da pasta de 0,10% de CNFa) poro da pasta com 30 dias de cura. b) poro da pasta 60 dias de cura.



Fonte: a Autora, 2023.

A Figura 16a demonstra a influência da adição de CNF na resistência à tração por compressão diametral de pastas de cimento expostas ao sulfato de sódio e cura selada de 30 e 60 dias. O aumento de cerca de 19% na resistência das amostras com adição de 0,05 de CNF em relação à amostra de referência, aos 30 dias, com exposição ao sulfato de sódio, está relacionado ao mesmo efeito observado nos trabalhos de Ardanuy *et al.* (2012), Jiao *et al.* (2016), Cengiz, Kaya, Bayramgil (2017) e Farias (2022), onde o aumento da resistência à tração de matrizes cimentícias é causado pela elevada resistência da celulose nanofibrilada à esses esforços, e pela capacidades delas trabalharem em conjunto com a matriz, causando um reforço na pasta.

Figura 16 - Resistência à tração de corpos de prova cilíndricos de pastas de cimentos.

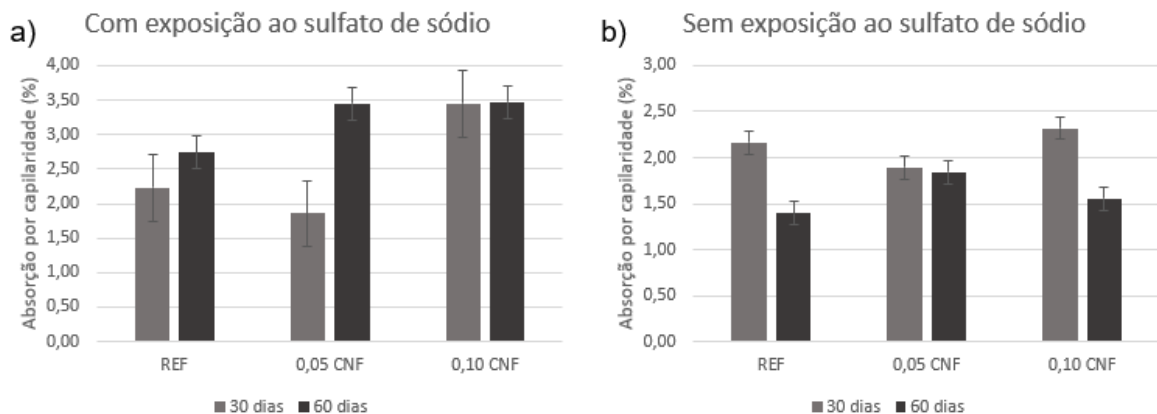


Fonte: a Autora, 2023.

Observa-se que houve um aumento da resistência nas amostras com adição de CNF, mesmo quando expostas ao sulfato de sódio. Quando comparados os resultados obtidos da resistência à tração nas pastas de cimento expostas ao sulfato de sódio, com 60 dias de cura, observa-se que houve uma redução na resistência, essa redução pode ter sido gerada devido a degradação das nanofibras de celulose nas amostras devido à exposição ao meio alcalino, o mesmo processo de redução ocorreu na resistência à compressão.

A absorção por capilaridade está diretamente relacionada com os poros interligados no interior da matriz cimentícia. Corriqueiramente ocorre em poros com diâmetros entre 10 nm e 10000 nm (HANZIC; KOSEC; ANZEL, 2010; HONG *et al.*, 2020). Dessa forma na Figura 17 é possível observar a diferença entre as absorções por capilaridade das pastas em medições de 72 horas, conforme é estabelecido pela NBR 9779 (ABNT, 2012).

Figura 17 - Absorção por capilaridade (72 horas) das pastas de cimento.



Fonte: a Autora, 2023.

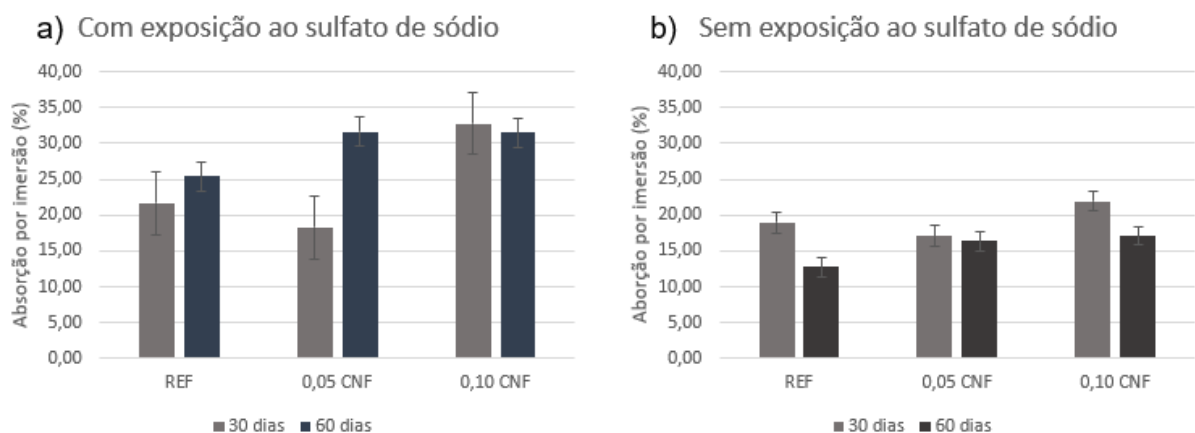
Segundo Hoyos *et al.* (2019), a distribuição da CNF no interior da matriz permite com que as nanopartículas entrem no interior dos mesos e macro-poros, interagindo com os produtos formados pela hidratação do cimento. Desse modo, a CNF, ao passar pelo processo de degradação devido a exposição ao meio alcalino, forma novos pontos de tensões, como já mencionado, acarretando em microfissuras. Estas microfissuras, por apresentarem diâmetros pequenos, favorecem para que ocorra uma maior absorção da água presente, contribuindo com o resultado obtido.

Ao comparar as pastas expostas ao sulfato de sódio com as pastas que não passaram pelo processo de exposição, é notável o aumento da absorção, o que

retorna para a discussão sobre o processo de degradação das fibras quando expostas à um meio alcalino.

A absorção por imersão está relacionada com a quantidade de água que ocupa os poros permeáveis de um sólido poroso. Na Figura 18a, é ilustrada a variação da absorção por imersão das amostras de pasta de cimento com exposição ao sulfato de sódio, e na Figura 18b, a variação da absorção por imersão das pastas sem exposição ao sulfato de sódio.

