

## COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS REFORÇADOS COM CELULOSE MICROFIBRILADA TRATADA COM ÁLCOOL FURFURÍLICO

ARTHUR BEHENCK ARAMBURU<sup>1</sup>; GUILHERME HOEHR TRINDADE<sup>2</sup>;  
WASHINGTON LUIZ ESTEVES MAGALHÃES<sup>3</sup>; RAFAEL DE ÁVILA DELUCIS<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [arthuraramburu@gmail.com](mailto:arthuraramburu@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – [guihoehr@gmail.com](mailto:guihoehr@gmail.com)

<sup>3</sup>Embrapa Florestas – [washington.magalhaes@embrapa.br](mailto:washington.magalhaes@embrapa.br)

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas – [r.delucis@hotmail.com](mailto:r.delucis@hotmail.com)

### 1. INTRODUÇÃO

A celulose microfibrilada (MFC) pode ser produzida a partir de polpas celulósicas por meio de processos de desintegração mecânica (e.g., microfluidização, homogeneização de alta pressão, moagem em moinho de bolas, etc.) que podem ser combinados com pré-tratamentos enzimáticos ou químicos (e.g., NaOH, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, entre outros) para se obter a fibrilação da celulose em dimensões nanométricas (KHALIL et al., 2014). O resultado desses processos gera um material com dimensões próximas a 50 nm em largura e comprimentos inferiores a 0,2 mm, além de baixa densidade, alta resistência e uma elevada área superficial. Além disso, a MFC tem caráter hidrofílico por possuir um alto número de grupos de hidroxila em sua superfície (NASIR et al., 2017).

A MFC tem sido comumente introduzida em compósitos de matrizes cimentícias, visto que há relatos de melhoria em propriedades mecânicas devido à essa adição. Entretanto, um fator limitante da qualidade desses compósitos é a perda de propriedades das fibras devido à elevada alcalinidade (pH > 12) da matriz cimentícia, ocasionada pelos produtos das reações de hidratação do cimento, como o Ca(OH)<sub>2</sub>. Toledo Filho et al. (2003) relataram a precipitação de partículas inorgânicas na superfície das fibras e que esse efeito causou a hidrólise alcalina das regiões amorfas da celulose. Nesse contexto, Wei, Ma e Thomas (2016) expuseram a ocorrência espaços vazios na matriz cimentícia devido à migração de produtos de hidratação do cimento para a superfície das fibras, o que é conhecido como mineralização das fibras. Esses efeitos ocasionam a fragilização da fibra celulósica, deixando-a mais suscetível a sofrer fraturas ou arrancamento da matriz devido a solicitações mecânicas, diminuindo a sua eficiência como reforço e para a redução da conhecida fragilidade da matriz cimentícia.

Para mitigar esses efeitos negativos, pré-tratamentos químicos podem ser usados a fim de melhorar a adesão fibra/matriz e tornar as fibras menos sensíveis à alcalinidade da matriz cimentícia. Esses tratamentos visam selar parcialmente a fibra, dificultando as reações entre o Ca(OH)<sub>2</sub> presente no cimento e os polímeros naturais presentes na parede celular das fibras (c.a. celulose, hemicelulose e lignina). A furfurilação é um processo muito utilizado em madeiras, nas quais é conduzido mediante a impregnação de álcool furfurílico (AF) e catalisadores, seguida de um aquecimento que induz polimerização do poli (álcool furfurílico). Lems et al. (2019) mostraram que os grupos hidroxila são altamente reativos ao álcool furfurílico polimerizado, o que pode impedir o acesso do Ca(OH)<sub>2</sub> do cimento. Além disso, o AF apresenta alta reatividade com sistemas aquosos, o que é favorável ao tratamento de MFC, que geralmente são dispersas em água (GANDINI et al., 2016). Essa característica também é positiva em se tratando da incorporação de fibras tratadas em matrizes cimentícias, uma vez que o cimento é um

aglomerante hidráulico, ou seja, sua reação de cura ocorre em meio aquoso. Além disso, diferentemente de outros tratamentos químicos mais difundidos na literatura, como silanização, acetilação, benzilação e mercerização, o AF é obtido a partir de matrizes vegetais através de processos químicos que não agredem ao meio ambiente e fortalecem conceitos atualmente importantes, como a biorrefinaria, a econômica circular e a bioeconomia. Dessa forma, o presente estudo tem como objetivo investigar o efeito da furfurilização em MFC empregadas em pastas de cimento *Portland*.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Obtenção e furfurilação da MFC

A MFC em estudo foi obtida por desfibrilação mecânica da polpa de madeira de eucalipto dispersa em água, onde o teor de sólidos da suspensão aquosa foi ajustado para 3% em relação ao peso. Após homogeneização dessa suspensão, a desfibrilação ocorreu por 20 passagens em um moinho Super Masscolloider MKCA6-2J sob rotação de 1.500 rpm. Esse processo de obtenção da MFC foi realizado na Embrapa Florestas (Paraná/Brasil).

