



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

IGOR FERRAZ TORRES

**LIGNOSULFONATOS DE SÓDIO E MAGNÉSIO: UMA AVALIAÇÃO
COMPARATIVA ENTRE MATÉRIAS-PRIMAS FUNDAMENTAIS PARA ADITIVOS
PLASTIFICANTES**

**JOÃO PESSOA - PB
2019**

IGOR FERRAZ TORRES

**LIGNOSULFONATOS DE SÓDIO E MAGNÉSIO: UMA AVALIAÇÃO
COMPARATIVA ENTRE MATÉRIAS-PRIMAS FUNDAMENTAIS PARA ADITIVOS
PLASTIFICANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PCEM da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Área de Concentração:
Desenvolvimento e
Propriedades de Materiais

Subárea: Materiais não-
metálicos

Orientador: Prof. PhD. Sandro
Marden Torres

**JOÃO PESSOA - PB
2019**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

T6931 Torres, Igor Ferraz.

Lignosulfonatos de sódio e magnésio: uma avaliação comparativa entre matérias-primas fundamentais para aditivos plastificantes / Igor Ferraz Torres. - João Pessoa, 2019.

113 f.

Orientação: Sandro Marden Torres.
Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Lignosulfonato. 2. Cimento Portland. 3. Pasta. 4. Concreto. 5. Ensaio microestruturais. I. Torres, Sandro Marden. II. Título.

UFPB/BC

TERMO DE APROVAÇÃO

IGOR FERRAZ TORRES

LIGNOSULFONATOS DE SÓDIO E MAGNÉSIO: UMA AVALIAÇÃO
COMPARATIVA ENTRE MATÉRIAS-PRIMAS FUNDAMENTAIS PARA ADITIVOS
PLASTIFICANTES

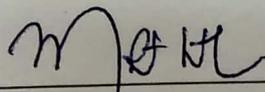
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais-PPCEM da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovada em 26/02/2019

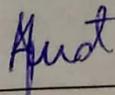
BANCA EXAMINADORA



Prof. PhD. Sandro Marden Torres
UFPB/PPCEM, Presidente, Orientador



Prof. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho
UFPB/PPCEM, Examinador Interno



Prof. Dr. Ângelo Just da Costa e Silva
UNICAP – Universidade Católica de Pernambuco, Examinador Externo

Dedico este trabalho ao meu eterno AVÔHAI –
Antônio de Sá Ferraz (*in memoriam*).

*“[...] Ser sertanejo, senhor
É fazer do fraco forte
Carregar azar ou sorte
Comparar vida com morte
É nascer nesse sertão
A batalha está acabando
Já vejo relampear [...]”*

Luiz Gonzaga – Terra, Vida e Esperança.

AGRADECIMENTOS

À Deus, fonte inestimável de fé e força do homem sertanejo.

À minha esposa Velúzia e família, pelo apoio, moral e incentivos doados a mim em todos os momentos de evolução da minha carreira.

Ao Professor Sandro Torres, pela abertura de uma nova janela do conhecimento em minha mente, além de toda paciência e compreensão perante minhas limitações de horários e disponibilidade devido a rotina de trabalho na Sika.

Aos Professores Antônio Leal e Marçal Rosas, que sempre se mostraram receptivos para momentos de discussão, apoio moral e reenergização... incontáveis foram os cafezinhos!!!

Aos amigos do TECNOMAT (Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais): William (fundamental no refinamento Rietveld), Ricardo (fundamental em questões burocráticas e na disponibilidade do cut-off), Fábio, Tiago, Tibério, Aluízio, Diniz e Gabriel, importantes em diversos momentos dessa pesquisa.

Aos grandes amigos da família Sika, em especial Aldo Ximenes, Whentkemps, Priscila, Cláudio Nogueira e Rosemari Xavier, os quais sempre demonstraram paciência e apoio diante de minha ausência parcial. Kempes, Aldo e o amigo Ronni da UFPB, parceiros de madrugadas intermináveis sem os quais várias etapas deste trabalho não seriam possíveis de execução.

Ao grande amigo Professor Sebastião Batista, pela disponibilização de seu apartamento para pernoites regadas a bastante café e castanhas.

Ao Laboratório de Carvão Ativado (LCA), em nome do Prof. Rennio Felix Sena, Wendell e Débora pela disponibilização do fotômetro portátil Pastel UV, fundamental para determinação das curvas de adsorção.

Ao Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB), em nome do Prof. Eliton Medeiros, Lucas, Tatiana e Kaline pela disponibilização dos equipamentos FTIR, centrífuga e incubadora shaker.

Ao Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), em nome do Prof. Rodinei Gomes, Larissa, Joelma e André, essenciais para a realização dos ensaios de TG/DTG e FRX.

A todos aqueles que de alguma forma participaram da realização deste trabalho.

RESUMO

Motivado pelo baixo custo, os plastificantes à base de lignosulfonatos são o tipo de aditivos mais consumido mundialmente pela indústria do concreto. Diante da disponibilidade plural de tipos de lignosulfonatos, e conseqüentes variações nas características químicas, estruturais e composicionais desses, este estudo avaliou a influência de aditivos básicos constituídos por lignosulfonatos de sódio (LS-Na) e magnésio (LS-Mg) combinados em diferentes dosagens (0,40% e 0,80%) a dois tipos distintos de cimento: CP II F 40 e CP III 40 RS. Foram conduzidos os seguintes testes: determinação das curvas de adsorção, calorimetrias isotérmicas em pastas, cinética de hidratação por meio de ensaios microestruturais (TG/DTG e DRX) e por fim, aplicações em concreto – comparação de propriedades obtidas no estado fresco (redução de água, perda de abatimento, teor de ar incorporado) e endurecido (resistências à compressão e tração por compressão diametral, módulo de elasticidade). Os resultados obtidos demonstraram claramente que houve diferença no desempenho de cada lignosulfonato, influenciado especialmente por características intrínsecas tais como o teor de açúcares, massa molar e conteúdo de sulfatos livres. Na presença de lignosulfonatos, foram constatadas diferentes taxas de hidratação de ambos cimentos, impactando em atraso na dissolução de fases silicatos (C_3S e C_2S) e conseqüentes teores de portlandita. Aos 90 minutos de hidratação, para ambos cimentos a quantidade de água combinada quimicamente e o calor acumulado foram incrementados com o aumento no teor de lignosulfonatos, sendo globalmente maior para o LSMg na dose de 0,80%, indicando o desenvolvimento acelerado da etringita. Nenhuma curva de adsorção se enquadrou no modelo de Langmuir, tendo comportamentos lineares, sendo maior para o LSMg (teor de sulfatos e massa molar inferiores) e a diferença mais acentuada quando combinado ao CP III 40 RS. Na aplicação em concretos, o LSMg obteve maiores resistências mecânicas à compressão, tração e módulo de elasticidade, embora o LSNa tenha obtido melhor desempenho no estado fresco – maior redução de água, menor perda de abatimento, porém maior desenvolvimento de ar incorporado. Fica evidente para a cadeia da indústria de aditivos para concreto a importância da otimização por meio da escolha adequada e específica de tipos de lignosulfonatos como matéria-prima.

PALAVRAS-CHAVE: Lignosulfonato. Cimento Portland. Pasta. Concreto. Ensaios microestruturais.

ABSTRACT

Motivated by low cost, lignosulfonate based plasticizers are the most widely used type of admixtures in the concrete industry worldwide. Due to the plurality of types of lignosulphonates and consequent variations in their chemical, structural and compositional characteristics, this study evaluated the influence of basic admixtures consisting of sodium lignosulphonates (LS-Na) and magnesium (LS-Mg) combined in different dosages, (0.40% and 0.80%) to two different types of cement: CP II F 40 and CP III 40 RS. The following tests were carried out: determination of adsorption curves, isothermal calorimetry in cement pastes, hydration kinetics through microstructural tests (TG/DTG and XRD) and, finally, concrete applications - comparison of properties obtained in the fresh state (reduction of water, loss of slump, entrained air content) and hardened (compressive strength and tensile strength by diametral compression, modulus of elasticity). The results clearly demonstrated that there was difference in the performance of each lignosulfonate, influenced especially by intrinsic characteristics such as sugar content, molar mass and free sulfate content. In the presence of lignosulphonates, different rates of hydration of both cements were observed, impacting on delayed dissolution of silicate phases (C_3S and C_2S) and consequent portlandite contents. At 90 minutes of hydration, for both cements the amount of water combined chemically and accumulated heat were increased with the increase in lignosulfonate content, being globally higher for LSMg at the dose of 0.80%, indicating the accelerated development of the ettringite. No adsorption curve was fitted into the Langmuir model, with linear behavior, being higher for LSMg (lower sulphate and molar mass) and the most pronounced difference when combined with CP III 40 RS. In the concrete application, the LSMg obtained higher compressive strength, tensile strength and modulus of elasticity, although the LSNa obtained better performance in the fresh state - greater reduction of water, less loss of slump, but greater development of entrained air. It is evident to the chain of the concrete admixtures industry the importance of optimization through the appropriate and specific choice of types of lignosulphonates as raw material.

KEYWORDS: Lignosulfonate. Portland cement. Paste. Concrete. Microstructural tests.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Perfil de processamento termodinâmico do clínquer de cimento Portland no interior de um forno rotativo em função do tempo e temperatura (BARTHA e KLISCHAT, 1999 apud FERREIRA, 2006)..... 05
- Figura 2: Disposição do cimento Portland no diagrama ternário CaO – SiO₂ – Al₂O₃ (PARKER e SHARP, 1982 apud FERREIRA, 2006). 06
- Figura 3: Micrografia eletrônica de varredura de cristais hexagonais característicos de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita (MEHTA e MONTEIRO, 2008). 12
- Figura 4: Representação esquemática da formação de fases hidratadas durante hidratação do cimento (LOCHER et. al, 1976, apud STARK e BOLLMANN, 1999).13
- Figura 5: Representação esquemática do efeito de aditivos redutores de água sobre as propriedades do concreto no estado fresco e endurecido (Adaptado de RIXOM, 1978 apud COLLEPARDI, 1996)..... 14
- Figura 6: Representação esquemática da evolução temporal e gerações dos aditivos redutores de água e consequentes benefícios tecnológicos (SIKA, n.d.). 15
- Figura 7: Teores de açúcares de três lignosulfonatos de fontes distintas: 1 e 2 - Lignosulfonato de sódio (árvore conífera); 3 - Lignosulfonato de cálcio (árvore folhosa). Legendas: arabinose (a), galactose (ga), manose (m), glucose (gl), xilose (x) e ranose (r). Adaptado de Abbadessa et al. (2018). 17
- Figura 8: Unidade estrutural típica de uma molécula de lignosulfonato, aqui representada pelo lignosulfonato de cálcio (BIRAU et al., 2014 apud DANNER et al., 2015)..... 18
- Figura 9: Efeito dispersante de lignosulfonato de sódio sobre partículas de cimento: a) Antes da adição; b) Após a adição de lignosulfonato (RAMACHANDRAN, 1996).19
- Figura 10: Representação esquemática do mecanismo de adsorção e repulsão eletrostática do lignosulfonato sobre a superfície das partículas de cimento (SPIRATOS et al., 2003 apud PERCHE, 2004)..... 19
- Figura 11: Comparativo da adsorção preferencial de polímero naftaleno sulfonato sobre as fases aluminatos contra os silicatos (RAMACHANDRAN et al., 1998 apud PERCHE, 2004). 20
- Figura 12: Padrão de curva de adsorção e respectivos trechos característicos Adaptado de Kislenko, 2002. 20
- Figura 13: Curvas de adsorção de lignosulfonato com três tipos de cimentos, mostrando o não atingimento de patamar de adsorção. Adaptado de Perche, 2004. 21

- Figura 14: Aumento da área superficial de pastas de cimento hidratadas por 30 minutos versus incremento na dosagem de lignosulfonato, independentemente se é dosado imediatamente (IA) ou atrasadamente (DA), justificando o não atingimento de patamar de adsorção (COLOMBO et al., 2017). 22
- Figura 15: Redução de água provocada por diferentes tipos de lignosulfonatos combinados a dois tipos distintos de cimento. Adaptado de Ouyang et al., 2006. Legenda – LSc: Lignosulfonato de cálcio, LSm: Lignosulfonato de magnésio, LSn: Lignosulfonato de sódio, LSk: Lignosulfonato de potássio. 24
- Figura 16: Perda de abatimento de concretos produzidos com diferentes tipos de lignosulfonatos. Adaptado de Arel e Aydin, 2017. Legenda – LSc: Lignosulfonato de cálcio, LSm: Lignosulfonato de magnésio, LSn: Lignosulfonato de sódio, LSk: Lignosulfonato de potássio..... 25
- Figura 17: Teores de ar incorporado de concretos produzidos com diferentes tipos de lignosulfonatos e cimentos. Adaptado de Arel e Aydin, 2017. Legenda – LSc: Lignosulfonato de cálcio, LSm: Lignosulfonato de magnésio, LSn: Lignosulfonato de sódio, LSk: Lignosulfonato de potássio. 25
- Figura 18: Evolução comparativa das resistências à compressão de pastas de cimento produzidas com teores crescente de lignosulfonato de sódio. Adaptado de El-Gamal et al., 2012..... 27
- Figura 19: a) Cilindros de pasta de cimento endurecido moldados em tubos de polietileno e selados com filme plástico. b) e c) Fatias de amostra obtidas por corte mecânico (WINNEFELD et al., 2016)..... 30
- Figura 20: TG/DTG da hidratação de cimento Portland contendo 4% de filler calcário s.p.c. (LOTHENBACH et al., 2008). 32
- Figura 21: DTG de sólidos puros e típicos de sistemas cimentícios (LOTHENBACH et al., 2016). 32
- Figura 22: TG/DTG demonstrando os efeitos comparativos entre métodos de parada da hidratação sobre os hidratos e água de ligação em pasta de cimento Portland hidratada por 7 dias (SCHÖLER et al., 2015). 33
- Figura 23: DTG que aponta a influência da quantidade de amostra sobre a posição e forma do pico de desidratação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Foram utilizados uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e cadinhos de alumina abertos (PAULIK et al., 1992 apud LOTHENBACH et al., 2016). 34
- Figura 24: DTG que aponta a influência da taxa de aquecimento sobre a posição e forma do pico de desidratação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Compararam-se as taxas de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Foram utilizadas 20 mg de amostra e cadinhos de alumina abertos ou fechados com um pequeno furo na tampa de 50 μm . Com o porta-amostra fechado, dificulta-se a remoção da água, acarretando em desidratação parcial da gipsita sob a forma convertida de Hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (PAULIK et al., 1992 apud LOTHENBACH et al., 2016). 34

- Figura 25: DTG da brucita (MH), portlandita (CH), Magnesita (MgCO₃) e Calcita (LOTHENBACH et al., 2016)..... 35
- Figura 26: DTG do C-S-H com Ca/Si = 1.0 e Ca/Si = 1.5 após liofilização (L'HOPITAL et al., 2015 apud LOTHENBACH, 2016)..... 36
- Figura 27: TG/DTG da etringita (C₆A₃H₃2; linha contínua) e taumasita (C₃S₃H₁₅; linha pontilhada) (LOTHENBACH et al., 2016). 36
- Figura 28: TG/DTG de monossulfato (C₄A₃H₁₂; linha contínua), monocarbonato (C₄A₃H₁₁; linha tracejada), estratlingita (C₂A₃H₈; linha pontilhada) e sal de Friedel (C₄A₃Cl₂H₁₀; linha longa tracejada)..... 37
- Figura 29: TG/DTG de pastas de cimento hidratadas após 90 min, as quais demonstram o impacto de lignosulfonatos no aumento da taxa de dissolução de sulfatos acompanhados de formação acelerada de etringita. Legenda: LSs: lignosulfonato de árvores coníferas; LSh: lignosulfonato de árvores folhosas (DANNER et al., 2015)..... 39
- Figura 30: Difração de Bragg por planos cristalinos. A diferença de caminho entre os feixes 1 e 2 é $SQ + QT = 2PQ\sin\theta$ (CALLISTER, 2006 apud LENG, 2008)..... 40
- Figura 31: Difractogramas (intervalo 10°–45° 2θ) de típicos cimentos comerciais: cimento Portland branco (WPC), cimento Portland simples (PC), cimento de aluminato de cálcio (CAC) e cimento de sulfoaluminato de cálcio (CSA). Os picos de difração das fases principais estão indicados: alita (C₃S M₃), belita (β-C₂S), aluminato (C₃A), ferrita (C₄AF), aluminato de cálcio (CA), ye'elimita (Yee), anidrita (Anh), gipsita (Gyp), gelenita (Geh), mayenita (May) e magnetita (Mag)..... 41
- Figura 32: DRX de materiais cimentícios suplementares comuns: fly ash silicosa (FA), escória de alto forno (SL), metacaulim (MK) e pozolana natural de tufa vulcânica (Po). Os halos côncavos abaixo dos picos de difração das fases cristalinas indicam a presença de uma ou mais fases amorfas. As principais fases cristalinas identificadas são mulita (M), quartzo (Q), gelenita (G), anatase (An) e albita (Al). .. 42
- Figura 33: DRX de pastas de cimento Portland (CEM I 52.5 N com alta resistência à sulfatos hidratado com a/c=0,50 por 28 dias) moído manualmente em almofariz e mecanicamente usando um moinho. E: etringita; Ms: monossulfato com 12 moléculas de água; Ms*: monossulfato com 14 moléculas de água; P: portlandita. (LOTHENBACH et al., 2007 apud SNELLINGS, 2016)..... 43
- Figura 34: Efeitos de diferentes procedimentos de parada de hidratação sobre hidratos e água de ligação de pastas cimentícias com idade de 7 dias por meio de análise DRX: 1) Imersão em isopropanol por 15 min seguidos por lavagem em éter dietílico e secagem em estufa a 40°C por 8 min; 2) 7 dias de imersão em isopropanol seguidos por 7 dias em vácuo moderado. Cc: calcita; CH: portlandita; E: etringita; Hc: hemicarboaluminato; Mc: monocarboaluminato..... 43
- Figura 35: Difractogramas de raios X de polimorfos da alita mostrando claras diferenças nos perfis de picos característicos com mudança da estrutura cristalina.

Há um claro incremento no número de picos de difração com o decréscimo na simetria do cristal monoclinico para o triclínico ($M3 > T3 > T$). Soluções sólidas de magnésio e sulfato dentro do C3S normalmente conduzem para estabilização da alita em polimorfos monoclinicos (SNELLINGS, 2016).	44
Figura 36: Diferentes padrões cristalinos de polimorfos da belita (REGOURD e GUINIER, 1974 apud CHATTERJEE, 2001).....	44
Figura 37: Fase aluminato cúbico (a) e ortorrômbico (b) em clínquer. (A: picos de aluminato, F: picos de ferrita). (REGOURD e GUINIER, 1974 apud CHATTERJEE, 2001).....	46
Figura 38: DRX de aluminoferritas variadas em clínqueres industriais.	46
Figura 39: Refinamento Rietveld aplicado à cimento Portland anidro: a) primeira rodada; b) segunda rodada; c) terceira rodada usando o padrão de DRX do resíduo pós dissolução seletiva SAM; d) quarta rodada. O índice de concordância Rwp e a curva diferença (azul) são dadas para indicar o progresso no refinamento. Em preto é exibido o padrão DRX observado e em vermelho, o padrão calculado.....	48
Figura 40: Resumo da influência dos lignosulfonatos LSs (lignosulfonato de conífera – softwood) e LSh (lignosulfonato de folhosas – hardwood) nas fases C ₃ S, C ₃ A e segunda etringita em três cimentos distintos. Escala de intensidade: 0 (sem efeito); + (menor); ++ (médio) e +++ (maior).....	49
Figura 41: Ilustração dos tipos de calorímetros: a) isotérmico de condução; b) semiadiabático. Legenda: P: potência; R: referência; S: amostra; T: temperatura; t: tempo (WADSÖ et al., 2016).....	49
Figura 42: Taxa de liberação de calor de uma pasta de cimento durante a pega e endurecimento inicial (LERCH, 1946 apud MEHTA e MONTEIRO, 2008).	50
Figura 43: Influência da composição do cimento no calor de hidratação (U.S. BUREAU OF RECLAMATION, 1975 apud MEHTA e MONTEIRO, 2008).....	51
Figura 44: Influência da finura na geração de calor em pastas de cimento (AALBORG CEMENT COMPANY, 1979 apud MEHTA e MONTEIRO, 2008).	51
Figura 45: Curvas de calorimetria de condução de diversas combinações entre tipos distintos de cimentos e policarboxilatos (ALONSO et al., 2013).	52
Figura 46: Curvas comparativas de calorimetrias isotérmicas que demonstram leve aceleração na hidratação do cimento provocada pela adição de 4% de carbonato de cálcio (LOTHENBACH et al., 2008).....	53
Figura 47: Curvas calorimétricas da hidratação de três cimentos distintos combinados a lignosulfonatos de árvores folhosas (LSh) e coníferas (LSs) em doses de 0; 0,20 e 0,40% (DANNER et al., 2015).	53
Figura 48: Curvas calorimétricas da hidratação de pastas distintas combinadas a lignosulfonatos de sódio (NLS) e cálcio (CLS): a) Cimento Portland + 0,40% LS; b)	

Pasta (C ₃ A + gipsita) + 1% LS; c) Pasta (C ₃ A + gipsita) + 4% LS (DANNER et al., 2016).....	54
Figura 49: Equilíbrio de adsorção obtido após cerca de 10 minutos de hidratação de dois tipos de cimento, ANS e CX, combinados a 0,40% de lignosulfonato de árvore conífera, LSs (COLOMBO et al., 2017).....	55
Figura 50: Resumo do programa experimental.	56
Figura 51: Composição mineralógica dos cimentos via refinamento Rietveld: a) CP II F 40; b) CP III 40 RS.	59
Figura 52: Curvas granulométricas: a) agregados miúdos: AN, AA e AN70% + AA30%; b) agregados graúdos: B19, B12,5 e B19 80% + B12,5 20%.....	62
Figura 53: Espectro FTIR dos lignosulfonatos de sódio - LSNa (preto) e magnésio - LSMg (vermelho).....	64
Figura 54: Moldagem das pastas: a) Tubo cilíndrico de poliestireno; b) Cilindros de pastas moldados e curados sob condições seladas.	67
Figura 55: Resumo do procedimento experimental utilizado na determinação das curvas de adsorção dos lignosulfonatos.	69
Figura 56: Fotômetro portátil Pastel UV Secoman utilizado na determinação das curvas de adsorção dos lignosulfonatos.	69
Figura 57: Curvas de calibração: a) LSMg; b) LSNa.....	70
Figura 58: TG/DTG das pastas de cimento CP II F 40 – Branco (sem adição de lignosulfonatos), nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	74
Figura 59: TG/DTG das pastas de cimento CP II-LSMg-0,40, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	74
Figura 60: TG/DTG das pastas de cimento CP II-LSMg-0,80, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	75
Figura 61: TG/DTG das pastas de cimento CP II-LSNa-0,40, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	75
Figura 62: TG/DTG das pastas de cimento CP II-LSNa-0,80, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	76
Figura 63: TG/DTG das pastas de cimento CP III 40 RS – Branco (sem adição de lignosulfonatos), nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	76
Figura 64: TG/DTG das pastas de cimento CP III-LSMg-0,40, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	77
Figura 65: TG/DTG das pastas de cimento CP III-LSMg-0,80, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	77
Figura 66: TG/DTG das pastas de cimento CP III-LSNa-0,40, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	78

Figura 67: TG/DTG das pastas de cimento CP III-LSNa-0,80, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	78
Figura 68: TG/DTG das pastas de cimento CP II F 40: Branco, LSMg-0,40, LSMg-0,80, LSNa-0,40 e LSNa-0,80, após 12h de hidratação.....	79
Figura 69: TG/DTG das pastas de cimento CP III 40 RS: Branco, LSMg-0,40, LSMg-0,80, LSNa-0,40 e LSNa-0,80, após 12h de hidratação.....	80
Figura 70: Evolução temporal dos teores de portlandita das pastas de cimento CP II F 40 sob diferentes combinações: CP II – Branco, CP II-LSMg-0,40, CP II-LSMg-0,80, CP II-LSNa-0,40 e CP II-LSNa-0,80.....	81
Figura 71: Evolução temporal dos teores de portlandita das pastas de cimento CP III 40 RS sob diferentes combinações: CP III – Branco, CP III-LSMg-0,40, CP III-LSMg-0,80, CP III-LSNa-0,40 e CP III-LSNa-0,80.....	81
Figura 72: Evolução temporal dos teores de água combinada quimicamente das pastas de cimento CP II F 40 sob diferentes combinações: CP II – Branco, CP II-LSMg-0,40, CP II-LSMg-0,80, CP II-LSNa-0,40 e CP II-LSNa-0,80.	82
Figura 73: Evolução temporal dos teores de água combinada quimicamente das pastas de cimento CP III 40 RS sob diferentes combinações: CP III – Branco, CP III-LSMg-0,40, CP III-LSMg-0,80, CP III-LSNa-0,40 e CP III-LSNa-0,80.....	82
Figura 74: DRX das pastas de cimento CP II F 40 – Branco (sem adição de lignosulfonatos), nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	85
Figura 75: DRX das pastas de cimento CP II-LSMg-0,40, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.....	85
Figura 76: DRX das pastas de cimento CP II-LSMg-0,80, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.....	86
Figura 77: DRX das pastas de cimento CP II-LSNa-0,40, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.....	86
Figura 78: DRX das pastas de cimento CP II-LSNa-0,80, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.....	87
Figura 79: DRX das pastas de cimento CP III 40 RS – Branco (sem adição de lignosulfonatos), nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.	87
Figura 80: DRX das pastas de cimento CP III-LSMg-0,40, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.....	88
Figura 81: DRX das pastas de cimento CP III-LSMg-0,80, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.....	88
Figura 82: DRX das pastas de cimento CP III-LSNa-0,40, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.....	89

Figura 83: DRX das pastas de cimento CP III-LSNa-0,80, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.....	89
Figura 84: Evolução comparativa dos picos normalizados de etringita durante a hidratação nas primeiras 24 horas das pastas de cimento CP II F 40 sob diferentes combinações: CP II – Branco, CP II-LSMg-0,40, CP II-LSMg-0,80, CP II-LSNa-0,40 e CP II-LSNa-0,80.....	90
Figura 85: Evolução comparativa dos picos normalizados de etringita durante a hidratação nas primeiras 24 horas das pastas de cimento CP III 40 RS sob diferentes combinações: CP III – Branco, CP III-LSMg-0,40, CP III-LSMg-0,80, CP III-LSNa-0,40 e CP III-LSNa-0,80.....	90
Figura 86: Calorimetrias isotérmicas – CP II F 40: a) Energia térmica; b) Calor acumulado na hidratação.....	91
Figura 87: Calorimetrias isotérmicas – CP III 40 RS: a) Energia térmica; b) Calor acumulado na hidratação.....	92
Figura 88: Curvas de adsorção obtidas para as combinações estudadas: CP III-LSMg; CP III-LSNa; CP II-LSMg e CP II-LSNa.	93
Figura 89: Perda de abatimento das misturas de concreto produzidas.	95
Figura 90: Redução de água e teor de ar incorporado obtidos nas misturas de concreto em estudo.....	95
Figura 91: Desempenho no estado endurecido – CP II F 40 + LSMg ou LSNa: a) Resistência à compressão; b) Resistência à tração por compressão diametral.	97
Figura 92: Desempenho no estado endurecido – CP III 40 RS + LSMg ou LSNa: a) Resistência à compressão; b) Resistência à tração por compressão diametral.	98
Figura 93: Resultados de módulos de elasticidade para as misturas em estudo.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Designação normatizada, sigla e classe do cimento Portland (ABNT, 2018).	7
Tabela 2: Limites de composição do cimento Portland – porcentagem em massa (ABNT, 2018).	7
Tabela 3: Correspondência entre cimentos brasileiros e europeus (BATTAGIN, 2011).	8
Tabela 4: Composição química geral de licores de sulfito de árvores coníferas e folhosas. Adaptado de Pereira et al., 2013.	17
Tabela 5: Efeito de diferentes lignosulfonatos na redução de água para uma mesma consistência de um concreto padrão. Adaptado de Arel e Aydin, 2017.	24
Tabela 6: Relação do conteúdo de álcalis no C3A com os sistemas cristalinos (TAYLOR, 1990).	45
Tabela 7: Características físico-mecânicas dos cimentos utilizados.	57
Tabela 8: Composição química dos cimentos determinados por FRX.	58
Tabela 9: Relações mineralógicas, em massa, de componentes fundamentais dos cimentos.	59
Tabela 10: Composição granulométrica dos agregados miúdos: AN, AA e AN70%+AA30%.	61
Tabela 11: Composição granulométrica dos agregados graúdos: B19, B12,5 e B19 80%+B12,5 20%.	61
Tabela 12: Características dos agregados miúdos: AN e AA.	62
Tabela 13: Características dos agregados graúdos: B19 e B12,5.	63
Tabela 14: Características físico-químicas e composições elementares dos lignosulfonatos.	64
Tabela 15: Identificação dos grupos funcionais e atribuições vibracionais para os lignosulfonatos de sódio e magnésio.	65
Tabela 16: Características físico-químicas básicas dos aditivos (solução aquosa de lignosulfonatos).	65
Tabela 17: Composições das misturas de concreto de referência.	71
Tabela 18: Resumo da evolução temporal dos teores de água ligada quimicamente (BW) e portlandita (CH) calculados a partir das análises termogravimétricas.	83
Tabela 19: Resumo dos tempos de pega e calor de hidratação (90 min, 6h, 12h, 24h e 48h).	93

Tabela 20: Novas relações a/c obtidas com a utilização de lignosulfonatos para ambos cimentos	96
---	----

LISTA DE SIGLAS E TERMINOLOGIA

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM: American Society for Testing and Materials

DRX: Difração de raios-X

TG: Termogravimetria

DTG: Derivada termogravimétrica

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

LS: Lignosulfonato

Abreviações utilizadas na química do cimento:

C: CaO

S: SiO₂

A: Al₂O₃

F: Fe₂O₃

H: H₂O

M: MgO

\bar{S} : SO₃.

C₃S: Alita - Silicato tricálcico

C₂S: Belita - Silicato dicálcico

C₃A: Aluminato tricálcico

C₄AF: Ferroaluminato tetracálcico

C-S-H: Silicato de cálcio hidratado

C₆A \bar{S} ₃H₃₂: Etringita

C₄A \bar{S} H₁₈: Monossulfato

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de figuras	iii
Lista de tabelas	x
Lista de siglas e terminologia	xii
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	2
1.1.1 Objetivo geral	2
1.1.2 Objetivos específicos	2
1.2 Hipóteses	2
1.3 Justificativas	3
1.4 Limitações da pesquisa	3
1.4 Estrutura do trabalho	3
2. CIMENTO PORTLAND	5
2.1 Introdução	5
2.2 Breve histórico e fabricação do cimento Portland	5
2.3 Características e composição química e mineralógica dos principais componentes do cimento Portland	8
2.3.1 Alita	9
2.3.2 Belita	9
2.3.3 Fase Intersticial	9
2.3.4 Sulfatos alcalinos	10
2.3.5 Sulfato de cálcio	10
2.3.6 Adições minerais	10
2.4 Mecanismos de hidratação do cimento Portland	11
2.4.1 Hidratação dos silicatos	11
2.4.2 Hidratação dos aluminatos	12
3. ADITIVOS REDUTORES DE ÁGUA	14
3.1 Lignosulfonatos	16

3.1.1	Fabricação dos lignosulfonatos	16
3.1.2	Características físico-químicas de lignosulfonatos	16
3.1.3	Mecanismos de ação	18
3.1.4	Influência na cinética de hidratação de cimentos	22
3.1.5	Concreto – Influência no estado fresco	23
3.1.6	Concreto – Influência no estado endurecido	26
4.	APLICAÇÃO DE TÉCNICAS MICROANALÍTICAS EM CIMENTO PORTLAND ANIDRO E HIDRATADO	29
4.1	Preparação da amostra: amostragem, mistura, moldagem, cura e paralização da hidratação	29
4.2	Análises termogravimétricas	31
4.3	Difração de raios-X.....	40
4.4	Calorimetria.....	49
4.5	Curvas de adsorção	55
5.	PROGRAMA EXPERIMENTAL	56
5.1	Resumo do programa experimental	56
5.2	Materiais.....	56
5.2.1	Cimento Portland.....	56
5.2.2	Agregados miúdo e graúdo	60
5.2.3	Lignosulfonatos	63
5.2.4	Água.....	65
5.3	Métodos	65
5.3.1	Pastas cimentícias – Estudos de interação lignosulfonatos-cimentos, microestrutura e cinética de hidratação.....	65
5.3.1.1	Preparo das amostras de pastas – TG/DTG e DRX.....	66
5.3.1.2	Parada da hidratação – TG/DTG e DRX	67
5.3.1.3	Análises termogravimétricas (TG/DTG)	67
5.3.1.4	Difração de raios-X (DRX).....	68
5.3.1.5	Calorimetrias isotérmicas	68
5.3.1.6	Curvas de adsorção	68
5.3.2	Concretos – Estudos de comportamento no estado fresco e endurecido	71
5.3.2.1	Produção e preparo das misturas de concreto.....	71
5.3.2.2	Estado fresco – Abatimento, perda de abatimento e ar incorporado.....	71

5.3.2.3 Estado endurecido – Resistências mecânicas (compressão e tração por compressão diametral) e módulo de elasticidade	71
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
6.1 Pastas cimentícias – Estudos de interação lignosulfonatos-cimentos, microestrutura e cinética de hidratação.....	73
6.1.1 Análises termogravimétricas (TG/DTG)	73
6.1.2 Difração de raios-X (DRX)	83
6.1.3 Calorimetrias isotérmicas	91
6.1.4 Curvas de adsorção	93
6.2 Concretos – Estudos de desempenho no estado fresco e endurecido	94
6.2.1 Estado fresco – Abatimento, perda de abatimento e ar incorporado.....	94
6.2.2 Estado endurecido – Resistências mecânicas (compressão e tração por compressão diametral) e módulo de elasticidade	96
7. CONCLUSÕES.....	100
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	102
REFERÊNCIAS	103

1. INTRODUÇÃO

É notório o rápido desenvolvimento da indústria de concreto e de suas variadas tecnologias como um resultado dos avanços e melhorias tecnológicas, especialmente da cadeia de aditivos (AKALIN et al., 2010). Atualmente é impensável a produção de concreto sem a utilização de aditivos químicos (ALBAYRAK et al., 2015 apud TOPÇU e ATESIN, 2016). A NBR 11768:2011 – Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos, cita que os aditivos são incorporados ao concreto, em dosagem não maior que 5% sob a massa de material cimentício, com o objetivo de melhorar as suas características no estado fresco e/ou endurecido: melhoria de trabalhabilidade, alterações reológicas/modificação de viscosidade, aceleração ou retardo de pega, melhoria do desenvolvimento de resistências mecânicas etc. (ABNT, 2011).

Entre uma longa lista de tipos de aditivos, os redutores de água/plastificantes são aqueles que apresentam o maior volume de consumo (RESEARCH AND MARKETS, 2016 apud TOPÇU e ATESIN, 2016). Por serem mais ambientalmente amigáveis, os aditivos base lignossulfonatos formam o maior percentual entre os aditivos tipo retardador/redutor de água utilizados na indústria do concreto (RAMACHADRAN et al., 2002). Há diversos tipos químicos de lignossulfonatos, podendo se apresentarem como estruturas complexas combinadas com vários tipos de íons positivos (Ca^{+2} , Na^{+} , Mg^{+2} etc.) e também sob possível disposição de açúcares em suas composições (AREL e AYDIN, 2017).

Paralelamente, é também cada vez mais ampla a utilização de materiais pozolânicos e cimentícios, seja na forma de cimento Portland composto ou como adição direta ao concreto durante a operação de mistura. As justificativas para isso se dão por questões ambientais (redução da energia associada à produção de concreto de cimento Portland) e também por questões técnicas (maior durabilidade frente a fissuração térmica e ambientes agressivos) (MALHOTRA e MEHTA, 2004).

Nesse âmbito, fica evidenciado que há uma dependência direta entre a química do cimento e do redutor de água à base de lignossulfonato. Diferenças na origem e de composições físico-químicas de sistemas cimentícios e lignossulfonatos podem causar comportamentos variados em termos de performance.

Diante desse cenário de tamanha diversidade de materiais componentes do concreto, com destaque aos materiais cimentícios e aditivos, é importante e complexa a otimização da combinação aditivo-cimento e a quantidade de aditivo necessária para atingir-se determinada propriedade. Para isso é necessário entender e conhecer os

parâmetros de controle e mecanismos de consumo do plastificante base lignossulfonato pela pasta de cimento (TOPÇU e ATESIN, 2016).

Havendo poucos relatos na literatura acerca da investigação do impacto de aditivos plastificantes base lignossulfonatos com diferentes cátions sobre propriedades de pastas cimentícias e concreto, torna-se fundamental o seu estudo aprofundado e sistemático, além de posterior divulgação ao meio técnico e científico nacional.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho é avaliar os efeitos de lignossulfonatos de diferentes cátions (Na^+ e Mg^{+2}) na microestrutura e cinética de hidratação de diferentes pastas cimentícias, além das propriedades obtidas no estado fresco e endurecido de misturas de concreto produzidas com ambos.

1.1.2. Objetivos específicos

Para atender o objetivo geral, será necessária a realização dos seguintes objetivos específicos:

1. Caracterização físico-química e estrutural de diferentes lignossulfonatos (Na^+ e Mg^{+2}) e tipos de cimentos (CP II F 40 e CP III 40 RS);
2. Aplicação de análises térmicas (TG, DTG, Calorimetria isotérmica) e DRX para caracterização da evolução temporal da hidratação das diferentes pastas cimentícias produzidas com ambos lignossulfonatos;
3. Comparar o desempenho no estado fresco (fluidez, perda de abatimento, ar incorporado) e endurecido (resistências à compressão e tração na flexão, módulo de elasticidade) entre misturas de concreto confeccionadas com ambos lignossulfonatos e diferentes tipos de cimento.

1.2. HIPÓTESES

Sabendo que os lignossulfonatos influenciam o comportamento do estado fresco e endurecido de compósitos cimentícios (pastas, argamassas e concretos), levanta-se a hipótese de que existe diferença marcante no desempenho entre o LSMg e LSNa, havendo influências correlatas à distinção de seus teores e características físico-químicas (valência, pH, açúcares, teor de sulfatos etc.). Em segundo lugar, há ainda

a suposição de interferência do tipo de cimento (no presente caso, CP II e CP III) sobre o desempenho e compatibilidade dos lignosulfonatos.

1.3. JUSTIFICATIVAS

É justificável a realização deste trabalho por elucidar os mecanismos de ação e desempenho de diferentes lignosulfonatos (origem, estrutura e composição química) quando combinados a diferentes tipos de cimentos (teores e tipos de adições diversos, variação de composições físico-química e mineralógica).

Assim, por questões técnicas, econômicas e ambientais, é de suma importância para a cadeia da indústria do concreto a otimização e eficiência por meio da escolha adequada de tipos de lignosulfonatos para uso como aditivos químicos frente a ampla gama de materiais cimentícios disponíveis.

1.4. LIMITAÇÕES DA PESQUISA

A presente pesquisa contempla exclusivamente o uso de dois tipos de cimentos (CP II F 40 e CP III 40 RS) e de lignosulfonatos (sódio e magnésio), cada um proveniente de um fornecedor específico. Não foram avaliados alguns fatores de influência, tais como: temperatura (ambiente, materiais, pasta, concreto); parâmetros de mistura/reologia (tempo de mistura, tipo de misturador, ordem de adição dos lignosulfonatos); granulometria (cimento, agregados) etc.

1.5. ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho é dividido em oito capítulos. O capítulo 1 apresenta uma introdução do tema, bem como a discussão sobre os objetivos principais e específicos e as justificativas da pesquisa.

No capítulo 2, é exposta uma revisão acerca do cimento Portland, englobando fatores gerais tais como: fabricação, tipos de cimentos, fundamentos de composição química e mineralógica e por fim, os mecanismos de hidratação dos silicatos e aluminatos.

O capítulo 3 aborda uma revisão sobre aditivos redutores de água, destacando seus principais efeitos e usos na tecnologia do concreto. Ênfase é dada aos lignosulfonatos, alvo principal desta pesquisa, de forma que é descrita a sua fabricação, características físico-químicas, mecanismos de ação e interação em sistemas cimentícios, além da influência na cinética de hidratação e estados fresco e endurecido de concretos.

O capítulo 4 descreve as diversas técnicas microanalíticas que são utilizadas tanto no estudo de cimento anidro quanto de cimento hidratado combinado aos lignosulfonatos.

Além dos princípios que regem cada técnica, são enfatizados diversos processos que serão utilizados nesta pesquisa, tais como: detalhamento da preparação ideal de amostras conforme cada técnica de caracterização, metodologia de parar hidratação de pastas, adequação de técnicas frente as propriedades avaliadas (composição química e mineralógica de fases, cinética de hidratação, etc.).

No capítulo 5 é descrito o programa experimental, o qual apresenta quais materiais foram utilizados, bem como todas metodologias de caracterização desses. Ainda, visando o atendimento aos objetivos propostos nesta pesquisa, são estabelecidos os parâmetros, variáveis e procedimentos adotados na preparação de amostras para os estudos almejados de cinética de hidratação (pastas cimentícias: TG/DTG, DRX, calorimetrias e curvas de adsorção) e desempenho no estado fresco e endurecido (concretos: redução de água, perda de abatimento, teor de ar incorporado, resistências mecânicas à compressão e tração, módulo de elasticidade).

Os resultados do procedimento experimental são apresentados no capítulo 6, bem como as suas análises e discussões, as quais são voltadas para suprir o objetivo geral desta pesquisa.

As conclusões acerca da comparação dos efeitos dos lignossulfonatos de sódio e magnésio sobre a microestrutura e cinética de hidratação de diferentes pastas cimentícias, além das propriedades obtidas no estado fresco e endurecido de misturas de concreto produzidas com ambas matérias-primas, bem como sugestões para trabalhos futuros são apresentados nos capítulos 7 e 8, respectivamente.

Por fim são listadas as referências utilizadas no presente trabalho.

2. CIMENTO PORTLAND

2.1. Introdução

Para melhor entendimento, será apresentada neste capítulo uma revisão acerca do cimento Portland, englobando fatores gerais tais como: fabricação, tipos de cimentos, fundamentos de composição química e mineralógica e por fim, os mecanismos de hidratação dos silicatos e aluminatos.

2.2. Breve histórico e fabricação do cimento Portland

O cimento Portland data de 1824, sendo sua patente atribuída ao empreendedor Joseph Aspdin que, após misturar calcário (CaCO_3) com argila, e aquecer a 1500°C , adicionou água ao sistema e constatou a geleificação da pasta à temperatura ambiente (FROHNSDORFF e CLIFTON, 1991 apud FERREIRA, 2006).