Figura 18 - Absorção por imersão (72 horas) das pastas de cimento.



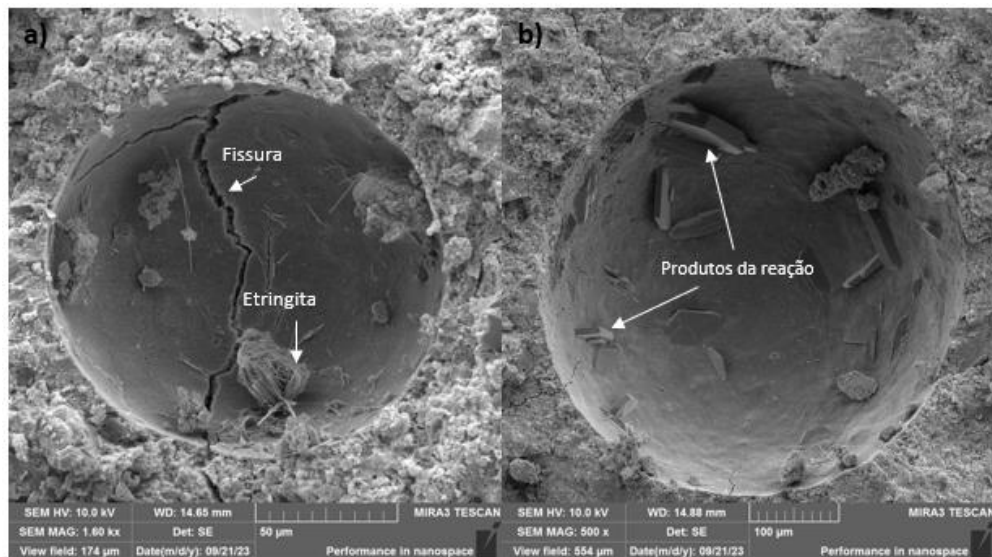
Fonte: a Autora, 2023.

Um fator que está associado com o aumento da absorção por imersão é o aumento da porosidade do material (YE; JIN; JIN, 2017; MEDEIROS-JUNIOR; MUNHOZ; MEDEIROS, 2019). Na Figura 18a e na Figura 18b pode-se perceber o aumento da taxa de absorção por imersão com o aumento do teor de CNF, obteve-se um aumento de 33% ao comparar o aumento da absorção da pasta com 0,05 de CNF com a absorção obtida pela pasta de Referência, ambas expostas ao sulfato de sódio. Esse aumento da absorção com o aumento do teor de CNF também foi observado por Farias (2022). Souza *et al.* (2022) observou que há uma tendência de aumento da absorção por imersão com o aumento do teor de CNF, devido, possivelmente, à um aumento da porosidade do material.

Na Figura 19 é possível realizar um comparativo entre poros de uma matriz sem adição de CNF e outra com adição, ambas expostas ao sulfato de sódio e com a mesma idade de cura. Farias (2022) constatou que com a continuação do processo de hidratação da pasta e a formação de alguns cristais provenientes da interação entre a solução alcalina e os materiais cimentícios, leva à diminuição da quantidade de água

absorvida, já que os cristais passam a ocupar os poros permeáveis. Porém com a degradação da CNF, novos poros nanométricos são abertos, corroborando com a diferença da porcentagem de absorção observada.

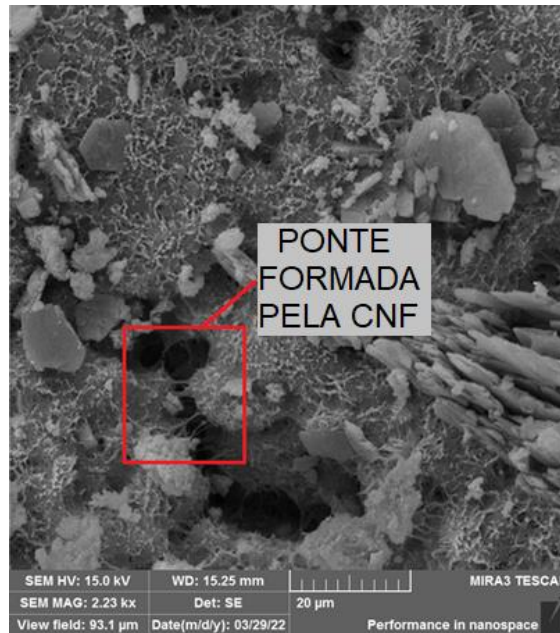
Figura 19 – Microestrutura das pastas expostas ao sulfato de sódio: a) Poro da pasta de Referência, com 30 dias de cura. b) Poro da pasta com 0,05 de CNF, com 30 dias de cura.



Fonte: Autora.

Ainda na Figura 19, é possível observar que na pasta sem a adição de CNF, há fissuras bem visíveis no interior do poro da matriz, que podem ter sido causadas devido a formação dos cristais. Enquanto na pasta com adição de CNF, as fissuras se apresentam com uma abertura muito menor. Isso acontece devido ao fenômeno de formação de pontes causadas pelas fibras de CNF (Figura 20), o que reduz a propagação de trincas em nano e microfissuras, aumentando então a resistência mecânica do material (FARIAS, 2022). Essa formação também foi observada em outros trabalhos, como nos de Kutcharlapati, Singh e Rajamane (2008), Correia *et al.* (2018), Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021), e Farias (2022).

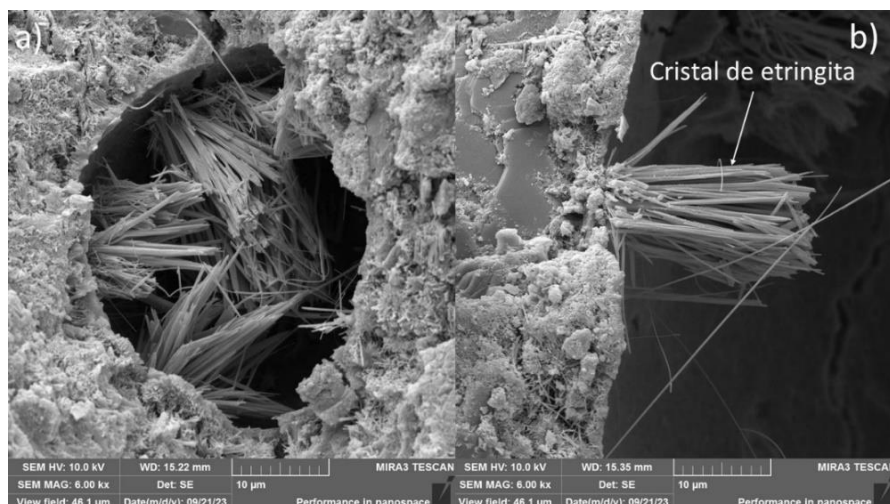
Figura 20 – Imagem de microscopia de pasta de cimento demonstrando a formação de pontes entre fissuras pelas fibras de CNF.