A furfurilação da MFC ocorreu pela adição do álcool furfurílico ao MFC com a fração de massa ajustada para 25 e 50% em relação ao peso da MFC. O anidrido maleico (AM) foi usado como catalisador, sendo adicionado 5% em peso em relação ao peso de AF. O AF e o AM foram misturados na pasta de MFC por 5 min e a mistura foi colocada em recipiente fechado a fim de preservar os materiais voláteis e, em seguida, o material foi aquecido a 80 °C por 24 h para induzir a polimerização do AF.

Para simular a ação da degradação da MFC no meio alcalino do cimento e o efeito do tratamento com AF na mitigação desse mecanismo, foi realizada uma reação induzida mediante a inserção da MFC em uma solução de 1,7% de NaOH durante 60 dias. Após, as suspensões de MFC foram secas e analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) em um equipamento 4100 (marca Jasco). Cada espectro resultou de 32 varreduras realizadas na faixa de comprimento de onda de 800  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , velocidade do scanner de 2  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  e filtro de 30.000 Hz.

### 2.2. Preparação e caracterização das amostras

As pastas de cimento foram confeccionadas com uma relação água/cimento (a/c) de 0,40 e um teor de fibras de 0,2% em relação à massa de cimento. A matriz cimentícia utilizada foi composta pelo cimento *Portland* CP-IV-RS. Primeiramente, a MFC foi dispersa na água de amassamento do compósito com um agitador de eixo vertical com rotação aproximada de 2000 rpm. Após, o cimento e a solução aquosa de MFC foram homogeneizados em uma argamassadeira de eixo vertical a 140 rpm por 5 min.

Com a pasta em estado fresco, para avaliar a reologia da pasta, foi realizado o ensaio de consistência normatizado pela NBR 13276 (ABNT, 2016), que consiste na moldagem da pasta fresca em forma de cone sobre uma mesa de abatimento. Após 30 golpes da mesa ao longo de 30 s, foram tomadas três medidas do diâmetro do espalhamento da pasta.

Para determinar propriedades mecânicas da pasta endurecida, foram moldados corpos-de-prova de 4 x 4 x 16  $\text{cm}^3$ , os quais foram curados em câmara

úmida ( $UR \approx 100\%$  e  $23\text{ }^\circ\text{C}$ ) e avaliados em flexão aos 7 dias de idade usando uma velocidade de  $50\text{ N/s}$  em uma máquina universal de ensaios mecânicos (EMIC DL 30000), seguindo os pressupostos da NBR 13279.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amplas bandas de absorção na faixa entre  $3140\text{ cm}^{-1}$  e  $3900\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas a ligações de hidrogênio, confirmando a existência de hidroxilas em todos as MFC estudadas (Figura 1a). Entretanto, nota-se a falta do largo pico na faixa de  $3140\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  para a MFC sem tratamento, o que indica que a reação com o NaOH ocasionou a degradação das hidroxilas da MFC nesse caso. O pico localizado em  $1030\text{ cm}^{-1}$  está relacionado a ligações clássicas de polissacarídeos (c.a. C-O, C=O e C-C-O). Numa comparação entre as MFC tratada e a não tratada, nota-se que há uma grande diferença de intensidade para essa banda, efeito que pode ser atribuído à degradação da celulose na MFC não tratada. Já o pico em  $1700\text{ cm}^{-1}$  aponta a presença de grupos de carboxila na MFC, que também parecem ter sofrido a ação da hidrólise alcalina no caso da MFC não tratada.