O principal componente do cimento Portland é o clínquer, material obtido em processo complexo de piroprocessamento, vide Figura 1, através da calcinação a aproximadamente 1450°C em forno rotativo de uma mistura crua de calcário e argila previamente moída, dosada e homogeneizada. Ainda, podem-se utilizar corretivos como bauxita e minério de ferro. Aproximadamente 1100-1400 Kcal/g de energia é consumida na formação do clínquer (RAMACHANDRAN, 1996).

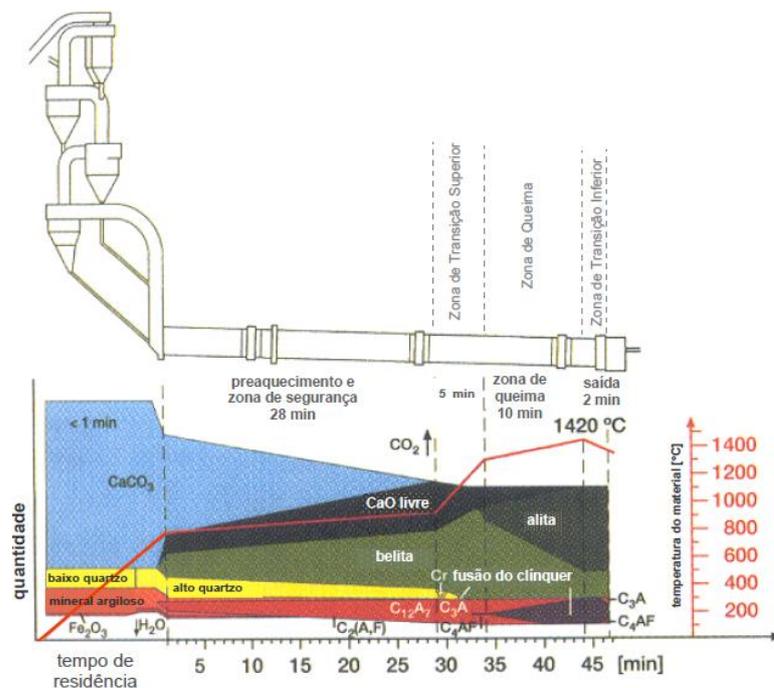


Figura 1: Perfil de processamento termodinâmico do clínquer de cimento Portland no interior de um forno rotativo em função do tempo e temperatura (BARTHA e KLISCHAT, 1999 apud FERREIRA, 2006).

Resumidamente, as matérias primas para fabricação do cimento Portland contêm, em proporções adequadas, sílica, óxido de alumínio, óxido de cálcio e óxido férrico, perfazendo a região 1 no equilíbrio do diagrama ternário do sistema $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, conforme Figura 2.

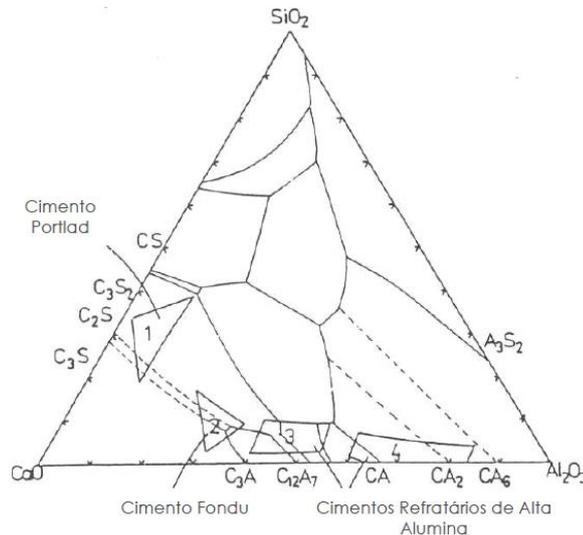


Figura 2: Disposição do cimento Portland no diagrama ternário $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ (PARKER e SHARP, 1982 apud FERREIRA, 2006).

O cimento Portland puro é obtido então a partir da moagem do clínquer com uma ou mais formas de sulfato de cálcio, empregado em teores que variam em massa de 3% a 5%, aproximadamente, com o objetivo principal de regular o tempo de pega ou endurecimento inicial do produto (ZAMPIERI, 1989, apud BATTAGIN, 2011). Nesse processo, aditivos de moagem polares podem ser adicionados para facilitar o processo de moagem (RAMACHANDRAN, 1996).

O cimento Portland pode ainda ser misturado com outros ingredientes, a exemplo de adições minerais com atividade pozolânica e/ou cimentícia, formando os chamados cimentos compostos. Recentemente, as normas brasileiras de cimento Portland foram unificadas, dando origem a publicação da NBR 16697:2018 – Cimento Portland – Requisitos (ABNT, 2018). As tabelas 1 e 2 mostram, respectivamente, a designação normatizada dos tipos de cimento Portland nacionais e seus limites de composição. Como nesta pesquisa serão referenciados diversos trabalhos internacionais que contemplam uma grande gama de cimentos que seguem padrões europeus, é de suma importância o conhecimento da correspondência entre cimentos brasileiros e europeus, os quais são apresentados na Tabela 3.

Segundo Battagin (2011), há muita similaridade entre a especificação normativa europeia e as normas de especificação de cimentos da ABNT, já que ambos os

modelos se baseiam no mesmo princípio de diferenciação dos cimentos pelo teor de adições presentes.

Tabela 1: Designação normalizada, sigla e classe do cimento Portland (ABNT, 2018).

Designação normalizada (tipo)	Subtipo	Sigla	Classe de Resistência	Sufixo	
Cimento Portland Comum	Sem adição	CP I	25, 32 ou 40 ^c	RS ^a ou BC ^b	
	Com adição	CP I-S			
Cimento Portland Composto	Com escória granulada de alto-forno	CP II-E			
	Com material carbonático	CP II-F			
	Com material pozolânico	CP II-Z			
Cimento Portland de alto-forno		CP III			
Cimento Portland pozolânico		CP IV			
Cimento Portland de alta resistência inicial		CP V			ARI ^d
Cimento Portland Branco	Estrutural	CPB			25, 32 ou 40 ^c
	Não estrutural	CPB			-

^a O sufixo RS significa resistente a sulfatos e se aplica a qualquer tipo de cimento Portland que atenda aos requisitos estabelecidos em 5.3, além dos requisitos para seu tipo e classes originais.

^b O sufixo BC significa baixo calor de hidratação e se aplica a qualquer tipo de cimento Portland que atenda aos requisitos estabelecidos em 5.4, além dos requisitos para seu tipo e classes originais.

^c As classes 25, 32 e 40 representam os mínimos de resistência à compressão aos 28 dias de idade, em Megapascal (MPa), conforme método de ensaio estabelecido pela ABNT NBR 7215.

^d Cimento Portland de alta resistência inicial, CP V, que apresenta a 1 dia resistência igual ou maior que 14 MPa, quando ensaiado de acordo com a ABNT NBR 7215 e atende aos demais requisitos estabelecidos nesta norma para esse tipo de cimento.

Tabela 2: Limites de composição do cimento Portland – porcentagem em massa (ABNT, 2018).

Designação normalizada	Sigla	Classe de Resistência	Sufixo	Clínquer + sulfatos de cálcio	Escória granulada de alto-forno	Material pozolânico	Material carbonático		
Cimento Portland Comum	CP I	25, 32 ou 40 ^c	RS ^a ou BC ^b	95 - 100	0 - 5				
	CP I-S			90 - 94	0	0	6 - 10		
Cimento Portland Composto com escória granulada de alto-forno	CP II-E			51 - 94	6 - 34	0	0 - 15		
Cimento Portland composto com material pozolânico	CP II-Z			71 - 94	0	6 - 14	0 - 15		
Cimento Portland composto com material carbonático	CP II-F			75 - 89	0	0	11 - 25		
Cimento Portland de alto-forno ^b	CP III			25 - 65	35 - 75	0	0 - 10		
Cimento Portland pozolânico ^c	CP IV			45 - 85	0	15 - 50	0 - 10		
Cimento Portland de alta resistência inicial				CP V ^a	ARI	90 - 100	0	0	0 - 10
Cimento Portland Branco	Estrutural			25, 32 ou 40	-	75 - 100	-	-	0 - 25
	Não estrutural					-	-	-	26 - 50

^a No caso de cimento Portland de alta resistência inicial resistente a sulfatos (CP V ARI-RS), podem ser adicionadas escórias granuladas de alto-forno ou materiais pozolânicos.

^b O teor máximo da somatória de adições (escória granulada de alto-forno e material carbonático) deve ser de 75%.

^c O teor máximo da somatória de adições (material pozolânico e material carbonático) deve ser de 55%.

Tabela 3: Correspondência entre cimentos brasileiros e europeus (BATTAGIN, 2011).

Denominação	Cimento Brasileiro		Cimento Europeu
	Tipo	Sub-tipo	Tipo segundo a Norma Européia EN-197-1
Cimento Portland Comum	CP I	CP I	CEM I
		CP I-S	CEM I
Cimento Portland Composto	CP II	CP II-F	CEM II/A-L
		CP II-E	CEM II/A-S ⁽¹⁾ CEM II/B-S ⁽²⁾
		CP II-Z ⁽⁶⁾	CEM II/A-P CEM II/A-V CEM II/A-Q CEM II/A-T
Cimento Portland de alto-forno	CP III	-	CEM III/A
Cimento Portland pozolânico	CP IV	-	CEM IV/A ⁽³⁾ CEM IV/B ⁽⁴⁾
Cimento Portland de alta resistência inicial	CP V - ARI	-	CEM I ⁽⁵⁾

(1) Se o teor de escória do CP II-E, que pode ser de 6 a 34%, estiver no intervalo de 6 a 20%.

(2) Se o teor de escória do CP II-E, que pode ser de 6 a 34%, estiver no intervalo de 21 a 34%.

(3) Se o teor de pozolana do CP IV, que pode ser de 15 a 50%, estiver no intervalo de 15 a 35%.

(4) Se o teor de pozolana do CP IV, que pode ser de 15 a 50%, estiver no intervalo de 16 a 50%.

(5) O CP V-ARI corresponde em termos de composição ao CEM I, com classe R de resistência à compressão.

(6) A classificação depende do tipo de material pozolânico, se cinza volante silicosa, pozolana natural, pozolana natural calcinada ou xisto calcinado.

2.3. Características e composição química e mineralógica dos principais componentes do cimento Portland

É comum, na teoria da química do cimento, a adoção de uma nomenclatura simplificada para os compostos do cimento, substituindo-se os óxidos por letras. Adotando-se $C = CaO$, $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$, $F = Fe_2O_3$, $M = MgO$, $\bar{S} = SO_3$, $\bar{C} = CO_2$ e $H = H_2O$, pode-se expressar os principais constituintes do cimento Portland como (BATTAGIN, 2011):

Silicato tricálcico ($3CaO.SiO_2$) $\rightarrow C_3S$

Silicato dicálcico ($2CaO.SiO_2$) $\rightarrow C_2S$

Aluminato tricálcico ($3CaO.Al_2O_3$) $\rightarrow C_3A$

Ferroaluminato tetracálcico ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$) $\rightarrow C_4AF$

Sulfato de Cálcio ($CaSO_4$) $\rightarrow \bar{C}\bar{S}$

As equações originais de Bogue podem ser usadas para estimar a composição teórica ou potencial dos compostos do cimento Portland (BOGUE, 1947 apud GOBBO, 2003). Contudo, Gobbo (2003) comenta que uma grande limitação das equações de Bogue é a restrição da constituição dos clínqueres aos compostos C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF na

forma pura, sendo que despreza a existência de elementos menores (P_2O_5 , TiO_2 , MgO , K_2O , Na_2O e outros) bem como a presença de sulfatos alcalinos que podem perfazer proporções de cerca de 8% a 9% do clínquer. Além disto, os erros que podem ser cometidos nos cálculos da composição potencial dependem da precisão inerente aos resultados das análises químicas elementares. Por essas razões, análises qualitativas e quantitativas das composições química e mineralógica de cimentos são cada vez mais realizadas por meio de técnicas microanalíticas (SNELLINGS, 2016), com destaque a técnica de difração de raios-X, cujos detalhes, assim como de outras técnicas, serão abordados adiante em tópico posterior, tanto para cimento anidro, quanto para evolução temporal de hidratação.

2.3.1. Alita

A alita, nome genérico para a solução sólida de C_3S que contém Mg e Al, é o constituinte principal do clínquer, variando entre 40% a 70% em massa. Apresenta-se no clínquer nas formas trigonal ou monoclinica, sendo triclínica apenas na forma sintética (RAMACHANDRAN, 2001).

Possui papel importante no endurecimento e ganho de resistência mecânica do cimento nas primeiras idades (GOBBO, 2003). Um cristal de alita tem idealmente a forma prismática hexagonal. A alita se mostra ao microscópio como cristais equidimensionais ou alongados, podendo predominar um ou outro tipo.

2.3.2. Belita

A belita, nome dado ao C_2S que contém impurezas, representa, em massa, uma média de 10% a 20% do clínquer (KIHARA et al., 1990, apud BATTAGIN, 2011). Apresenta-se sob quatro formas cristalinas conhecidas: α , α' , β e γ , embora exista no clínquer somente a forma β com célula unitária monoclinica (RAMACHANDRAN, 2001). Possui fundamental importância principalmente devido a sua contribuição no ganho de resistência mecânica a longas idades do cimento. Os cristais de belita se apresentam com formas arredondadas e são as formas mais desejáveis, pois são mais reativas e contribuem para maior evolução da resistência do cimento.

2.3.3. Fase Intersticial

Formada pelos aluminatos e ferroaluminatos cálcicos (C_3A e C_4AF) que se fundiram durante a clinquerização. Este material preenche os vazios existentes entre os cristais

de alita e belita. O aluminato tricálcico é responsável pela pega do cimento, já que é o componente mais reativo do clínquer. O C_3A normalmente apresenta-se no clínquer com formas cúbicas ou ortorrômbricas, sendo a forma cúbica mais expansiva que a ortorrômbrica (SANTHANAM, 2001, apud SOUZA, 2006). Já o C_4AF é considerado de baixa reatividade, confere ao cimento cor acinzentada e possui papel importante na resistência à corrosão química do cimento. Apresenta-se no microscópio óptico em cor opaca a brilhante em superfície polida (GOBBO, 2003).

2.3.4. Sulfatos alcalinos

Os álcalis do clínquer são provenientes, principalmente, dos compostos de argila presentes na mistura de matérias-primas e no carvão (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Os combustíveis utilizados no forno podem contribuir para o aporte de íons sulfato no sistema. Mesmo em baixas proporções, os compostos alcalinos apresentam grande importância devido o seu papel desempenhado na reação álcali-agregado e na própria cinética de hidratação do cimento (BATTAGIN, 2011).

Observa-se que quanto maior a quantidade de Na_2O no cimento, mais C_3A ortorrômbrico (menos expansivo) estará presente em sua composição, caso contrário, quanto menor teor de Na_2O , mais C_3A cúbico (mais expansivo) tende a ser formado (GOBBO, 2003, apud SOUZA, 2006).

2.3.5. Sulfato de cálcio

O objetivo principal de adicionar sulfato de cálcio ao cimento Portland é retardar a pega rápida da pasta de cimento durante as reações de hidratação, atribuível à alta reatividade do C_3A . O teor adicionado varia entre 2% e 5% de acordo com o teor e reatividade do C_3A , além da presença de álcalis e da finura do cimento. Caso não fosse utilizado, a pega do cimento seria praticamente instantânea, em menos de 10 minutos, o que inviabilizaria a aplicação do concreto (BATTAGIN, 2011).

Mehta e Monteiro (2008) comentam que o sulfato de cálcio pode ocorrer no cimento Portland como gipsita ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), gesso de Paris ou hemidrato ($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$) e anidrita ($CaSO_4$).

2.3.6. Adições minerais

Várias adições minerais têm sido utilizadas na composição dos cimentos, tais como: escória de alto-forno, pozolanas, fíler calcário, etc. Além dos fatores relacionados à

conservação de energia, e questões ambientais como a redução na exploração de jazidas de calcário, o uso de adições minerais propicia propriedades vantajosas sobre o cimento comum, especialmente no que diz à durabilidade.

Os materiais pozolânicos e as escórias combinam-se e/ou são ativadas pelo hidróxido de cálcio liberado nas reações de hidratação do clínquer, originando compostos com propriedades ligantes, ao passo que os fíleres calcários melhoram a compacidade e trabalhabilidade dos concretos e argamassas, funcionando como lubrificante e pontos de nucleação na formação de compostos de hidratação (BATTAGIN, 2011).

2.4 Mecanismos de hidratação do cimento Portland

Mehta e Monteiro (2008) comentam que há dois mecanismos de hidratação do cimento Portland: a hidratação por dissolução-precipitação iônica e o chamado mecanismo topoquímico ou hidratação no estado sólido do cimento.

Como o cimento Portland é formado por uma gama variada de compostos (silicatos e aluminatos), nem todos estes reagem e hidratam à mesma velocidade. Conseqüentemente, serão detalhados posteriormente a hidratação dos silicatos e aluminatos.

2.4.1 Hidratação dos Silicatos

Segundo Mehta e Monteiro (2008), os silicatos perfazem cerca de 75% do cimento Portland e possuem um papel dominante na determinação das características de endurecimento (taxa de desenvolvimento de resistência). A hidratação do C_3S e do C_2S gera produtos de reação semelhantes dada pela família dos silicatos de cálcio hidratados (CSH), fases pobremente cristalinas e responsáveis pela resistência mecânica da pasta de cimento.

As reações estequiométricas para a hidratação completa do C_3S e C_2S são mostradas a seguir (Equações 2.1 e 2.2, respectivamente):



Os cálculos estequiométricos mostram que a hidratação do C_3S gera 61% de $C_3S_2H_3$ e 39% de hidróxido de cálcio, enquanto a hidratação do C_2S gera 82% de $C_3S_2H_3$ e

18% de hidróxido de cálcio. Portanto, um cimento com alto teor de C_3S terá resistência mecânica final menor que o cimento com alto teor de C_2S . Vale lembrar que a durabilidade da pasta de cimento frente aos ataques químicos está intimamente relacionada com o teor de hidróxido de cálcio, sendo que um cimento com alto teor de C_2S será mais durável a ambientes ácidos e sulfatados comparando-se a um cimento com alto teor de C_3S .

2.4.2 Hidratação dos aluminatos

O C_3A é conhecido por se hidratar a uma velocidade muito mais rápida do que os silicatos, liberando uma grande quantidade de calor de hidratação. As características de enrijecimento (perda de consistência) e pega (solidificação) de um cimento Portland são amplamente dependentes das reações de hidratação dos aluminatos (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Battagin (2011) cita que um dos modelos para explicar o retardamento da pega rápida da pasta de cimento pela gipsita baseia-se no conceito de formação de uma camada pouco solúvel de etringita sobre a superfície do C_3A , retardando a penetração de água e retardando, portanto, as próprias reações de hidratação do C_3A .

Mehta e Monteiro (2008) também expõem que uma vez que a gipsita e álcalis entram em solução rapidamente, a solubilidade do C_3A é diminuída na presença de íons hidroxila, sulfato e álcalis. Dependendo da concentração de aluminato e íons sulfato na solução, o produto cristalino da precipitação é a etringita (trissulfoaluminato de cálcio hidratado) ou o monossulfoaluminato de cálcio hidratado, Figura 3.

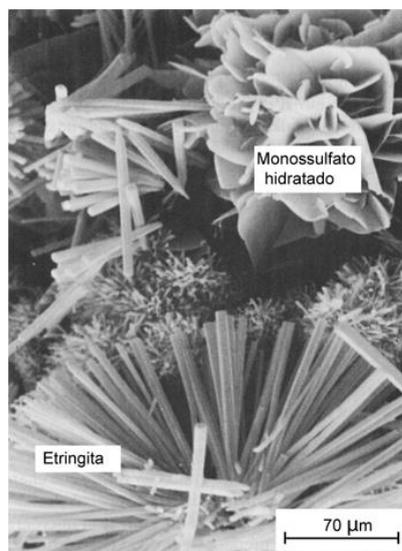
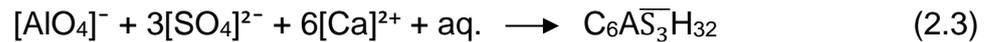


Figura 3: Micrografia eletrônica de varredura de cristais hexagonais característicos de monossulfato hidratado e cristais aciculares de etringita (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Nas soluções saturadas com íons cálcio e hidroxila, o primeiro se cristaliza como pequenas agulhas prismáticas e também é chamado de alto-sulfato ou, pela denominação mineralógica, de etringita. O monossulfato também é chamado baixo-sulfato e se cristaliza como finas placas hexagonais. As reações químicas são expressas a seguir (Equações 2.3 e 2.4):

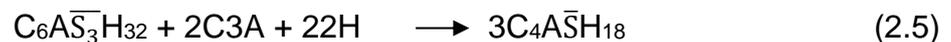
Etringita



Monossulfato



A etringita, normalmente, é o primeiro hidrato a se cristalizar por conta da alta relação sulfato/aluminato na fase aquosa durante a primeira hora da hidratação. Nos cimentos Portland normalmente retardados, contendo entre 5% e 6% de gipsita, a precipitação da etringita contribui para o enrijecimento (perda de consistência), a pega (solidificação da pasta) e o desenvolvimento da resistência inicial. Mais tarde, após o sulfato ter sido consumido, quando a concentração de íons aluminato volta a se elevar devido à nova hidratação de C_3A e C_4AF , a etringita se torna instável e é gradualmente convertida para a fase monossulfato (Equação 2.5), que é o produto final da hidratação de cimentos Portland que contenham mais de 5% de C_3A .



Mehta e Monteiro (2008) ainda destacam que a presença de monossulfato hidratado no concreto de cimento Portland torna o mesmo vulnerável ao ataque por sulfatos.

Um diagrama esquemático da hidratação do cimento é apresentado na Figura 4.

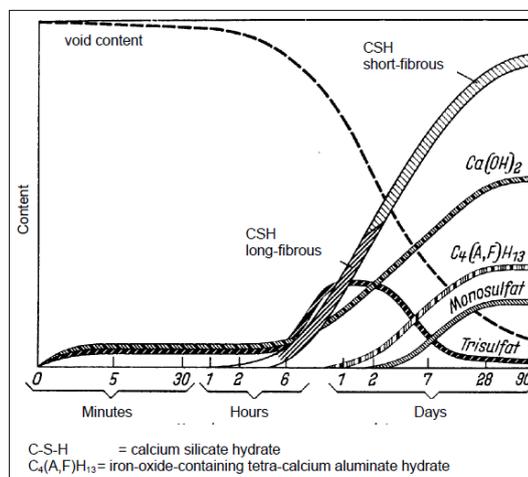


Figura 4: Representação esquemática da formação de fases hidratadas durante hidratação do cimento (LOCHER et. al, 1976, apud STARK e BOLLMANN, 1999).

3. ADITIVOS REDUTORES DE ÁGUA

Collepari (1996) define os redutores de água como aditivos que reduzem a quantidade de água de mistura do concreto para uma dada trabalhabilidade, melhorando as propriedades do concreto endurecido e, particularmente o incremento de resistência e durabilidade. Os principais tipos de uso dos redutores de água são mostrados esquematicamente na Figura 5. A decisão de usar redutores de água depende da economia comparativa resultante do uso de menos cimento para obter o mesmo desempenho, Figura 5-II. Tal abordagem pode também ser aplicada quando incremento de resistência (Figura 5-I e IV) ou melhoria da trabalhabilidade (Figura 5-III e V) são desejados. Do ponto de vista técnico, tais aditivos agindo como redutores de cimento são importantes para redução do calor de hidratação, uma propriedade que é útil para concretagem em climas quentes ou estruturas massivas. Agindo como plastificantes, os aditivos são particularmente úteis para lançamento do concreto em elementos estruturais com densidade elevada de armadura, os quais requerem um concreto mais trabalhável.

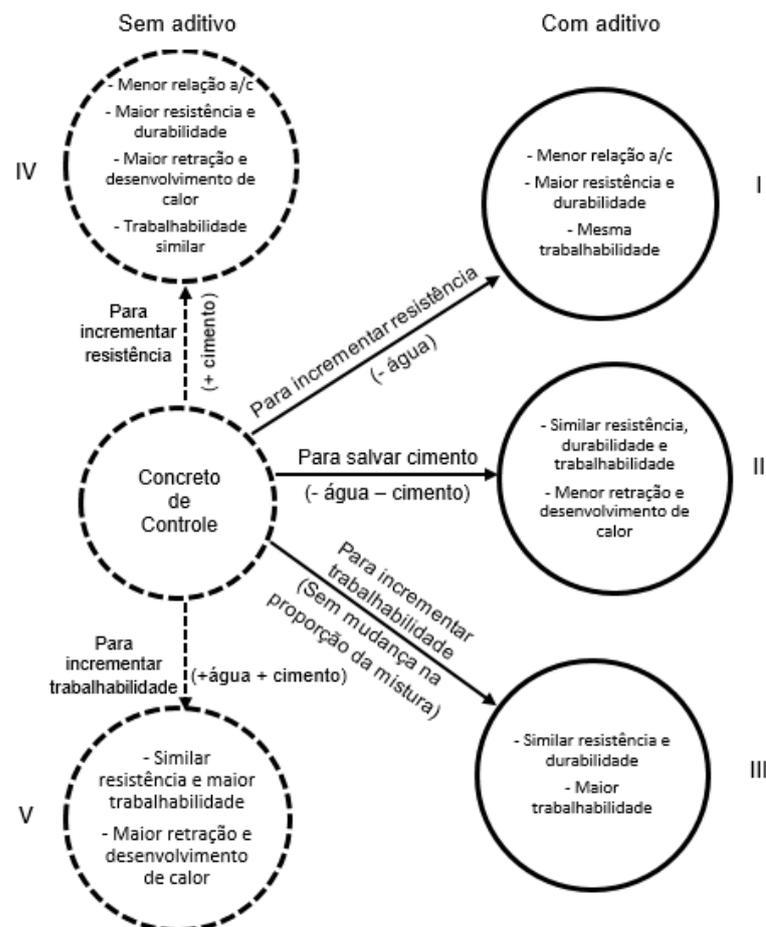


Figura 5: Representação esquemática do efeito de aditivos redutores de água sobre as propriedades do concreto no estado fresco e endurecido (Adaptado de RIXOM, 1978 apud COLLEPARDI, 1996).

Em termos de composição, os redutores de água normalmente são orgânicos, solúveis em água e muitas formulações são baseadas em matérias-primas tais como lignosulfonatos, ácidos hidroxicarboxílicos, carboidratos, etc.

Pelos motivos supracitados além de ser o alvo principal desta pesquisa, maior foco será dado aos lignosulfonatos.

3.1. Lignosulfonatos

Além das questões ambientais comentadas anteriormente, os preços relativamente baixos dos aditivos base lignosulfonatos fazem com que formem o maior percentual entre os aditivos do tipo redutores de água/retardadores consumidos pela indústria do concreto (RAMACHANDRAN et al., 2002). São usados como aditivos para concreto desde os anos 30 (KAMOOUN et al., 2003 apud ZHANG et al., 2014).

Adiante serão discutidos detalhes gerais sobre os lignosulfonatos, tais como: fabricação, características físico-químicas, influência geral na cinética de hidratação e concreto – estados fresco e endurecido. Detalhes obtidos por meio de técnicas microestruturais acerca do impacto de lignosulfonatos a sistemas cimentícios serão abordados posteriormente em tópicos específicos.

3.1.1. Fabricação dos lignosulfonatos

Os lignosulfonatos são polímeros aniônicos complexos obtidos juntos com a celulose durante a polpação ácida sulfito ou bissulfito da madeira (LAUTEN et al., 2010 apud DANNER et al., 2015). Durante este processo, lascas de madeira são cozinhadas em elevada temperatura e pressão, normalmente a 135°C por 8h, resultando em um licor de lignina o qual é fragmentado e sulfonatado resultando majoritariamente em lignosulfonatos como subprodutos. O ácido é composto por dióxido de enxofre (SO₂) e um cátion monovalente (Na⁺, K⁺) ou bivalente (Mg²⁺, Ca²⁺) ligado ao íon sulfito (SO₃)⁻² ou bissulfito (HSO₃)⁻ (PORTUGAL-NUNES, 2012).

Como será visto posteriormente, a lignina pode ser derivada de árvores coníferas ou folhosas, resultando em lignosulfonatos com características físico-químicas distintas e, portanto, desempenhos variados quando aplicados como aditivos para concreto.

3.1.2. Características físico-químicas de lignosulfonatos

Vale salientar que as características dos lignosulfonatos podem variar amplamente dependendo do processo de neutralização, precipitação e fermentação, tão bem como do tipo e idade da madeira usada como matéria-prima. Na tabela 4 é mostrada uma

comparação entre as composições químicas gerais de licores sulfito oriundos de árvores folhosas e coníferas. Consequência disso, Abbadessa et al. (2018) relatou a composição variada de lignosulfonatos, principalmente os teores e tipos de açúcares, conforme visto na Figura 7. Tais componentes são de extrema importância quando combinados ao cimento Portland, pois influenciam consideravelmente na cinética de hidratação e tempos de pega. O teor de cinzas dos lignosulfonatos é dependente direto da contribuição de íons presentes, a exemplo do Na^+ e Ca^{+2} .

Tabela 4: Composição química geral de licores de sulfito de árvores coníferas e folhosas. Adaptado de Pereira et al., 2013.

	Árvores Coníferas (g/L)	Árvores Folhosas (g/L)
Lignosulfonatos	110,0-120,0	77,6-78,8
Manose	21,0-27,0	7,6-9,4
Glucose	7,0-9,7	2,2-2,4
Galactose	4,7-6,0	4,4-4,6
Xilose	9,0-11,0	24,1-25,1
Arabinose	0,69-2,0	7,5-8,1
Ácido acético	3,0	9,5-9,7
Furfural	0,2	Traços
SO₂	0,5	Não determinado
Extrativos	Traços	Traços

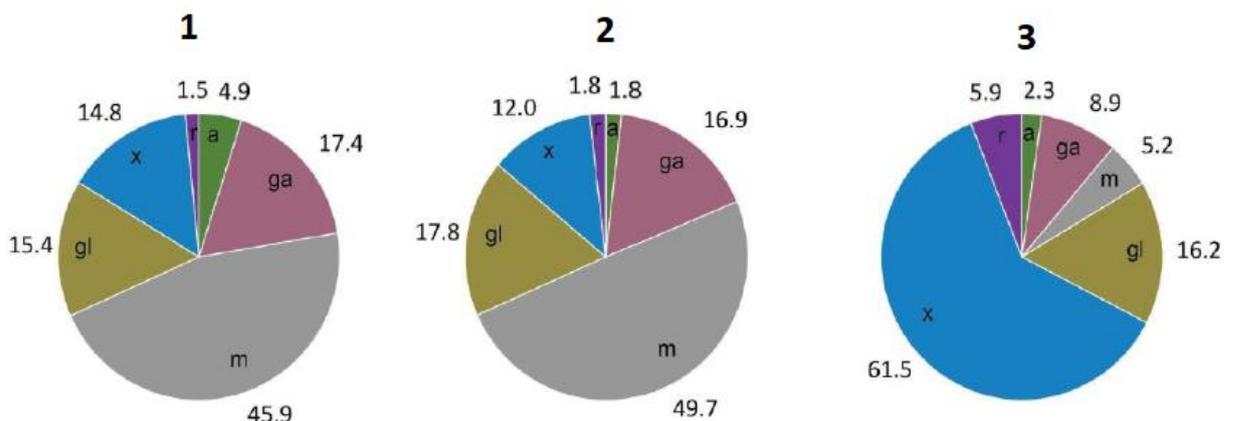


Figura 7: Teores de açúcares de três lignosulfonatos de fontes distintas: 1 e 2 - Lignosulfonato de sódio (árvore conífera); 3 - Lignosulfonato de cálcio (árvore folhosa). Legendas: arabinose (a), galactose (ga), manose (m), glucose (gl), xilose (x) e ranose (r). Adaptado de Abbadessa et al. (2018).

Arel e Aydin (2017) cita que os lignosulfonatos em geral são constituídos por celulose (45%), hemicelulose (20-25%) e lignina (27-37%). Estruturalmente eles contêm grupos hidroxilas (OH), metoxilo (OCH_3), fenil (C_6H_5) e ácido sulfônico (SO_3H). Na

Figura 8 é mostrada a unidade estrutural típica de uma molécula de lignosulfonato. A depender, um cátion metálico (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , etc.) ou amônio pode substituir o hidrogênio no grupo sulfônico, determinado pelo sal sulfito usado junto com o ácido sulfônico durante o processo de polpação (LAUTEN et al., 2010 apud DANNER et al., 2015).

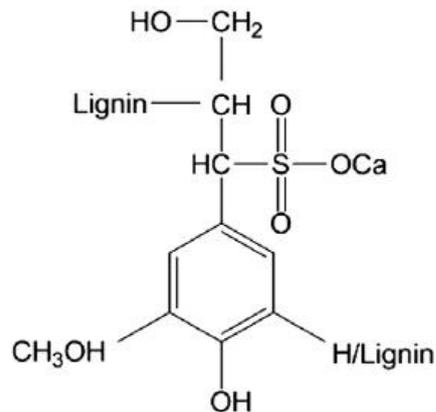


Figura 8: Unidade estrutural típica de uma molécula de lignosulfonato, aqui representada pelo lignosulfonato de cálcio (BIRAU et al., 2014 apud DANNER et al., 2015).

Os lignosulfonatos apresentam massas moleculares elevadas, na ordem de 20.000-30.000 g/mol, com ampla distribuição de peso molecular e graus de sulfonatação variados (DANNER et al., 2015; RAMACHANDRAN, 1996). Lignosulfonatos de árvores coníferas apresentam um intervalo de massa molar de 1.000-140.000 g/mol, enquanto que menores valores são relatados para aqueles oriundos de árvores folhosas (OTHMER, 2005 apud AREL e AYDIN, 2017)

3.1.3. Mecanismos de ação

Partículas de cimento tendem a flocular naturalmente quando misturadas com água, aprisionando água livre de amassamento. Quando lignosulfonatos são adicionados, há efeito defloculante e dispersante, reduzindo as forças elétricas de atração e ocasionando maior mobilidade dos grãos através da liberação da água anteriormente aprisionada (RAMACHANDRAN, 1996). Tal efeito pode ser visualizado a seguir na Figura 9.

Característico dos polímeros sulfonados, o principal mecanismo de ação do lignosulfonato é atribuído ao fenômeno de adsorção sobre as partículas de cimento, Figura 10, o qual neutraliza as cargas superficiais e causa repulsão eletrostática na pasta de cimento.

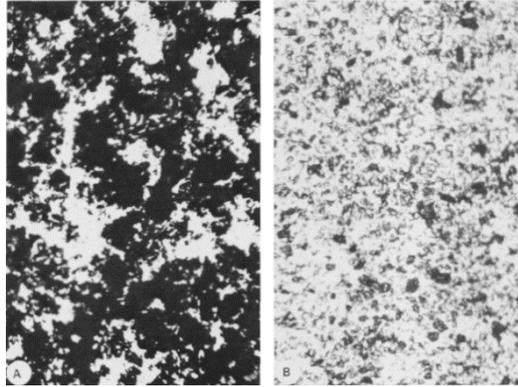


Figura 9: Efeito dispersante de lignosulfonato de sódio sobre partículas de cimento: a) Antes da adição; b) Após a adição de lignosulfonato (RAMACHANDRAN, 1996).

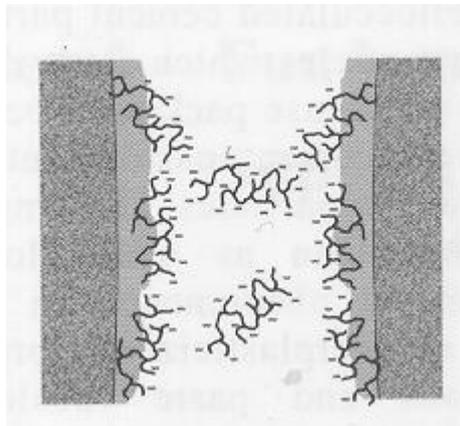


Figura 10: Representação esquemática do mecanismo de adsorção e repulsão eletrostática do lignosulfonato sobre a superfície das partículas de cimento (SPIRATOS et al., 2003 apud PERCHE, 2004).

Estudos demonstram que a adsorção dos lignosulfonatos é seletiva, sendo preferencial às fases aluminatos dos cimentos, e ainda competem com os íons sulfatos que controlam a hidratação do C_3A . Tal fato é explicado pela diferença na polaridade de cargas superficiais das fases do cimento, sendo negativas na superfície do C_3S e C_2S e positivas no C_3A e C_4AF , uma vez que os lignosulfonatos apresentam massivamente grupos de caráter aniônico (GUO et al., 2011). Isso é claramente pronunciado por Ramachandran et al., 1998 apud Perche, 2004 e exposto na Figura 11, fazendo uso de polímero naftaleno sulfonato que é similar ao lignosulfonato.

A adsorção depende de fatores tais como: tipo de cimento e consequentes naturezas e teores de adições (ordem decrescente de adsorção: filler carbonático > cinza volante > escória de alto-forno); finura das partículas (\uparrow finura > \uparrow adsorção), razão em massa de fases ($\uparrow C_3S/C_2S$ e $\uparrow C_3A/C_4AF$ > \uparrow adsorção) (ALONSO et al., 2013; UCHIKAWA et al., 1995).

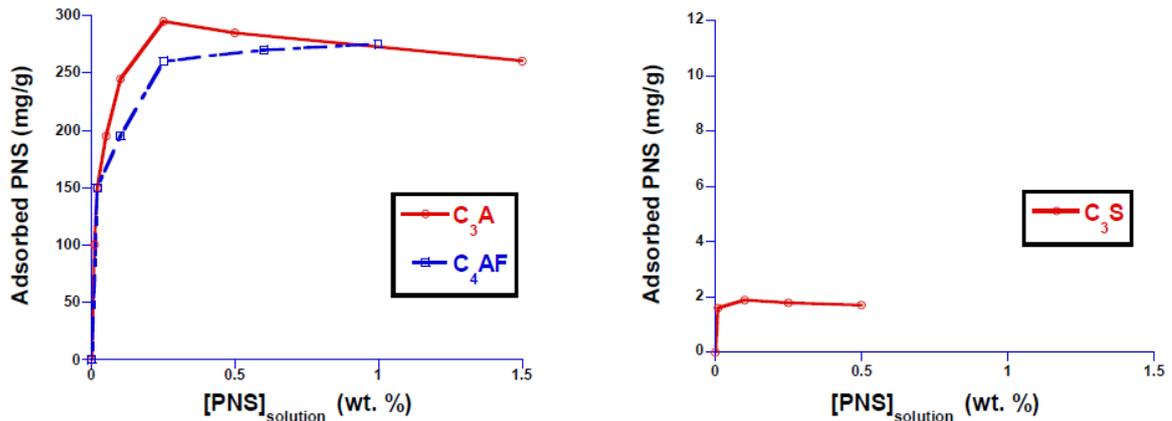


Figura 11: Comparativo da adsorção preferencial de polímero naftaleno sulfonato sobre as fases aluminatos contra os silicatos (RAMACHANDRAN et al., 1998 apud PERCHE, 2004).

A curva de adsorção de um polímero, a qual correlaciona a quantidade de polímero adsorvido sobre as partículas e a dosagem de polímero introduzido, geralmente apresenta o padrão mostrado na Figura 12, sob equilíbrio isotérmico.

No trecho A, a quantidade de polímero adsorvido varia proporcionalmente com a quantidade de polímero introduzido. Logo após, no intervalo B a quantidade de polímero adsorvido já não varia mais proporcionalmente com o incremento de polímero. Mais adiante no trecho C, a adsorção aumenta muito lentamente, indicando a tendência de equilíbrio entre o polímero da solução e o adsorvido, o qual forma uma camada superficial nas partículas. Por fim, no trecho D é atingido o *plateau*, em que o polímero não é mais adsorvido visto que todos os sítios de adsorção estão ocupados e o equilíbrio entre adsorção e desorção é atingido.

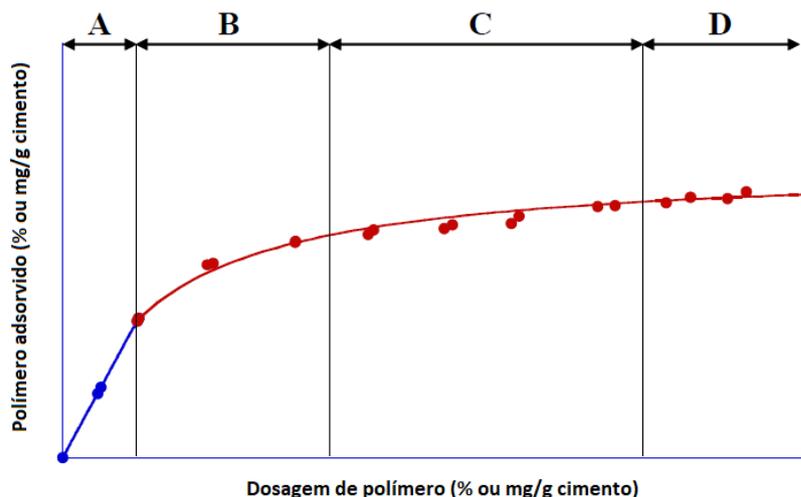


Figura 12: Padrão de curva de adsorção e respectivos trechos característicos. (Adaptado de KISLENKO, 2002).

Inúmeros estudos utilizam o modelo de Langmuir (Equação 3.1), o qual tem sido considerado satisfatório para representar resultados experimentais de medidas de adsorção de polímeros variados (ALONSO et al., 2013; COLOMBO et al., 2017; GUO

et al., 2011; LEI E PLANK, 2012; PERCHE, 2004; WANG et al., 2013; YAMADA, 2011).

$$m_{SA} = \frac{m_{SA}^{\infty} k c_A}{1 + c_A} \quad (3.1)$$

Onde: m_{SA} é a massa de polímero absorvido;

m_{SA}^{∞} é a massa adsorvida no *plateau*;

k é a constante de equilíbrio químico;

c_A é a concentração de polímero na solução.

O modelo de Langmuir descreve o mecanismo de adsorção por monocamadas, sendo necessário o atingimento de *plateau* quando as superfícies inteiras das partículas de cimento estiverem cobertas pelo polímero. No entanto, o modelo de Langmuir é citado como inadequado para sistemas de pasta cimentícia, uma vez que a superfície específica muda com a hidratação e o polímero não é adsorvido igualmente em todas as fases do cimento, não suprimindo hipóteses fundamentais que são base para o modelo de Langmuir (MARCHON et al., 2016, apud COLOMBO et al., 2017).