Fonte: Farias (2022).

O ensaio de Espectrometria por Dispersão de Elétrons (EDS) realizado, constatou a formação de etringita nos poros das pastas expostas ao sulfato com maior presença nos poros das pastas sem adição de CNF. Na Figura 21a é possível observar uma quantidade expressiva de cristais de etringita no poro da pasta de referência, já na Figura 21b, é visível o formato de agulha do cristal, como já mencionado na revisão bibliográfica do presente trabalho.

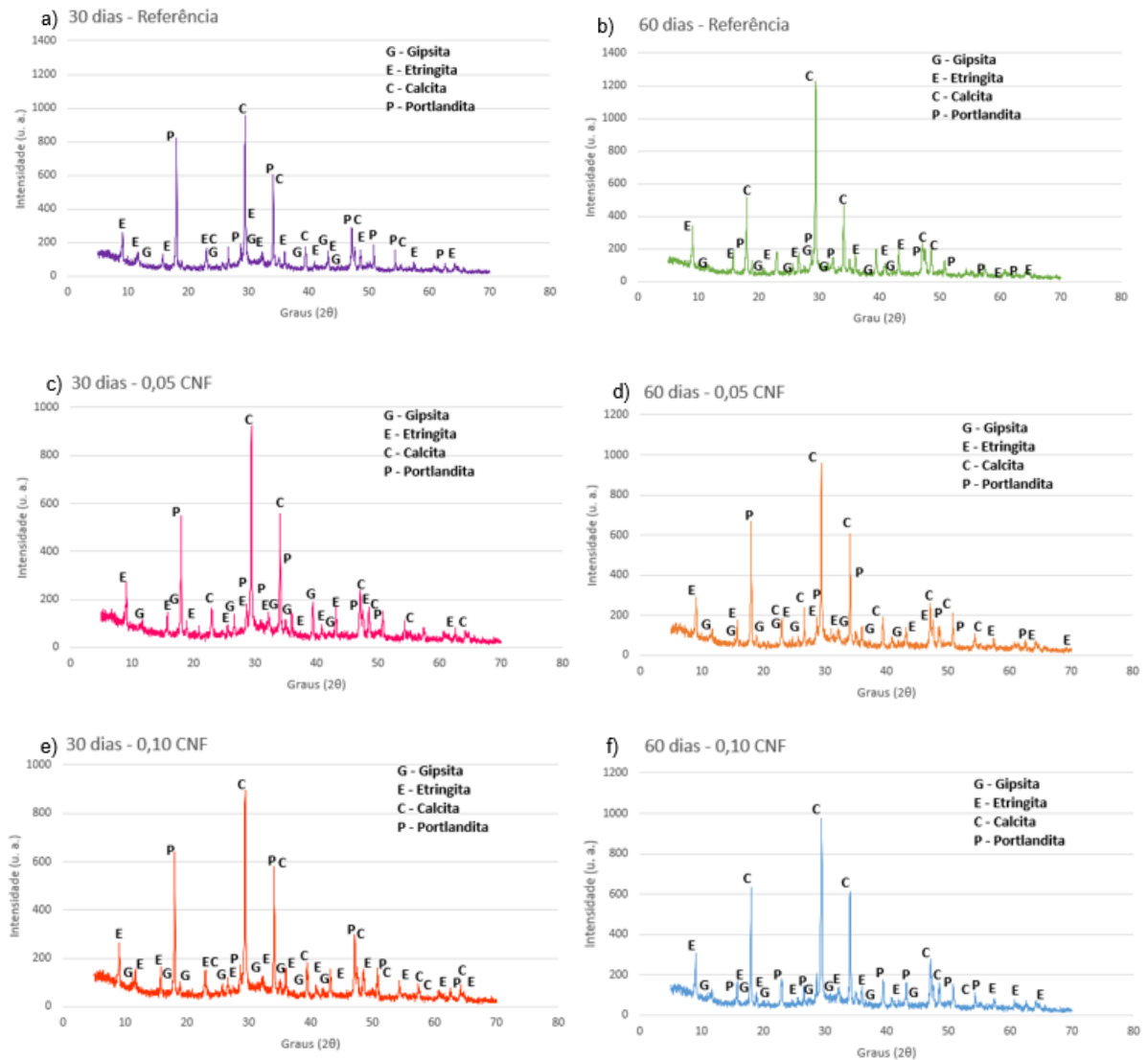
Figura 21 - a) Poro da pasta de Referência, exposta ao sulfato de sódio. b) Cristal de etringita formado pelo sulfato de sódio.



Fonte: a Autora, 2023.

Nas análises de difratometria de raios-X (DRX) (Figura 22) foram encontradas fases dos cristais provenientes da solução de sulfato de sódio, etringita e gipsita, em todas as amostras de pastas, com exposição ao sulfato de sódio ensaiadas. Em todos os teores com exposição ao sulfato de sódio, foram também encontradas fases de portlandita e calcita (carbonato de cálcio).

Figura 22 - Difratograma de raios-X das amostras de pasta de cimento, com exposição ao sulfato de sódio: a) pasta de 30 dias – referência; b) pasta de 60 dias – referência; c) pasta de 30 dias – 0,05% CNF; d) pasta de 60 dias - 0,05% de CNF; e) pasta de 30 dias – 0,10% de CNF; f) pasta de 60 dias – 0,10% de CNF.