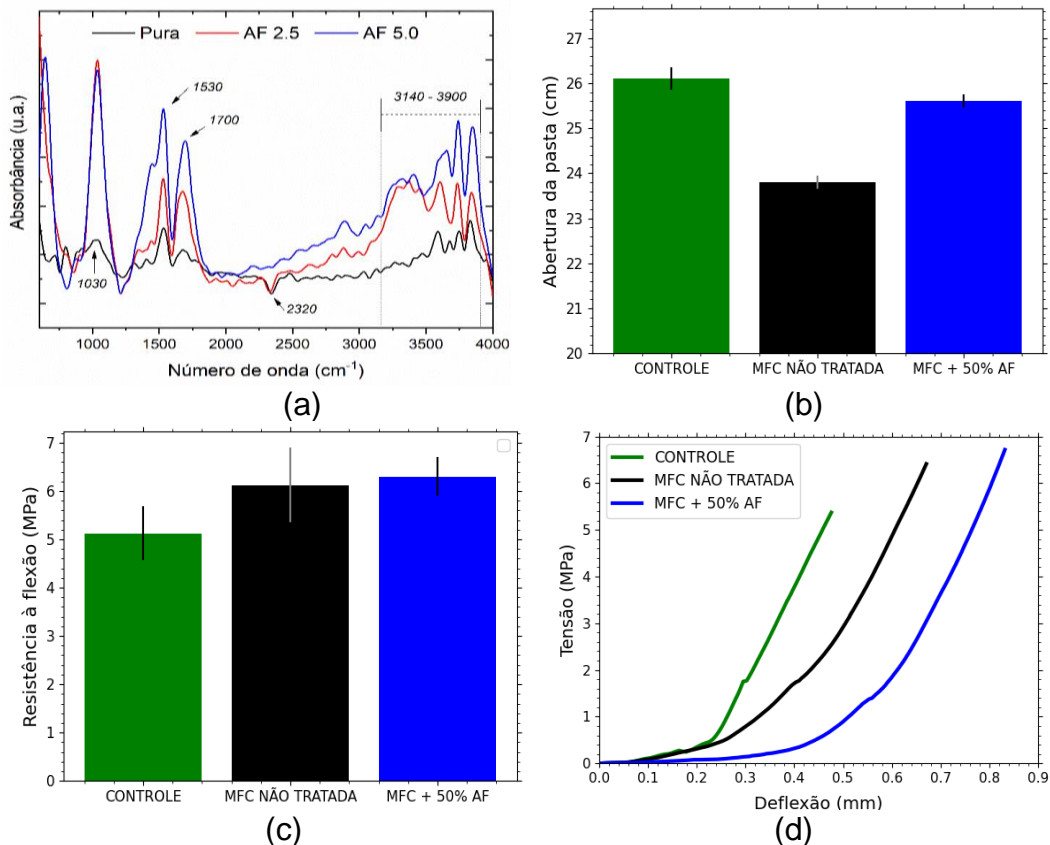


Figura 1 - Espectros FTIR das reações induzidas às MFC (a), valores médios de abertura de espalhamento (b), resistências à flexão (c) e curvas tensão vs. deflexão representativas (d) dos compósitos cimentícios estudados.

A incorporação da MFC sem tratamento ocasionou uma redução de  $2,3\text{ cm}$  na abertura da pasta de cimento no estado fresco (Figura 1b) em comparação à pasta referência (sem MFC). Esse efeito se deve à retenção da água de amassamento do cimento na superfície das fibras, que reduz a quantidade de água disponível dentro dos vazios intersticiais, resultando em um empacotamento mais denso de partículas e reduzindo a fluidez da pasta (MONTES et al., 2020). Já a MFC tratada com AF demonstrou melhora quanto a essa propriedade, com uma mitigação de  $65\%$  da perda causada pela MFC sem tratamento. Esse efeito que pode ser

atribuído ao AF que reagiu com os grupos de hidroxila do MFC, reduzindo o caráter hidrofílico da MFC.

Houve um aumento de 16,33% na resistência à tração na flexão devido à incorporação da MFC não tratada (Figura 1c). Já a pasta com adição de MFC tratada obteve um ganho de resistência de 18,73% em relação à pasta referência. Esse ganho de resistência dos compósitos com MFC pode ser atribuído à transferência de carga da matriz do compósito para as fibras, resultado semelhante ao encontrado em pesquisas voltadas para o tratamento de nanoceluloses com outros polímeros de enxerto (ABRAHAM et al., 2016) ou outros tratamentos químicos, como a acetilação (HABIBI, 2014). Além disso, a capacidade de reforço da fibra de eucalipto utilizada se assemelha a de outras fibras utilizadas em pesquisas recentes (polpa de pinus, algodão, sisal, etc.).

#### 4. CONCLUSÕES

O tratamento com AF reduziu o caráter hidrofílico da MFC e foi eficiente na proteção da celulose frente ao meio alcalino gerado pela reação induzida com NaOH. A introdução de MFC reduziu a trabalhabilidade da pasta de cimento quando comparada à pasta controle. A MFC tratada melhorou a trabalhabilidade da pasta e mantendo o comportamento reológico desejado neste tipo de compósito, semelhante ao traço controle. Esse efeito é de grande importância pois indica que a introdução de um teor maior de fibras pode ser viável em estudos futuros. Tanto a MFC tratada, quanto a não tratada, aumentaram a resistência à flexão dos compósitos em cerca de 15%. Resultados melhores quanto às propriedades mecânicas devem ser obtidos para compósitos ensaiados em outras idades.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, E. et al. Highly Modified Cellulose Nanocrystals and Formation of Epoxy-Nanocrystalline Cellulose (CNC) Nanocomposites. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 41, p. 28086–28095, 19 out. 2016.
- GANDINI, A. et al. Progress of Polymers from Renewable Resources: Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 3, p. 1637–1669, 2016.
- HABIBI, Y. Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 5, p. 1519–1542, 2014.
- KHALIL, H. P. S. A. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes : A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.
- LEMS, E. M. et al. Reinforcing effect of poly(furfuryl alcohol) in cellulose-based porous materials. **Cellulose**, v. 6, 2019.
- MONTES, F. et al. Rheological impact of using cellulose nanocrystals (CNC) in cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 235, p. 117497, 2020.
- NASIR, M. et al. **11. Nanocellulose: preparation methods and applications**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2017.
- TOLEDO FILHO, R. D. et al. Development of vegetable fibre–mortar composites of improved durability. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 1, p. 185–196, 2003.
- WEI, J.; MA, S.; THOMAS, D. G. Correlation between hydration of cement and durability of natural fiber-reinforced cement composites. **Corrosion Science**, v. 106, p. 1–15, 2016.