Um exemplo de não atingimento de *plateau* de adsorção em sistemas cimentícios com lignosulfonatos é dado na Figura 13, sendo evidente apenas o aumento da adsorção com a concentração.

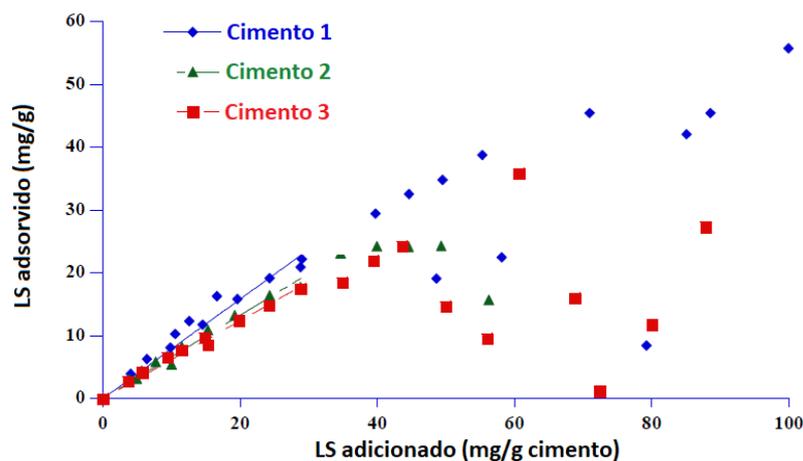


Figura 13: Curvas de adsorção de lignosulfonato com três tipos de cimentos, mostrando o não atingimento de patamar de adsorção. (Adaptado de PERCHE, 2004).

Na Figura 14, com o aumento nas doses de lignosulfonatos, há conseqüente incremento da superfície específica dos hidratos do cimento que servem como sítios preferenciais de adsorção. Nesse caso, o incremento da área superficial foi diretamente correlacionado ao aumento na quantidade de etringita produzida pelos

cimentos na presença de lignosulfonatos. Deste modo, a adsorção não atingiu o equilíbrio e, portanto, o mecanismo de adsorção não pôde ser atribuído exclusivamente ao fenômeno tipo monocamada, fortificando a possibilidade da coexistência de outros mecanismos de consumo do lignosulfonato.

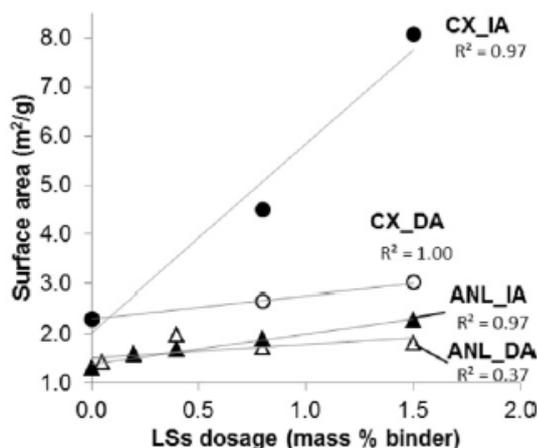


Figura 14: Aumento da área superficial de pastas de cimento hidratadas por 30 minutos *versus* incremento na dosagem de lignosulfonato, independentemente se é dosado imediatamente (IA) ou atrasadamente (DA), justificando o não atingimento de patamar de adsorção (COLOMBO et al., 2017).

3.1.4. Influência na cinética de hidratação de cimentos

A influência dos lignosulfonatos sobre a hidratação dos cimentos é bastante complexa e dependente de diversos fatores, principalmente aqueles relacionados às características composicionais dos lignosulfonatos e cimentos. Em geral, os lignosulfonatos causam retardo de pega tão bem como o desenvolvimento de resistência inicial, além do incremento de resistências finais relativo a misturas produzidas sem o lignosulfonato.

Como exposto anteriormente, caso o lignosulfonato não seja purificado, esse pode conter quantidades significativas de subprodutos tais como açúcares, os quais são conhecidos por geralmente retardarem a hidratação das fases aluminatos (C_3A e C_4AF nas idades iniciais) e silicatos (C_3S e C_2S até 30 dias) do cimento (PESCHARD et al., 2004). Arel (2017) observou efeitos variados de retardo de pega em concretos confeccionados com distintas dosagens (0,4% e 0,8 %) e tipos (Na, Ca, Mg e K) de lignosulfonatos. No entanto, mesmo que a intensidade de retardo do lignosulfonato varie proporcionalmente com o seu teor de açúcares, a presença de cimentos ricos em C_3A mitiga este efeito (DANNER et al., 2015). Monosi et al. (1982) mostraram a importância do C_3A na hidratação do cimento quando sob adição de lignosulfonato.

Com lignosulfonato, a hidratação de C_3S é parada totalmente até 2 semanas na ausência de C_3A . Na presença de C_3A , o efeito inibidor cai para apenas 1 dia.

Contudo, apesar dos açúcares reduzirem a taxa de desenvolvimento de resistências iniciais, esses contribuem com aumento significativo das resistências finais, fato atribuído a uma hidratação mais lenta que produz um gel cimentício mais denso e nobre (ASHWORTH, 1965).

A utilização de técnicas microanalíticas para verificação do impacto de lignosulfonatos em cimentos hidratados serão detalhados em tópico posterior.

3.1.5. Concreto – Influência no estado fresco

Diversas propriedades do concreto no estado fresco são influenciadas, em maior ou menor grau, pelos lignosulfonatos. Destacam-se: redução na demanda de água, trabalhabilidade, perda de abatimento, ar incorporado, tempos de pega e calor de hidratação.

Conforme discutido anteriormente, os lignosulfonatos são matérias-primas de aditivos plastificantes, os quais podem reduzir a demanda de água do concreto para uma mesma consistência ou incrementam a trabalhabilidade para uma mesma relação a/c, vide Figura 5.

Arel e Aydin (2017) examinou o impacto de diferentes lignosulfonatos na redução de água para um concreto padrão de consistência fixa. Estes apresentavam a seguinte ordem decrescente de massa molecular média: lignosulfonato de magnésio (57.000 g/mol), lignosulfonato de sódio (55.000 g/mol), lignosulfonato de cálcio (54.000 g/mol) e lignosulfonato de potássio (43.000 g/mol). Os resultados são expostos na Tabela 5, mostrando maior redução de água por parte do lignosulfonato de cálcio. Tal resultado contradiz o proposto por Ouyang et al. (2006), os quais afirmam que normalmente a adsorção e capacidade de redução de água dos lignosulfonatos aumentam com o seu peso molecular. No entanto, tais autores convergem sobre os distintos potenciais de corte d'água de diferentes lignosulfonatos, sendo maior para aqueles que apresentam mais açúcares, além de serem influenciados pelo tipo e características físico-químicas do cimento combinado, conforme indicado na Figura 15. Maior redução de água foi obtida para o cimento A e um mesmo lignosulfonato, justificado por este apresentar menor teor relativo de C_3A e álcalis, além de maior finura Blaine e teor de SO_3 .

Tabela 5: Efeito de diferentes lignosulfonatos na redução de água para uma mesma consistência de um concreto padrão. (Adaptado de AREL E AYDIN, 2017).

Mistura	Peso Molecular (g/mol)	Cimento Kg/m ³	Água L/m ³ (Δ%)	Areia Kg/m ³	Agregado graúdo Kg/m ³	Aditivo Kg/m ³ (%)	Abatimento mm	Relação a/c
Referência	-	350	176,5 (-)	635	1220	-	135	0,50
Lignosulfonato de cálcio	54.000	350	162 (-8,2%)	645	1240	1,79 (0,50%)	135	0,46
Lignosulfonato de magnésio	57.000	350	164 (-7,1%)	645	1240	1,79 (0,50%)	135	0,47
Lignosulfonato de sódio	55.000	350	166 (-5,9%)	640	1235	1,79 (0,50%)	134	0,47
Lignosulfonato de potássio	43.000	350	166 (-5,9%)	640	1235	1,79 (0,50%)	135,5	0,47

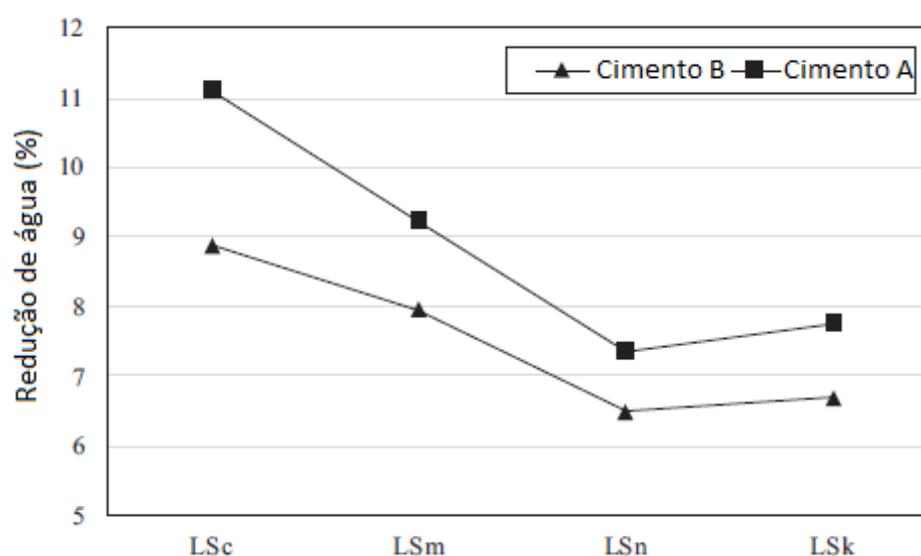


Figura 15: Redução de água provocada por diferentes tipos de lignosulfonatos combinados a dois tipos distintos de cimento. Adaptado de Ouyang et al., 2006. Legenda – LSc: Lignosulfonato de cálcio, LSm: Lignosulfonato de magnésio, LSn: Lignosulfonato de sódio, LSk: Lignosulfonato de potássio.

No tocante ao aumento de trabalhabilidade, exemplo é dado por autores que descrevem um incremento de 40 mm no abatimento de um concreto produzido com 0,10% de lignosulfonato de sódio livre de açúcares, para um concreto de referência com consumo de 300 Kg/m³ e relação a/c = 0,68 (MANISCALCO E COLLEPARDI, 1981 apud RAMACHANDRAN, 1996).

Pelo fato dos lignosulfonatos apresentarem estruturalmente um certo teor de açúcares, estes em sua maioria reduzem a perda de abatimento. Porém, vários autores divergem e relatam taxas mais acentuadas de perda de abatimento para concretos aditivados com lignosulfonatos, embora normalmente o seu abatimento final é muitas vezes superior ao obtido inicialmente pela mistura de referência (RAMACHANDRAN, 1981). Um exemplo que compara o comportamento da perda de abatimento entre diferentes lignosulfonatos é dado na Figura 16.

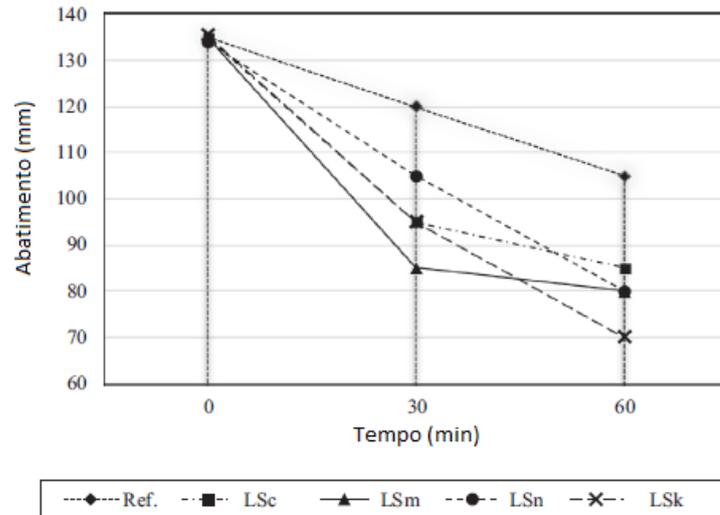


Figura 16: Perda de abatimento de concretos produzidos com diferentes tipos de lignosulfonatos. (Adaptado de AREL E AYDIN, 2017). Legenda – LSc: Lignosulfonato de cálcio, LSm: Lignosulfonato de magnésio, LSn: Lignosulfonato de sódio, LSk: Lignosulfonato de potássio.

Arel (2017) expôs um estudo comparativo de desempenhos em concretos produzidos com diferentes tipos e doses de lignosulfonatos (Na, Ca, K e Mg) e cimentos com variação de finura e teores de aluminatos. A grande maioria das misturas feitas com lignosulfonatos apresentaram maiores perdas de abatimento comparadas com as referências, o que foi atribuído parcialmente à obtenção de misturas de concreto mais secas (menores relações água/materiais secos), já que o fenômeno da perda de abatimento pode estar relacionado à insuficiência de sulfatos e/ou teores elevados de álcalis e aluminatos no cimento, além da aceleração na formação de etringita.

Diversos autores ainda relatam um incremento no teor de ar incorporado daqueles concretos produzidos com lignosulfonatos, vide Figura 17.

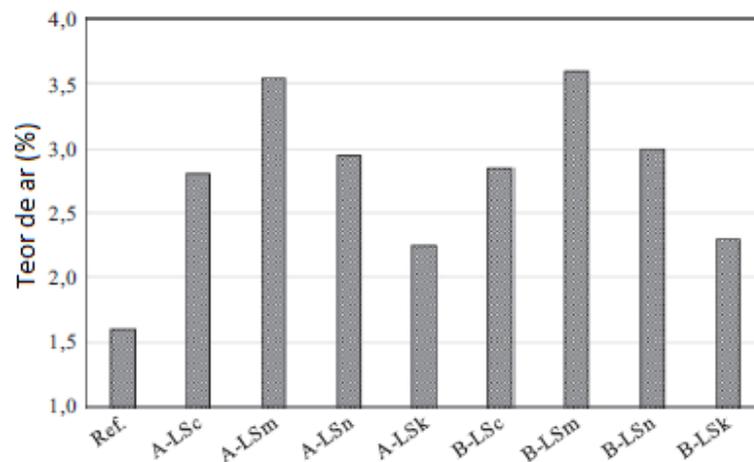


Figura 17: Teores de ar incorporado de concretos produzidos com diferentes tipos de lignosulfonatos e cimentos. (Adaptado de AREL E AYDIN, 2017). Legenda – LSc: Lignosulfonato de cálcio, LSm: Lignosulfonato de magnésio, LSn: Lignosulfonato de sódio, LSk: Lignosulfonato de potássio.

Há também indicações do aumento no nível de ar incorporado com o aumento na dosagem dos lignosulfonatos e em maior presença de álcalis nos cimentos. Tal comportamento também foi revelado por Sebok e Stranel (2000), os quais afirmam que a ação de incorporação de ar por parte dos lignosulfonatos aumenta com a massa molar, dosagem e grau de sulfonatação, já que os lignosulfonatos são surfactantes e tendem a reduzir a tensão superficial dos líquidos, aumentando o poder espumante. Como citado previamente, os lignosulfonatos que contém açúcares, geralmente causam retardo na hidratação das fases aluminatos e silicatos do cimento. Ramachandran (1972) constatou para uma dose de 0,26% de lignosulfonato de cálcio um aumento de 61% e 65% nos tempos de início e fim de pega do concreto, respectivamente.

Odler e Abdul-Maula (1987) verificaram retardo na hidratação das fases do clínquer provocado pelo lignosulfonato de sódio, especialmente o aluminato tricálcico e silicato tricálcico. Mollah et al. (1995) quantificou o teor de C_3S não hidratado remanescente de pastas aditivadas com teores crescentes de lignosulfonato de sódio. Foi constatado um maior percentual de C_3S não reagido em amostras produzidas com maiores doses de lignosulfonato. Consequência disso, diferentes regimes na evolução de calor acumulado de pastas de cimento aditivadas com lignosulfonatos são apuradas, aumentando ou diminuindo a taxa de formação da etringita via diferentes taxas de dissolução das formas de sulfato. Danner et al. (2015) relata por meio de calorimetria um maior acúmulo de calor na idade de 1h, atribuído à formação facilitada de etringita com o incremento nas doses de lignosulfonatos. No entanto, o calor acumulado no intervalo de 10 a 44h é menor do que a referência, tendenciando a equalizar nas idades finais. A relação entre características físico-químicas dos lignosulfonatos e cimentos e suas influências no calor de hidratação acumulado e retardo de pega de pastas serão vistas com mais detalhes no tópico de calorimetria.

3.1.6. Concreto – Influência no estado endurecido

Muitos são os benefícios propiciados pelos lignosulfonatos às propriedades no estado endurecido de compósitos cimentícios. Por ser um redutor de água, o lignosulfonato possibilita o atingimento de menores relações a/c , resultando primariamente em incremento de resistência mecânica e consequentes melhorias de propriedades físicas (menor porosidade) e durabilidade.

El-Gamal et al. (2012) relatou notável melhoria temporal nas propriedades mecânicas de pastas endurecidas com adições crescentes de lignosulfonato de sódio: 0,15; 0,30 e 0,50%, sobretudo nas idades finais. A causa foi atribuída à redução na relação a/c, a qual acarretou em menor porosidade e uma estrutura mais densa ao material, sendo maiores na dose de 0,50%, conforme mostrado na Figura 18.

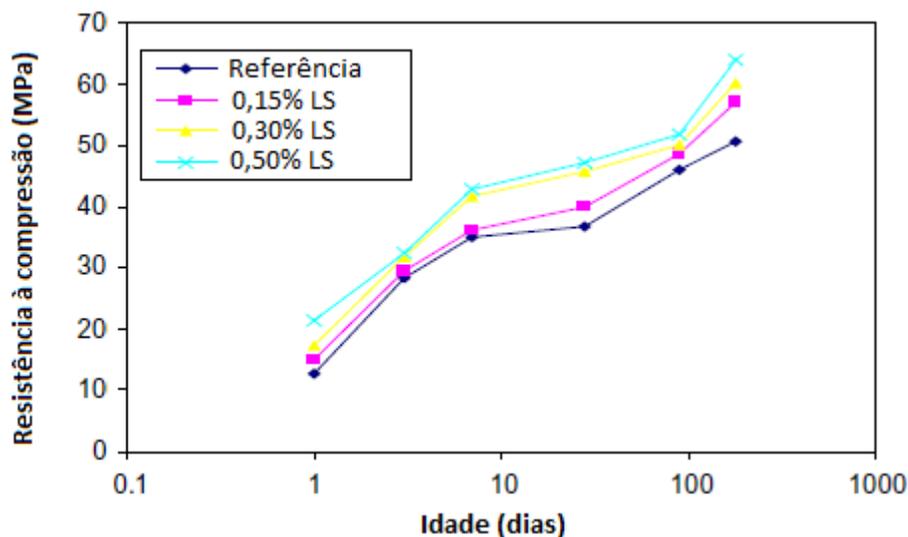


Figura 18: Evolução comparativa das resistências à compressão de pastas de cimento produzidas com teores crescente de lignosulfonato de sódio. (Adaptado de EL-GAMAL et al., 2012).

Contudo, muitos autores descrevem os menores desenvolvimentos de resistência inicial (especialmente até 24h) obtidos por aqueles concretos produzidos com lignosulfonatos. Odler e Abdul-Maula (1987) obtiveram menores resistências à compressão em pastas cimentícias produzidas com lignosulfonato de sódio – 0,30% ($a/c=0,24$) e 1,0% ($a/c=0,20$) comparadas com a pasta controle ($a/c=0,27$), sendo as maiores discrepâncias nas idades iniciais. Explicação para tal fato se deu pelo retardo de pega provocado pelo lignosulfonato, o qual resultou em um menor grau de hidratação das pastas, derivando em menor quantidade de água combinada quimicamente e assim, maior porosidade. Além disso, é importante salientar que a resistência à compressão é intimamente dependente e pode ser afetada pela elevação no teor de ar incorporado ocasionado pelos lignosulfonatos (AREL, 2017; SEBOK E STRANEL, 2000).

No entanto, cuidados redobrados devem ser tomados com a overdose de lignosulfonato. Topçu e Atesin (2016) relataram impactante decréscimo na resistência à compressão de argamassas produzidas com doses superiores a 1%, independentemente de idade.

Secundariamente, todas as demais propriedades mecânicas do concreto, a exemplo da resistência à tração e módulo de elasticidade acompanham de maneira correlata a melhoria obtida pela resistência mecânica à compressão (PAILLÈRE et al, 1992).

Tem sido relatado o incremento do módulo de elasticidade de concretos produzidos com lignosulfonatos, mesmo com teores reduzidos de cimento e água, os quais resultam em maior teor volumétrico de agregados contribuindo para a rigidez (MACPHERSON E FISCHER, 1960 apud RAMACHANDRAN, 1996).

4. APLICAÇÃO DE TÉCNICAS MICROANALÍTICAS EM CIMENTO PORTLAND ANIDRO E HIDRATADO

Ultimamente, diversas técnicas microanalíticas têm sido cada vez mais utilizadas na caracterização de materiais cimentícios, já que o entendimento da microestrutura é a chave fundamental para o entendimento das propriedades e desempenho desses materiais e conseqüente otimização evolutiva desses.

A seguir se abordarão diversas técnicas microanalíticas que são utilizadas tanto no estudo de cimento anidro quanto de cimento hidratado combinado a lignosulfonatos. Além dos princípios que regem cada técnica, serão enfatizados diversos processos que serão utilizados nesta pesquisa, tais como: detalhamento da preparação ideal de amostras conforme cada técnica de caracterização, metodologia de parar hidratação no caso de estudo de pastas, adequação de técnicas frente as propriedades avaliadas (composição química e mineralógica de fases, cinética de hidratação, etc.).

4.1. Preparação da amostra: amostragem, mistura, moldagem, cura e paralização de hidratação

Por ser um processo comum a todas as técnicas microanalíticas, nesse tópico serão abordadas as etapas envolvidas na preparação de amostras.

Para a amostragem de materiais cimentícios em pó, é de suma importância a garantia da homogeneidade e a prevenção da segregação dos grãos. Normalmente e suficientemente é empregado o Método do Scoop. Nesse, o cimento é misturado em um recipiente com auxílio de uma espátula, retirando a amostra do meio do pote, prevenindo-a de segregação de alterações tais como a carbonatação (WINNEFELD et al., 2016).

No caso da mistura, há vários equipamentos disponíveis e adequados para obtenção de amostras dispersas e homogêneas. Um exemplo é a argamassadeira, a qual é comumente utilizada com tempos e velocidades de misturas preconizados por normas técnicas diversas, como é o caso da NBR 7215 (ABNT, 1997).

No tocante a moldagem, ilustrado na Figura 19, recipientes plásticos são adequados e amplamente usados em estudos de hidratação. O tamanho do tubo deve ser compatível com a quantidade de amostra, de forma a não se ter muito espaço vazio, minimizando-se assim o risco de secagem e carbonatação. Além disso, a cura é frequentemente realizada sob condições seladas, com auxílio de filme plástico. Ressalta-se que é preferível a não utilização de agente desmoldante para não

influenciar a hidratação do cimento. Na idade preterida, fatias centrais da amostra podem ser obtidas via corte mecânico, evitando zonas que possam ter sofrido exsudação.

Posteriormente, a moagem da pasta hidratada deve ser realizada de forma manual e gentil, com almofariz e pistilo. Isso se deve à sensibilidade de várias fases hidratadas, a exemplo da etringita, a qual pode decompor-se sob perda de água do cristal e mudanças de fase mineralógica, provocados quando sob moagem severa, a qual acarreta forte fricção e incremento de temperatura à amostra (POURCHEZ et al, 2006 apud WINNEFELD et al., 2016).

Antes das análises, a hidratação do cimento é parada por meio da remoção da solução dos poros, com o intuito de minimizar a carbonatação e impedir a continuidade da hidratação, principalmente para as análises em idades iniciais. Basicamente há duas técnicas de parar a hidratação: troca de solvente e secagem direta.

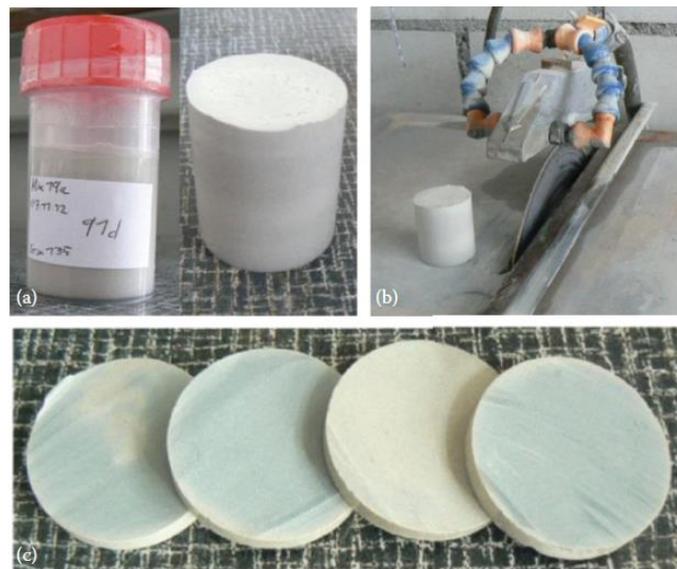


Figura 19: a) Cilindros de pasta de cimento endurecido moldados em tubos de polietileno e selados com filme plástico. b) e c) Fatias de amostra obtidas por corte mecânico (WINNEFELD et al., 2016).

Pelos mesmos motivos da moagem mecânica, a secagem direta deve ser evitada, já que causa alterações na microestrutura cimentícia e geralmente remove água de ligação química. O mais indicado para parar a hidratação é a troca de solvente, tendo o cuidado de se evitarem solventes orgânicos tais como o metanol ou acetona, os quais também influenciam na alteração dos produtos de hidratação e são difíceis de serem removidos completamente por secagem (ZHANG e SCHERER, 2011).

Para a análise termogravimétrica (TG) e Difração de raios-X (DRX), é recomendável na parada da hidratação o uso de álcool isopropílico e posterior remoção com éter dietil. Fatias de pasta endurecida com 3 a 5 mm de espessura e diâmetro próximo de 30 mm são moídas com almofariz e pistilo, manualmente de forma suave. O pó obtido é imerso em isopropanol durante 15 min e depois lavado com éter dietílico em um funil de Buchner, secando-o em seguida numa estufa por 8 min, a 40°C. Aconselha-se a proporção de 5 g de pasta moída para 50 mL de isopropanol e 10 mL de éter dietílico. (DESCHNER et al., 2012; SCHÖLER et al., 2015).

Tais influências de processos como moagem e parada da hidratação aos hidratos serão vistas comparativamente, nos tópicos adiantes sob realce de cada técnica.

4.2. Análises termogravimétricas

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica amplamente aplicada no campo da ciência do cimento. Medidas dos teores de água de ligação e portlandita por TG são frequentemente usadas para acompanhar as reações de cimento Portland ou para avaliar a reatividade de materiais cimentícios suplementares, tais como cinza volante ou escória de alto forno. A TG é capaz de identificar hidratos amorfos aos raios-X, tais como o CSH ou AH_3 , e pode ser utilizada complementarmente a outras técnicas a exemplo da difração de raios-X (DRX). Minerais e hidratos podem sofrer diversas reações térmicas: desidratação, desidroxilação, descarbonatação, oxidação, decomposição, transição de fases. Essas reações são geralmente associadas com mudanças de peso ou liberação de calor. As temperaturas nas quais esses processos ocorrem são típicas e características para o mineral ou hidrato, de forma que as fases são identificadas quando comparadas com uma base de dados referência (LOTHENBACH et al., 2016).

Durante a TG a amostra é aquecida, enquanto a perda de peso é registrada. A diferenciação dos dados da termogravimetria (DTG) permite a uma melhor resolução e identificação de consecutivas perdas de peso. Um exemplo de TG/DTG na evolução temporal da hidratação de pasta cimentícia é mostrada abaixo na Figura 20.

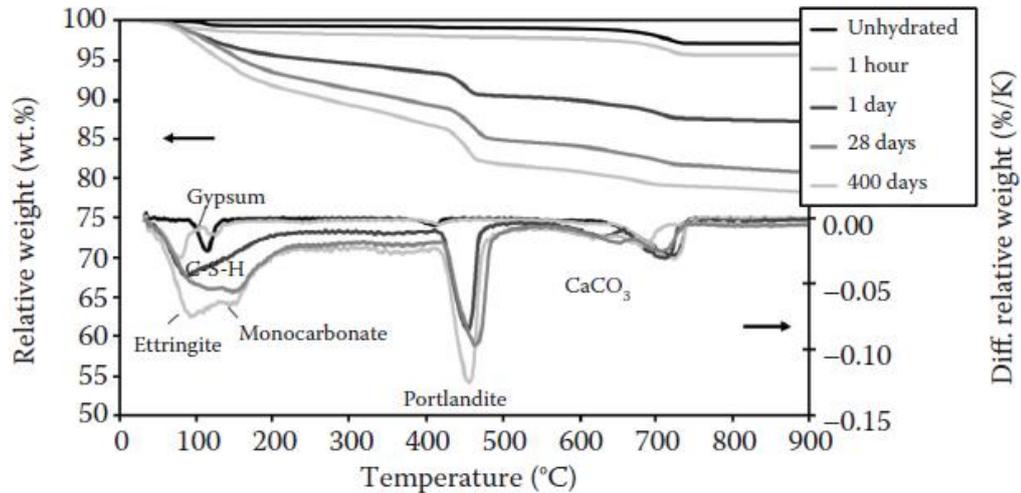


Figura 20: TG/DTG da hidratação de cimento Portland contendo 4% de filler calcário s.p.c. (LOTHENBACH et al., 2008).

A quantificação na análise termogravimétrica é mais desafiadora. Em sistemas cimentícios, onde uma multidão de minerais e hidratos estão presentes, as reações frequentemente se sobrepõem, o que torna a quantificação dificultosa. Tal sobreposição pode ser vista na Figura 21.

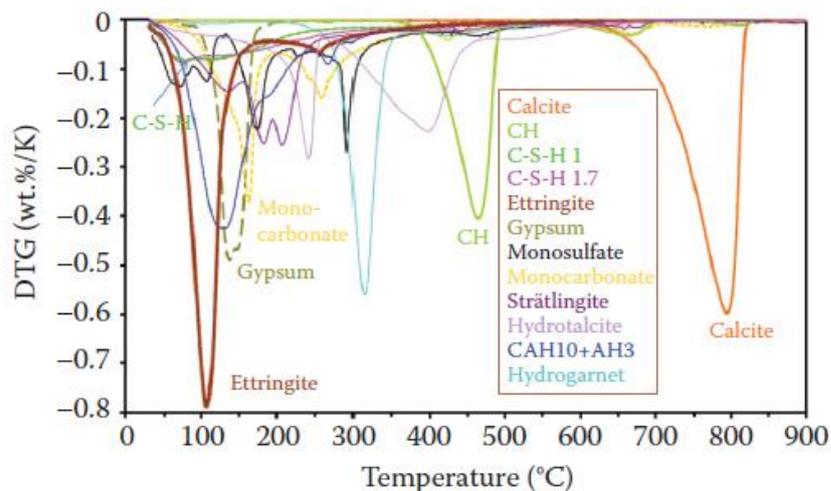


Figura 21: DTG de sólidos puros e típicos de sistemas cimentícios (LOTHENBACH et al., 2016).

Adicionalmente a TG, calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou análise térmica diferencial (DTA) são também frequentemente utilizadas na análise de cimentos. Contudo, como a deconvolução dos sinais de DTA ou DSC podem ser muito difíceis em pastas de cimento hidratadas e como essas técnicas não serão utilizadas nessa pesquisa, maior enfoque será dado a TG/DTG.

Previamente ao ensaio de TG/DTG, executa-se o processo de pré-tratamento da amostra com a parada da hidratação. Conforme visto anteriormente, é preferencial o

uso combinado de álcool isopropílico e lavagem com éter dietil frente a secagem direta e/ou uso de outros solventes orgânicos com maior peso molecular. Na Figura 22, fica evidenciada a influência da secagem severa na perda de água associada a etringita, a qual acarreta na conversão em metaetringita. Além da influência no decréscimo da etringita, nota-se um incremento no teor de Portlandita, proveniente da decomposição de calcita quando sob extrema secagem (SCHÖLER et al., 2015).

É importante a padronização da massa de amostra a ser analisada. Tal influência pode ser visualizada na Figura 23, na posição e forma do pico de desidratação da gipsita. Erroneamente, a temperatura inicial da perda de peso aumenta de 80 para 100°C com o incremento na quantidade de gipsita, a qual dificulta a difusão de calor de maneira uniforme e homogênea por toda amostra (PAULIK et al., 1992 apud LOTHENBACH et al., 2016). No caso de pastas cimentícias, utiliza-se 50 mg de amostra e cadinhos de alumina, com volume mínimo de 150 µL. A faixa de aquecimento usual vai de 40°C a 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, o qual é um bom compromisso entre a duração do experimento e a habilidade para diferenciar as diferentes perdas de peso. Ratifica-se que as perdas de massas ocorridas em sistemas cimentícios até 600°C são atribuídas a perda de água de uma maneira geral. Acima de 600°C, são atribuídas principalmente à liberação de CO₂ (DE WEERDT et al., 2011 apud LOTHENBACH et al., 2016).

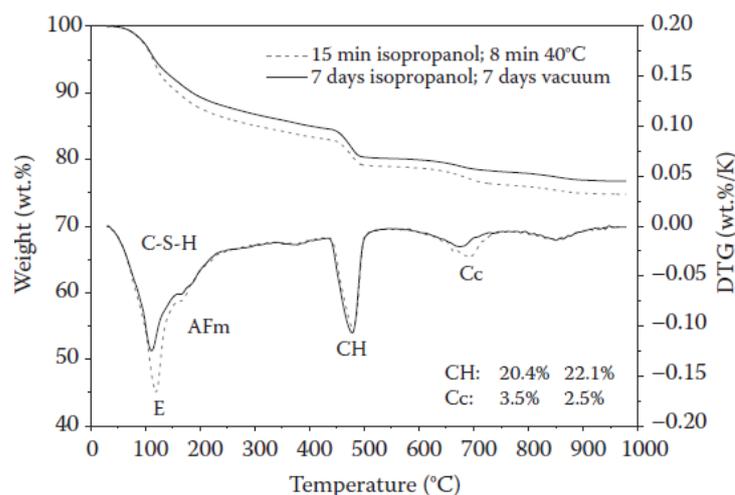


Figura 22: TG/DTG demonstrando os efeitos comparativos entre métodos de parada da hidratação sobre os hidratos e água de ligação em pasta de cimento Portland hidratada por 7 dias (SCHÖLER et al., 2015).

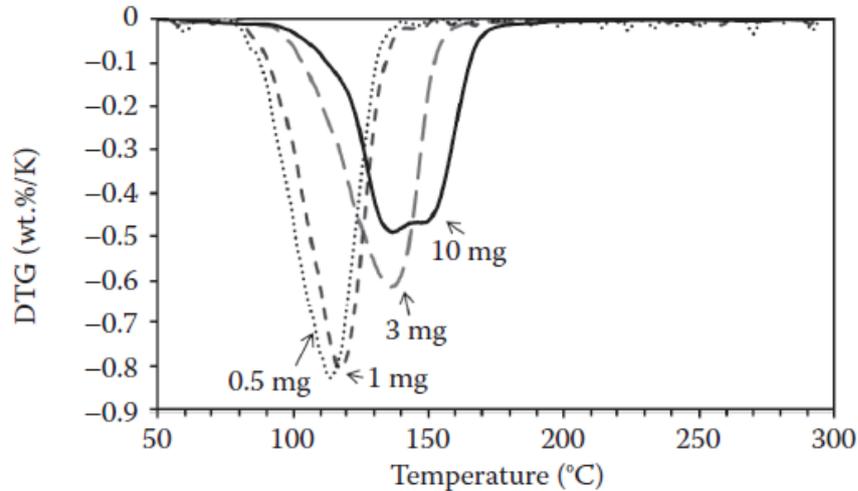


Figura 23: DTG que aponta a influência da quantidade de amostra sobre a posição e forma do pico de desidratação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Foram utilizados uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e cadinhos de alumina abertos (PAULIK et al., 1992 apud LOTHENBACH et al., 2016).

Assim como em quantidades de amostra, taxas de aquecimento menores propiciam maior tempo hábil para difusão homogênea do calor pela amostra. A Figura 24 também explicita a translação da posição do pico de desidratação da gipsita, quando se aumenta a taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ para $20^\circ\text{C}/\text{min}$, sob mesmas condições restantes.

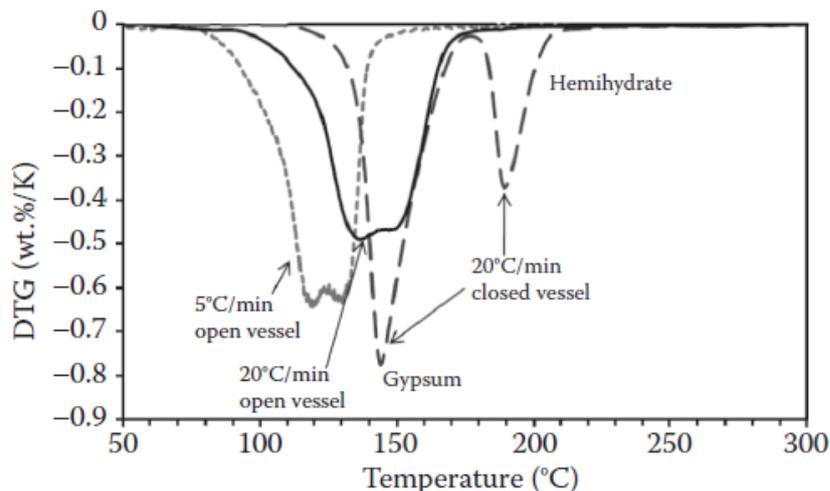


Figura 24: DTG que aponta a influência da taxa de aquecimento sobre a posição e forma do pico de desidratação da gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Compararam-se as taxas de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ e $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Foram utilizadas 20 mg de amostra e cadinhos de alumina abertos ou fechados com um pequeno furo na tampa de $50\ \mu\text{m}$. Com o porta-amostra fechado, dificulta-se a remoção da água, acarretando em desidratação parcial da gipsita sob a forma convertida de Hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (PAULIK et al., 1992 apud LOTHENBACH et al., 2016).

Por ser reconhecido inerte quimicamente a materiais cimentícios, N_2 é usado como gás de purga num fluxo de 30-50 mL/min. A curva em branco com o cadinho vazio

deve ser determinada, sob mesmos parâmetros pré-definidos, para posterior subtração na análise.

Apesar da influência de parâmetros experimentais e do dispositivo utilizado na posição relativa e formato dos picos de dados obtidos por DTG, referências podem ser tidas para comparação. A gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) perde água em duas etapas: por volta de 100 a 140 °C para hemidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) e em 140-150°C para anidrita (CaSO_4). A portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) desidroxila ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$) por volta de 460°C; brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) desidroxila por volta de 420°C. Entre 500 e 600°C, magnesita (MgCO_3) decompõe para MgO e CO_2 ; calcita (CaCO_3) entre 600 e 800°C, conforme Figura 25.

Fases de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) mostram perda de água sobre um amplo intervalo de temperaturas (50 a 600°C) causado pela perda de água presente entre as camadas e desidroxilação. Um pequeno pico adicional de desidroxilação em 800°C está relacionado a decomposição do C-S-H para wollastonita (CaSiO_3), conforme Figura 26 (MYERS et al., 2015 apud LOTHENBACH, 2016). Snoeck et al. (2014) cita que a quantidade de perda de água do C-S-H depende principalmente das condições de secagem aplicadas antes das medições (Snoeck et al. 2014). Comparada a influência das condições de secagem, o efeito da variação na razão Ca/Si sobre a quantidade de água intercamadas é relativamente pequeno.

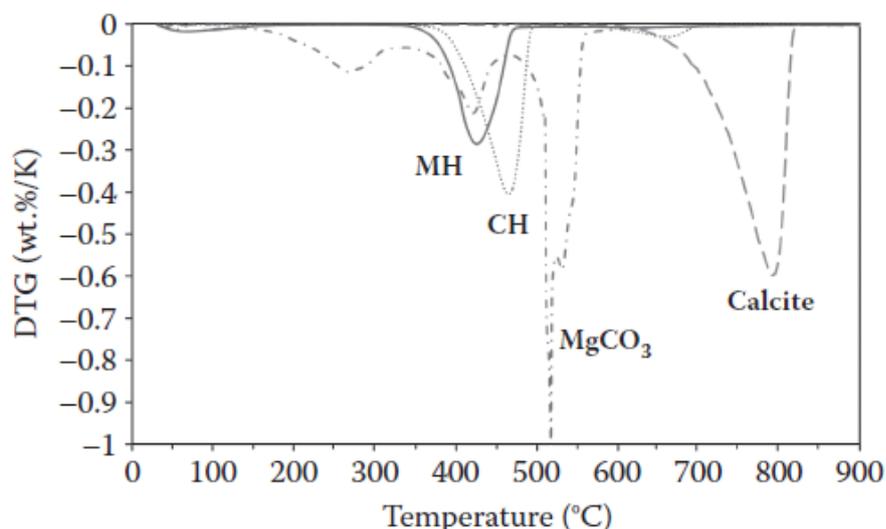


Figura 25: DTG da brucita (MH), portlandita (CH), Magnesita (MgCO_3) e Calcita (LOTHENBACH et al., 2016).

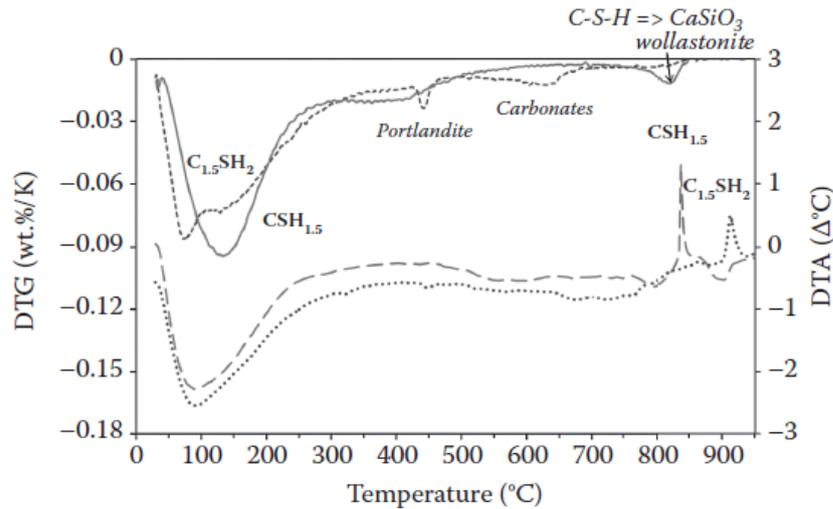


Figura 26: DTG do C-S-H com Ca/Si = 1.0 e Ca/Si = 1.5 após liofilização (L'HOPITAL et al., 2015 apud LOTHENBACH, 2016).