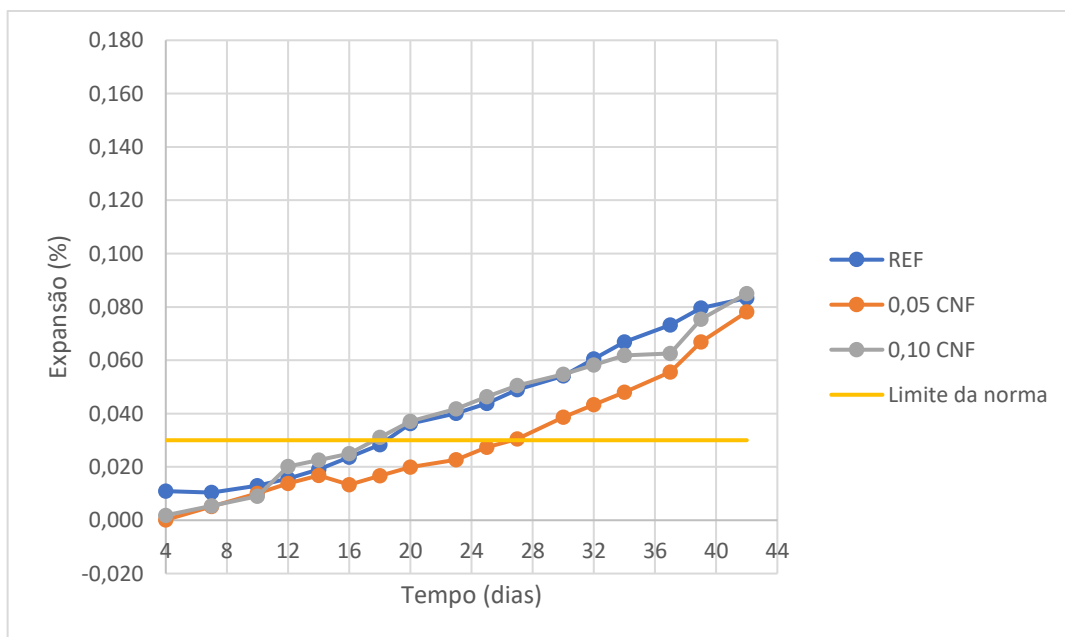
Fonte: a Autora, 2023.

Os cristais de portlandita e calcita são encontrados em qualquer matriz cimentícia, devido suas propriedades químicas provirem do cimento Portland. A etringita encontrada pode ser proveniente do processo de hidratação do cimento, mas pode ser resultante da reação de sulfato de sódio, juntamente com a gipsita.

4.3 INFLUÊNCIA DA CNF NA EXPANSÃO DAS BARRAS DE ARGAMASSA EXPOSTAS AO SULFATO DE SÓDIO

A presença de CNF em argamassas pode alterar as propriedades mecânicas, a estrutura dos poros, e refinar a estrutura interna da matriz cimentícia, diminuindo então, a penetração dos íons de sulfatos no interior da mesma (MEJDOUB *et al.*, 2017; GONCALVES *et al.*, 2019). Na Figura 23, é representada a variação linear das barras de argamassa com diferentes teores de CNF, expostas ao Na₂SO₄ por 42 dias à (40 ± 2) ° C, após 30 dias de cura selada.

Figura 23 - Variação linear das barras de argamassa expostas ao sulfato de sódio, com 30 dias de cura selada.

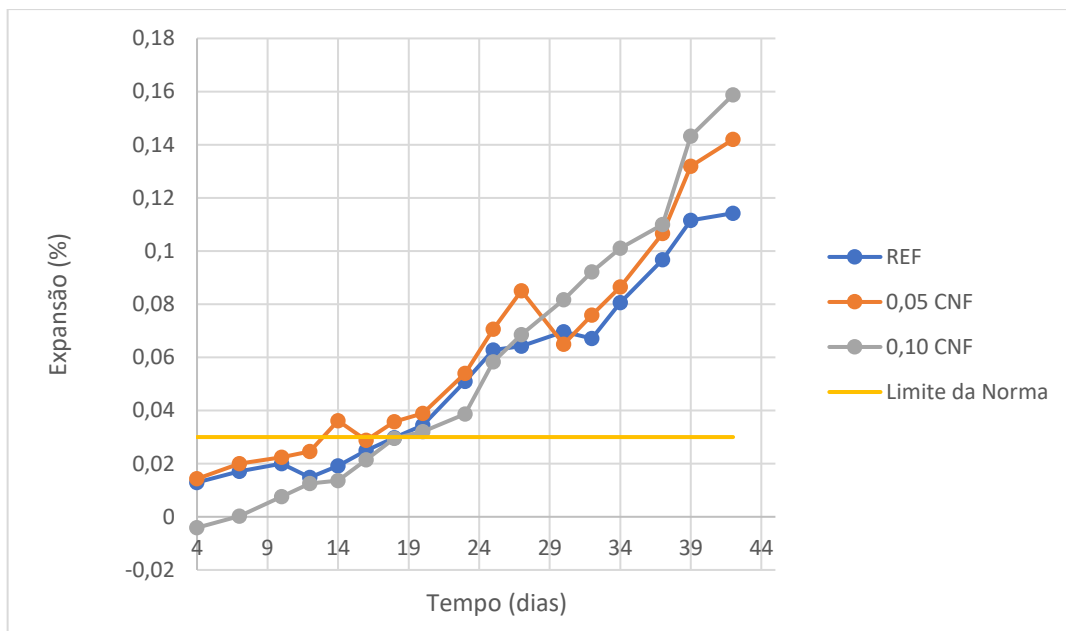


Fonte: a Autora, 2023.

Observa-se que as argamassas tiveram uma variação menor e contínua entre as barras, mesmo com os diferentes teores de CNF. Isso pode ser explicado pelo fato de que, aos 30 dias, boa parte das nanofibras presentes na matriz cimentícia não sofreram o processo de degradação.

Na Figura 24, a variação linear é referente das barras de argamassa com 60 dias de cura selada, onde é possível observar uma variação semelhante nos primeiros dias de exposição, tendo uma diferença significativa nos últimos dias de exposição. Esse fato pode ser explicado questão da degradação nanofibras de CNF, onde o aumento da degradação cria vazios no interior da argamassa, deixando-os livres para uma maior acomodação dos cristais de etringita, provenientes do ataque por sulfatos, e posteriormente causar expansões. Essa acomodação dos cristais foi observada no trabalho de GU *et al.* (2022), como já mencionado, onde a etringita formada ao penetrar-se nos poros menores, causa maior expansão visível.

Figura 24 – Variação linear das barras de argamassa expostas ao sulfato de sódio, com 60 dias de cura selada.



Fonte: a Autora, 2023.

Em ambas as idades de cura, as barras de argamassas sofreram uma variação linear além do permitido pela NBR 13583. Como a degradação da CNF ocorre a partir dos 56 dias, como visto por Kamasamudram, Ashraf e Landis (2021), contribuiu para a expansão das barras de 60 dias, observadas ao final das medições. Desse modo, pode-se perceber que a principal diferença entre os resultados obtidos para as diferentes idades de cura, se dá pelo fato de as nanofibras de CNF sofrerem o processo de degradação.

5 CONCLUSÃO

O objetivo inicial do presente trabalho de conclusão de curso era estudar o efeito da adição de celulose nanofibrilada sobre as pastas de cimento e argamassas, analisando principalmente as mudanças físicas, químicas, microestruturais e as alterações provenientes da reação causada pelo sulfato de sódio.

O uso de CNF ocasiona diferentes alterações nas pastas e argamassas em um ambiente alcalino. Nas pastas foi possível observar a diferença de consistências, a variação das resistências à compressão e à tração e na absorção. Na variação de consistência quanto maior for o teor de CNF, maior vai ser a quantidade de aditivo superplastificante.

Na variação das resistências das pastas, uma das principais variações ocorreu resistência à tração, onde obteve-se um aumento de 19% na resistência das amostras com adição de 0,05% de CNF e expostas ao sulfato de sódio, quando comparadas às amostras sem adição de CNF. Além disso, na resistência à compressão, a diminuição expressiva das resistências entre as pastas expostas ao sulfato de sódio, cerca de 56% nas pastas com 0,05% de CNF, e 53% nas pastas com 0,10% de CNF, é atribuído à degradação das fibras de CNF.

A absorção por capilaridade e por imersão, também foi afetada devido a degradação das fibras de CNF. Com a degradação, ocorreu formação de novos poros e novos pontos de tensão, conseqüentemente, formou-se microfissuras, o que contribuiu para o aumento da absorção por capilaridade. E devido a CNF contribuir para o aumento da porosidade da matriz, aumentou a taxa da absorção por imersão em cerca de 33% da pasta com 0,05% de CNF quando comparada com a pasta de referência, ambas expostas ao sulfato de sódio e com 30 dias de cura.

Nas argamassas a diferença entre as variações de expansão, são expressivas aos 60 dias de cura, devido ao processo de degradação das nanofibras, o que forma novos poros na argamassa, deixando a matriz cimentícia suscetível à uma maior expansão.

Essa degradação das fibras forma vazios antes inexistentes, os quais se transformam em pontos de concentração de tensões, onde também pode ocorrer a acomodação dos cristais até que preencham-se os vazios, e posteriormente, ocorra a formação de novos cristais nas fissuras causadas pela degradação da CNF, acarretando na diminuição da resistência e aumento da expansão.

Conclui-se então que, com base nos resultados obtidos no presente trabalho, que a CNF não é capaz de impedir os efeitos de degradação causados pelo ataque externo de sulfatos, devido ao processo de degradação das fibras, causador da formação de novos poros, aumentando as chances de formação dos cristais expansivos do sulfato de sódio.

REFERÊNCIAS

ABE, K.; IWAMOTO, S.; YANO, H. Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood. **Biomacromolecules**. v. 8, p. 3276-3278, 2007

AL-AMOUDI, A. S. B. Attack on plain and blended cements exposed to aggressive sulfate environments. **Cement and Concrete Composites**. v. 24, p. 305-316, 2002

AMIN, M.; BASSUONI, M. T. Performance of concrete with blended binders in ammonium-sulphate solution. **Journal of Sustainable Cement- Based Materials**, v. 7, n. 1, p. 15-37, 2017. Taylor & Francis.

ARDANUY, M. *et al.* Nanofibrillated cellulose (NFC) as a potential reinforcement for high performance cement mortar composites. **BioResources**. v. 7, n.3, p. 3883-3894, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13583 – Cimento Portland – Determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio**. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697 – Cimento Portland – Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5739 – Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto armado**. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214 – Areia normal para ensaio de cimento - Especificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222 – Concreto e argamassa – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778 – Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9779 – Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade**. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15575 - Edifícios habitacionais de até cinco pavimentos – Desempenho**. Rio de Janeiro, 2013.

BAKKARI, M. El. *et al.* Preparation of cellulose nanofibers by TEMPO-oxidation of bleached chemithermomechanical pulp for cement applications. **Carbohydrate Polymers**. v. 203, p. 238-245, 2019.

BARNAT-HUNEK, D. *et al.* Effect of cellulose nanofibrils and nanocrystals on physical properties of concrete. **Construction and Building Materials**. v. 223, p. 1-11, out. 2019.

BBC. **Aquecimento global: a gigantesca fonte de CO2 que está por toda parte, mas você talvez não saiba**. Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/geral-46591753>>. Acesso em 31 jan. 2023.

BIAZUS, A.; HORA, A. B.; LEITE, B. G. P. O potencial de investimento nos setores florestal, de celulose e de papel. In: TORRES, E.; PUGA, F.; MEIRELLES, B.

Perspectivas do investimento 2010-2013. Rio de Janeiro: BNDES, 2011, p. 108-143.

BIERMANN, C.J. **Handbook of Pulping and Papermaking.** 2. ed. San Diego: Academic Press, 1996, 753 p.

BONEM, D.; COHEN, M. D. Magnesium sulfate attack on Portland cement-paste – I. Microstructural analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 22, p. 169-180. 1992.

BONEM, D.; COHEN, M. D. Magnesium sulfate attack on Portland cement-paste – II. Chemical and mineralogical analyses. **Cement and Concrete Research**, v. 22, p. 707-718. 1992.

BRANDÃO, A. M. S. **Qualidade e durabilidade das estruturas de concreto armado: aspectos relativos ao projeto.** 1998. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia das Estruturas) – Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.

BRANDT, A. *et al.* Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. **Green Chemistry**. v. 15, p. 550-583, 2013.

BREKAILO, F.; PEREIRA, E.; MEDEIROS, M. Visão sistêmica sobre publicações relacionadas aos modelos de previsão do ataque por sulfatos em matrizes cimentícias. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 23, n. 3, p. 225-243, jul./set. 2023.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS 8500:** concrete - complementary British standard to BS EN 206-1.(in two parts). London, 2006

BRITO, N. J. P. **Efeito da Incorporação de Resíduo da Indústria Petrolífera na Durabilidade de Argamassas de Reparação de Estruturas de Betão.** 2013. 201 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2013.

BROWN, P. B. Thaumassite formation and other forms of sulfate attack. **Cement and Concrete Composites**, nº 24, p. 301-303, 2022.

BROWN, P. W. An evaluation of the sulfate resistance of cements in a controlled environment. **Cement and Concrete Research**, v. 11, p. 719-727, 1981.