A etringita ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) tem um formato prismático hexagonal. Colunas octaédricas de $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ estão unidas em conjunto por íons de cálcio e hidróxido ($[\text{Ca}_6\cdot\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{6+}[\text{3SO}_4^{2-}\cdot 26\text{H}_2\text{O}]^{6-}$) e moléculas de sulfato e água estão localizadas na superfície externa das colunas. A água entre as colunas é perdida por volta de 100°C , como mostrado na Figura 27, enquanto que a água proveniente da desidroxilação do hidróxido de alumínio é removida entre 200 e 400°C , com principal perda de massa em $\approx 260^\circ\text{C}$. Taumasita ($\text{CaSiO}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$), a qual tem uma estrutura ($[\text{Ca}_3\cdot\text{Si}(\text{OH})_6]^{4+}[\text{CO}_3^{2-}\cdot\text{SO}_4^{2-}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{4-}$) comparável com a da etringita, mostra perda de água similarmente entre as colunas por volta de 130°C e continua a perder água devido aos hidróxidos associados à sílica até 400°C . Por fim, um pico associado à perda de peso devido ao CO_2 é observado entre 600 e 750°C .

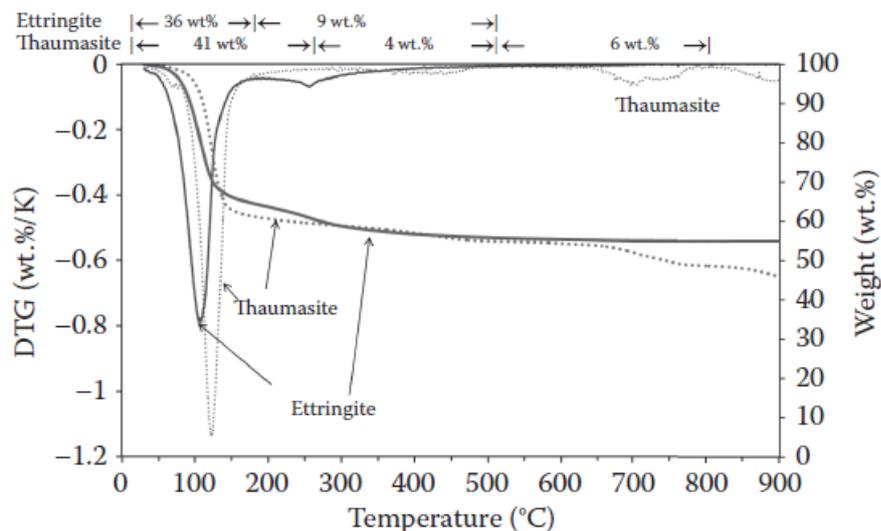


Figura 27: TG/DTG da etringita ($\text{C}_6\text{As}_3\text{H}_{32}$; linha contínua) e taumasita ($\text{C}_3\text{SscH}_{15}$; linha pontilhada) (LOTHENBACH et al., 2016).

A estrutura em camadas e a presença de água fracamente ligada são espelhadas nas medições de TG/DTG das fases AFm, onde tipicamente várias regiões de perda de peso são observadas (PÖLLMANN, 1984 apud LOTHENBACH et al., 2016). Para o moncarbonato ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CO}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$), a perda de cinco moléculas de H_2O intercadas pode ser observada entre 60 e 200°C ; entre 200 e 300°C as seis H_2O da camada octaédrica são perdidas e CO_2 por volta de 650°C , Figura 28.

No caso do monossulfato ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), três etapas de temperaturas são observadas para as seis águas entre as camadas; enquanto que a perda de água proveniente da camada octaédrica ocorre em temperaturas levemente maiores (250 a 350°C) do que para o moncarbonato. Esta diferença em temperatura pode ser usada para diferenciar entre monossulfato e moncarbonato (LOTHENBACH et al., 2008).

Para o sal de Friedel ($3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$), a água entre camadas é perdida por volta de 140°C , enquanto que para a água da camada principal duas regiões de temperatura entre 250 e 400°C estão presentes. No caso da estratlingita, ambas perdas de água da camada principal e entre camadas ocorrem por volta de 200°C , o que torna a deconvolução mais dificultosa.

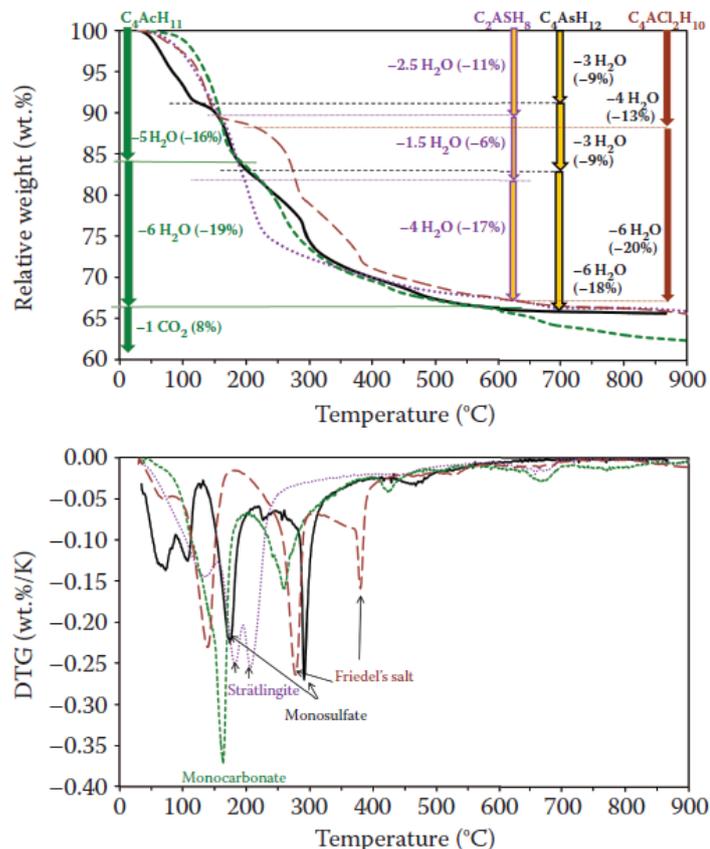


Figura 28: TG/DTG de monossulfato ($\text{C}_4\text{AsH}_{12}$; linha contínua), moncarbonato ($\text{C}_4\text{AcH}_{11}$; linha tracejada), estratlingita (C_2ASH_8 ; linha pontilhada) e sal de Friedel ($\text{C}_4\text{ACl}_2\text{H}_{10}$; linha longa tracejada).

Medidas de pesagem direta ou TG/DTG são amplamente utilizadas para avaliar a cinética de hidratação de cimentos Portland a partir da obtenção dos teores de água ligada quimicamente e Portlandita em diferentes idades de hidratação. Muitos pesquisadores obtêm o teor de água ligada quimicamente pela diferença entre as perdas de massa de amostras secas em 105°C e em 1000°C (ABO-EL-ENEIN et al., 2016; EL-GAMAL e SALMAN, 2012; HABIB et al., 2016; ODLER e ABDUL-MAULA, 1987). Esse procedimento assume que somente a água de poros é removida até 105°C. Porém, conforme visto anteriormente, muitos hidratos de cimento (C-S-H-, etringita e monossulfato) são sensíveis e perdem parte de sua água combinada quimicamente abaixo de 105°C, especialmente sob secagem prolongada. Adicionalmente, a perda de peso devido a decomposição dos carbonatos é incluída quando o intervalo 105°C a 1000°C é usado.

Portanto, a melhor forma para se obter a água de ligação é usar a diferença entre o peso da amostra após a parada da hidratação por troca de solvente e o peso após secagem em 500°C ou 550°C, com o fim de distinguir a água combinada quimicamente da perda de massa por descarbonatação.

No caso da Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), como essa decompõe geralmente entre 400°C e 500°C para CaO e H_2O , a perda de peso devido a evaporação da água pode ser usada para calcular a quantidade de Portlandita presente, usando as massas moleculares da Portlandita ($M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \text{ g/mol}$) e da água ($M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g/mol}$). Adiante são expressas as Equações 2.6 e 2.7 para cálculo do teor de água combinada quimicamente e de portlandita, respectivamente (DESCHNER et al., 2012; PESCHARD et al., 2004; SCHÖLER et al., 2015; WINNEFELD E LOTHENBACH, 2010).

Água ligada quimicamente (BW):

$$BW = \frac{m_{total} - m_{500}}{m_{500}} \times 100[\%] \quad (2.6)$$

Portlandita (CH):

$$CH = \frac{m_{\text{H}_2\text{OCH}}}{m_{500}} \times \frac{M(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{M(\text{H}_2\text{O})} \times 100[\%] = \frac{m_{400} - m_{470}}{m_{500}} \times \frac{74}{18} \times 100[\%] \quad (2.7)$$

Onde: m_{total} é a massa total de pasta após parada de hidratação por troca de solvente;

m_n é a massa da amostra seca em n°C;

$m_{\text{H}_2\text{OCH}}$ é a perda de massa devido a desidroxilação da Portlandita, dado pela diferença entre m_{400} e m_{470} ;

Os teores de cal livre e água combinada quimicamente normalmente são relativamente reduzidos quando se incrementam as dosagens de lignosulfonatos, para todas as idades de hidratação. El-Gamal (2012) atribue a causa à redução da relação a/c para uma mesma consistência. Ainda, com o passar do tempo há incremento nos teores de portlandita e água combinada quimicamente, sendo, portanto, um reflexo da continuidade de hidratação.

Resultados destoantes via TG/DTG foram obtidos por Danner et al. (2015). Tais autores constataram aumentos nos teores de água combinada, principalmente nos primeiros 90 minutos de hidratação de pastas produzidas com o incremento na dose de lignosulfonatos de árvores coníferas e folhosas, atribuído principalmente ao aumento na formação de etringita, que é constituído massivamente por água. Com base no termograma da Figura 29, isso fica claro com o aumento na taxa de perda de massa do primeiro pico (120-130°C) relativo à etringita de maior estabilidade cristalina e conseqüente redução na perda de massa do segundo pico (150-170°C) que é intrínseco às fases sulfatos. Contudo, assim como El-Gamal (2012), decréscimo nos teores de portlandita foram obtidos com o aumento nas doses de lignosulfonatos, os quais retardam a hidratação do C₃S.

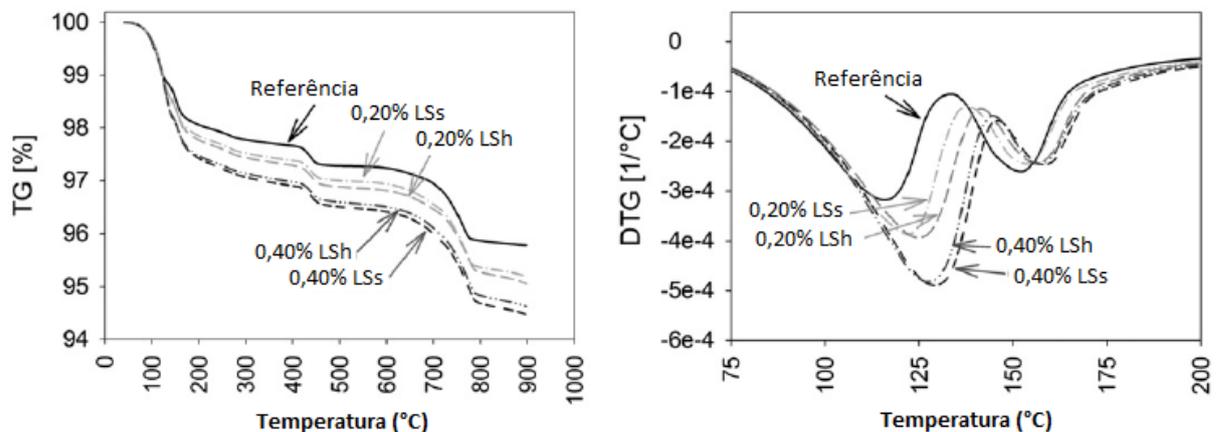


Figura 29: TG/DTG de pastas de cimento hidratadas após 90 min, as quais demonstram o impacto de lignosulfonatos no aumento da taxa de dissolução de sulfatos acompanhados de formação acelerada de etringita. Legenda: LSs: lignosulfonato de árvores coníferas; LSh: lignosulfonato de árvores folhosas (DANNER et al., 2015).

Colombo et al. (2017) constataram diferenças em curvas termogravimétricas de dois cimentos distintos sob dosagem de lignosulfonatos. Houveram diferenças consideráveis nas taxas de perdas de massas da etringita (120°C e 240°C) e sulfatos (160°C). Maior quantidade de etringita foi observada naquele cimento que possuía

maiores teores de C₃A. Ainda, maiores decomposições dos carbonatos de cálcio (>500°C) foram observadas com a adição de lignosulfonatos.

4.3. Difração de raios-X

Com a descoberta do fenômeno de raios-X, radiação com energia suficiente para penetrar sólidos, diversas técnicas para avaliação e análise de materiais foram desenvolvidas e aperfeiçoadas para aplicação. Entre essas, destaca-se a difração de raios-X (DRX), a qual é útil no estudo de composição estrutural de fases cimentícias. Tal técnica é baseada no fenômeno dado pelo espalhamento elástico dos fótons de raios-X por átomos dispostos na estrutura cristalina de um material, mostrado na Figura 30 (CALLISTER, 2006 apud LENG, 2008).

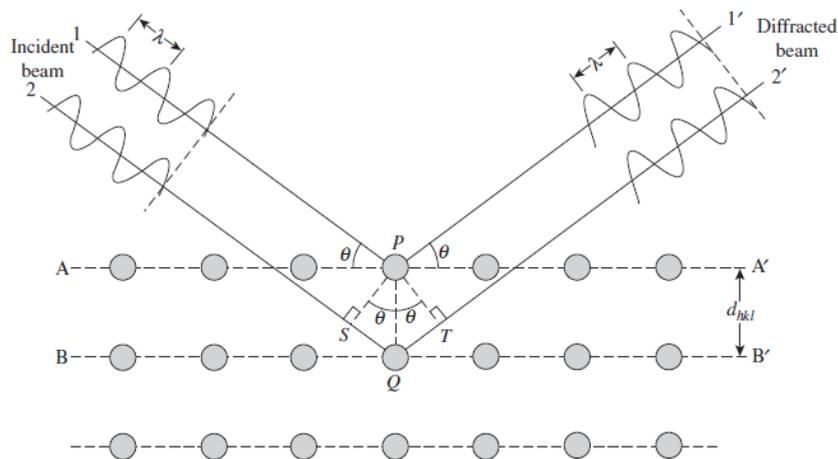


Figura 30: Difração de Bragg por planos cristalinos. A diferença de caminho entre os feixes 1 e 2 é $SQ + QT = 2PQ \sin \theta$ (CALLISTER, 2006 apud LENG, 2008).

As ondas defletidas não estarão em fase exceto se a Lei de Bragg for atendida, dada pela Equação 2.8. É possível obter o espaçamento entre os planos atômicos do cristal quando a interferência construtiva é detectada em um dado ângulo incidente e um comprimento de onda do feixe monocromático. Assim, conhecendo os espaçamentos dos planos cristalográficos, é possível determinar a estrutura cristalina do material (LENG, 2008).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.8)$$

Onde: n é o número inteiro chamado de ordem de refração;

λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X;

d é o espaçamento entre os planos cristalinos paralelos do espécime;

θ é o ângulo do feixe incidente.

O difratograma de um espécime policristalino é obtido pela varredura da amostra por meio da mudança contínua do ângulo incidente do feixe de raios-X. Ele consiste da correlação entre o espectro de picos de intensidades variadas em ângulos de difração característicos. A identificação da estrutura cristalina se dá por meio de software, a exemplo do *PANalytical X'Pert Pro*, o qual compara o espectro obtido com a base de dados *Power Diffraction File* (PDF), fornecido e atualizado constantemente pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), e que contém mais de 60.000 espectros de difração de substâncias cristalinas conhecidas (LENG, 2008).

O ângulo de difração ou posição dos picos é determinado pela simetria e o tamanho da célula unitária através da *Lei de Bragg*, enquanto que as intensidades dos picos estão relacionadas à natureza e disposição dos átomos dentro da célula unitária do material cristalino (SNELLINGS, 2016).

Fazendo uso da técnica de DRX, inúmeros estudos de composição e hidratação do cimento tem surgido com foco na caracterização qualitativa e quantitativa do desenvolvimento das fases hidratadas individuais (AIAD et al., 2016; ALONSO et al., 2013; DANNER et al., 2015; DANNER et al., 2016; JUN et al., 2015; TOPÇU e ATESIN, 2016).

Juntamente as análises termogravimétricas, a difração de raios-X tem sido amplamente utilizada para identificação de fases de materiais cimentícios anidros ou hidratados. Exemplos de difratogramas de vários cimentos e adições utilizadas na construção civil são mostrados nas Figuras 31 e 32 (SNELLINGS, 2016).

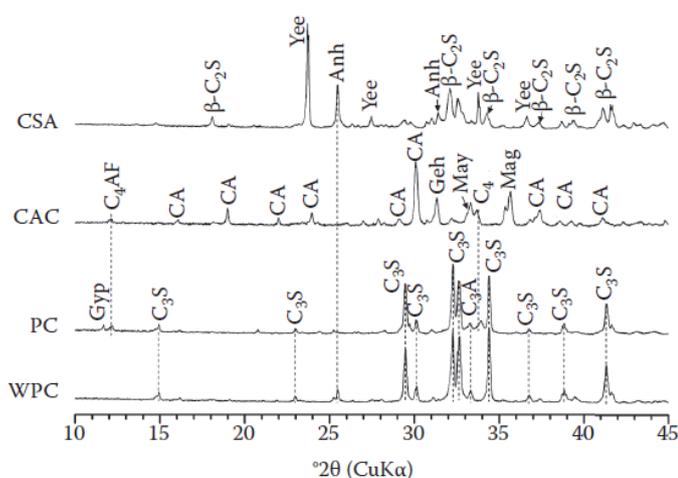


Figura 31: Difratogramas (intervalo 10° – 45° 2θ) de típicos cimentos comerciais: cimento Portland branco (WPC), cimento Portland simples (PC), cimento de aluminato de cálcio (CAC) e cimento de sulfoaluminato de cálcio (CSA). Os picos de difração das fases principais estão indicados: alita (C_3S M3), belita (β - C_2S), aluminato (C_3A), ferrita (C_4AF), aluminato de cálcio (CA), ye'elimita (Yee), anidrita (Anh), gipsita (Gyp), gelenita (Geh), mayenita (May) e magnetita (Mag).

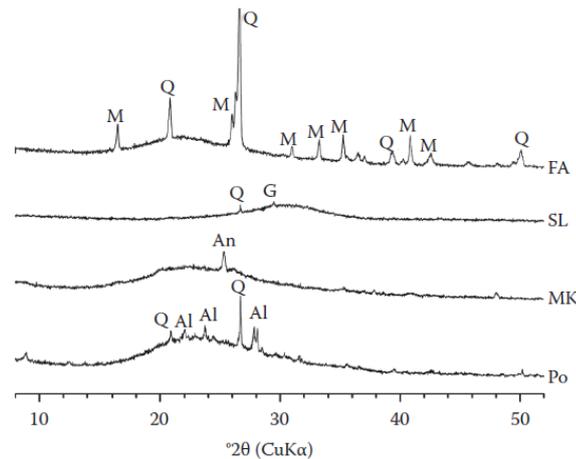


Figura 32: DRX de materiais cimentícios suplementares comuns: fly ash silicosa (FA), escória de alto forno (SL), metacaulim (MK) e pozolana natural de tufa vulcânica (Po). Os halos côncavos abaixo dos picos de difração das fases cristalinas indicam a presença de uma ou mais fases amorfas. As principais fases cristalinas identificadas são mullita (M), quartzo (Q), gelenita (G), anatase (An) e albita (Al).

Na análise de materiais cimentícios, normalmente o intervalo de dados de 5° - 70° 2θ é suficiente e abrange massivamente as fases anidras e hidratadas. Como a grande maioria dos difratômetros disponíveis comercialmente utilizam o arranjo *Bragg-Brentano*, indica-se passos discretos de $0,02^{\circ}$ 2θ , com tempos individuais de 0,5 a 1,0 segundo por passo (LENG, 2008). Radiação $\text{CuK}\alpha$ altamente monocromática é indicada para prevenção de aberrações, gerada sob tensão usual de 40 KV e corrente de 40 mA.

A preparação da amostra também é um fator crítico para a análise de DRX. A Figura 33, por exemplo, mostra a influência do tipo de moagem (manual ou mecânica) nos padrões de difração. Na moagem manual da amostra, etringita e portlandita podem ser identificadas como fases hidratadas cristalinas. Quando moído mecanicamente, as reflexões da etringita decrescem ligeiramente, sendo convertida em monossulfato. Já a intensidade de reflexão da portlandita em $18^{\circ}2\theta$ não é afetada pelo procedimento de moagem.

No tocante a parada da hidratação, a Figura 34 exhibe um comparativo de influências entre metodologias distintas no padrão de DRX. Uma longa secagem à vácuo por 7 dias após imersão prolongada da amostra em isopropanol remove parte da água associada com o C-S-H, etringita e fases AFm, levando portanto, a uma subestimação dos teores de etringita, AFm e água de ligação (SCHÖLER et al., 2015).

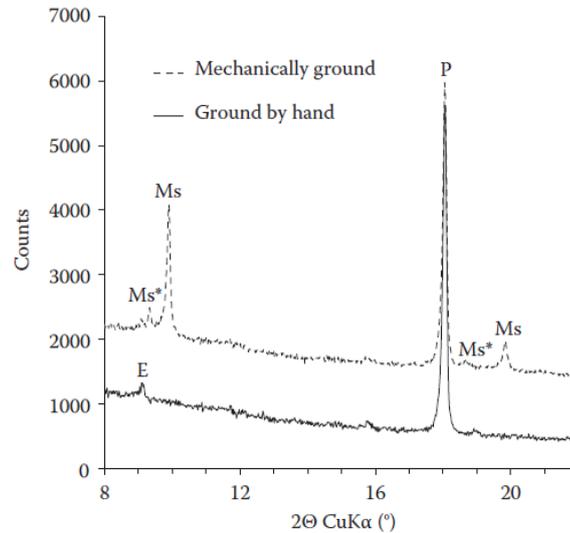


Figura 33: DRX de pastas de cimento Portland (CEM I 52.5 N com alta resistência à sulfatos hidratado com $a/c=0,50$ por 28 dias) moído manualmente em almofariz e mecanicamente usando um moinho. E: etringita; Ms: monosulfato com 12 moléculas de água; Ms*: monosulfato com 14 moléculas de água; P: portlandita. (LOTTHENBACH et al., 2007 apud SNELLINGS, 2016).

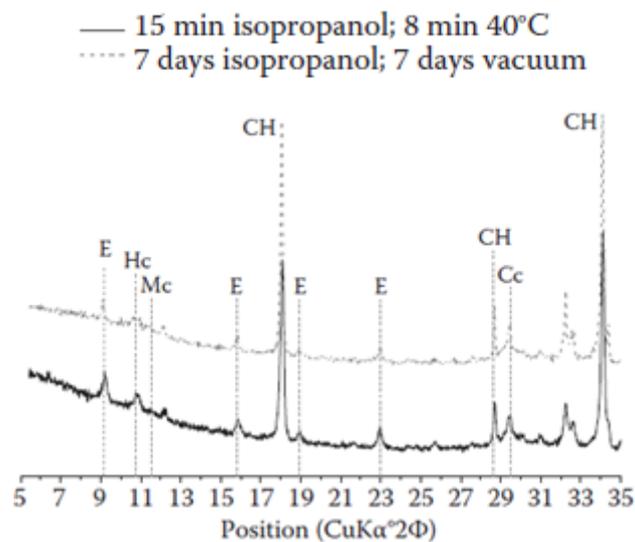


Figura 34: Efeitos de diferentes procedimentos de parada de hidratação sobre hidratos e água de ligação de pastas cimentícias com idade de 7 dias por meio de análise DRX: 1) Imersão em isopropanol por 15 min seguidos por lavagem em éter dietílico e secagem em estufa a 40°C por 8 min; 2) 7 dias de imersão em isopropanol seguidos por 7 dias em vácuo moderado. Cc: calcita; CH: portlandita; E: etringita; Hc: hemicarboaluminato; Mc: monocarboaluminato.

Apesar da também influência de parâmetros experimentais e de preparação prévia da amostra sobre as análises de DRX, certos padrões de fases individuais presentes em clínques produzidos industrialmente podem ser referenciados. No caso de cimentos Portland, solução sólida de elementos menores (álcalis, magnésio, sulfato, etc.) nas fases maiores (alita, belita e aluminatos) é comum e conduzem a diferentes formas

polimórficas (CHATTERJEE, 2001). As diferenças nas estruturas cristalinas são refletidas nos padrões de difração, como exemplificado pelos polimorfos da alita mostrados abaixo na Figura 35.

A belita apresenta-se nos clínqueres predominantemente como polimorfo β - C_2S . A presença simultânea das formas α e α' junto com a forma β é possível. A caracterização desses polimorfos é bastante dificultosa pela similaridade entre os padrões de pó, conforme visualizado na Figura 36, os quais também se sobrepõem com os picos de alita.

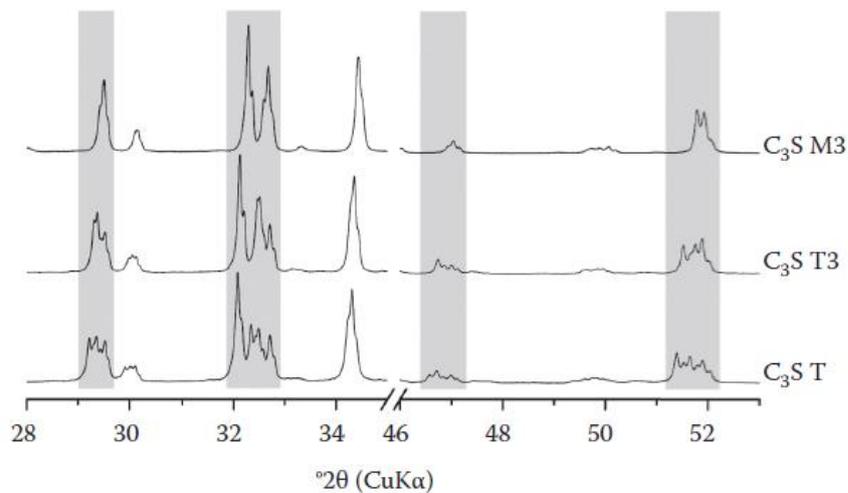


Figura 35: Difractogramas de raios X de polimorfos da alita mostrando claras diferenças nos perfis de picos característicos com mudança da estrutura cristalina. Há um claro incremento no número de picos de difração com o decréscimo na simetria do cristal monoclinico para o triclínico ($M3 > T3 > T$). Soluções sólidas de magnésio e sulfato dentro do C_3S normalmente conduzem para estabilização da alita em polimorfos monoclinicos (SNELLINGS, 2016).

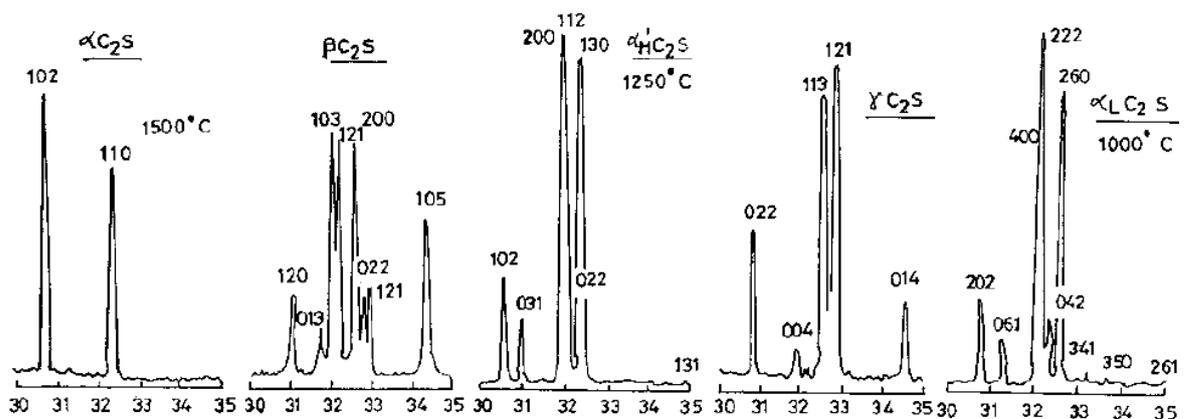


Figura 36: Diferentes padrões cristalinos de polimorfos da belita (REGOURD e GUINIER, 1974 apud CHATTERJEE, 2001).

Devido a sobreposição de picos, principalmente a ocultação de fases menores, indica-se a realização de ensaios adicionais com a amostra tratada por dissolução seletiva: KOSH e SAM (GUTTERIDGE, 1979).

O método KOSH basicamente concentra as fases maiores e envolve o uso combinado de hidróxido de potássio e sacarose, na proporção de 30g de KOH, para 30g de sacarose e 300 mL de água. Tal solução é aquecida a 95°C com a adição seguida de 9g de cimento e agitação por 1 minuto. Sequencialmente, a solução é filtrada e o resíduo lavado em 50 mL de água, seguido por 100 mL de metanol e finalmente, secagem em estufa a 60°C.

O método SAM concentra as fases menores, tais como aluminatos, ferritas, sulfatos, etc. Esse envolve o uso combinado de ácido salicílico e metanol, na proporção de 15 g de cimento para 900 mL de metanol e 75g de ácido salicílico. A suspensão é então agitada e deixada para reagir por 30 minutos, com posterior filtragem e enxague duplo com metanol. Por fim, o filtrado é seco em estufa a 60°C.

O aluminato tricálcico se apresenta na simetria cúbica quando na forma pura. Essa fase pode incorporar Fe, Mg, Si, Na e K, mas somente os álcalis produzem uma mudança na simetria. O limite de substituição do Ca^{2+} por dois íons de Na^+ é 5,7%. Esse intervalo de substituição leva a uma série de variações na estrutura da fase aluminato, conforme exposto na Tabela 6 (TAYLOR, 1990).

A forma cúbica é caracterizada por fortes picos únicos em aproximadamente 33,3°, 47,7° e 59,4°. A fase ortorrômbica, por outro lado, mostra uma divisão do pico em 33,3° 2 θ com um forte singleto em 33,2° e um fraco duplete em 32,9°-33,0°, vide exposto na Figura 37.

Tabela 6: Relação do conteúdo de álcalis no C_3A com os sistemas cristalinos (TAYLOR, 1990).

Intervalo aproximado de Na_2O (%)	Sistema Cristalino	Designação
0,0-1,0	Cúbico	C_1
1,0-2,4	Cúbico	C_{11}
2,4-3,7	Cúbico/Ortorrômbico	$\text{C}_{11} + \text{O}$
3,7-4,6	Ortorrômbico	O
4,6-5,7	Monoclínico	M

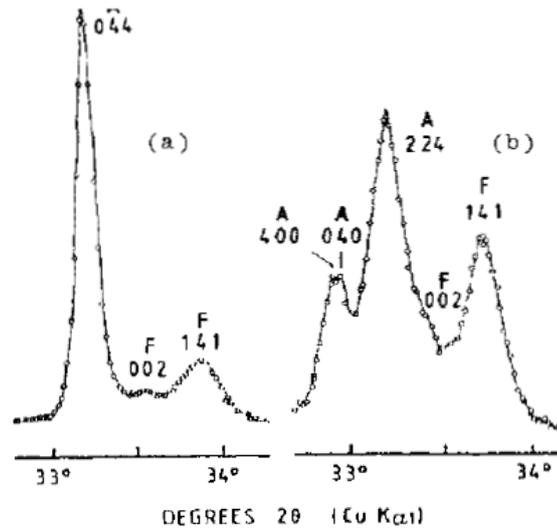


Figura 37: Fase aluminato cúbico (a) e ortorrômbico (b) em clínquer. (A: picos de aluminato, F: picos de ferrita). (REGOURD e GUINIER, 1974 apud CHATTERJEE, 2001).

A fase ferroaluminato normalmente se apresenta na forma ortorrômbica em clínqueres produzidos industrialmente. Os padrões difratométricos das ferritas se apresentam por volta de $47^\circ 2\theta$, vide Figura 38, e são afetados diretamente pela taxa de resfriamento do clínquer, onde rápido resfriamento causa baixa cristalinidade das fases e conseqüente alargamento e desaparecimento de picos intensos.

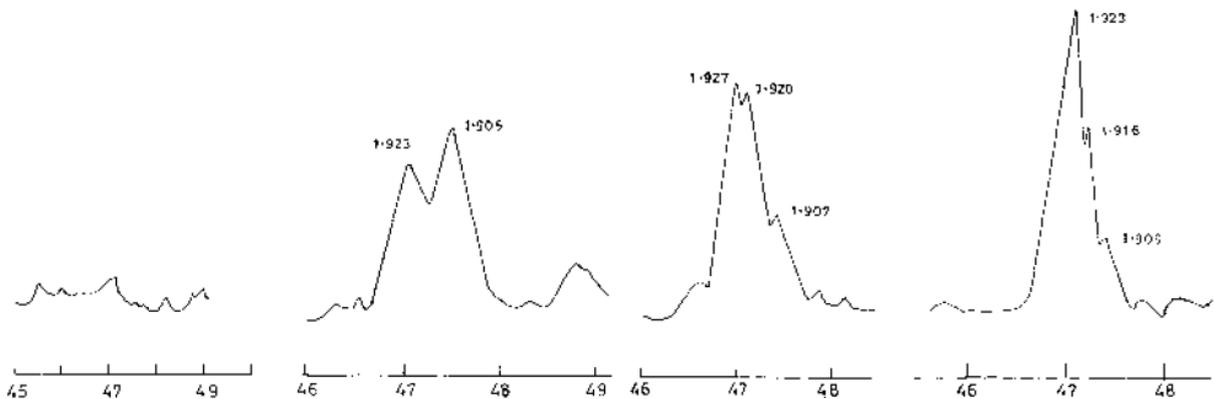


Figura 38: DRX de aluminoferritas variadas em clínqueres industriais.

O uso de DRX tem revolucionado nos últimos 20 anos graças a aplicação prática do Método de Rietveld para quantificar fases (COLOMBO et al., 2017; DESCHNER et al., 2012; JANSEN et al., 2011; LOTHENBACH et al., 2008; SCHÖLER et al., 2015; SCRIVENER et al., 2004). Porém, ainda há limitações para investigação de fases hidratadas, as quais são muitas vezes de baixa cristalinidade (SNELLINGS, 2016).

Toda análise quantitativa de refinamento Rietveld se inicia com a identificação das fases presentes e atendimento via softwares computacionais (a exemplo do *Topas Academic*) de certos critérios numéricos de preenchimento, os quais são quantificados

pelo chamado índice de concordância R_{wp} , que é calculado pela Equação 2.9. Por meio desse, busca-se minimizar a diferença entre os padrões observados e calculados em cada ponto y_i do padrão de difração usando método de mínimos quadrados (SNELLINGS, 2016). Aqui o quadrado da soma das diferenças estatisticamente ponderadas pelos pesos w_i entre as intensidades observadas $y_i(obs)$ e calculadas $y_i(calc)$ é minimizado em todo o padrão.

$$R_{wp} = \{\sum w_i [y_i(obs) - y_i(calc)]^2 / \sum w_i [y_i(obs)]^2\}^{1/2} \quad (2.9)$$

Snellings (2016) dá um exemplo de refinamento Rietveld aplicado a cimento anidro, conforme mostra a Figura 39. Picos não marcados referentes a fases menores não identificadas inicialmente podem ser checados e adicionados em rodadas posteriores. Na primeira etapa, C_3S (M3) e C_4AF foram identificadas como fases maiores e então incluídas no primeiro ciclo de refinamento. Os resultados da primeira rodada de refinamento são mostrados na Figura 39a, onde o gráfico mostra que a maioria dos picos de difração foi correspondido, com $R_{wp} = 8,249$. No entanto, a curva diferença mostra claramente que muitos picos menores não foram totalmente contabilizados. Na segunda etapa, Figura 39b, a rotina de identificação foi focada nos picos menores remanescentes. C_3A foi identificada como uma possível fase e adicionada à quantificação no refinamento. Mesmo sabendo que a belita tipicamente não é reconhecida pelos algoritmos de identificação, vide a sobreposição de seus picos pela alita, essa foi adicionada visto que a experiência demonstra que é comum a sua presença em cimentos Portland. A consequência disso é a melhoria visível do preenchimento entre os padrões observado e calculado, refletido pelo decréscimo do índice $R_{wp} = 7,307$. Contudo, muitos picos menores ainda não estão cobertos, o que é difícil neste ponto e por isso, justificável o refinamento do resíduo pós dissolução SAM, ajudando na identificação das fases menores: anidrita, periclásio, calcita, quartzo, gipsita, bassanita, gorgeita e singenita. Tal procedimento pode ser útil também para verificar a presença de polimorfos do C_3A . A Figura 39c nos mostra que um bom preenchimento foi obtido (curva diferença plana, baixo $R_{wp} = 5,355$) com a inclusão de todas as fases menores, as quais não foram diretamente observadas no cimento não tratado. Na etapa final do refinamento, Figura 39d, a análise do resíduo SAM é integrada à análise DRX do cimento não tratado. Claramente, após diversas etapas, o preenchimento para o padrão observado foi muito melhorado. Em geral,

correções de orientações preferenciais nesse estágio tem impacto limitado sobre os resultados de quantificação.

Além do uso de técnicas termogravimétricas, Danner et al. (2015) confirmaram a influência de lignosulfonatos na hidratação de fases de cimentos por DRX. Mas, não houveram diferenças significativas entre ambos lignosulfonatos, provenientes de origens diferentes. Por meio de avaliação qualitativa da normalização das alturas de picos específicos, a hidratação de todos os cimentos foi retardada com o aumento nas quantidades de lignosulfonato, especialmente as fases silicatos e portlandita, a qual teve sua quantidade reduzida entre 5 e 12 horas de hidratação. Também, maior dissolução das fases sulfatos ocorreu, o que acelerou as reações iniciais dos aluminatos contribuindo com a formação inicial da etringita, embora tenha havido retardo de hidratação do C_3A em maiores idades. Estes ainda citam a importância no cuidado das interpretações acerca de quantificações de intensidades de picos devido a orientação preferencial das fases na amostra. Um resumo dos resultados obtidos acerca do efeito retardante dos lignosulfonatos em fases específicas dos diferentes tipos de cimentos é mostrado na Figura 40.

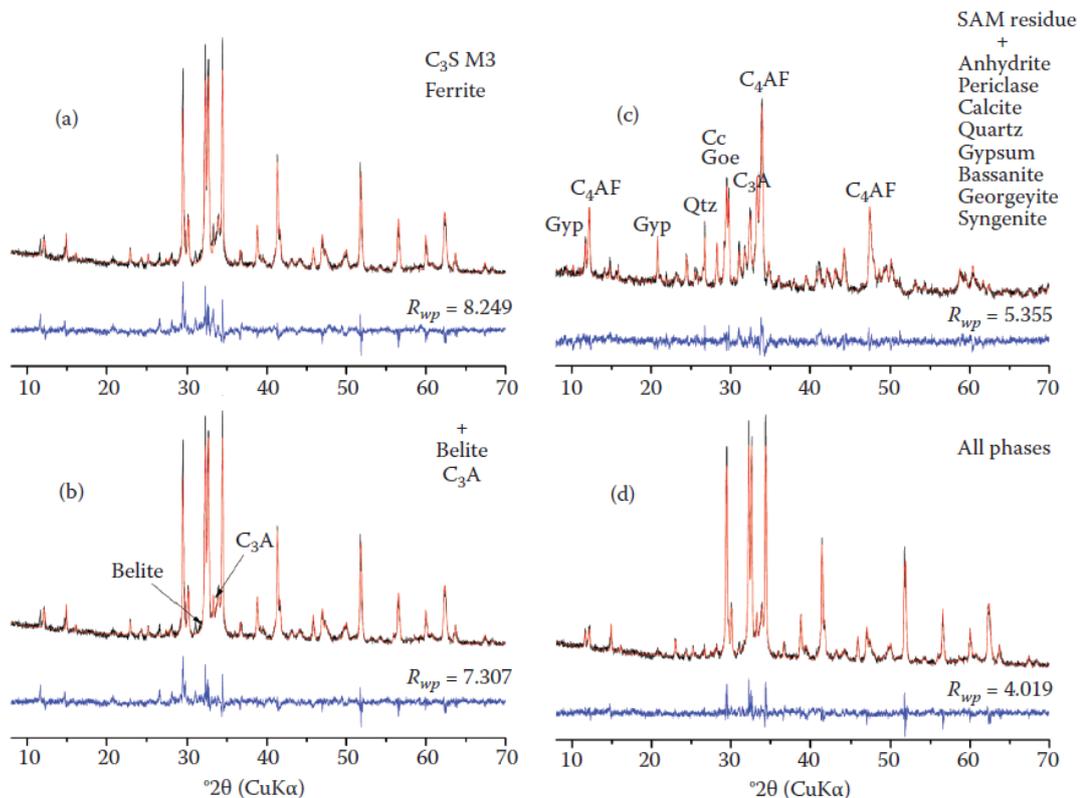


Figura 39: Refinamento Rietveld aplicado à cimento Portland anidro: a) primeira rodada; b) segunda rodada; c) terceira rodada usando o padrão de DRX do resíduo pós dissolução seletiva SAM; d) quarta rodada. O índice de concordância R_{wp} e a curva diferença (azul) são dadas para indicar o progresso no refinamento. Em preto é exibido o padrão DRX observado e em vermelho, o padrão calculado.

Cement	A			C			B	
	C ₃ S	C ₃ A	2nd AFt	C ₃ S	C ₃ A	2nd AFt	C ₃ S	2nd AFt
0 to 0.2 LSs	+	+	+++	0	0	0	+++	++
0.2 to 0.4 LSs	++	++	++	+++	++	+	++	++
0 to 0.2 LSh	+++	+++	+++	0	0	0	+	++
0.2 to 0.4 LSh	+	+	0	+++	++	+	+++	+++

Figura 40: Resumo da influência dos lignosulfonatos LSs (lignosulfonato de conífera – softwood) e LSh (lignosulfonato de folhosas – hardwood) nas fases C₃S, C₃A e segunda etringita em três cimentos distintos. Escala de intensidade: 0 (sem efeito); + (menor); ++ (médio) e +++ (maior).