CAMPOS, A.; LÓPEZ, C. M.; AGUADO, A. Diffusion-reaction model for the internal sulfate attack in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 531-540, 2016

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

CARNEIRO, F. L. L. (1943). **Dosagem de concretos**. Rio de Janeiro. Instituto Nacional de Tecnologia, 1943. 110 p.

CEN - COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION. **EN 206-1**: concrete: part 1: specification, performance, production and conformity. Bruxelles/Bélgica, 2000.

CENGİZ, A.; KAYA, M.; BAYRAMGİL, N.P. Flexural stress enhancement of concrete by incorporation of algal cellulose nanofibers. **Construction and Building Materials**. v. 149, p. 289-295, 2017.

CHEN, J.; QIAN, C.; SONG, H. A new chemo-mechanical model of damage in concrete under sulfate attack. **Construction and Building Materials**, v. 115, p. 536-543, 2016.

CHEN, W. *et al.* Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. **Carbohydrate Polymers**. v. 83, n. 4, p. 1804-1811, fev. 2011.

CHERIAN, B.M. Cellulose nanocomposites with nanofibres isolated from pineapple leaf fibers for medical applications. **Carbohydrate Polymers**. v. 86, n. 4, p. 1790-1798, out. 2011.

CLARAMUNT, J. et al. Mechanical performance of ductile cement mortar composites reinforced with nanofibrillated cellulose. In: International Rilem Conference On Strain Hardening Cementitious Composites, 2., 2011, Rio de Janeiro. **Anais [...]** Rio de Janeiro: 2011. p. 131-138.

COHEN, M. D.; MATHER, B. Sulfate Attack on Concrete – Research Needs, **ACI Materials Journal**, nº88 M9, p.62-69, 1991.

COLLEPARDI, M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Composites**. v. 25, p. 401-407, 2003.

CORREIA, V. da C. *et al.* Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials. **Construction and Building Materials**. v. 160, p. 376-384, jan. 2018.

CORREIA, V. da C. **Produção de celulose nanofibrilada a partir de polpa organossolve de bambu para reforço de compósitos cimentícios**. Tese (Doutorado em Ciências) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.

COSTA, E. A. L. **Determinação do potencial de agressão dos sais marinhos sobre as argamassas de revestimento na região metropolitana de Salvador**. 2001. 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2001.

COSTA, R. M. **Análise de propriedades mecânicas do concreto deteriorado pela ação de sulfato mediante utilização do UPV**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Minas Gerais, 2004.

CRAMMOND, N. J. The taumasita form of sulfate attack in the UK. **Cement and Concrete Composites**, nº25, p.809-818, 2003.

DHIR, R. K.; MCCARTHY, M. J.; NEWLANDS, M. D. (2004). Challenges in designing concrete durability: a sustainable approach. In: International Conference: Beton 2004, 10-12 jun. 2004, Istanbul. **Proceedings**. Istanbul: 2004, p. 322-339.

DIMOV, D. Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene – Concrete Composites for Multifunctional Applications. **Advanced Functional Materials**. v. 28, n. 1705183, 2018.

EICHHORN, S.J. *et al.* Review: current international research into cellulose nanofibers and nanocomposites. **Journal of Materials Science**. v. 45, p. 1-33, 2010.

FARIAS, M. M. **Celulose nanofibrilada em compósito de cimento portland: transformações físico-químicas, microestruturais e análise do potencial de mitigação de reação álcali-agregado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2022.

FARZADNIA, N. *et al.* Effect of halloysite nanoclay on mechanical properties, thermal behavior and microstructure of cement mortars. **Cement and Concrete Research**. v. 48, p. 97-104, jun. 2013.

FERRARIS, C. F.; CLIFTON, J. R.; STUTZMAN, P. E.; GARBOCZI, E. J. Mechanisms of degradation of Portland cement-based systems by sulfate attack. **Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems**, p. 185-192, 1997.

FLOURY, J. *et al.* Analysis of a new type of high pressure homogeniser. A study of the flow pattern. **Chemical Engineering Science**. v. 59, p. 843-853, 2004.

FU, T. *et al.* **Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications**. Cellulose nanomaterials as additives for cementitious materials. 1 Ed. Woodhead Publishing, 2017, p. 455-482.

GHOSH, A.; SAIRAM, V.; BHATTACHARJEE, B. Effect of nano-silica on strength and microstructure of cement silica fume paste, mortar and concrete. **The Indian Concrete Journal**. v. 87, p. 11-25, jun. 2013.

GOLUB, A.; SILVA, C. V. Influência do uso de materiais alternativos em argamassa de revestimento interno: avaliação quanto ao isolamento térmico. **PERSPECTIVA**, Erechim. v. 41, n.154, p. 111-126, junho/2017.

GOMIDES, M. J. **Ataque por sulfatos ao concreto compactado com rolo**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.

GONCALVES, J. *et al.* Cellulose nanofibres (CNF) for sulphate resistance in cement based systems. **Cement and Concrete Composites**. v. 99, p. 100-111, mai. 2019.

GONCALVES, J. R. A. **Effect of Cellulose Nanofibrils on Some Common Durability Issues of Cement-Based Systems**. Tese (Doutorado em Engenharia Estrutural) – University of Alberta, Alberta, 2019.

GONZAGA, A.L. **Madeira: Uso e Conservação** – Cadernos Técnicos. Brasília: IPHAN/MONUMENTA, 2006, p. 1-246.

GU, Y. *et al.*; Modeling the sulfate attack induced expansion of cementitious materials based on interface-controlled crystal growth mechanisms. **Cement and Concrete Research**. v. 152, p. 106676, fev. 2022.

GÜNEYISI, E. *et al.* Strength, permeability and shrinkage cracking of silica fume and metakaolin concretes. **Construction and Building Materials**. v. 34, p. 120-130, set. 2012.

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

HANZIC, L.; KOSEC, L.; ANZEL, I. Capillary absorption in concrete and the *Lucas–Washburn* equation. **Cement and Concrete Composites**. v. 32, n. 1, p. 84-91, jan. 2010.

HASSAN, M. L. et al. Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties. *Wood Science and Technology*. v. 46, n.1, p. 193-205, jan. 2012.

HISSEINE, O.A. et al. 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**. v. 206; p. 84-96, 2019.

HISSEINE, O.A. et al. Feasibility of using cellulose filaments as a viscosity modifying agent in self-consolidating concrete. **Cement and Concrete Composites**. v. 94, p. 327-340, 2018.