Mais tarde, Danner et al. (2016) obtiveram a mesma constatação de desempenho de lignosulfonatos de sódio e cálcio em termos de retardo na hidratação de pastas cimentícias. Todavia, ao analisar fases isoladas em pastas de C₃A, retardo foi observado na dissolução de gipsita e C₃A em doses de 1 e 4%, com redução na quantidade das fases monossulfatos na dose superior. Esses monossulfatos são reduzidos quando na presença de carbonato de cálcio no cimento Portland, uma vez que a formação de monocarbonatos é possibilitada e a etringita é estabilizada (LOTTHENBACH et al., 2008).

4.4. Calorimetria

Sabe-se que a hidratação do cimento Portland é acompanhada de reações exotérmicas e por isso, a cinética de hidratação pode ser acompanhada através da evolução do calor liberado. Isso pode ser feito com vários tipos de calorímetros, sendo mais comuns os de condução e semi-adiabáticos, vistos na Figura 41.

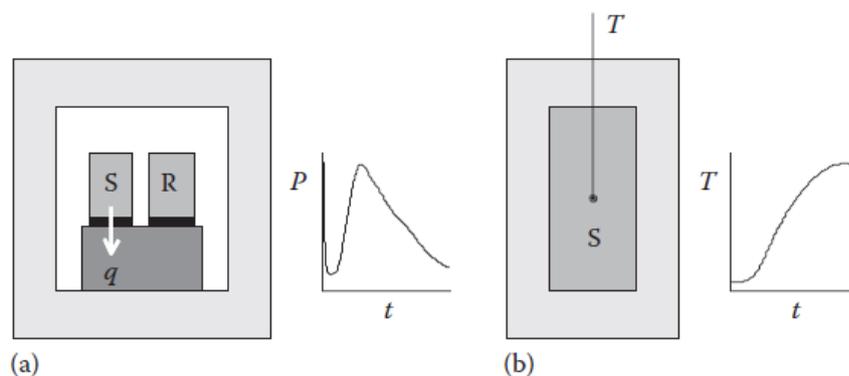


Figura 41: Ilustração dos tipos de calorímetros: a) isotérmico de condução; b) semiadiabático. Legenda: P: potência; R: referência; S: amostra; T: temperatura; t: tempo (WADSÖ et al., 2016).

Por ser mais simples, o calorímetro semiadiabático é mais utilizado em aplicações rotineiras de campo por concreteiras. Portanto, adiante será dada ênfase ao modelo

isotérmico de condução por ser bastante aplicado em pesquisa e desenvolvimento de cimentos e aditivos, embora, estritamente falando, a calorimetria de condução não seja uma técnica de caracterização microestrutural. (ALONSO et al., 2013; DANNER et al., 2015; DANNER et al., 2016; LEI e PLANK, 2012; LOTHENBACH et al., 2008; PLANK et al., 2008; RENKAS, 2013; WINNEFELD e LOTHENBACH, 2010).

A calorimetria fornece uma rápida avaliação das taxas relativas de hidratação na presença de diferentes quantidades e/ou tipos de aditivos. Pode-se avaliar a influência de matérias primas tais como os lignosulfonatos, sobre o tempo de término do período de indução, fornecendo informações sobre sua ação de retardo. Essa ainda permite a identificação de períodos característicos da hidratação e, conseqüentemente, o desenvolvimento da microestrutura durante o período de pega e início de endurecimento. Exemplo é dado na Figura 42 (LERCH, 1946 apud MEHTA e MONTEIRO, 2008).

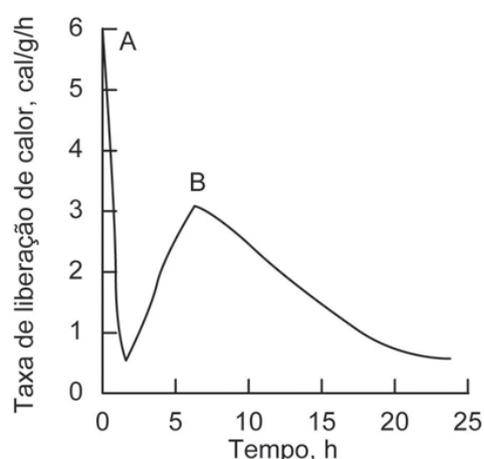


Figura 42: Taxa de liberação de calor de uma pasta de cimento durante a pega e endurecimento inicial (LERCH, 1946 apud MEHTA e MONTEIRO, 2008).

No momento em que o cimento é misturado puramente com água, ocorre uma rápida e pouco durável evolução de calor (pico A), a qual é atribuída à hidratação dos aluminatos e sulfatos. Ao término dessa primeira fase, tem-se o início da próxima fase de evolução de calor que culmina no pico B, após cerca de 4 a 8 horas de hidratação, a qual é atribuída ao calor de formação da etringita, algum calor devido ao C_3S e calor devido à formação de CSH.

Vários fatores são influentes no regime de evolução do calor de hidratação de compósitos cimentícios, principalmente aqueles relacionados às características físico-químicas composicionais de cimentos, adições e aditivos.

No tocante às características do cimento, a Figura 43 mostra a diferença no acúmulo de calor de hidratação entre três cimentos com composições potenciais distintas. Cimentos que possuem alto teor de C_2S apresentam baixa liberação de calor (U.S. BUREAU OF RECLAMATION, 1975 apud MEHTA e MONTEIRO, 2008). A finura do cimento também possui papel fundamental na taxa de liberação de calor, sendo maior com uma maior finura do cimento (Figura 44).

Mehta e Monteiro (2008) comenta que para um cimento Portland típico, aproximadamente 50% do calor potencial é liberado nos três primeiros dias e 70% nos sete primeiros dias de hidratação.

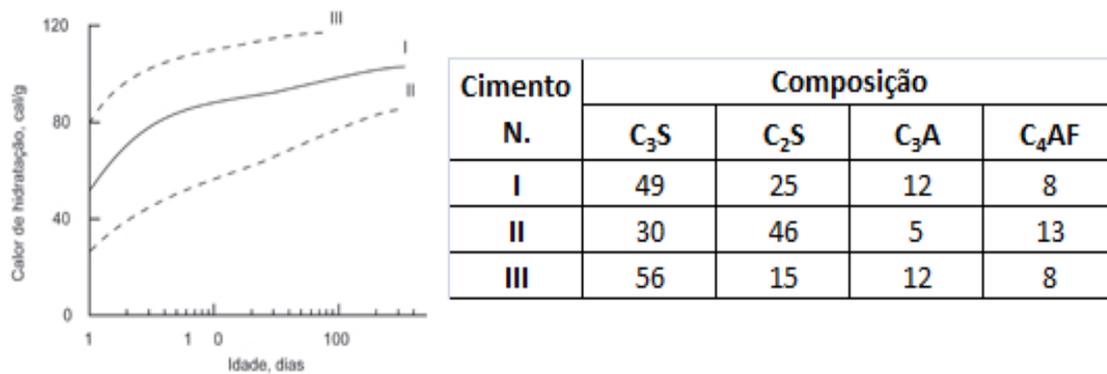


Figura 43: Influência da composição do cimento no calor de hidratação (U.S. BUREAU OF RECLAMATION, 1975 apud MEHTA e MONTEIRO, 2008).

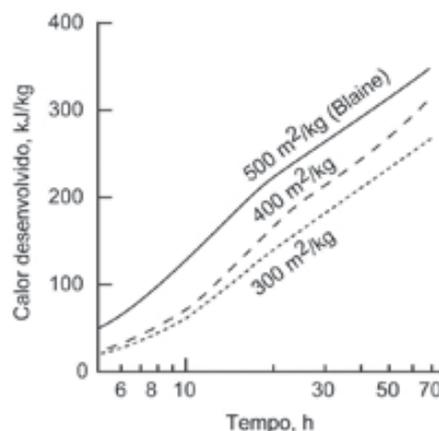


Figura 44: Influência da finura na geração de calor em pastas de cimento (AALBORG CEMENT COMPANY, 1979 apud MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A influência de tipos composicionais de cimentos no regime calorimétrico é claramente mostrada por Alonso et al. (2013) em seu estudo sobre compatibilidade de policarboxilatos, conforme Figura 45. Nota-se o perfil característico da curva calorimétrica do cimento composto com escória (CEM III/B 32,5R), com séries

consecutivas de reações e menor desenvolvimento de calor comparado aos outros cimentos, principalmente o CEM II/BL 32,5R, que tem maior finura e adição de carbonato de cálcio, o que favorece à formação de carboaluminatos e pontos de nucleação para hidratos. Tal influência do carbonato de cálcio também é constatado no trabalho de Lothenbach et al. (2008), vide Figura 46, onde a adição de 4% de filler carbonático ao cimento diminuiu o tempo de observação da taxa máxima de evolução de calor de 11 para 10 horas, além de maior acúmulo de calor nas primeiras 72 horas, o que indicam uma leve aceleração da hidratação do cimento.

Danner et al. (2015) expõem em termos calorimétricos a influência específica de tipos e doses distintas de lignosulfonatos combinados a três tipos de cimentos. Como citado, maiores doses de lignosulfonatos aumentaram o período de indução, significando em aumento global dos tempos de pega.

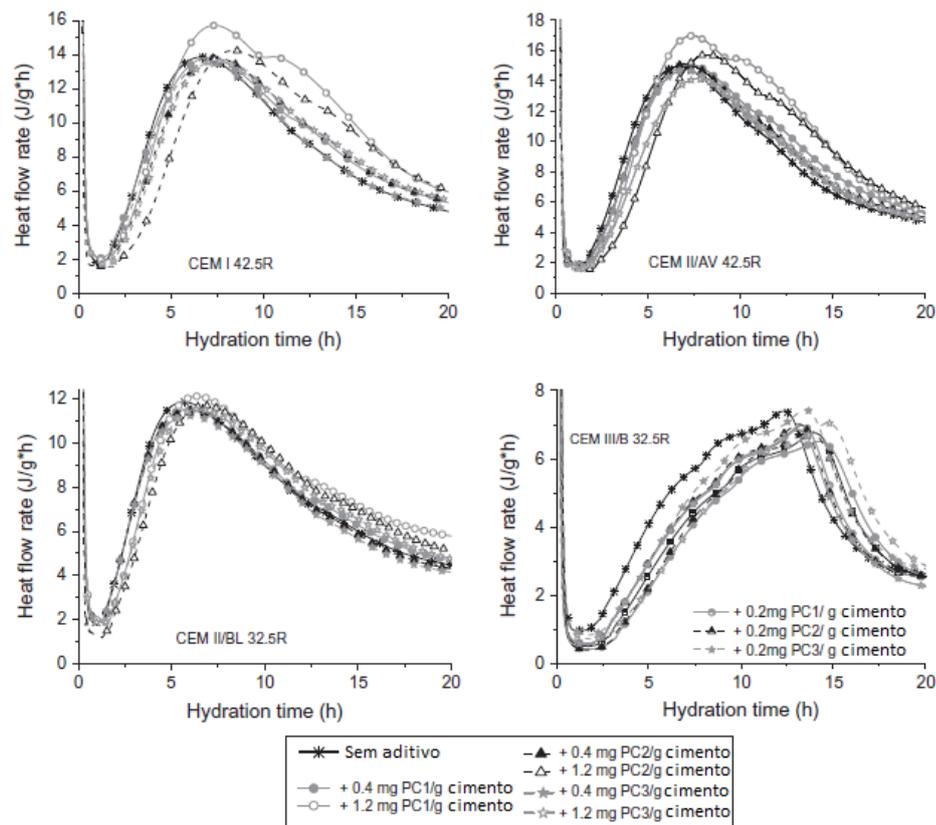


Figura 45: Curvas de calorimetria de condução de diversas combinações entre tipos distintos de cimentos e policarboxilatos (ALONSO et al., 2013).

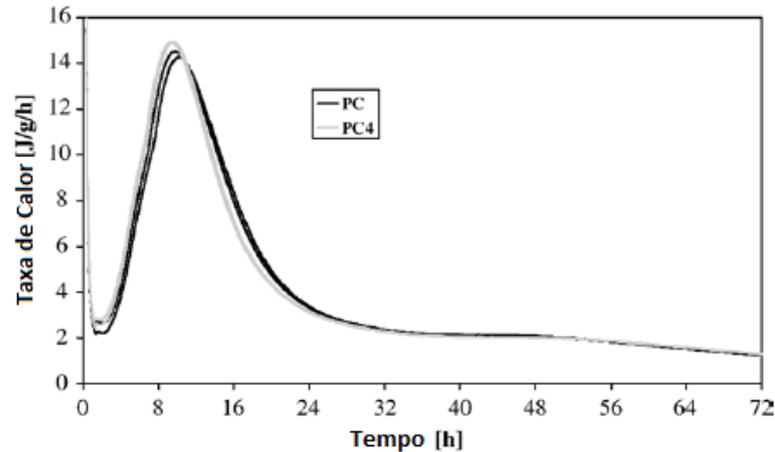


Figura 46: Curvas comparativas de calorimetrias isotérmicas que demonstram leve aceleração na hidratação do cimento provocada pela adição de 4% de carbonato de cálcio (LOTHENBACH et al., 2008).

Apesar das calorimetrias visualizadas na Figura 47 não constatarem diferenças significativas entre ambos lignosulfonatos, os ensaios de difração de raios-X indicaram diferenças na morfologia e cristalinidade da portlandita e etringita. No geral, o calor acumulado em 44 horas foi reduzido comparado às referências sem lignosulfonatos.

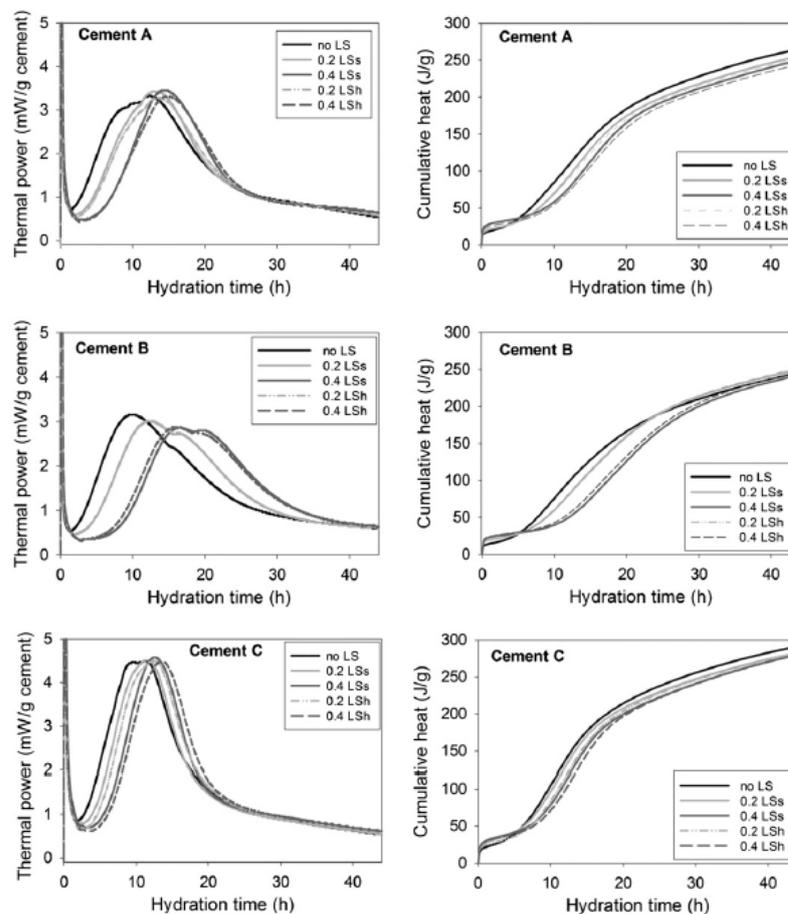


Figura 47: Curvas calorimétricas da hidratação de três cimentos distintos combinados a lignosulfonatos de árvores folhosas (LSh) e coníferas (LSs) em doses de 0; 0,20 e 0,40% (DANNER et al., 2015).

Em outro artigo, Danner et al (2016) também não verificaram diferenças consideráveis no poder de retardo de lignosulfonatos de sódio e cálcio de baixos teores de açúcares em pastas de cimento Portland, conforme Figura 48a. No entanto, diferenças foram observadas quando analisadas pastas puras de C₃A e gipsita em combinação com tais lignosulfonatos, principalmente em doses maiores, Figuras 48b e 48c. A calorimetria isotérmica mostrou o aumento do fluxo inicial de calor das pastas de C₃A com 4% de lignosulfonato de cálcio, bem diferente do observado para o lignosulfonato de sódio com mesma dose. Isso ratifica que a interação de certos tipos de lignosulfonatos com C₃A podem ter menos efeito de retardo que o comum na hidratação de pastas de cimento Portland. Contudo, açúcares continuam sendo a causa principal de retardo provocado por lignosulfonatos não purificados.

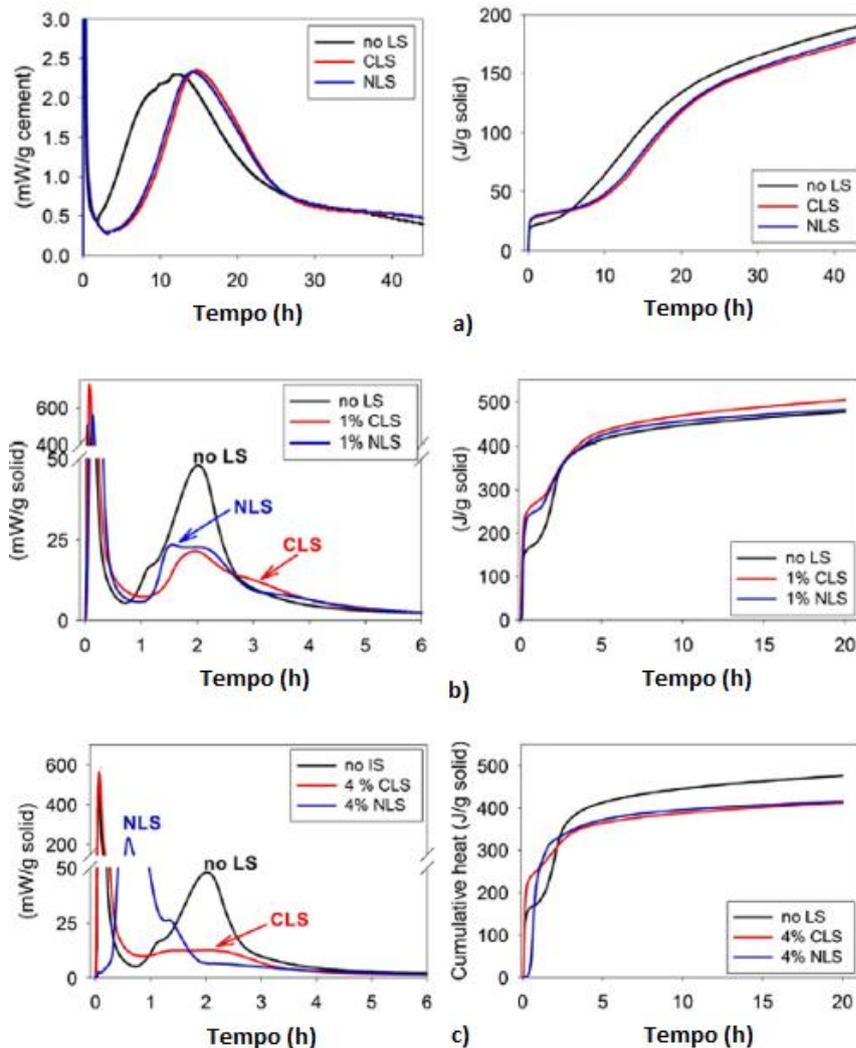


Figura 48: Curvas calorimétricas da hidratação de pastas distintas combinadas a lignosulfonatos de sódio (NLS) e cálcio (CLS): a) Cimento Portland + 0,40% LS; b) Pasta (C₃A + gipsita) + 1% LS; c) Pasta (C₃A + gipsita) + 4% LS (DANNER et al., 2016).

4.5. Curvas de adsorção

O procedimento mais comum para plotagem das curvas de adsorção é através da determinação da quantidade de polímero adsorvido após colocar uma certa quantidade de cimento com uma solução de polímero de concentração conhecida, numa razão comum de 1:2 (cimento:solução aquosa, em massa) (ALONSO et al., 2013). A suspensão é então agitada durante um certo tempo e a uma temperatura constante até que o equilíbrio de adsorção seja atingido. O tempo adotado é variado, sendo comum a padronização de 30 minutos, cujo equilíbrio é comprovadamente atingido, vide Figura 49 (COLOMBO et al., 2017; LEI E PLANK, 2012).

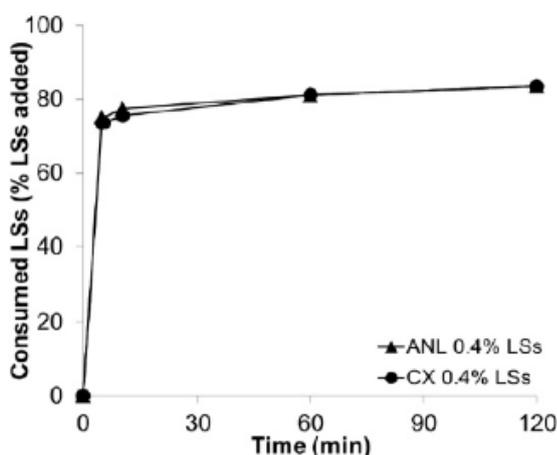


Figura 49: Equilíbrio de adsorção obtido após cerca de 10 minutos de hidratação de dois tipos de cimento, ANS e CX, combinados a 0,40% de lignosulfonato de árvore conífera, LSs (COLOMBO et al., 2017).

Na sequência, o pó é então separado por filtração ou centrifugação e a fase líquida é extraída para posterior análise da concentração remanescente do polímero. Finalmente, a quantidade de polímero adsorvido é então calculada como a diferença entre a concentração inicial de polímero adicionado e a concentração de polímero remanescente na fase aquosa (GUO et al., 2011; PERCHE, 2004; WANG et al., 2013; YAMADA, 2011).

Os equipamentos normalmente utilizados para medição são os analisadores de carbono orgânico total (COT) ou espectrofotômetros de absorção UV. Embora hajam críticas para a determinação de adsorção via COT, justificadas por possíveis contaminações de componentes orgânicos do cimento (YAMADA, 2011), inúmeras pesquisas demonstram limitada discrepância e a mesma tendência de resultados obtidos por ambas as técnicas de COT ou espectroscopia de UV em bandas características entre 280-285 nm (COLOMBO et al., 2017).

5. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Neste capítulo é apresentado o programa experimental desta pesquisa, o qual descreve quais materiais foram utilizados, bem como todas metodologias de caracterização desses. Ainda, visando atender aos objetivos propostos nesta pesquisa, são estabelecidos os parâmetros, variáveis e procedimentos adotados na preparação de amostras para os estudos almejados de cinética de hidratação (pastas cimentícias) e desempenho no estado fresco e endurecido (concretos).

5.1. Resumo do programa experimental

A Figura 50 apresenta um resumo do programa experimental utilizado no presente estudo.

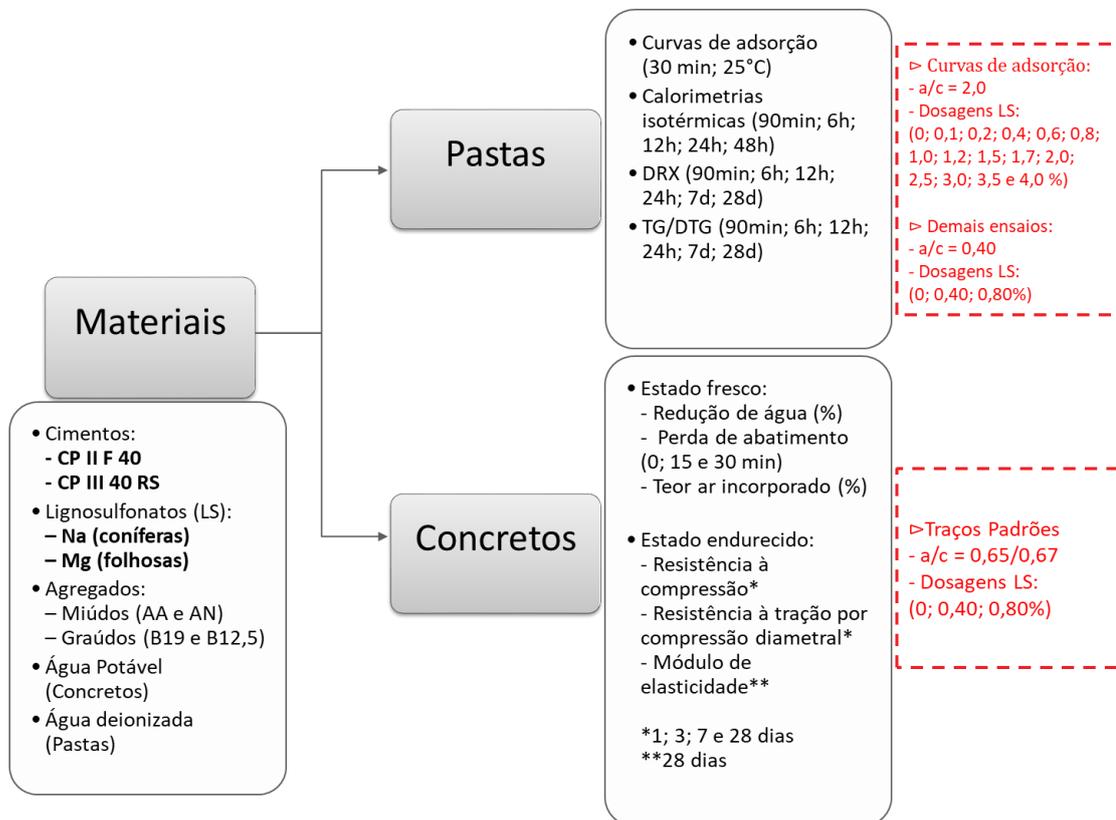


Figura 50: Resumo do programa experimental.

5.2. Materiais

5.2.1. Cimento Portland

Com o intuito de diversificar os tipos de cimento para abranger diferentes características físicas, químicas e mineralógicas, foram obtidos dois cimentos Portland comuns em diferentes fabricantes, CP II F 40 e CP III 40 RS, os quais foram julgados representativos.

Bateladas representativas de cada cimento foram obtidas por meio do método do Scoop, o qual foi detalhado anteriormente no tópico 4.1.

As características físico-mecânicas são apresentadas na Tabela 7 e foram realizadas conforme os seguintes procedimentos normativos:

- NBR 16605 – Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica (ABNT, 2017);
- NBR 16606 – Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal (ABNT, 2017);
- NBR 16607 – Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega (ABNT, 2017);
- NBR 11579 – Cimento Portland – Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 µm (n° 200) (ABNT, 2013);
- NBR 16372 – Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine) (ABNT, 2015);
- NBR 11582 – Cimento Portland – Determinação da expansibilidade de Le Chatelier (ABNT, 2016);
- NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão (ABNT, 1997).

Tabela 7: Características físico-mecânicas dos cimentos utilizados.

Características		Unidade	CP II F 40	CP III 40 RS
Massa específica (NBR 16605)		g/cm ³	3,09	2,98
Superfície específica (Blaine) (NBR 16372)		cm ² /g	4208	4138
Finura – Resíduo # 200 (NBR 11579)		%	0,50	0,30
Água de consistência normal (NBR 16606)		%	30,5	32,0
Tempos de pega (NBR 16607)	Início	h:min	2:23	4:30
	Fim		3:28	5:30
Expansibilidade de Le Chatelier – A quente (NBR 11582)		mm	0,0	0,0
Resistência a compressão (NBR 7215)	3 dias	MPa	33,2	23,1
	7 dias		41,5	36,6
	28 dias		49,7	46,2

As composições químicas, expostas na Tabela 8, foram obtidas por meio de análise de fluorescência de raios-X (FRX), as quais foram realizadas no Laboratório de

Solidificação Rápida (LSR), pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFPB.

Tabela 8: Composição química dos cimentos determinados por FRX.

Determinações	CP II F 40 (%)	CP III 40 RS (%)
CaO	55,48	33,22
SiO ₂	26,58	44,19
Al ₂ O ₃	3,87	8,22
Fe ₂ O ₃	6,07	2,46
SO ₃	2,05	2,82
MgO	4,04	7,08
TiO ₂	0,57	0,84
SrO	0,14	0,08
P ₂ O ₅	0,42	-
MnO	0,04	0,35
K ₂ O	0,16	-
Na ₂ O	0,43	0,69
Perda ao fogo	4,59	3,65
TOTAL	99,85	99,95
Na ₂ O Equivalente*	0,53	0,69

(*): Na₂O Equivalente = Na₂O + 0,658.K₂O

As composições mineralógicas de ambos cimentos são expostas na Figura 51 e foram determinadas por difração de raios-X e método de refinamento Rietveld. Amostras em pó, passantes na peneira #200, foram analisadas no intervalo de 5°-70° 2θ, com passo de 0,02° 2θ e 0,5 s/passos, sob tensão de 30 kV e 10 mA, usando um difratômetro D2 Phaser Bruker, geometria de reflexão, com radiação monocromática CuKα (λ = 1,5418Å), Linxeye PSD. A identificação da estrutura cristalina se deu por meio do software *PANalytical X'Pert Pro*, comparando o espectro obtido com a base de dados *Power Diffraction File (PDF)*, fornecido e atualizado constantemente pelo *International Centre for Diffraction Data (ICDD)*. Análise de Rietveld foi realizada com auxílio do software *TOPAS 4.4*.

Na tabela 9 são mostradas relações mineralógicas, em massa, de componentes fundamentais dos cimentos que influenciam no mecanismo de ação dos lignosulfonatos.

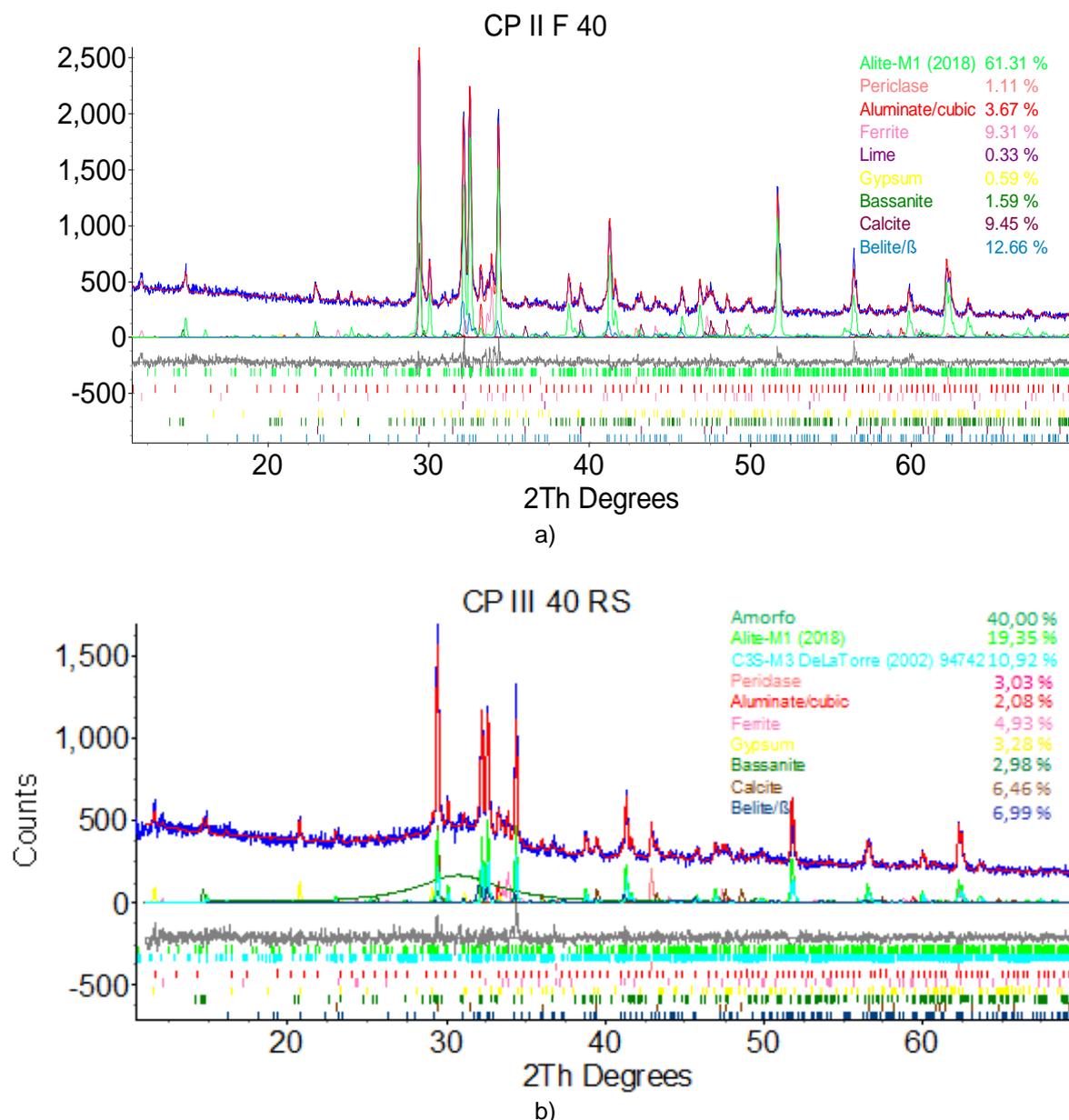


Figura 51: Composição mineralógica dos cimentos via refinamento Rietveld: a) CP II F 40; b) CP III 40 RS.

Tabela 9: Relações mineralógicas, em massa, de componentes fundamentais dos cimentos.

Determinações	CP II F 40 (%)	CP III 40 RS (%)
Silicatos (C ₃ S + C ₂ S)	73,97	37,26
Auminatos (C ₃ A + C ₄ AF)	12,98	7,01
Calcita (CaCO ₃)	9,45	6,46
Sulfatos Totais (Ca ₂ SO ₄ .2H ₂ O + Ca ₂ SO ₄ .1/2H ₂ O)	2,18	6,26
Outros	1,42	43,01*
C ₃ A/Sulfatos	1,68	0,33

(*): Destes outros componentes, cerca de 40% é atribuído às adições minerais amorfas presentes no cimento CP III 40 RS, corroborando o seu elevado teor de SiO₂ (44,19%) apontado na FRX.

5.2.2. Agregados miúdo e graúdo

Nos estudos de concreto foram empregados dois tipos de agregados miúdos: areia natural fina e quartzosa proveniente de cava (AN) e areia artificial granítica proveniente de britagem (AA); e dois tipos de agregado graúdos: brita 19 mm de origem granítica (B19) e brita 12,5 mm de origem também granítica (B12,5).

As caracterizações dos agregados miúdos e graúdos são apresentadas na Tabela 10 e 11, respectivamente, com as curvas granulométricas plotadas na Figura 52. As caracterizações foram realizadas conforme os seguintes procedimentos normativos:

- NBR NM 248 – Agregados - Determinação da composição granulométrica (ABNT, 2003);
- NBR NM 52 – Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente (ABNT, 2009);
- NBR NM 53 - Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água (ABNT, 2009);
- NBR NM 46 - Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 um, por lavagem (ABNT, 2003);
- NBR NM 45 - Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios (ABNT, 2006);
- NBR NM 30 - Agregado miúdo - Determinação da absorção de água (ABNT, 2001).

Tais agregados foram enquadrados nos limites especificados pela NBR 7211 – Agregados para concreto – Especificação (ABNT,2009). Para a confecção dos concretos, foram definidas as mesclas de 70% de Areia Natural + 30% de Areia Artificial, em acordo com os limites preconizados pela NBR 7211– Agregados para concreto – Especificação (ABNT, 2009) e 80% de Brita 19 mm e 20% de Brita 12,5 mm, em acordo com os limites preconizados pela NBR 11768 – Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos (ABNT, 2011).

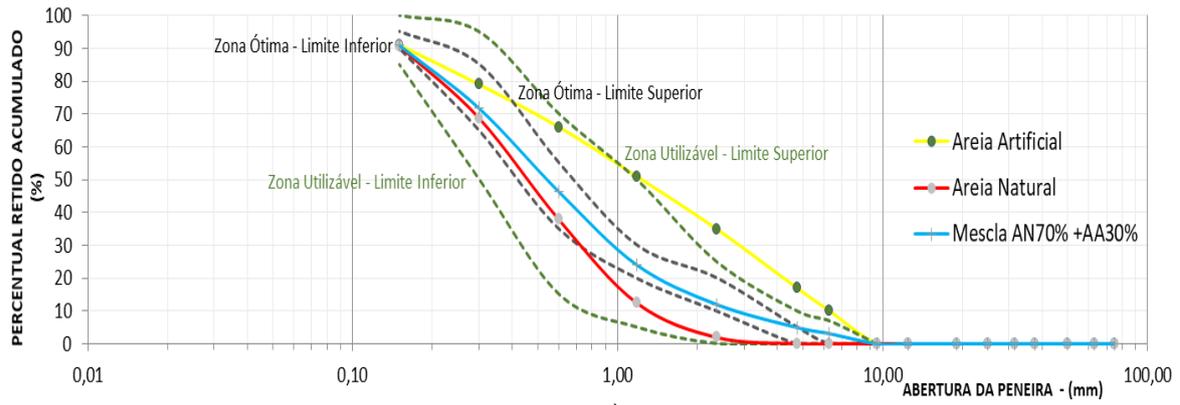
As demais características físicas dos agregados miúdos e graúdos são mostradas a seguir nas Tabelas 12 e 13, respectivamente.

Tabela 10: Composição granulométrica dos agregados miúdos: AN, AA e AN70%+AA30%.

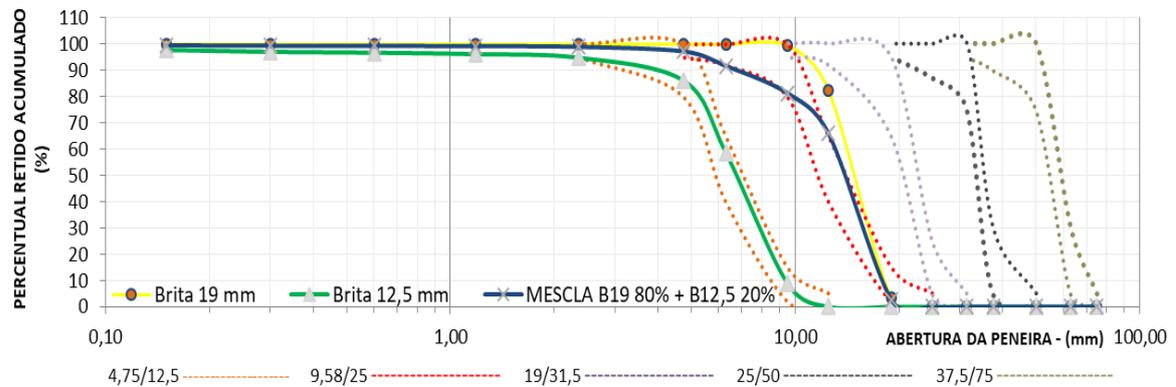
COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA						
NBR NM 248 (ABNT, 2003a)						
PENEIRA	AREIA NATURAL		AREIA ARTIFICIAL		MESCLA AN70% + AA30%	
	% RETIDO	% ACUMULADO	% RETIDO	% ACUMULADO	% RETIDO	% ACUMULADO
(mm)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
12,5	0,0	0	0,0	0	0,0	0
9,5	0,0	0	0,0	0	0,0	0
6,3	0,0	0	10,3	10	3,1	3,1
4,75	0,0	0	6,3	17	1,9	5,0
2,36	1,9	2	18,9	35	7,0	12,0
1,18	10,5	12	15,7	51	12,0	24,0
0,6	25,4	38	15,0	66	22,3	46,3
0,3	30,8	69	12,6	79	25,4	71,7
0,15	22,1	91	12,6	91	19,2	90,9
FUNDO	9,3	100	8,7	100	9,1	100
TOTAL	100	312	100	449	100	353

Tabela 11: Composição granulométrica dos agregados graúdos: B19, B12,5 e B19 80%+B12,5 20%.

COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA						
NBR NM 248 (ABNT, 2003)						
PENEIRA	BRITA 19 mm		BRITA 12,5 mm		MESCLA B19 80% + B12,5 20%	
	% RETIDO	% ACUMULADO	% RETIDO	% ACUMULADO	% RETIDO	% ACUMULADO
(mm)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
25	0,0	0	0,0	0	0,0	0
19	3,4	3	0,0	0	3,0	3
12,5	78,9	82	0,0	0	63,0	66
9,5	17,1	99	8,9	9	15,0	81
6,3	0,5	100	49,6	58	11,0	92
4,75	0,0	100	27,5	86	5,0	97
2,36	0,0	100	8,8	95	2,0	99
1,18	0,0	100	1,4	96	0,0	99
0,6	0,0	100	0,5	97	0,0	99
0,3	0,0	100	0,3	97	0,0	99
0,15	0,0	100	0,7	98	0,0	99
FUNDO	0,1	100	2,3	100	0,5	100
TOTAL	100	984	100	736	100	935



a)



b)

Figura 52: Curvas granulométricas: a) agregados miúdos: AN, AA e AN70% + AA30%; b) agregados graúdos: B19, B12,5 e B19 80% + B12,5 20%.

Tabela 12: Características dos agregados miúdos: AN e AA.

ENSAIOS REALIZADOS - AGREGADOS MIÚDOS				
DESCRIÇÃO DO ENSAIO	NORMA	UNIDADE	AREIA NATURAL	AREIA ARTIFICIAL
MASSA ESPECÍFICA DO AGREGADO SECO	NBR NM 52 (ABNT, 2009)	g/cm ³	2,63	2,65
MASSA ESPECÍFICA DO AGREGADO EM CONDIÇÃO S. S. S.			2,62	2,64
MASSA ESPECÍFICA APARENTE			2,60	2,63
MASSA UNITÁRIA DO AGREGADO SOLTO	NBR NM 45 (ABNT, 2006)	kg/m ³	1565	1544
MATERIAL PULVERULENTO	NBR NM 46 (ABNT, 2003)	%	6,6	7,0
MÓDULO DE FINURA	NBR NM 248 (ABNT, 2003)	-	2,12	3,39
DIÂMETRO MÁXIMO		mm	2,36	9,50
ABSORÇÃO DE ÁGUA	NBR NM 30 (ABNT, 2001)	%	0,30	0,70

Tabela 13: Características dos agregados graúdos: B19 e B12,5.