HISSEINE, O.A.; OMRAN, A.F.; TAGNIT-HAMOU, A. Influence of Cellulose Filaments on Cement Paste and Concrete. **Journal of Materials in Civil Engineering**. v. 30, n. 6, p. 1-14, 2018.

HONG, S. et al. Water distribution characteristics in cement paste with capillary absorption. **Construction and Building Materials**. v. 240, p. 117767, abr. 2020.

HOYOS, C. G. et al. Cellulose nanofibrils extracted from fique fibers as bio-based cement additive. **Journal of Cleaner Production**. v. 235, p. 1540-1548, out. 2019.

IKUMI, T.; CAVALARO, S. H. P.; SEGURA, I. The role of porosity in external sulphate attack. **Cement and Concrete Composites**. v. 97, p. 1-12, mar. 2019.

IKUMI, T.; CAVALARO, S. H. P.; SEGURA, I.; DE LA FUENTE, A.; AGUADO, A. Simplified methodology to evaluate the external sulfate attack in concrete structures. **Materials and Design**, v. 89, p. 1147-1160, 2016

IRASSAR, E. F. Sulfate attack in cementitious materials containing limestone filler – A review. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 241-254, 2009

ISOGAI, A.; SAITO, T.; FUKUZUMI, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. **Nanoscale**. v. 3, p. 71-85, 2011.

JIAO, L. *et al.* Natural Cellulose Nanofibers as Sustainable Enhancers in Construction Cement. **PLoS ONE**. p. 1-13, dez. 2016.

KAMASAMUDRAM, K.S.; ASHRAF, W.; LANDIS, E.N. Cellulose nanofibrils with and without nanosilica for the performance enhancement of Portland cement systems. **Construction and Building Materials**. v. 285, p. 121547, mai. 2021.

KAUSHIK, A.; SINGH, M.; VERMA, G. Green nanocomposites based on thermoplastic starch and steam exploded cellulose nanofibrils from wheat straw. **Carbohydrate Polymers**. v. 82, n. 2, p. 337-345, set. 2010.

KHALIL, H.P.S.A.; BHAT, A.H.; YUSRA, A.F.I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Carbohydrate Polymers**. v. 87, p. 963– 979, 2012.

KLEMM, D. *et al.* Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 44, p. 3358-3393, 2005.

KOLOUR, H.H. **An Investigation on the Effects of Cellulose Nanofibrils on the Performance of Cement Based Composites**. 2019, 113f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – The University of Maine, Orono, 2019.

KOLOUR, H.H. *et al.* An Investigation on the Effects of Cellulose Nanofibrils on the Performance of Cement Paste and Concrete. **Advances in Civil Engineering Materials**. v. 7, n.1, p. 463-478, set. 2018.

KUMAR, S. *et al.* Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on Mechanical Strength of Cement Paste. **Journal of Materials in Civil Engineering**. v. 4, p. 84-91, jan. 2012.

KUTCHARLAPATI, S.; SINGH, S.B.; RAJAMANE, N.P. Influence of nano cellulose fibres on portland cement matrix. **Metals Materials And Processes**. v. 20, n. 3, p. 307-314, jan. 2008.

LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose**. 2015, 79 f. Dissertação (Mestrado em Processos e Tecnologias) - Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2015.

LAWRENCE, C. D. Sulphate attack on concrete. **Mag. Concr. Res.**, v.42, p.153, 1990.

LIU, H. *et al.* Fabrication and properties of transparent polymethylmethacrylate/cellulose nanocrystals composites. **Bioresource Technology**. v. 101, p. 5685-5692, 2010.

MANGAT, P. S.; EL-KHATIB, J. M. Influence of initial curing on sulphate resistance of blended cement concrete. **Cement and concrete Research**, nº22, p.1089-1100, 1992.

MATHER, B. Concrete durability. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, p. 3-4, 2004.

MATTOS, P. M. F. **Durabilidade do betão auto-compactável de elevado desempenho face ao ataque químico**. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade do Minho, João Pessoa, 2017

MEDEIROS-JUNIOR, R.A.; MUNHOZ, G.S.; MEDEIROS, M.H.F. Correlações entre absorção de água, resistividade elétrica e resistência à compressão de concreto com diferentes teores de pozolana. **Revista ALCONPAT**. v. 9, n. 2, p. 152-166, mai-ago. 2019.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto - estrutura, propriedades e materiais**. 3. ed. São Paulo: Pini, 2008. 674 p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: IBRACON, 2014.

MEJDOUB, R. *et al.* Nanofibrillated cellulose as nanoreinforcement in Portland cement: Thermal, mechanical and microstructural properties. **Journal of Composite Materials**. v. 51, n. 17, p. 2491-2503, 2017.

MELO, S. K. **Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento**. Dissertação de Mestrado (Pós-Graduação em Geotecnia e Construção Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil, 2010.

MILETIC ET AL. Portland ash cement degradation in ammoniumsulfate solution. **Cement and Concrete Research**, v. 1, n. 071116072, p. 13, 1998.

MISSOUM, K. *et al.* Effect of chemically modified nanofibrillated cellulose addition on the properties of fiber-based materials. **Industrial Crops and Products**. v. 48, p. 98-105, jul. 2013.

MOON, R.J. *et al.* Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**. v. 40, p. 3941-3994, 2011.

NAKAGAITO, A.N.; YANO, H. Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibers. **Cellulose**. v. 15, p. 323-331, 2008.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. Bookman Editora, 2015.

NISHINO, T.; MATSUDA, I.; HIRAO, K. All-Cellulose Composite. **Macromolecules**. v. 37, p. 7683-7687, 2004.

NOGI, M. *et al.* Optically Transparent Nanofiber Paper. **Advanced Materials**. v. 21, p. 1595-1598, 2009.

NORDINE L. **Contribution à la connaissance de la reaction sulfatique interne.** 2008. 215 f. Thèse (Doctorat genie civil) - Université Paul-Sabatier Toulouse III. Université de Toulouse, Toulouse, France, 2008.

ODLER, I. **Hydration, setting and hardening of Portland cement.** Lea's chemistry of cement and concrete. Elsevier: Butterworth Heinemann, China, 2007.

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

ORTS, W.J. Application of Cellulose Microfibrils in Polymer Nanocomposites. **Journal of Polymers and the Environment.** v. 13, n. 4, p. 301-306, out. 2005.