ENSAIOS REALIZADOS - AGREGADOS MIÚDOS				
DESCRIÇÃO DO ENSAIO	NORMA	UNIDADE	BRITA 12,5 mm	BRITA 19 mm
MASSA ESPECÍFICA DO AGREGADO	NBR NM 53 (ABNT, 2009)	g/cm ³	2,70	2,77
MASSA ESPECÍFICA DO AGREGADO EM CONDIÇÃO S. S. S.			2,68	2,76
MASSA ESPECÍFICA APARENTE			2,67	2,74
MASSA UNITÁRIA DO AGREGADO SOLTO	NBR NM 45 (ABNT, 2006)	kg/m ³	1425	1470
MATERIAL PULVERULENTO	NBR NM 46 (ABNT, 2003)	%	1,1	0,5
MÓDULO DE FINURA	NBR NM 248 (ABNT, 2003)	-	5,77	7,02
DIÂMETRO MÁXIMO		mm	12,5	19,0
ABSORÇÃO DE ÁGUA	NBR NM 53 (ABNT, 2009)	%	0,20	0,10

5.2.3. Lignosulfonatos

Os lignosulfonatos utilizados no presente estudo são de dois tipos: sódio e magnésio. Estes foram utilizados como constituintes exclusivos de aditivos químicos para concreto. O lignosulfonato de sódio (LSNa) tem origem no processo de polpação sulfito de sódio de uma mistura controlada de madeira conífera (abeto – *Picea abis* e pinheiro – *Pinus sylvestris*) e é fornecido pelo fabricante confidencial na forma de pó seco. Já o LSMg é fornecido por outro fabricante em solução aquosa e é proveniente do processo de polpação sulfito ácido de magnésio de madeira folhosa (eucalipto – *Eucalyptus globulus*). As propriedades físicas, químicas e composições elementares foram fornecidas pelos fabricantes dos lignosulfonatos e são mostradas na Tabela 14. As caracterizações estruturais dos lignosulfonatos foram realizadas por espectrofotometria infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), usando um equipamento Shimadzu IRAffinity-1 com um módulo acessório de refletância total atenuada (ATR). As amostras foram varridas no intervalo de 4000 cm⁻¹ até 400 cm⁻¹ com uma resolução de 4 cm⁻¹. Os espectros FTIR dos lignosulfonatos são mostrados na Figura 53 e a associação de números de onda é dada na Tabela 15 (KLAPISZEWSKI et al., 2017; OLIVEIRA, 2010; TEJADO et al., 2006; QIN et al., 2016). Tais ensaios foram realizados no LAMAB – Laboratório de Materiais e Biosistemas da UFPB.

Tabela 14: Características físico-químicas e composições elementares dos liginosulfonatos.

Tipo de Liginosulfonato	LSNa	LSMg
Aspecto	Pó fino marrom	Líquido viscoso marrom escuro
pH (20°C)	6±1	3±1
Sólidos (%)	97	51
Densidade (g/cm ³)	-	1,3
Cinzas (%)*	28,9	10,0
Material Insolúvel (%)*	<0,1	-
Açúcares Totais (%)*	2,00	12,80
Massa Molar M _w (g/mol)	10482	2400
Sódio, Na (%)*	9,00	0,28
Magnésio, Mg (%)*	-	4,1
Nitrogênio, N (%)*	-	<1,0
Carbono, C (%)*	-	44,00
Hidrogênio, H (%)*	-	3,00
Enxofre, S (%)*	8,50	8,00
Cálcio, Ca (%)*	0,12	0,11
Cloreto (%)*	0,01	0,16
Sulfato (%)*	7,50	4,50

Nota: *Percentual em massa/massa dos sólidos secos totais.

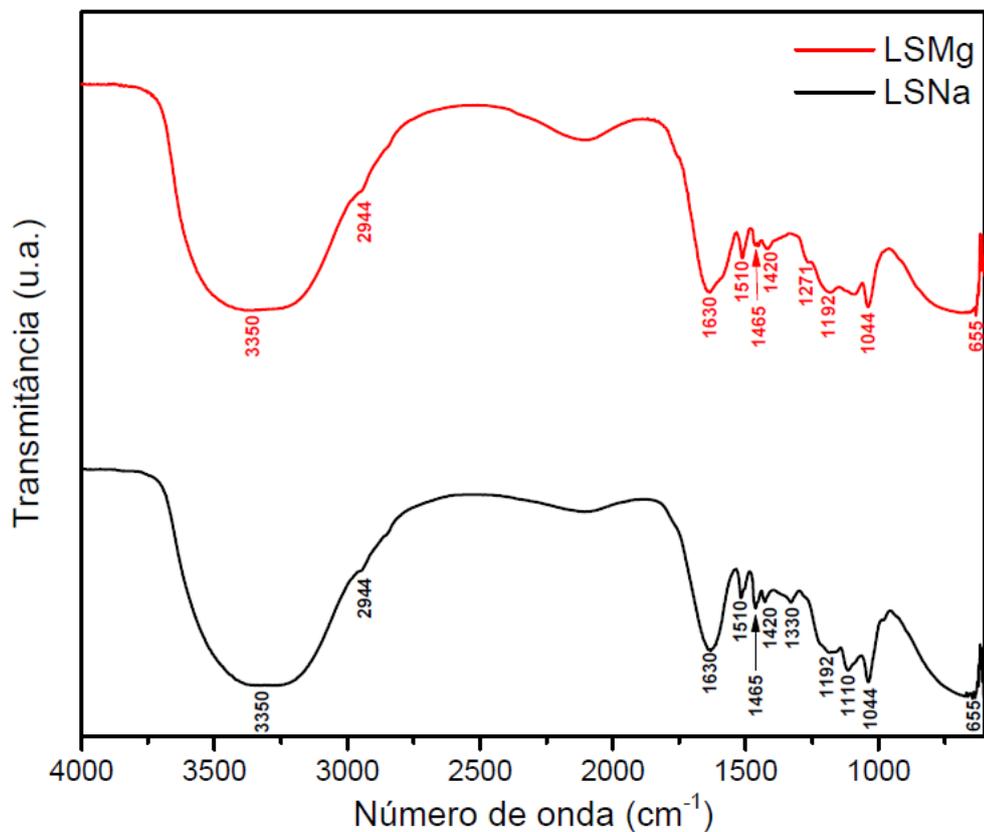


Figura 53: Espectro FTIR dos liginosulfonatos de sódio - LSNa (preto) e magnésio - LSMg (vermelho).

Tabela 15: Identificação dos grupos funcionais e atribuições vibracionais para os lignosulfonatos de sódio e magnésio.

Atribuição	Números de onda (cm-1)
(OH) v – deformação axial de H ₂ O nos lignosulfonatos	3350 (LSNa e LSMg)
(C-H) _x v – deformação axial (alifático + aromático)	2944 (LSNa e LSMg)
(C-C) v – deformação (anel aromático)	1630 (LSNa e LSMg)
(C=C) v – deformação (anel aromático)	1510 (LSNa e LSMg)
(C-H) δ – dobramento (CH ₃ + CH ₂)	1465 (LSNa e LSMg)
(C-O) v – estiramento éster	1420 (LSNa e LSMg)
(C-H) δ _{ang} – dobramento angular do grupo metila (CH ₃)	1330 (LSNa)
(C-O) v – estiramento éster	1271 (LSMg)
(S=O) v – estiramento SO ₂ OH (grupo sulfônico)	1192 (LSNa e LSMg)
(C-O) v – estiramento	1110 (LSNa)
(C-OH + C-O-C) v – estiramento (OH alifático + éter), (grupo sulfônico)	1044 (LSNa e LSMg)
(C-S) δ – vibração SO ₂ OH (grupo sulfônico)	655 (LSNa e LSMg)

Os aditivos para confecção dos concretos e pastas foram preparados como soluções aquosas dos lignosulfonatos, com teores de sólidos fixados em $40 \pm 1\%$. Foram adicionadas sistematicamente às soluções, pequenas e iguais quantidades de antiespumantes, com o fim de se evitarem reações indesejadas tais como a formação de bolhas, espuma e ar incorporado excessivo. As características físico-químicas básicas de cada solução aquosa de aditivo são mostradas na Tabela 16.

Tabela 16: Características físico-químicas básicas dos aditivos (solução aquosa de lignosulfonatos).

Tipo de Lignosulfonato	LSNa	LSMg
Aspecto	Líquido Marrom	Líquido Marrom
pH (20°C)	5,01	3,39
Sólidos (%)	40,38	40,21
Densidade (g/cm ³)	1,03	1,03

5.2.4. Água

Pela maior sensibilidade, foi utilizada água deionizada nos estudos de interação lignosulfonatos-cimentos e cinética de hidratação das pastas cimentícias. Já nos estudos de concreto, foi usada água potável da rede de abastecimento.

5.3. Métodos

5.3.1. Pastas cimentícias – Estudos de interação lignosulfonatos-cimentos, microestrutura e cinética de hidratação

5.3.1.1. Preparo das amostras de pastas – TG/DTG e DRX

Para as técnicas de TG/DTG e DRX, foram preparadas 10 famílias de pastas de cimento com relação água/cimento constante (em massa) e igual a 0,40. Além das referências que foram produzidas sem aditivos, as demais tiveram os lignosulfonatos adicionados juntamente com a água de mistura, nas dosagens de 0,40 e 0,80% sobre a massa do cimento. Foram produzidas amostras exclusivas para avaliação nas idades de 90 min; 6h; 12h; 24h; 7d e 28d.

Adotou-se o procedimento de mistura especificado pela NBR 16606 (ABNT, 2017), onde, com o misturador parado, a água foi vertida na cuba com posterior dosagem da solução de lignosulfonato, seguidos da adição do cimento o qual descansou em repouso por 30 s. Logo após, misturou-se em velocidade lenta durante 30 s. Na sequência, o misturador foi desligado por 60 s, onde nos primeiros 30 s a cuba foi raspada com auxílio de espátula de borracha para remoção de toda e qualquer pasta que estivesse aderida. Por fim, o misturador foi ligado na velocidade rápida durante 60 s.

Após a mistura, as pastas foram moldadas em tubos cilíndricos de poliestireno ($H = 62$ mm e $\varnothing = 31$ mm; $V = 30$ mL), Figura 54a, e selados com filme plástico, Figura 54b. A cura foi realizada sob condições seladas, em temperatura de (27 ± 2) °C e umidade maior que 50%. Não foi utilizado agente desmoldante de forma a evitar qualquer influência na hidratação do cimento.

As amostras foram identificadas como CPx-LSy-z, onde x refere-se ao tipo do cimento, y refere-se ao tipo de lignosulfonato e z refere-se à dosagem do aditivo lignosulfonato. Por exemplo, uma amostra denotada como CP II-LSNa-0,40 indica o uso de cimento do tipo CP II F o qual foi combinado ao lignosulfonato de sódio sob dosagem de 0,40%, sobre o peso do cimento.

As amostras permaneceram nessas condições de cura até a idade preterida para análise, onde fatias centrais da amostra foram obtidas via corte mecânico, evitando zonas que possam ter sofrido exsudação. Logo após, a hidratação foi parada conforme métodos adequados que serão descritos posteriormente.



Figura 54: Moldagem das pastas: a) Tubo cilíndrico de poliestireno; b) Cilindros de pastas moldados e curados sob condições seladas.

5.3.1.2. Parada da hidratação – TG/DTG e DRX

Para a análise termogravimétrica (TG) e difração de raios-X (DRX), foi parada a hidratação com o uso de álcool isopropílico e posterior remoção com éter dietil, vide recomendações citadas em intensa revisão bibliográfica no tópico 4.1. Nas idades preteridas, fatias de pasta endurecida com 3 a 5 mm de espessura foram moídas com almofariz e pistilo, manualmente, de forma suave. O pó obtido foi imerso em isopropanol durante 15 min e depois lavado com éter dietílico em um funil de Buchner, secando-o em seguida numa estufa por 8 min, a 40°C. Foi utilizada a proporção de 5g de pasta moída para 50 ml de isopropanol e 10 ml de éter dietílico. Finalmente, as amostras secas eram então peneiradas em malha #200 e o passante era armazenado em eppendorf e direcionado para as análises de TG/DTG e DRX.

5.3.1.3. Análises termogravimétricas (TG/DTG)

As análises de TG/DTG foram realizadas em amostras com $7 \pm 0,3$ mg em equipamento Shimadzu DTG-60H. A taxa de aquecimento adotada foi de 20°C/min, partindo da temperatura ambiente até 1000°C e foi utilizado cadinho de alumina. O gás de purga inerte foi o nitrogênio (N₂), a um fluxo de 40 mL/min. Os resultados foram expressos como percentual em massa.

As curvas dos teores de portlandita e água combinada quimicamente foram plotadas utilizando as equações 2.6 e 2.7 descritas no tópico 4.2 da revisão bibliográfica.

5.3.1.4. Difração de raios-X (DRX)

Para acompanhar a hidratação e determinar qualitativamente a composição mineralógica das amostras de pastas, foi utilizado o mesmo difratômetro e parâmetros experimentais adotados na caracterização dos cimentos: amostras em pó, passantes na peneira #200, foram analisadas no intervalo de 5° - 70° 2θ , com passo de $0,02^{\circ}$ 2θ e 0,5 s/passos, sob tensão de 30 kV e 10 mA, usando um difratômetro D2 Phaser Bruker, geometria de reflexão, com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), Linxeye PSD. A identificação da estrutura cristalina se deu por meio do software *PANalytical X'Pert Pro*, comparando o espectro obtido com a base de dados *Power Diffraction File* (PDF), fornecido e atualizado constantemente pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

5.3.1.5. Calorimetrias isotérmicas

Calorimetrias isotérmicas de pastas de cimento foram executadas para estudar o efeito dos diferentes lignosulfonatos (tipo e dosagens) nas taxas de reação. Para tal, foi utilizado o equipamento Calmetrix I-CAL 8000 sob 25°C e duração total de 72 horas. Também foi fixada a relação $a/c = 0,40$ e foram definidas as seguintes dosagens sobre a massa dos cimentos para cada lignosulfonato: 0,0%; 0,40% e 0,80%. As misturas das pastas foram realizadas fora do calorímetro, manualmente e as medições foram iniciadas imediatamente. Os calores acumulados das pastas de cimento foram determinados nas seguintes idades: 90 min, 6h, 12h, 24h e 48h. Os tempos de pega foram estimados como o tempo necessário para atingir metade da energia térmica máxima do principal pico de hidratação com uma acurácia de 0,1 h (ASTM, 2014).

5.3.1.6. Curvas de adsorção

Para determinação das curvas de adsorção, seguiu-se o procedimento experimental resumido na Figura 55. Tal etapa foi executada no LCA – Laboratório de Carvão Ativado da UFPB. Foram preparadas amostras por meio de mistura de 20g de cimento com 40g de solução aquosa de lignosulfonato, as quais continham as seguintes dosagens crescentes de LS, sobre o peso do cimento: 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,5; 1,7; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 %. A mistura se deu em uma incubadora shaker SPLabor por 30 min, a 25°C e rotação de 250 rpm. Sequencialmente, as suspensões foram centrifugadas durante 15 min, a 25°C e 3000 rpm numa centrífuga Centurion

Scientific K3 Series. Finalmente, a fase líquida separada foi extraída com auxílio de micropipeta e o teor de carbono orgânico total (COT) foi determinado por meio do fotômetro portátil Pastel UV Secoman, mostrado na Figura 56. Os teores de lignosulfonatos adsorvidos pelos cimentos estudados foram obtidos pela diferença entre a quantidade inicialmente adicionada e a quantidade presente na fase líquida medida por COT, após centrifugação. Foi necessária a determinação de curvas de calibração auxiliares para o LSMg e LSNa, expostas nas Figuras 57a e 57b, respectivamente. Essas foram obtidas por meio de soluções aquosas puras de LS nas concentrações supracitadas. Inicialmente foi realizada a tentativa de modelagem dos dados obtidos com a isoterma de Langmuir, dado pela Equação 3.1 exposta em revisão bibliográfica, a qual representa o modelo utilizado tradicionalmente para descrever o fenômeno de adsorção.

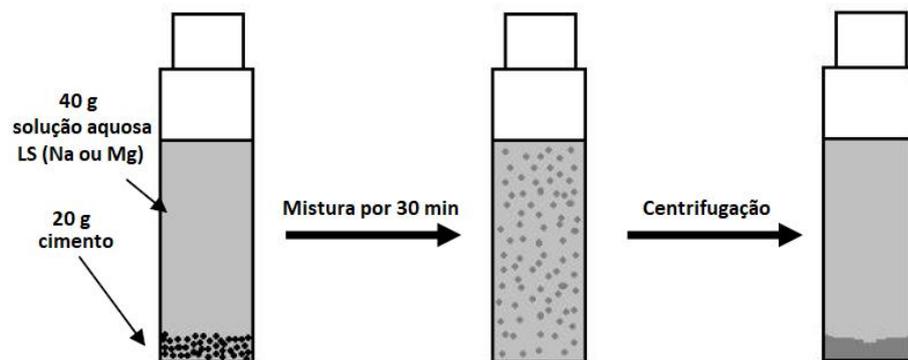


Figura 55: Resumo do procedimento experimental utilizado na determinação das curvas de adsorção dos lignosulfonatos.



Figura 56: Fotômetro portátil Pastel UV Secoman utilizado na determinação das curvas de adsorção dos lignosulfonatos.

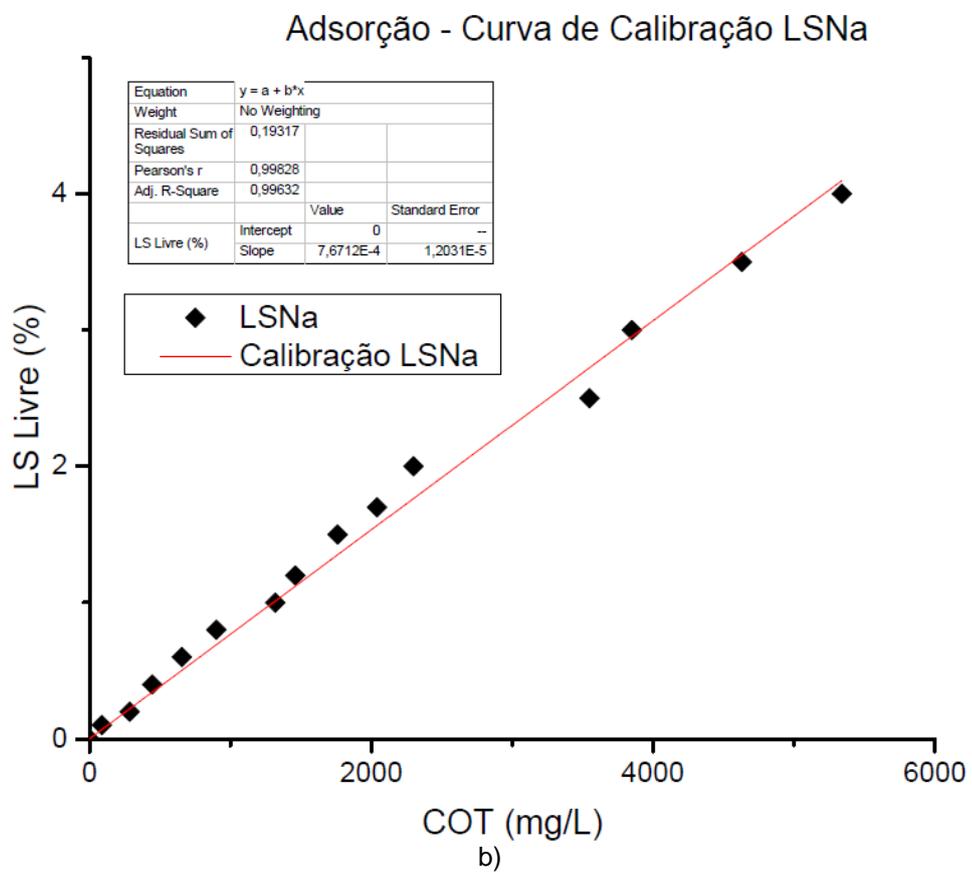
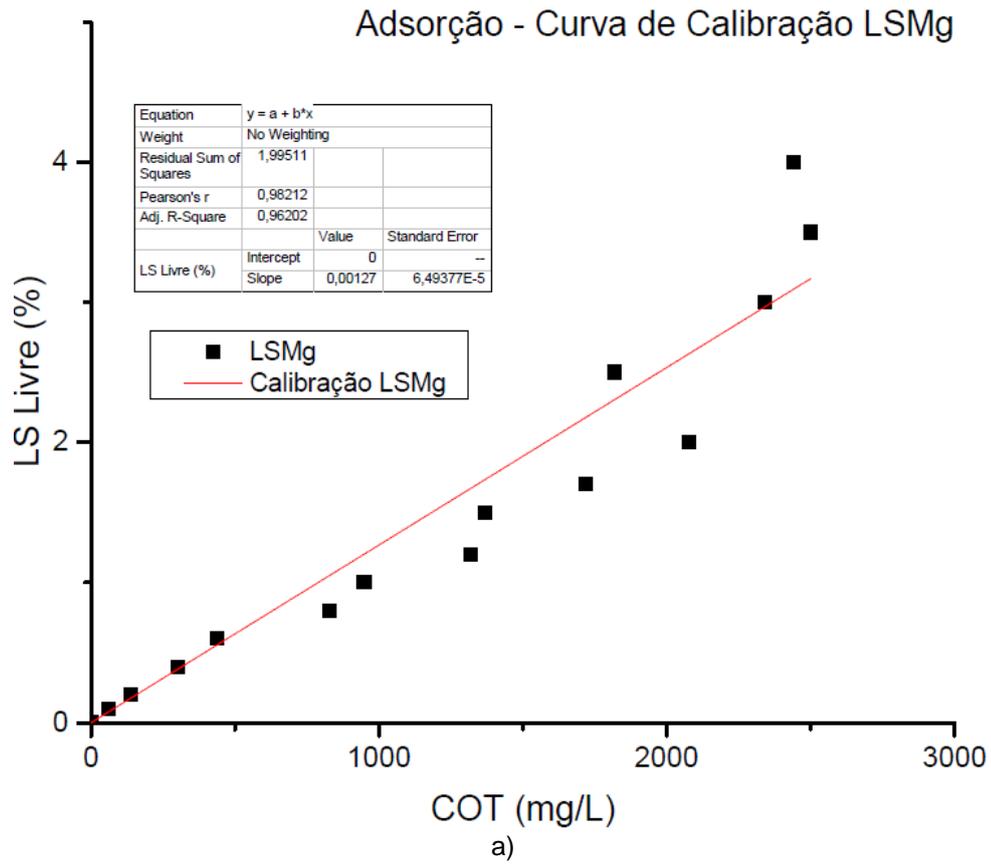


Figura 57: Curvas de calibração: a) LSMg; b) LSNa.

5.3.2. Concretos – Estudos de comportamento no estado fresco e endurecido

5.3.2.1 Produção e preparo das misturas de concreto

Em ordem a comparar o comportamento entre os lignosulfonatos, foram realizados ensaios em concreto para avaliação de propriedades no estado fresco e endurecido. Os desempenhos dos aditivos foram determinados comparando-se o concreto de referência contendo um aditivo frente ao concreto de referência preparado sem o aditivo, mantendo-se a mesma relação cimento/agregado e preparados com os mesmos materiais constituintes provenientes do mesmo lote. As composições dos concretos de referências foram definidas conforme as caracterizações e menções normativas. Estas são mostradas na Tabela 17 e foram definidas fixando-se a consistência em um abatimento de 100 ± 20 mm, consumo de cimento de 300 ± 10 Kg e teor de argamassa em massa de 52%. Assim como nas pastas, os concretos foram produzidos com os lignosulfonatos nas dosagens de 0,0%; 0,40% e 0,80%. Os corpos de prova foram curados submersos em solução saturada de hidróxido de cálcio a $27\pm 2^\circ\text{C}$, conforme prescrito pela NBR 5738 (ABNT, 2015).

Tabela 17: Composições das misturas de concreto de referência.

Tipo de Cimento	Cimento (Kg)	Areia Natural (Kg)	Areia Artificial (Kg)	Brita 19 mm (Kg)	Brita 12,5 mm (Kg)	Água (Kg)
CP II F 40	300 [1]	593 [1,98]	254 [0,85]	847 [2,82]	212 [0,71]	195 [0,65]
CP III 40 RS	300 [1]	585 [1,95]	250 [0,83]	839 [2,80]	210 [0,70]	200 [0,67]

*[TUM]: Traço Unitário em Massa.

5.3.2.2 Estado Fresco – Abatimento, perda de abatimento e ar incorporado

Para o estado fresco, foram realizados os seguintes ensaios em concreto:

- Redução percentual de água medida pelo abatimento do tronco de cone – NBR NM 67 (ABNT, 1998);
- Perda de abatimento após 15 e 30 min – NBR NM 67 (ABNT, 1998);
- Teor de ar no concreto fresco – NBR NM 47 (ABNT, 2002).

5.3.2.3 Estado Endurecido - Resistências mecânicas (compressão e tração por compressão diametral) e módulo de elasticidade

Para o estado endurecido, foram realizados os seguintes ensaios em concreto:

- Resistências à tração por compressão diametral nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, sendo 3 corpos de prova por idade – NBR 7222 (ABNT, 2011);

- Módulo de elasticidade na idade de 28 dias – NBR 8522 (ABNT, 2017);
- Resistências à compressão nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, sendo 3 corpos de prova por idade – NBR 5739 (ABNT, 2018) e procedimento de cura e moldagem – NBR 5738 (ABNT, 2015).

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados do procedimento experimental, bem como as suas análises, as quais são voltadas para o objetivo geral desta pesquisa, confirmando ou não a hipótese levantada.

6.1. Pastas cimentícias – Estudos de interação lignosulfonatos-cimentos, microestrutura e cinética de hidratação

6.1.1. Análises termogravimétricas (TG/DTG)

O impacto dos lignosulfonatos de sódio e magnésio na hidratação contínua dos cimentos CP II F 40 e CP III 40 RS foram observadas pelas mudanças nos perfis de TG/DTG e são expostos nas Figuras 58-62 e 63-67, respectivamente.

Independentemente de tipo de cimento, os resultados de TG/DTG mostram que os principais produtos de hidratação são principalmente etringita (perda de água por volta de 100°C) e CSH (perda de água por volta de 50-200°C), os quais se sobrepõem, e portlandita (perda de peso por desidroxilação por volta de 450°C). Também é constatada a perda global de peso entre 550 e 750°C decorrente da decomposição do carbonato de cálcio presente em ambos cimentos em CO₂, sendo um pouco maior para o CP II F 40, o que ratifica a maior quantidade deste componente em sua composição, conforme análise Rietveld. Obviamente, os espectros de TG/DTG indicam os mesmos tipos de fases para ambos cimentos hidratados na ausência ou presença da adição de LSNa ou LSMg. Isso é explicado pelo fato de ambos lignosulfonatos não afetarem os tipos de produtos de hidratação formados, sendo influentes apenas na cinética de hidratação e/ou estado físico/grau de cristalinidade, o que podem ser confirmados posteriormente pelos ensaios de calorimetrias e difração de raios-X.

Nesse sentido, pontos importantes ainda são observados com base nos resultados de TG/DTG. Fases sulfatos (gipsita e bassanita) não foram identificadas nos ensaios de TG/DTG, sendo atribuído ao total consumo até a idade de 90 min e que ainda é incrementado pela maior dissolução provocado pelos lignosulfonatos, contribuindo inclusive para a aceleração na formação inicial de etringita, indicado pelas maiores perdas de massa das pastas aditivadas com lignosulfonatos (até 100°C, t = 90 min), sendo levemente superior para o LSMg e sob a maior dose de 0,80%. No tocante aos cimentos, o CP II F 40 apresentou visualmente maior quantidade de etringita, em todas as idades, justificado pelo maior conteúdo relativo de aluminatos quantificados no

refinamento Rietveld. Ademais, tal cimento também apresentou maiores quantidades relativas de portlandita, uma vez que possui elevados teores de C_3S e C_2S , além de que o CP III 40 RS contém cerca de 40% de material amorfo, o qual possivelmente apresenta atividade pozolânica e assim contribui massivamente para a redução temporal nos teores de portlandita. A possibilidade de ter ocorrido carbonatação é remota, uma vez que a cura ocorreu em recipiente selado. No entanto, alguns shifts anômalos de picos foram observados, porém sem prejuízo para as análises em questão.

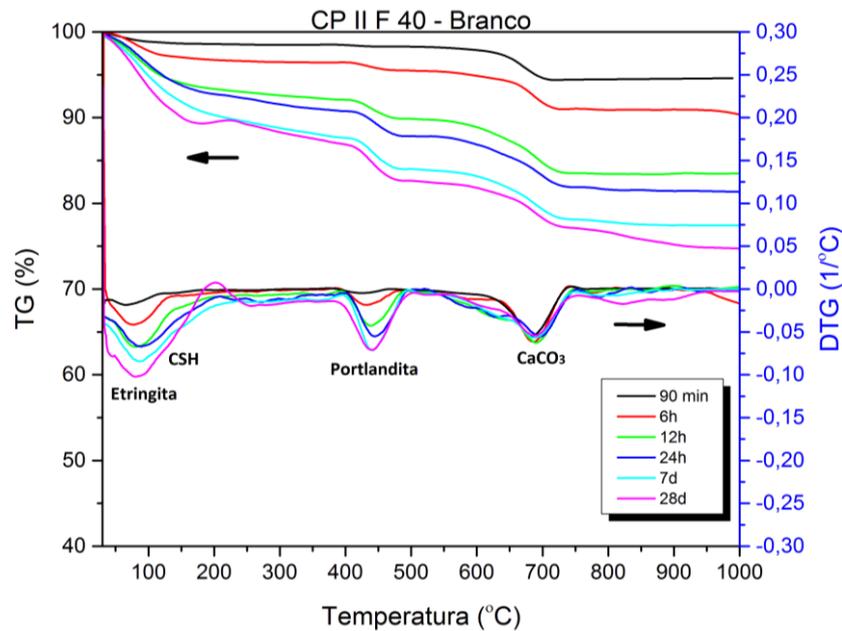


Figura 58: TG/DTG das pastas de cimento CP II F 40 – Branco (sem adição de lignosulfonatos), nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

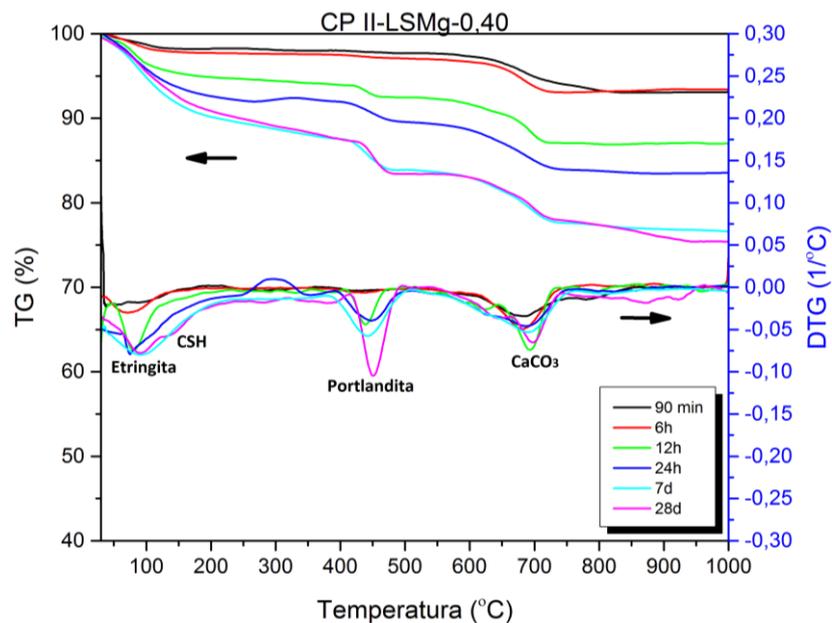


Figura 59: TG/DTG das pastas de cimento CP II-LSMg-0,40, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

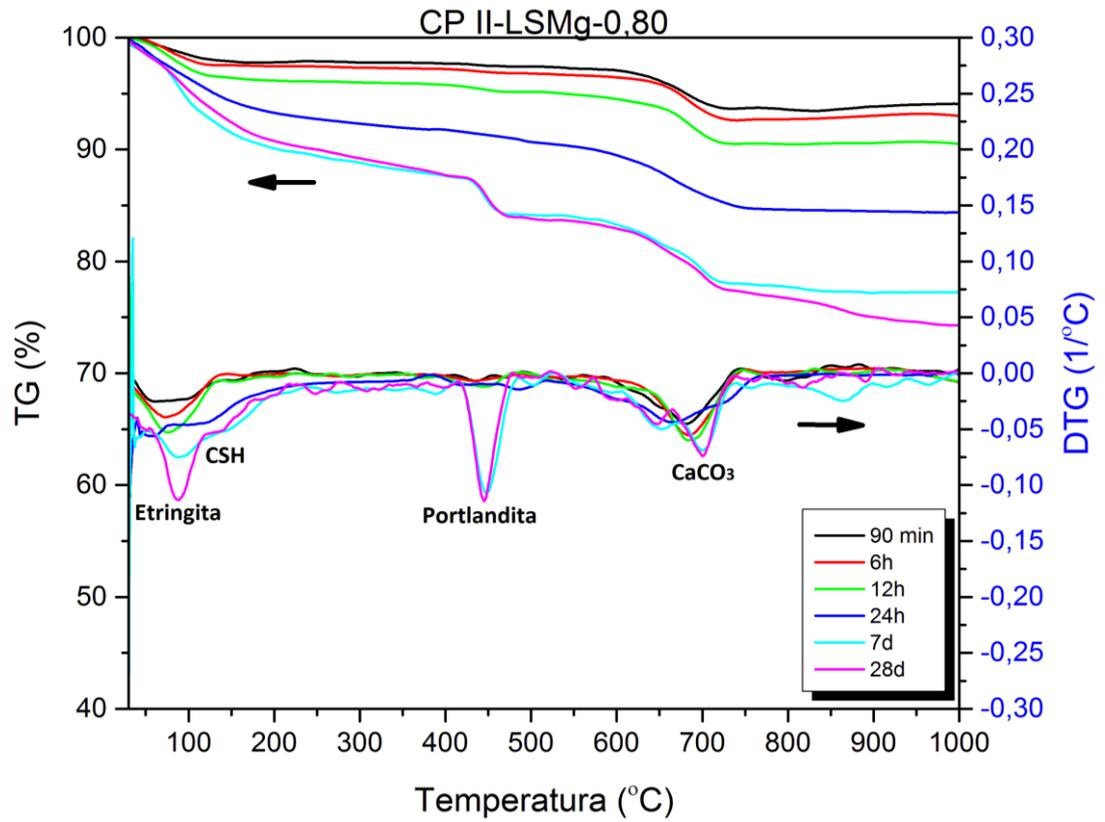


Figura 60: TG/DTG das pastas de cimento CP II-LSMg-0,80, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

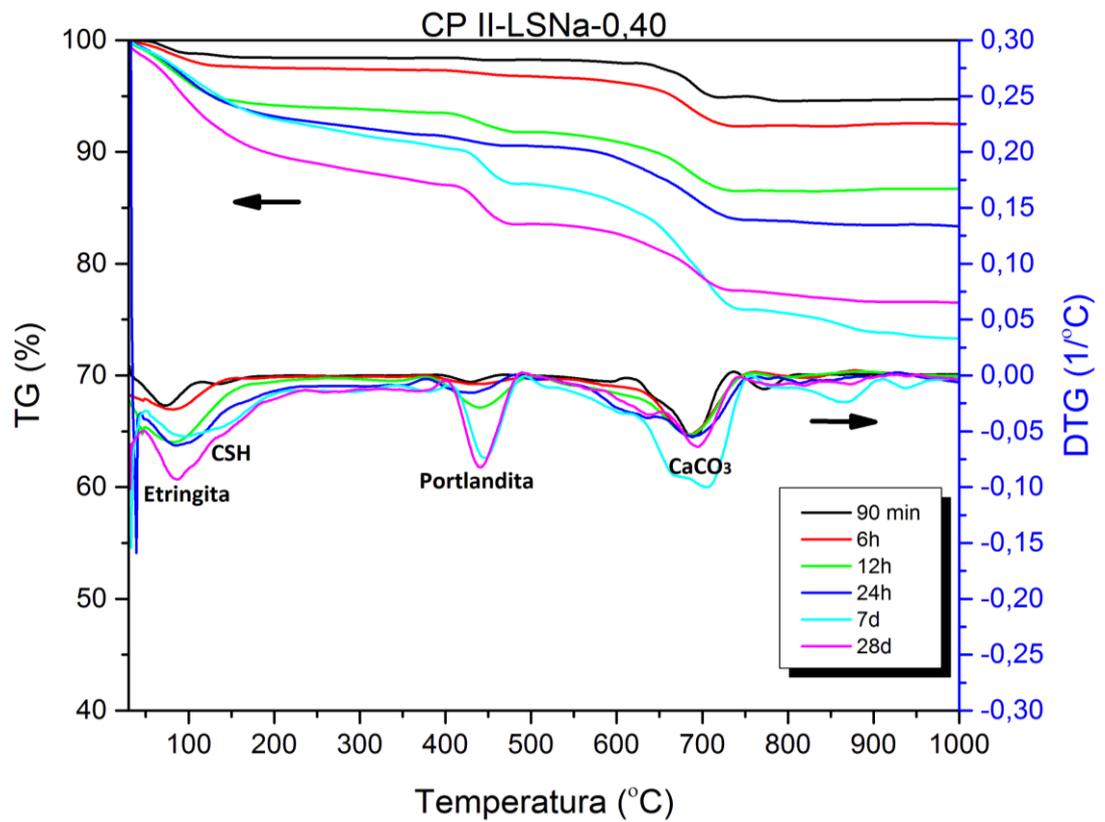


Figura 61: TG/DTG das pastas de cimento CP II-LSNa-0,40, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

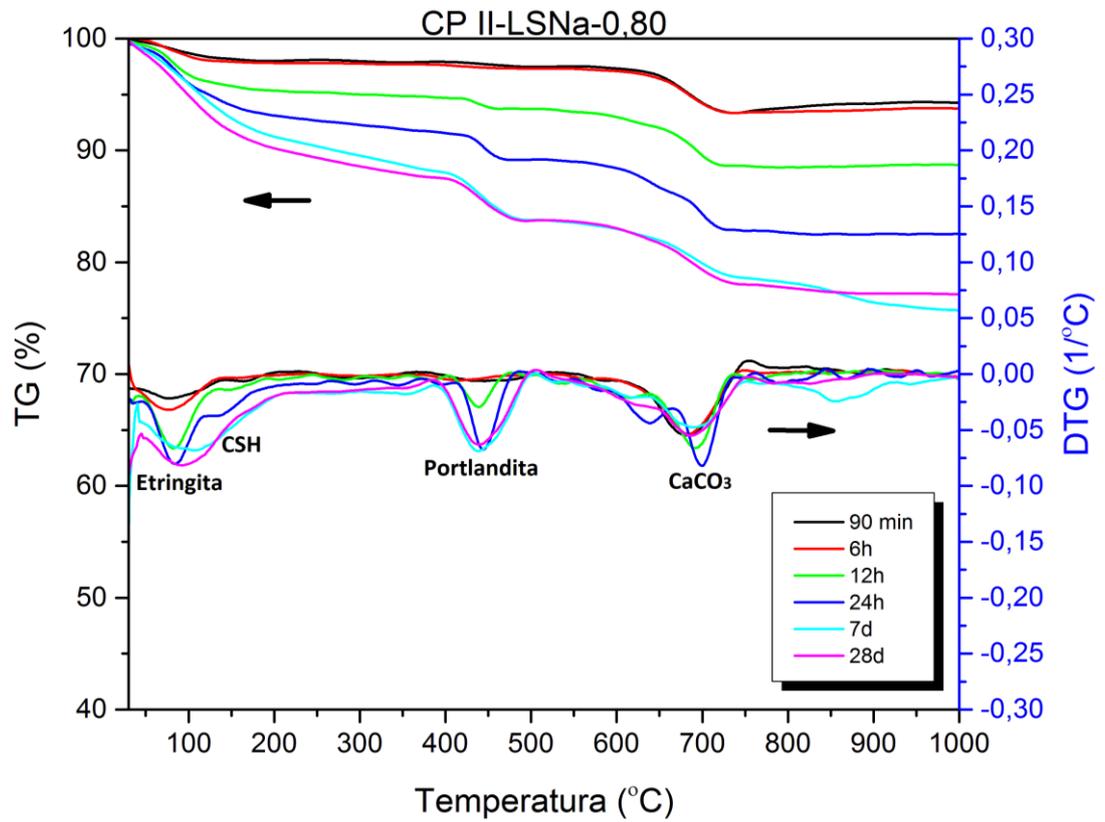


Figura 62: TG/DTG das pastas de cimento CP II-LSNa-0,80, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

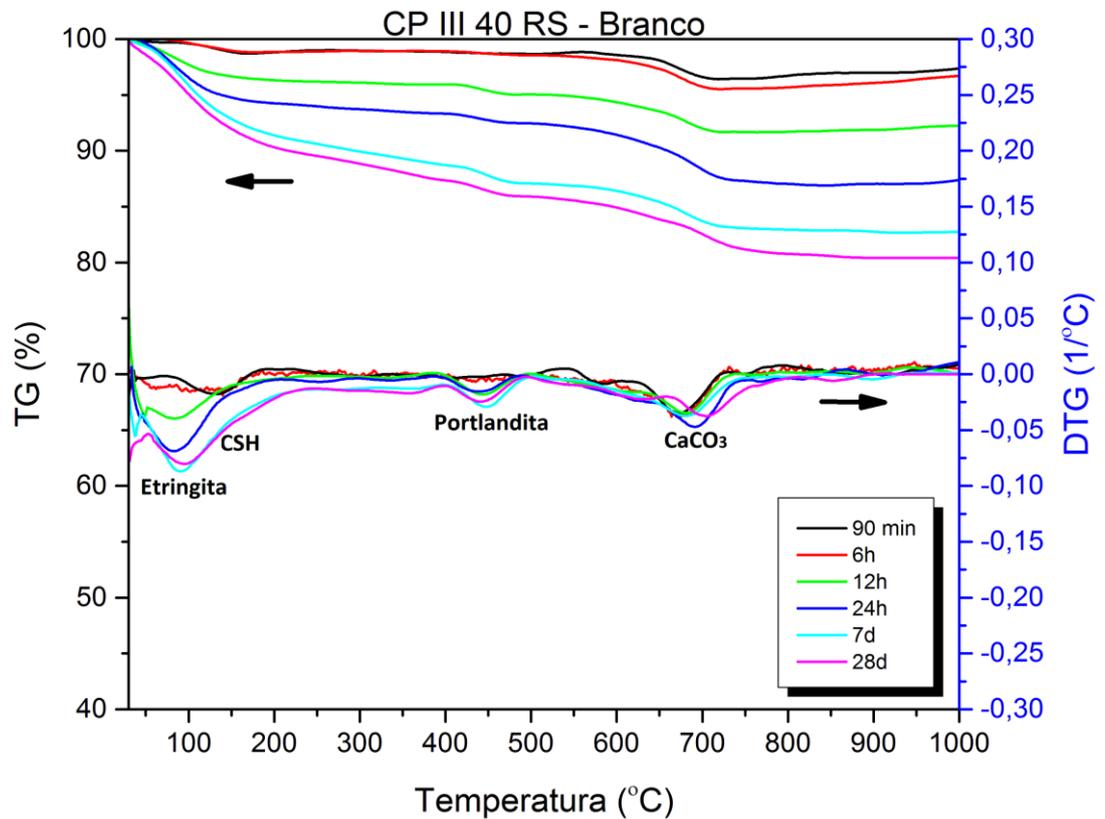


Figura 63: TG/DTG das pastas de cimento CP III 40 RS – Branco (sem adição de lignosulfonatos), nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

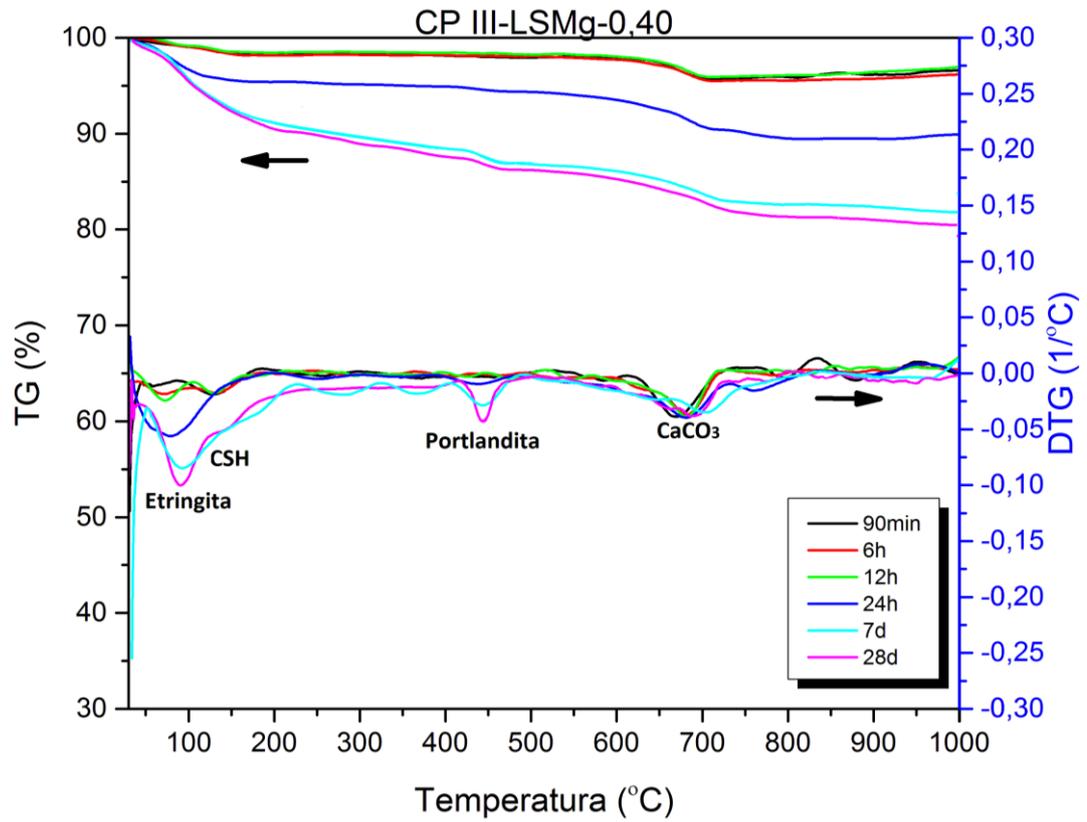


Figura 64: TG/DTG das pastas de cimento CP III-LSMg-0,40, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

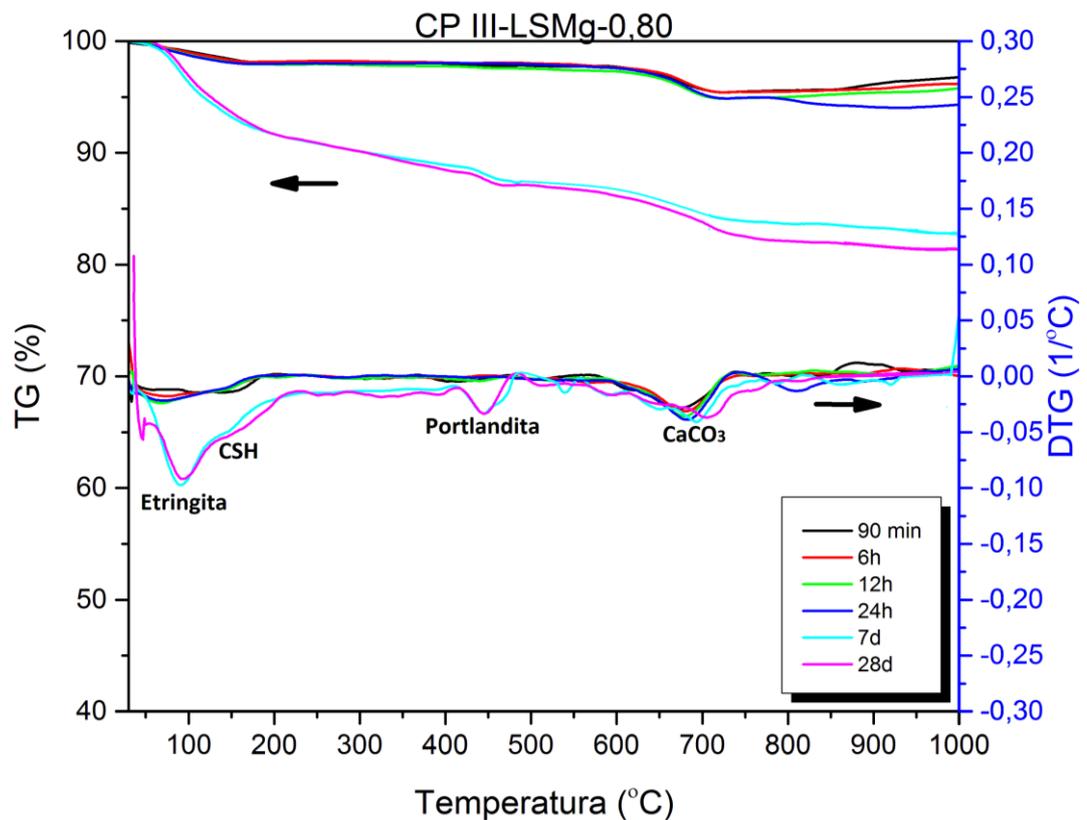


Figura 65: TG/DTG das pastas de cimento CP III-LSMg-0,80, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

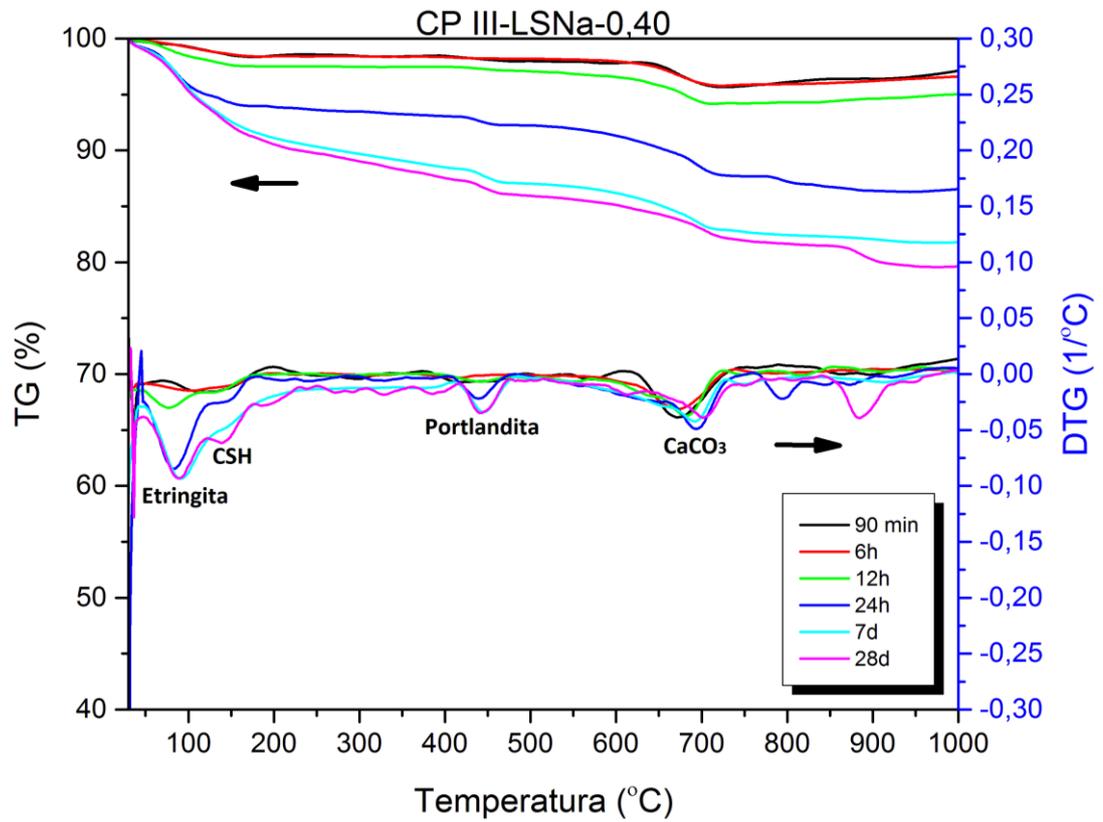


Figura 66: TG/DTG das pastas de cimento CP III-LSNa-0,40, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

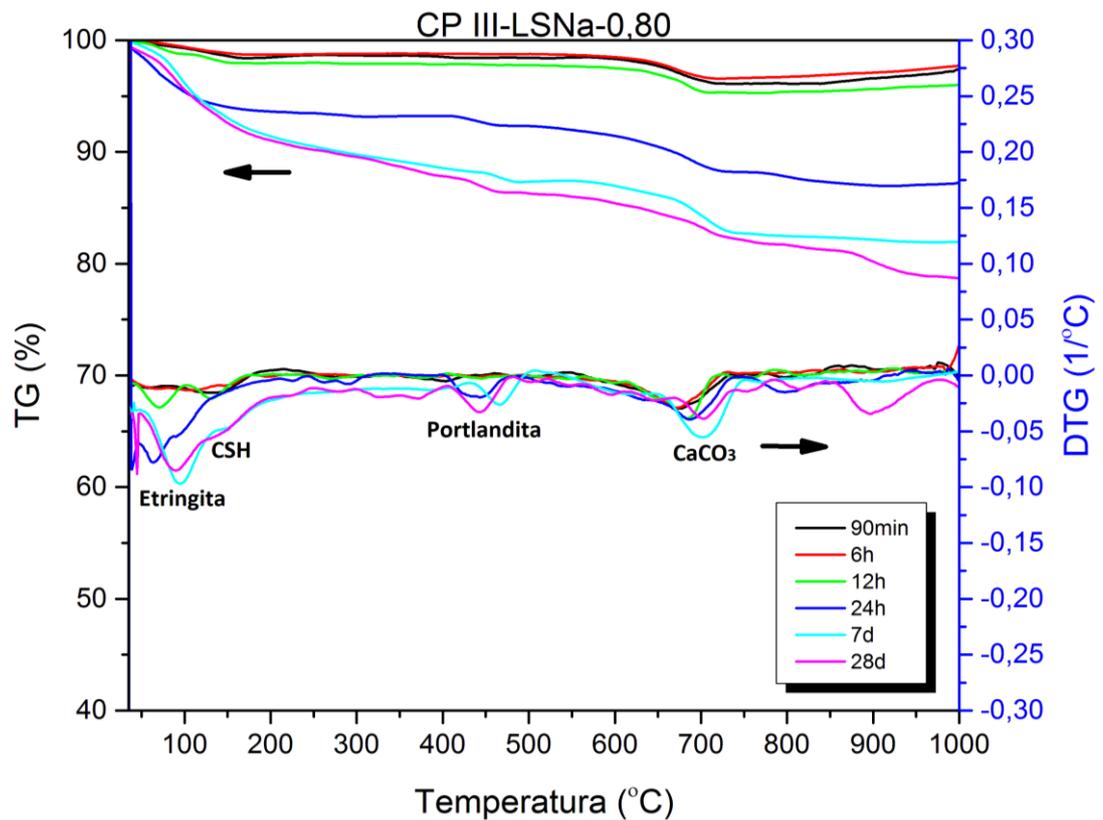


Figura 67: TG/DTG das pastas de cimento CP III-LSNa-0,80, nas idades de 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

Os lignosulfonatos tem forte influência na evolução da hidratação, refletido pela diferença na taxa de evolução nos teores de portlandita para ambos os cimentos, conforme evidenciado nas Figuras 68 e 69. Nessa idade ($t=12h$) e sob mesmas dosagens, o LSMg desencadeou menor taxa de hidratação e consequente liberação reduzida de portlandita, sendo forte indicador de maior poder de retardo de pega deste frente ao LSNa, atribuído principalmente ao seu maior conteúdo de açúcares. Além disso, maior sensibilidade quanto ao impacto na hidratação e retardo é observado para o cimento CP III 40 RS, mesmo na combinação CP III-LSNa-0,40, o qual contempla parâmetros de dose e tipo de lignosulfonato que menos influenciam na cinética de hidratação.

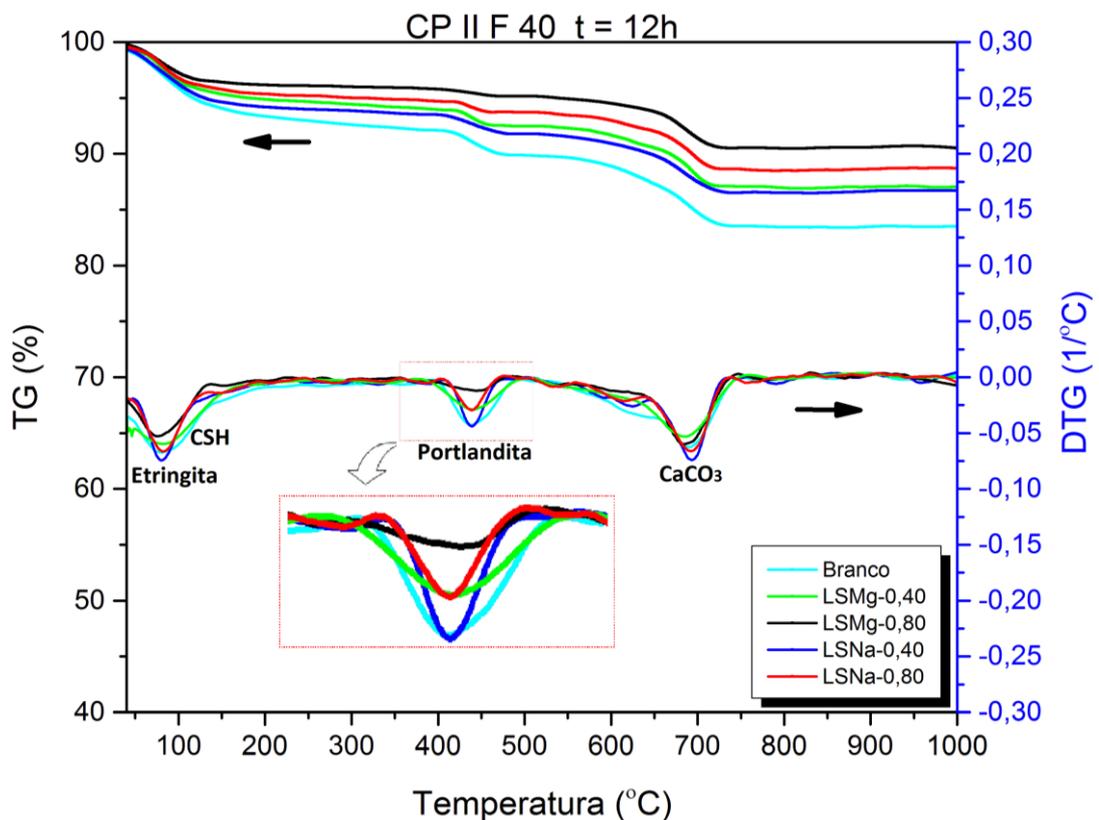


Figura 68: TG/DTG das pastas de cimento CP II F 40: Branco, LSMg-0,40, LSMg-0,80, LSNa-0,40 e LSNa-0,80, após 12h de hidratação.

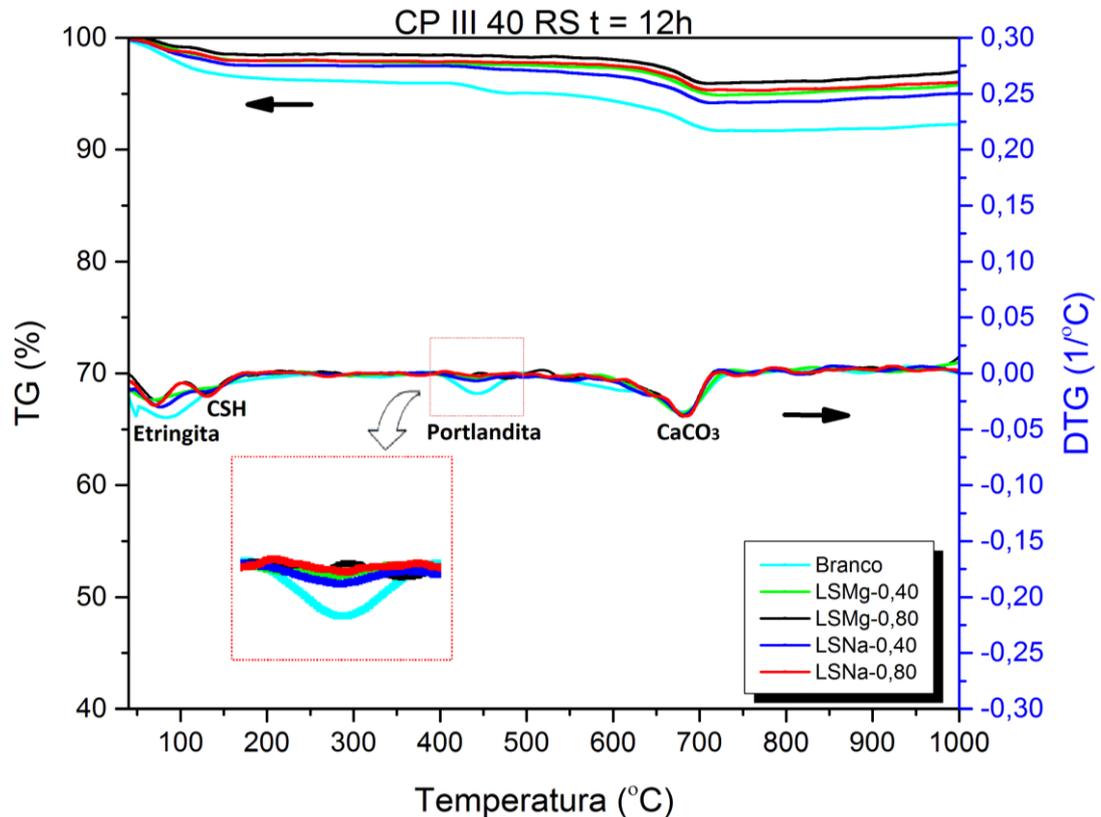


Figura 69: TG/DTG das pastas de cimento CP III 40 RS: Branco, LSMg-0,40, LSMg-0,80, LSNa-0,40 e LSNa-0,80, após 12h de hidratação.

Para melhor visualização e quantificação, as Figuras 70 e 71 mostram o desenvolvimento da portlandita para as pastas de CP II e CP III, respectivamente, além dos teores de água combinada, expostos na Figura 72 e 73. A Tabela 18 aponta um resumo temporal dos teores quantificados.

Importante nota é feita sobre a estagnação ou decréscimo entre 7 e 28 dias nos teores de portlandita nas pastas confeccionadas com o cimento CP III 40 RS, corroborando a possibilidade de atividade pozolânica e assim o consumo de portlandita.

Incremento nos teores de água combinada quimicamente nos primeiros 90 min é observado para as pastas aditivadas com lignosulfonatos, sendo levemente superior para o lignosulfonato de magnésio e na dose de 0,80%, sendo relacionada à aceleração na formação inicial de etringita, provocada pelo incrementado na dissolução dos sulfatos pelos lignosulfonatos. Verifica-se aos 28 dias uma tendência na equalização dos teores de portlandita e água combinada, o que era esperado, visto que o impacto da adição dos lignosulfonatos é mais limitado às primeiras idades com ênfase nas taxas de hidratação e cinética de produtos formados. Contudo, as pastas CP II-Branco e CP III-Branco apresentam menores teores de portlandita aos 28 dias,

sugerindo um maior teor remanescente de C_3S e C_2S nas pastas produzidas com lignosulfonatos.

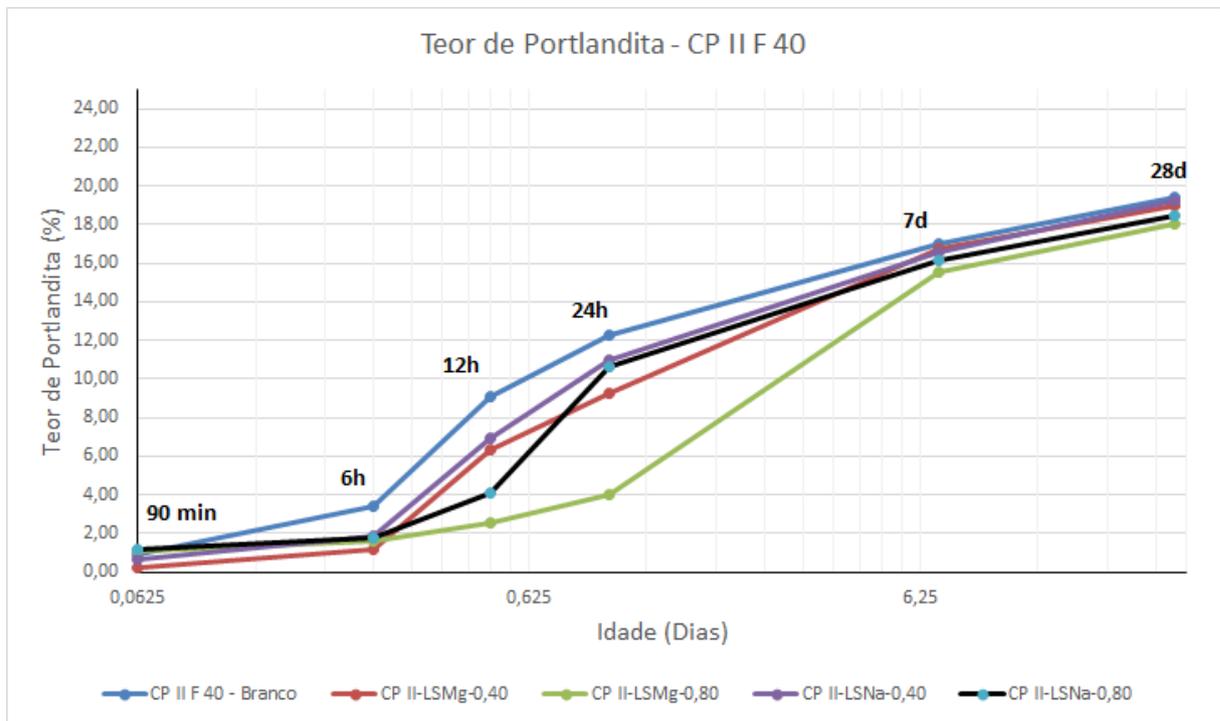


Figura 70: Evolução temporal dos teores de portlandita das pastas de cimento CP II F 40 sob diferentes combinações: CP II – Branco, CP II-LSMg-0,40, CP II-LSMg-0,80, CP II-LSNa-0,40 e CP II-LSNa-0,80.

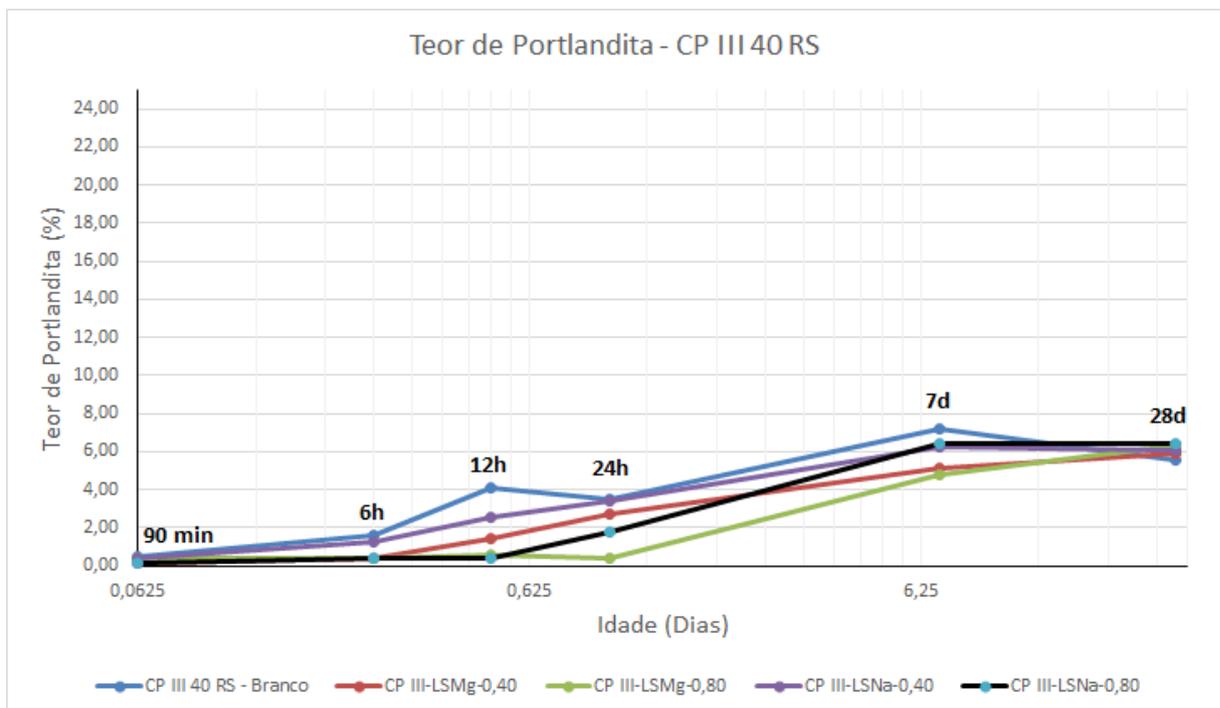


Figura 71: Evolução temporal dos teores de portlandita das pastas de cimento CP III 40 RS sob diferentes combinações: CP III – Branco, CP III-LSMg-0,40, CP III-LSMg-0,80, CP III-LSNa-0,40 e CP III-LSNa-0,80.

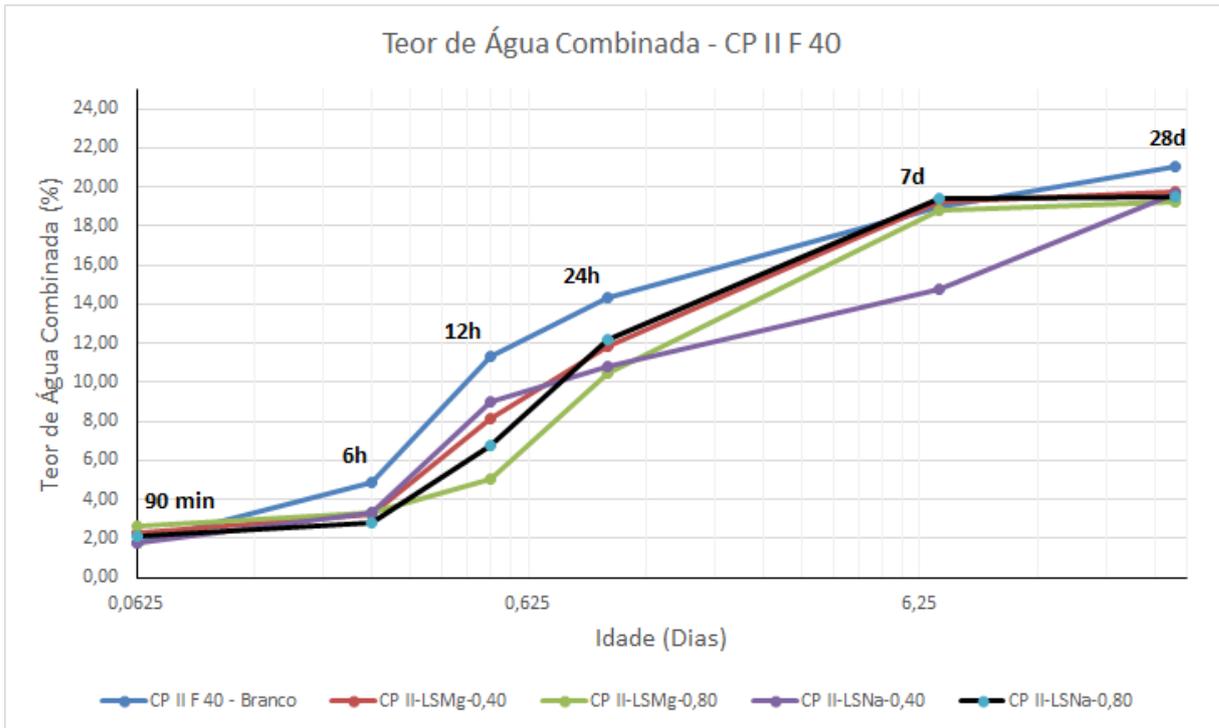


Figura 72: Evolução temporal dos teores de água combinada quimicamente das pastas de cimento CP II F 40 sob diferentes combinações: CP II – Branco, CP II-LSMg-0,40, CP II-LSMg-0,80, CP II-LSNa-0,40 e CP II-LSNa-0,80.

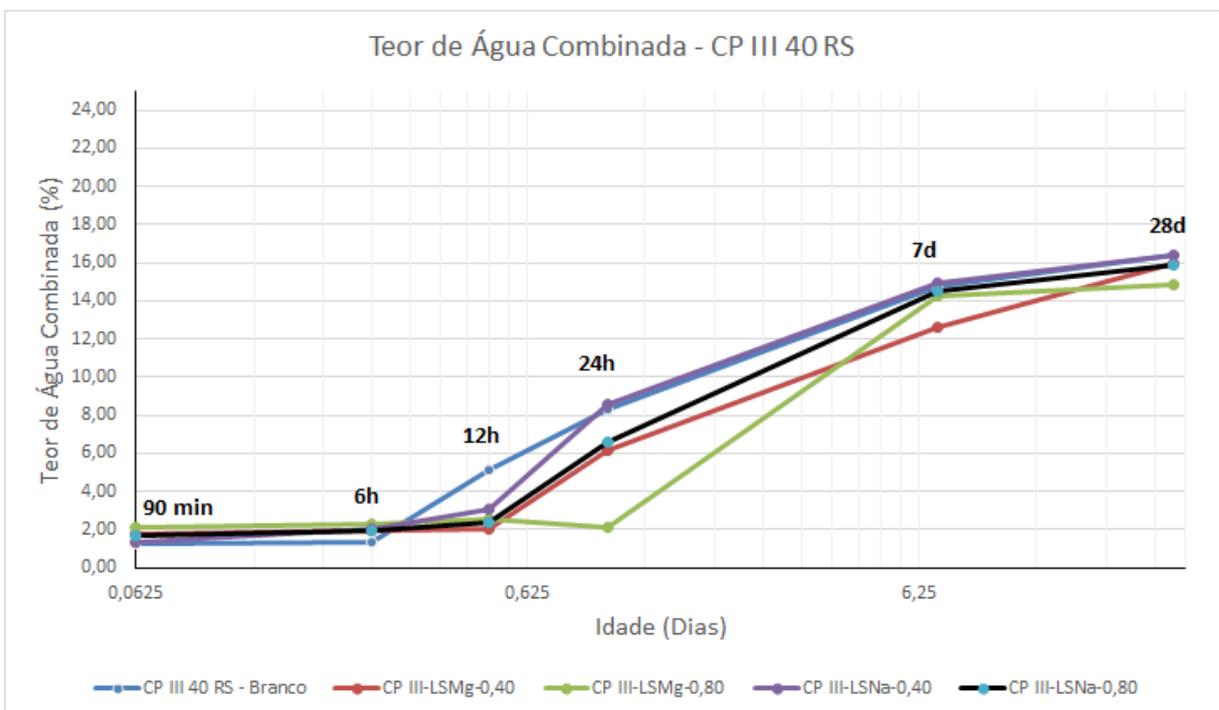


Figura 73: Evolução temporal dos teores de água combinada quimicamente das pastas de cimento CP III 40 RS sob diferentes combinações: CP III – Branco, CP III-LSMg-0,40, CP III-LSMg-0,80, CP III-LSNa-0,40 e CP III-LSNa-0,80.

Tabela 18: Resumo da evolução temporal dos teores de água ligada quimicamente (BW) e portlandita (CH) calculados a partir das análises termogravimétricas.

Referência	Idade	BW (%)	CH (%)	Referência	Idade	BW (%)	CH (%)
CP II F 40 - Branco	90 min	1,74	0,91	CP III 40 RS - Branco	90 min	1,28	0,50
	6h	4,83	3,39		6h	1,33	1,57
	12h	11,29	9,10		12h	5,12	4,11
	24h	14,33	12,25		24h	8,26	3,49
	7d	18,99	16,97		7d	14,74	7,15
	28d	21,04	19,39		28d	16,42	5,55
CP II-LSMg-0,40	90 min	2,28	0,20	CP III-LSMg-0,40	90 min	1,77	0,10
	6h	3,20	1,17		6h	1,91	0,37
	12h	8,15	6,37		12h	2,04	1,43
	24h	11,82	9,29		24h	6,12	2,69
	7d	19,25	16,74		7d	12,64	5,13
	28d	19,78	18,99		28d	15,94	5,93
CP II-LSMg-0,80	90 min	2,63	1,05	CP III-LSMg-0,80	90 min	2,13	0,35
	6h	3,30	1,59		6h	2,24	0,41
	12h	5,00	2,50		12h	2,50	0,56
	24h	10,42	4,02		24h	2,11	0,41
	7d	18,84	15,55		7d	14,21	4,81
	28d	19,22	18,06		28d	14,87	6,30
CP II-LSNa-0,40	90 min	1,79	0,68	CP III-LSNa-0,40	90 min	1,33	0,42
	6h	3,34	1,87		6h	2,03	1,23
	12h	9,03	6,91		12h	3,04	2,50
	24h	10,79	11,01		24h	8,53	3,39
	7d	14,76	16,55		7d	14,96	6,26
	28d	19,65	19,23		28d	16,37	6,09
CP II-LSNa-0,80	90 min	2,10	1,18	CP III-LSNa-0,80	90 min	1,70	0,12
	6h	2,77	1,76		6h	1,90	0,36
	12h	6,74	4,08		12h	2,40	0,36
	24h	12,22	10,61		24h	6,61	1,77
	7d	19,40	16,17		7d	14,52	6,44
	28d	19,45	18,42		28d	15,86	6,40

6.1.2. Difração de raios-X (DRX)

A hidratação contínua dos cimentos CP II F 40 e CP III 40 RS, combinados aos lignosulfonatos de sódio e magnésio, foi observada qualitativamente a partir de mudanças nas intensidades de pico das fases cristalinas nos padrões de DRX. Tais resultados são expostos nas Figuras 74-78 e 79-83, respectivamente.

Assim como na TG/DTG, os difratogramas indicam que a adição dos lignosulfonatos afetam apenas as primeiras idades, sendo constatada a formação das mesmas fases,

embora sob velocidades distintas, indicando quase o mesmo comportamento diante do aumento na idade de hidratação. O progresso da hidratação é refletido pela formação e incremento nas quantidades de etringita, CSH e portlandita. Uma vez que o CSH é nanocristalino, este é amorfo ao DRX e, portanto, não detectável, não sendo então marcado nos difratogramas.

Uma inspeção atenta dos difratogramas mostra a dissolução das fases C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF . Quando a dosagem dos lignosulfonatos são incrementadas de 0,40 para 0,80%, tal dissolução de fases ocorre em idades mais tardias, sendo mais pronunciado quando o LSMg é utilizado, ratificando seu maior potencial retardador frente ao LSNa, de maneira que a combinação CP II-LSMg-0,80 só apresenta leves sinais de portlandita na idade de 12h, enquanto que 24h para a combinação CP III-LSMg-0,80.

Importante salientar a limitação na resolução dos difratogramas para detecção da portlandita ou outros componentes, pois estes podem não ser detectados nas primeiras horas por não serem suficientemente cristalinos nessas primeiras idades. Tal comportamento deverá ser refletido no prolongamento do período de dormência das pastas quando observados os regimes calorimétricos.

O carbonato de cálcio é imutável e está presente em todas as idades de hidratação, demonstrando seu comportamento inerte e funcionalidade como filler. Não são constatados picos característicos referentes a variações de hidratos carbonáticos, a exemplo do monocarbonato.

Periclásio foi identificado ao longo de toda hidratação do CP III 40 RS. Esse provavelmente também apresenta-se com baixa reatividade, visto que não foi convertido para brucita $Mg(OH)_2$, a qual não foi identificada nos difratogramas.

Ambos cimentos apresentaram em sua constituição gipsita e bassanita, conforme análise Rietveld. Nas pastas, esperava-se a conversão da bassanita em gipsita, o que não foi constatado nas análises DRX para as combinações com CP II F 40, o que pode ser explicado pela instantânea dissolução da bassanita causada por sua elevada solubilidade, o que causa forte incremento nas quantidades precipitadas de etringita.