PACHECO, A. A. L. *et al.* Efeito da adição de pó fino de quartzo na trabalhabilidade, resistência e microestrutura do concreto convencional. In: 60° CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 2016, Águas de Lindóia. **Anais...** Águas de Lindóia/SP: 2016.

PACHECO-TORGAL, F.; JALALI, S. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. **Construction and Building Materials.** v. 25, p. 582-590, 2011.

PEI, A. *et al.* Surface quaternized cellulose nanofibrils with high water absorbency and adsorption capacity for anionic dyes. **Soft Matter.** v. 9, p. 2047-2055, 2013.

PEREIRA, E. **Efeito da reação álcali-agregado (RAA) associada ao ataque interno por sulfato (ISA) na absorção e porosidade de compósito de matriz cimentícia.** 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa. Ponta Grossa, 2018.

PETERS, S.J. *et al.* Nanocellulose and Microcellulose Fibers for Concrete. **Transportation Research Record Journal.** v. 2142, p. 25-28, dez. 2010.

PONTES, V. C. P. **Efeitos dos sulfatos na degradação do concreto**. 2019. 127 f. Trabalho (Bacharel em Engenharia Civil) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2019.

QUANBING, Y; XUELI, W.; SHIYUAN, H. Concrete deterioration due to physical attack by salt crystallization. In: International Congress on the Chemistry of Cement, 10th., v.4, Böterborg, **Sweden**, 1997.

REBMANN, M. S. **Durabilidade de concretos estruturais com baixo consumo de cimento portland e alta resistência**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

REZENDE, M. L. de S. **Resíduo de caulim primário como material pozolânico em concreto seco: propriedades físico-mecânicas e durabilidade**. 2013. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2013.

ROUGEAU, P.; GUIRAUD, P. A durabilidade no contexto normativo europeu. In: **Durabilidade do Concreto**. Cap. 7, p. 209-236. São Paulo: IBRACON, 2014.

RUZENE, D.S. **Obtenção de polpas de dissolução por processos organosolv a partir de palha ou bagaço de cana-de-açúcar**. 2005, 132f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Lorena, 2005.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Sulfate attack research – whither now?. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 845-851, 2001.

SANTHANAM, M; COHEN, M. D.; OLEK, J. **Mechanism of sulfate attack: a fresh look Part 2. Proposed mechanisms**. **Cement and Concrete Research**, n. 33, p.341-346, 2003.

SAVASTANO JUNIOR, H.; PIMENTEL, L.L. Viabilidade do aproveitamento de resíduos de fibras vegetais para fins de obtenção de material de construção. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. v. 4, n. 1, p. 103-110, 2000.

SAVASTANO JÚNIOR, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**. v. 22, n. 5, p. 379-384, out. 2000.

SCHMALZ, R. **Durabilidade de argamassas submetidas ao ataque de sulfatos: efeito da adição da nanosílica**. 2018. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2018.

SILVA FILHO, L. C. P. **Durabilidade do concreto à ação de sulfatos: análise do efeito da permeação de água e da adição de microssílica**. 1994. 151 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.

SILVA, E. L. da. *et al.* Nanofibrillated cellulose, the small promising fiber: characteristics and potentialities. **FLORESTA**. v. 49, n. 3, p. 411 - 420, jul-set. 2019.

SILVA, F. G. **Estudo de concretos de alto desempenho frente à ação de cloretos**. 2006. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) - Universidade de São Paulo. São Carlos, 2006.

SILVA, S. S. **Diagnóstico de Estruturas de Concreto em Ambientes Marinhos: Estudo de Caso de uma Plataforma de Pesca**. 2017. 87 f. Monografia (Bacharel em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**. 1 ed. Londres: Academic Press, 1993.

SKALNY, J., MARCHAND, J.; ODLER I. **Sulfate attack on concrete**. 2002.

SOBOLEV, K. *et al.* Nanomaterials and Nanotechnology for High-Performance Cement Composites. In: SOBOLEV, K.; SHAH, S.P. **Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives**. American Concrete Institute, 2008, p. 93-120.

SOUZA, L. O. de. *et al.* Investigation of dispersion methodologies of microcrystalline and nano-fibrillated cellulose on cement pastes. **Cement and Concrete Composites**. v. 126, p. 104351, fev. 2022.

SOUZA, L.O. de; SOUZA, L.M.S., SILVA, F.A. Influence of Nanofibrillated Cellulose (NFC) on the Mechanics of Cement Pastes. In: RILEM SPRING CONVENTION AND CONFERENCE, 3., 2021, Guimarães. **Anais [...]** Guimarães: 2020. p. 247-255.

SOUZA, R. B. de. **Suscetibiliade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos – Método de ensaio acelerado**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

SUN, C. A new diffusion model of sulfate ions in concrete. **Construction and building materials**, 2013. v. 39, p. 39–45.

SUSLICK, K.S. Sonochemistry. **Science**. v. 247, n. 4949, p. 1439-1445, mar. 1990.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. Thomas Telford, 2ª edição, Londres, Inglaterra, 1997.

TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 683-693, 2001.

THOMAS, B.S. Green concrete partially comprised of rice husk ash as a supplementary cementitious material – A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 82, p. 3913-3923, fev. 2018.

TISCHER, P.C.S. *et al.* Nanostructural Reorganization of Bacterial Cellulose by Ultrasonic Treatment. **Biomacromolecules**. v. 11, p. 1217–1224, 2010.

VIAJAMALA, S. *et al.* Heat and Mass Transport in Processing of Lignocellulosic Biomass for Fuels and Chemicals. In: SINGH, O.V.; HARVEY, S.P. **Sustainable Biotechnology: Sources of Renewable Energy**. Springer Science+Business Media, 2010, p. 1-18.

WANG, Q.Q. Morphological development of cellulose fibrils of a bleached eucalyptus pulp by mechanical fibrillation. **Cellulose**. v. 19, p. 1631-1643, 2012.

WU, Z. *et al.* Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC). **Cement and Concrete Composites**. v. 70, p. 24-34, 2016.

WULANDARI, W.T.; ROCHLIADI, A.; ARCANA, I.M. Nanocellulose prepared by acid hydrolysis of isolated cellulose from sugarcane bagasse. **Materials Science and Engineering**. v. 107, p. 1-7, 2016.

YE, H.; JIN, N.; JIN, X. An Experimental Study on Relationship among Water Sorptivity, Pore Characteristics, and Salt Concentration in Concrete. **Periodica Polytechnica Civil Engineering**. v. 61, p. 530-540, 2017.