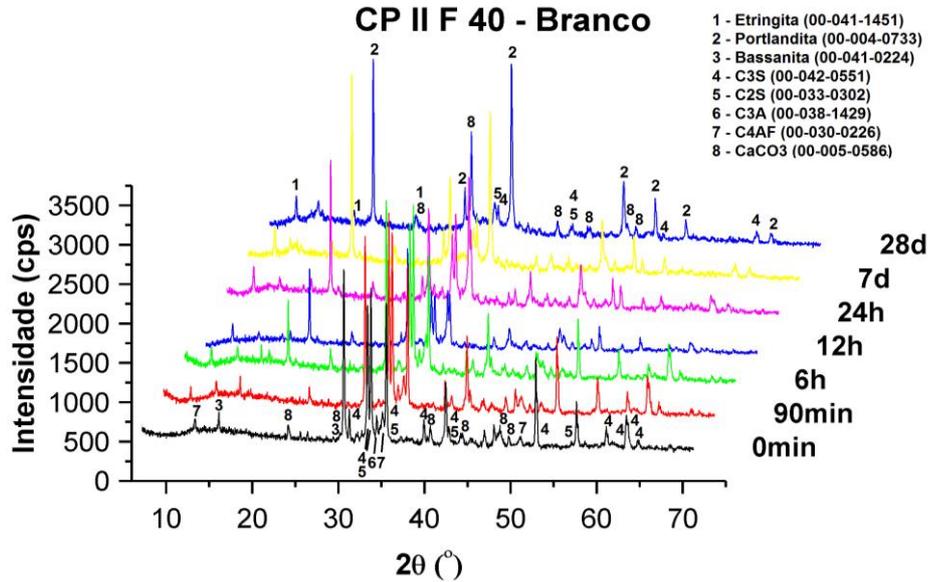


Figura 74: DRX das pastas de cimento CP II F 40 – Branco (sem adição de lignosulfonatos), nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

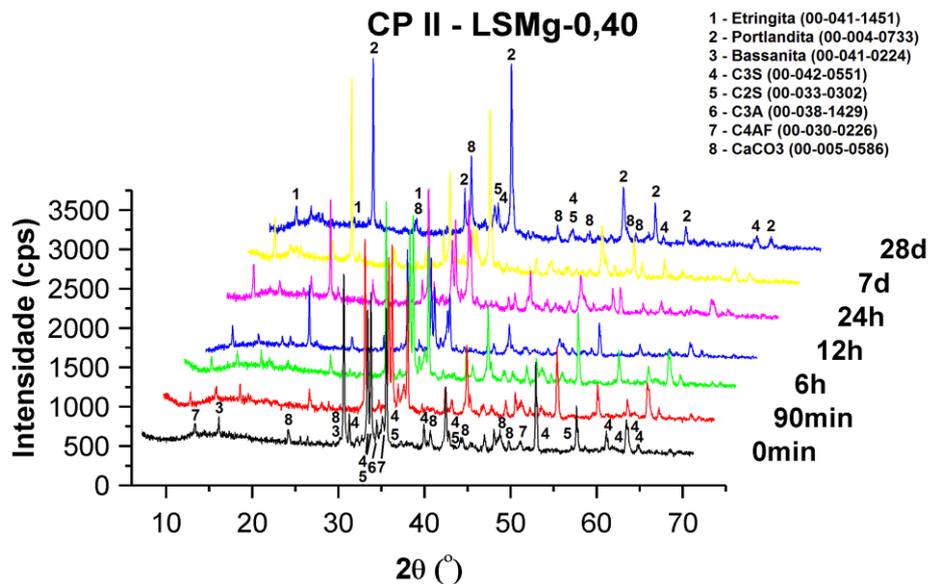


Figura 75: DRX das pastas de cimento CP II-LSMg-0,40, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

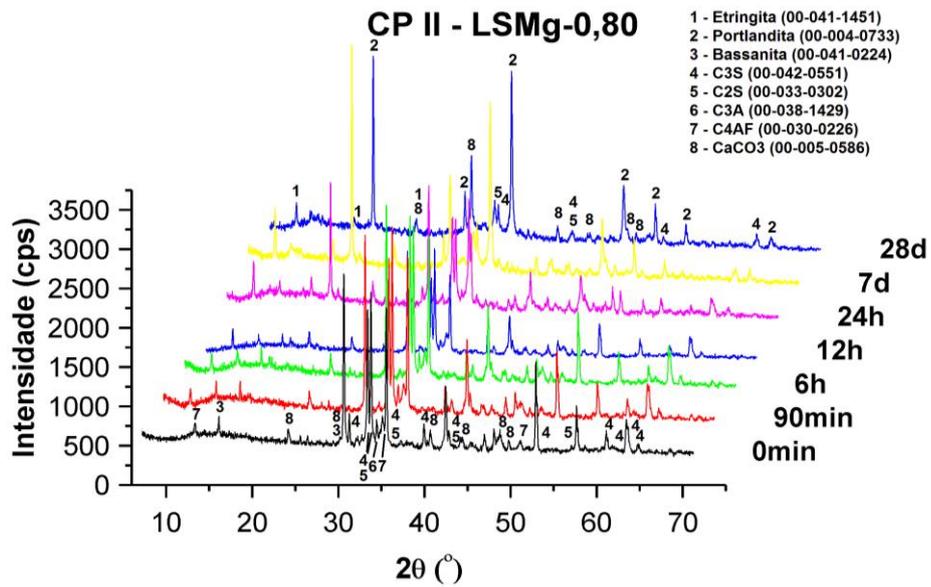


Figura 76: DRX das pastas de cimento CP II-LSMg-0,80, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

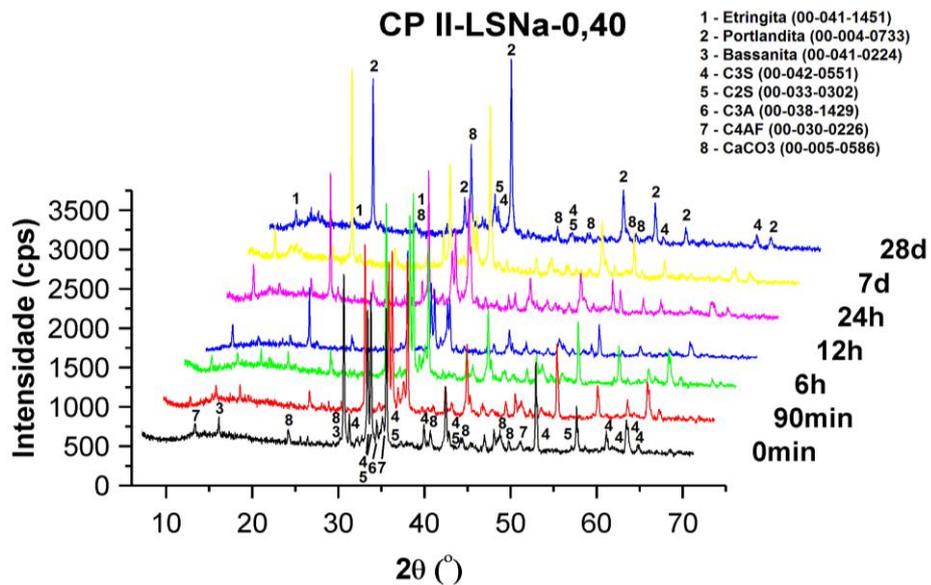


Figura 77: DRX das pastas de cimento CP II-LSNa-0,40, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

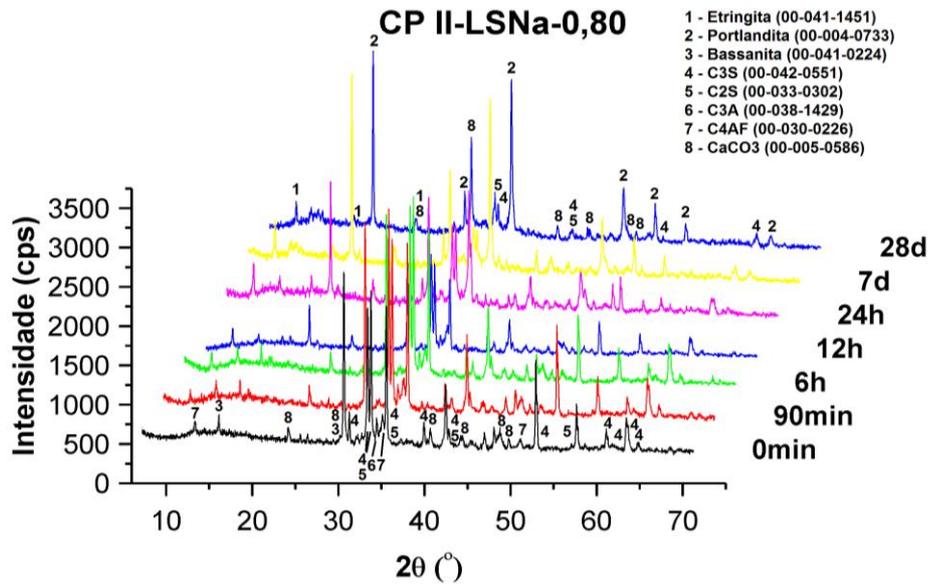


Figura 78: DRX das pastas de cimento CP II-LSNa-0,80, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

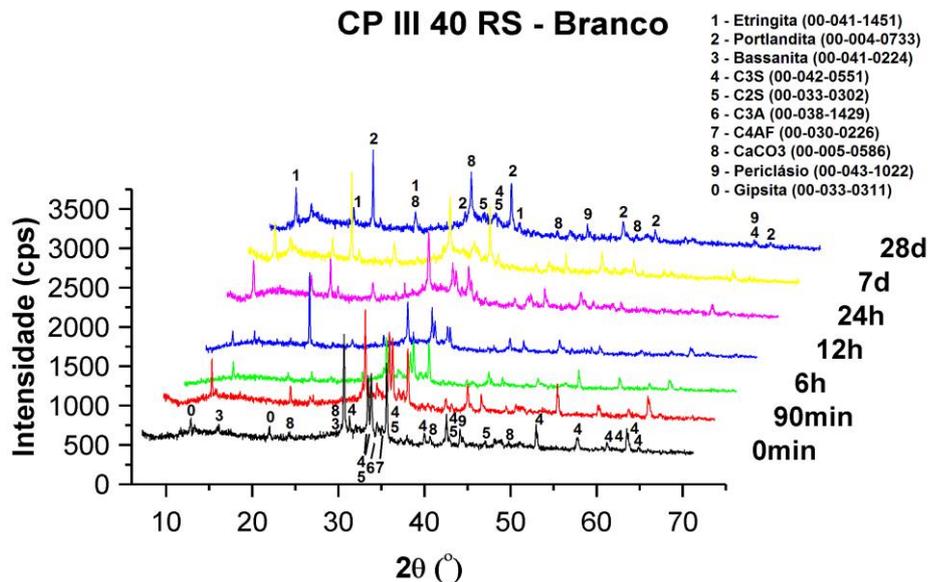


Figura 79: DRX das pastas de cimento CP III 40 RS – Branco (sem adição de lignosulfonatos), nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

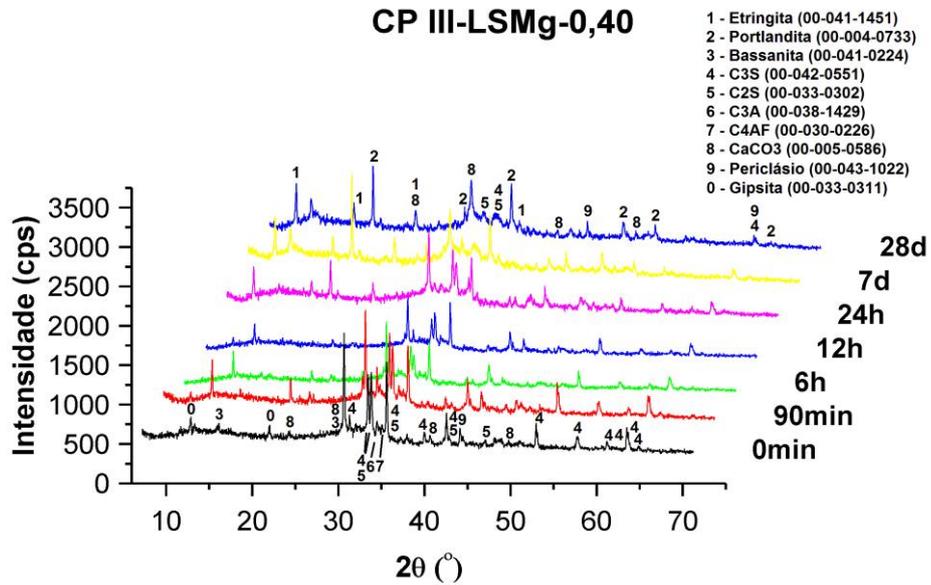


Figura 80: DRX das pastas de cimento CP III-LSMg-0,40, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

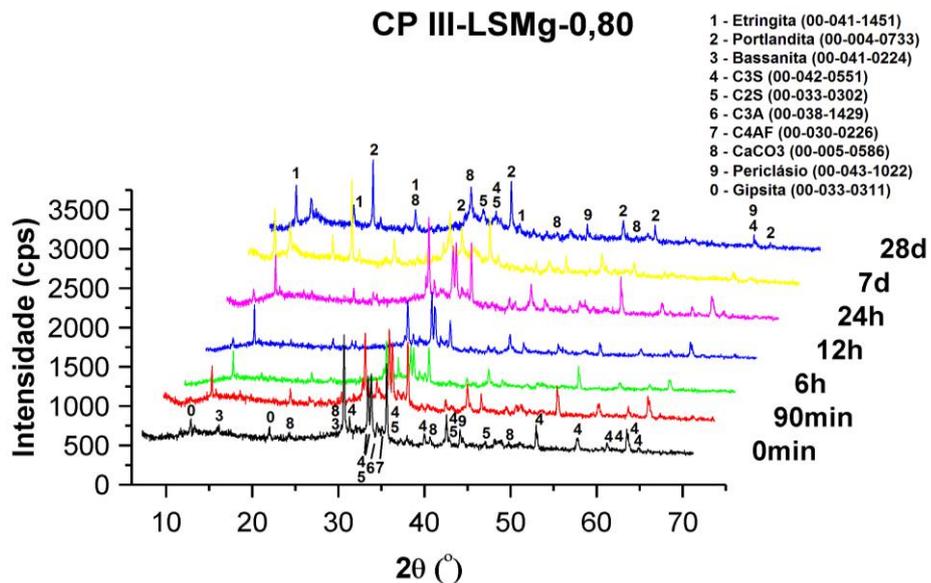


Figura 81: DRX das pastas de cimento CP III-LSMg-0,80, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

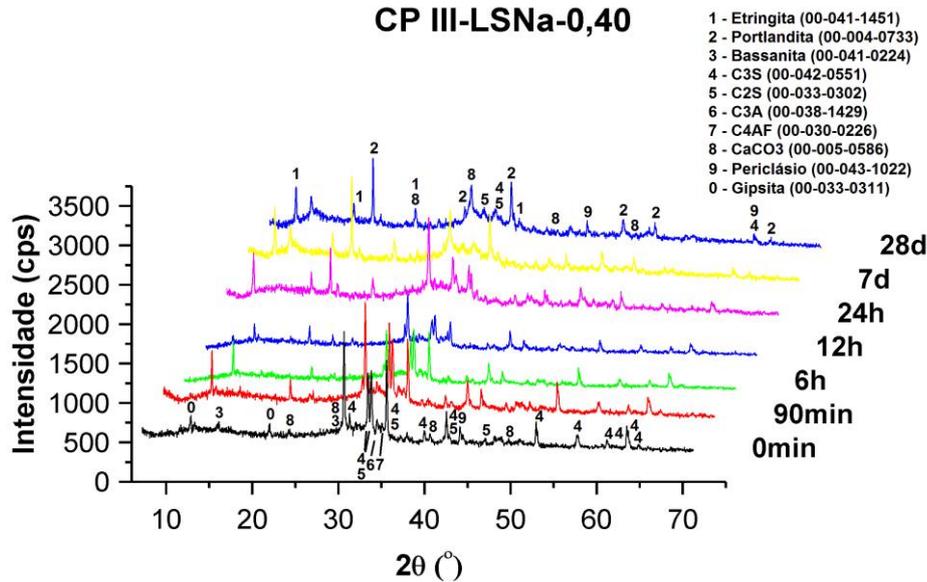


Figura 82: DRX das pastas de cimento CP III-LSNa-0,40, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

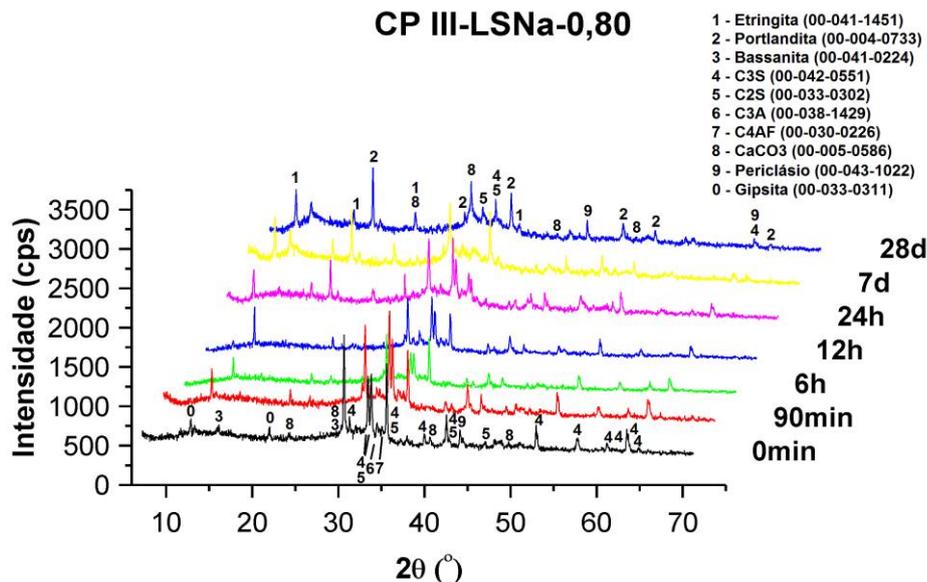


Figura 83: DRX das pastas de cimento CP III-LSNa-0,80, nas idades de 0 min (cimento anidro), 90 min, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d.

As Figuras 84 e 85 expõe as quantidades de contagens de picos característicos à etringita ($d = 9,7\text{\AA}$; $2\theta = 9,1^\circ$) normalizadas aos maiores valores das referências CP II-Branco e CP III-Branco que não utilizam lignosulfonatos, durante as primeiras 24 horas de hidratação. Fica evidente que os lignosulfonatos contribuem para a aceleração na formação inicial de etringita aos 90 min de hidratação, sendo mais pronunciado para as maiores dosagens de 0,80% e quando o LSMg é utilizado. Essa

rápida formação inicial de etringita normalmente é responsável pelo maior acúmulo de calor e, portanto, poderá ser detectado adiante nas calorimetrias exotéricas. Outras fases podem não terem sido identificadas nas análises de DRX devido ao fenômeno de sobreposição dos picos.

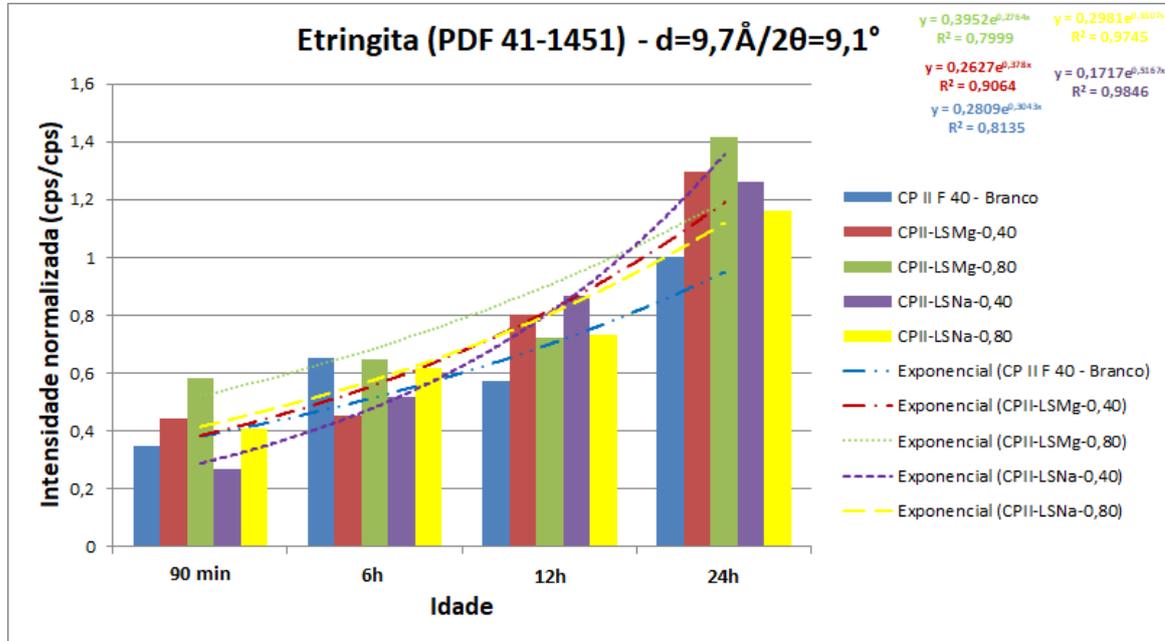


Figura 84: Evolução comparativa dos picos normalizados de etringita durante a hidratação nas primeiras 24 horas das pastas de cimento CP II F 40 sob diferentes combinações: CP II – Branco, CP II-LSMg-0,40, CP II-LSMg-0,80, CP II-LSNa-0,40 e CP II-LSNa-0,80.

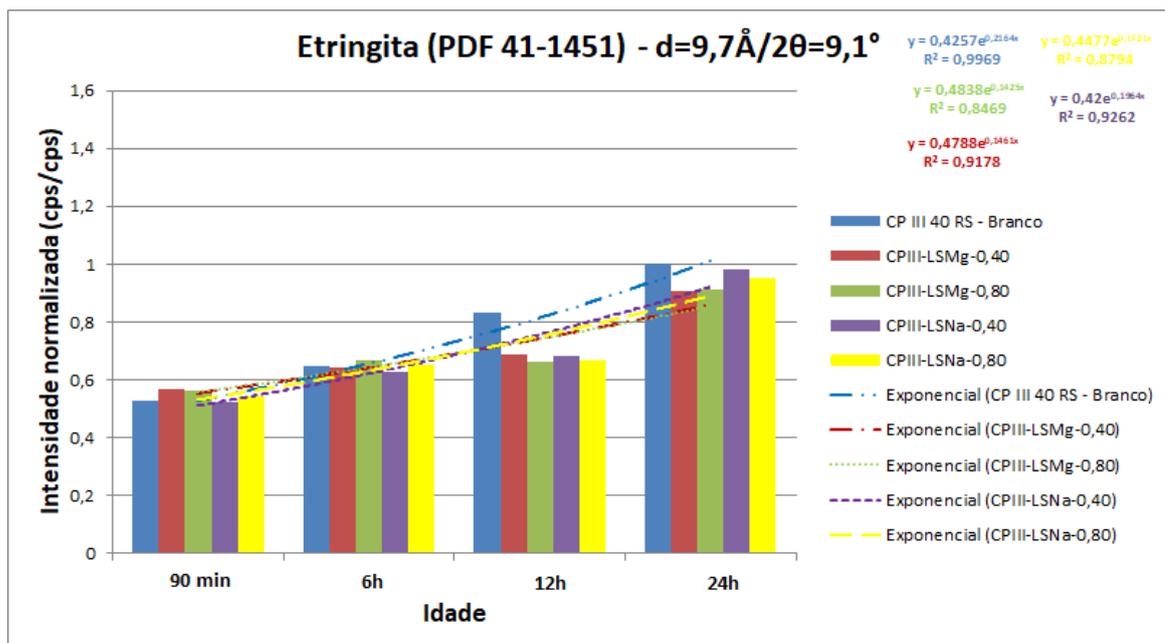


Figura 85: Evolução comparativa dos picos normalizados de etringita durante a hidratação nas primeiras 24 horas das pastas de cimento CP III 40 RS sob diferentes combinações: CP III – Branco, CP III-LSMg-0,40, CP III-LSMg-0,80, CP III-LSNa-0,40 e CP III-LSNa-0,80.

Importante salientar que não foi observado fenômeno de expansão visível nos corpos de prova, o que poderia ser relacionado possivelmente à formação de brucita por meio da hidratação de periclásio reativo, o que não ocorreu, indicando a presença de periclásio não reativo, vide inércia temporal, conforme difratogramas. Atenta-se ainda para a inclinação das curvas dos picos normalizados de etringita, sendo muito maior para o CP II F 40, até 24h, evidenciando a influência do tipo de cimento no comportamento e atuação dos lignosulfonatos.

6.1.3. Calorimetrias isotérmicas

Os resultados das calorimetrias com ambos cimentos são mostrados na Figura 86 e 87.



Figura 86: Calorimetrias isotérmicas – CP II F 40: a) Energia térmica; b) Calor acumulado na hidratação.

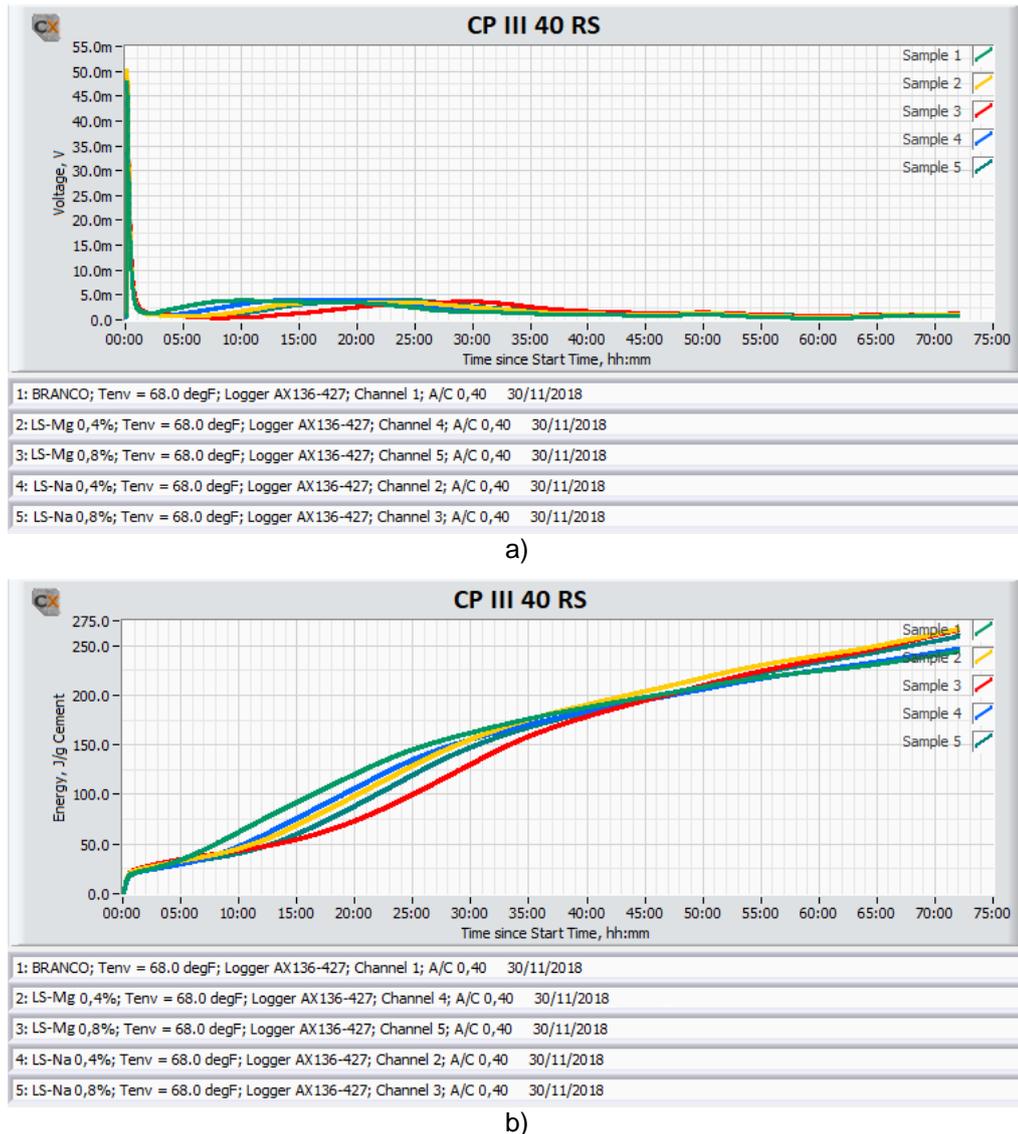


Figura 87: Calorimetrias isotérmicas – CP III 40 RS: a) Energia térmica; b) Calor acumulado na hidratação.

Independentemente de tipo de cimento, maior retardo de pega foi obtido com a adição do LS-Mg, o qual pode ser atribuído ao seu maior teor de açúcares (12,80%), sendo mais elástico quando combinado ao CP III 40 RS que possui menor teor de C_3A (2,08%) e C_3S (~30%). Aumento nos tempos de pega foram obtidos com o incremento nas doses de ambos lignosulfonatos, acarretando em menores acúmulos de calor entre as idades de 6h e 24h. Tal comportamento reflete exatamente o impacto dos LSNa e LSMg na taxa de liberação de portlandita via consumo por dissolução das fases silicatos C_3S e C_2S demonstrados pelos ensaios de TG/DTG e DRX. Avaliando o calor acumulado inicial das diferentes pastas de cimento na idade de 90 min, há uma tendência geral no seu aumento quando na presença de maiores quantidades de LS. A principal razão para isto pode ser o incremento na dissolução inicial das fases

sulfatos (gipsita e bassanita) promovendo a formação inicial de etringita, corroborando os resultados obtidos na TG/DTG e DRX. Sistemáticamente, há uma tendência na equalização do calor acumulado em 48h, destacando-se os valores maiores do CII-LSMg-0,40 e CIII-LSMg-0,40 quando comparados com as referências CII-Branco e CIII-Branco, respectivamente. A Tabela 19 sumariza os tempos de pega e calor acumulado nas idades determinadas.

Tabela 19: Resumo dos tempos de pega e calor de hidratação (90 min, 6h, 12h, 24h e 48h).

Referência	Pega (h)	Calor acumulado (J/g cimento)				
		90 min	6h	12h	24h	48h
CII-Branco	4,5	12	39	103	178	243
CII-LSMg-0,40	7,1	16	24	55	159	244
CII-LSMg-0,80	10,5	19	25	35	123	234
CII-LSNa-0,40	6,2	13	28	75	170	241
CII-LSNa-0,80	8,2	14	26	48	153	244
CIII-Branco	5,5	23	42	75	142	204
CIII-LSMg-0,40	9,8	26	37	54	124	211
CIII-LSMg-0,80	14,7	27	40	46	95	202
CIII-LSNa-0,40	8,5	23	33	58	130	201
CIII-LSNa-0,80	11,1	24	31	49	113	202

6.1.4. Curvas de adsorção

As curvas de adsorção dos lignosulfonatos de sódio e magnésio sobre as partículas dos cimentos CP II F 40 e CP III 40 RS são dadas na Figura 88.

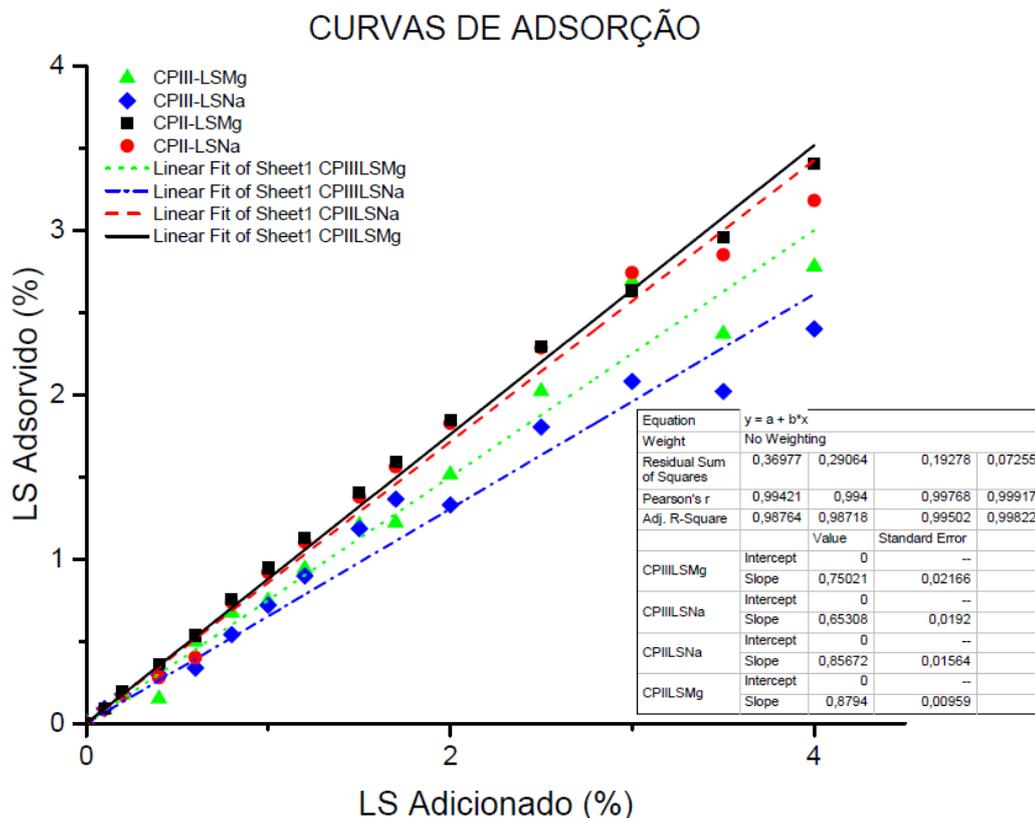


Figura 88: Curvas de adsorção obtidas para as combinações estudadas: CIII-LSMg; CIII-LSNa; CII-LSMg e CII-LSNa.

Nenhuma curva se enquadraram no modelo de Langmuir, de forma que não foram atingidos patamares (*value plateau*). É notória a adequação do modelo linear, onde o incremento na dosagem dos LSMg e LSNa conduzem a um aumento nas quantidades adsorvidas, o que pode ser explicado pelo relatado por Colombo et al. (2017), que verifica por BET um aumento na superfície específica dos hidratos com o aumento na dose de LS. Contudo, para ambos cimentos a taxa de adsorção do LSMg foi maior, vide equações, sendo a diferença mais acentuada quando combinado ao CPIII. Tal fato se dá pelo menor teor relativo de sulfatos livres presentes no LSMg, além de sua considerável massa molar inferior, convergindo ao obtido por Perche (2004). Comparando ambos os cimentos, justifica-se a maior adsorção do CPII devido ao seu maior conteúdo relativo de aluminatos. Além disso, o CPIII apresenta um maior teor relativo de sulfatos, os quais competem com os LS no fenômeno de adsorção, explicando sua menor afinidade.

6.2. Concretos – Estudos de desempenho no estado fresco e endurecido

6.2.1. Estado fresco – Abatimento, perda de abatimento e ar incorporado

A Figura 89 demonstra as perdas de abatimento para todas as misturas. Apesar do maior teor de açúcares, misturas produzidas com o LS-Mg apresentaram perdas de abatimento mais acentuadas quando comparadas com aquelas produzidas com o LS-Na. Isso pode ser explicado pelo maior nível de ar incorporado obtido nas misturas com LS-Na, conforme mostrado na Figura 90, o que também explica a leve superioridade do LS-Na em termos de redução de água, característica essa observada para todos os lignosulfonatos, percorrendo o intervalo entre 6,75 (CPIII-LSNa-0,40) e 10,80% (CPIII-LSNa-0,80). Nota-se um aumento na perda de abatimento com o incremento das dosagens de LS, o que pode ser atribuído à obtenção de misturas de concreto mais secas (menores relações água/materiais secos).

Sistematicamente, o cimento CP II F 40 apresentou perda de abatimento mais acentuada que o CP III 40 RS, relacionada diretamente com o seu maior conteúdo de fases cimentícias reativas: aluminatos ($C_3A = 3,67\%$ e $C_4AF = 9,31\%$) e alita ($C_3S = 61,3\%$).

Comparando-se os tipos de cimento, esses pouco influenciaram os valores de reduções de água provocados pelos LS-Na e LS-Mg, os quais se mostraram similares. Ainda, a Figura 90 evidencia um incremento no teor de ar incorporado com a adição

de LS, consequência resultante do decréscimo da tensão superficial. Vale ressaltar que o tempo de mistura do concreto na betoneira foi padronizado para todas combinações, uma vez que tal parâmetro está intimamente relacionado ao desenvolvimento de ar incorporado. As misturas produzidas com CP III apresentaram maior incorporação de ar, correlação direta com seu maior teor de álcalis equivalente.

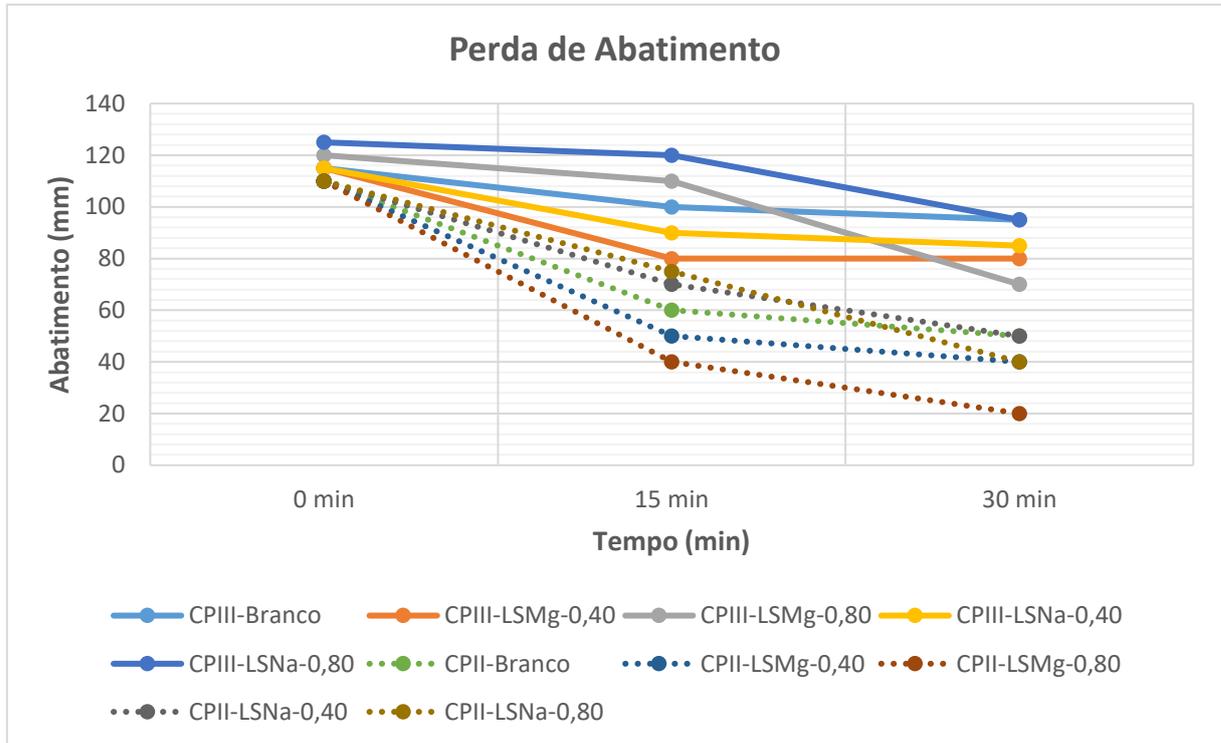


Figura 89: Perda de abatimento das misturas de concreto produzidas.

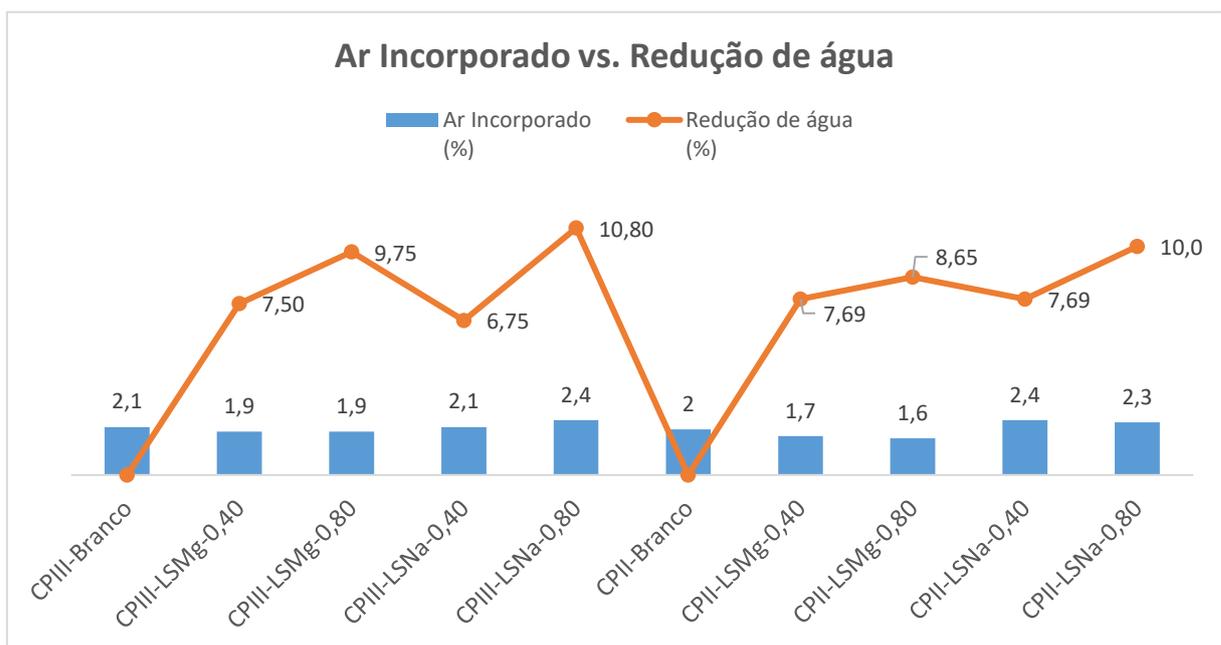


Figura 90: Redução de água e teor de ar incorporado obtidos nas misturas de concreto em estudo.

6.2.2. Estado endurecido – Resistências mecânicas (compressão e tração por compressão diametral) e módulo de elasticidade

Os resultados de resistência à compressão e tração por compressão diametral estão expostos nas Figuras 91 e 92, para os cimentos CP II F 40 e CP III 40 RS, respectivamente. Optou-se em avaliar os lignosulfonatos separadamente por cimento, visto que estes são preponderantes para essas propriedades. Constatou-se que devido ao aumento na redução de água provocado pelos LS, para um mesmo abatimento, todas misturas apresentaram aumento de resistências comparadas às referências. A Tabela 20 apresenta as novas relações água/cimento obtidas para cada combinação.

Tabela 20: Novas relações a/c obtidas com a utilização de lignosulfonatos para ambos cimentos.

Tipo de Cimento	T.U.M. - Teórico C:AN:AA:B19:B12,5:a/c	Referência	Relação a/c obtida (Kg/Kg)
CP II F 40	1:1,98:0,85:2,82:0,71:0,65	CP II-LSMg-0,40	0,60
		CP II-LSMg-0,80	0,59
		CP II-LSNa-0,40	0,60
		CP II-LSNa-0,80	0,58
CP III 40 RS	1:1,95:0,83:2,80:0,70:0,67	CP III-LSMg-0,40	0,61
		CP III-LSMg-0,80	0,60
		CP III-LSNa-0,40	0,62
		CP III-LSNa-0,80	0,59

*[TUM]: Traço Unitário em Massa.

Para ambos cimentos, o LSMg-0,80 foi quem apresentou aos 28 dias os maiores níveis de resistências à compressão [CP II = 41,8 MPa (+13,0%); CP III = 42,7 MPa (+34,7%)] e tração [CP II = 3,3 MPa (+10,0%); CP III = 3,7 MPa (+19,3%)], concernente ao maior teor de açúcares presentes no LSMg, o que acarretou em uma hidratação mais lenta produtora de hidratos mais densos e nobres, compatível com o relato em literatura e constatado pelo maior retardo de pega revelado nas calorimetrias. Contudo, tal retardo afetou negativamente no desenvolvimento das resistências iniciais retratadas em 1 dia: compressão [CP II = 14,0 MPa (-15,2%); CP III = 3,8 MPa (-44,1%)] e tração [CP II = 1,4 MPa (-22,2%); CP III = 0,5 MPa (-50,0%)]. Na Figura 93 são mostrados os resultados de módulo de elasticidade. Assim como nos resultados de resistência, todos os LS provocaram aumento nos módulos de elasticidade, comparados às misturas referenciais produzidas sem lignosulfonatos, destacando o LSMg-0,80 [CPII = 29,3 GPa (+11,8%); CPIII = 29,4 GPa (+7,7%)].

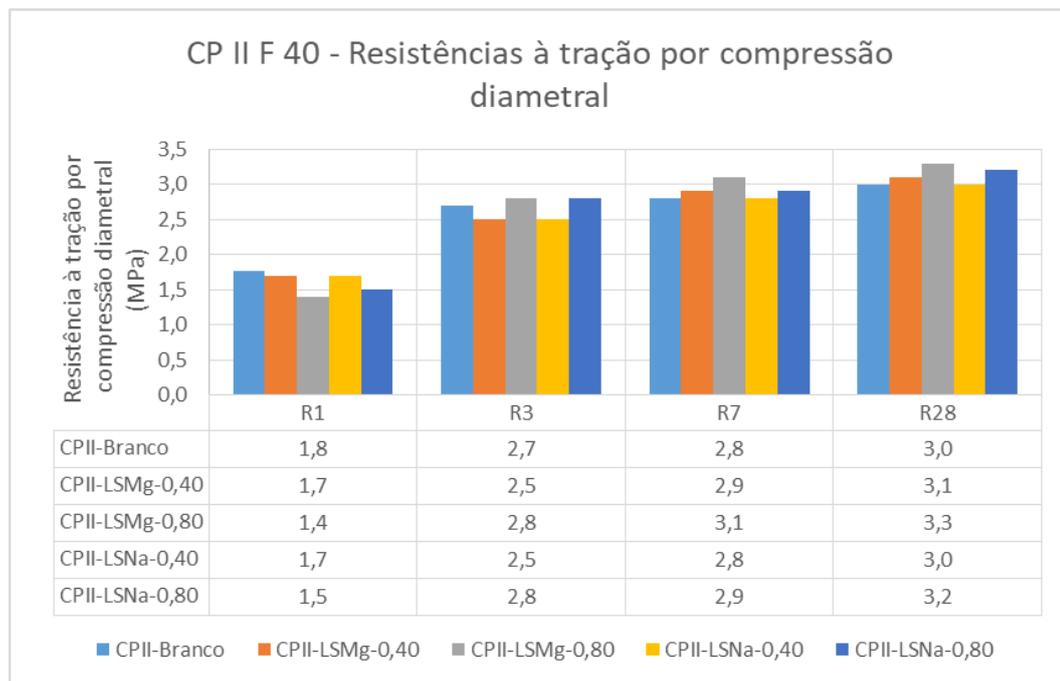
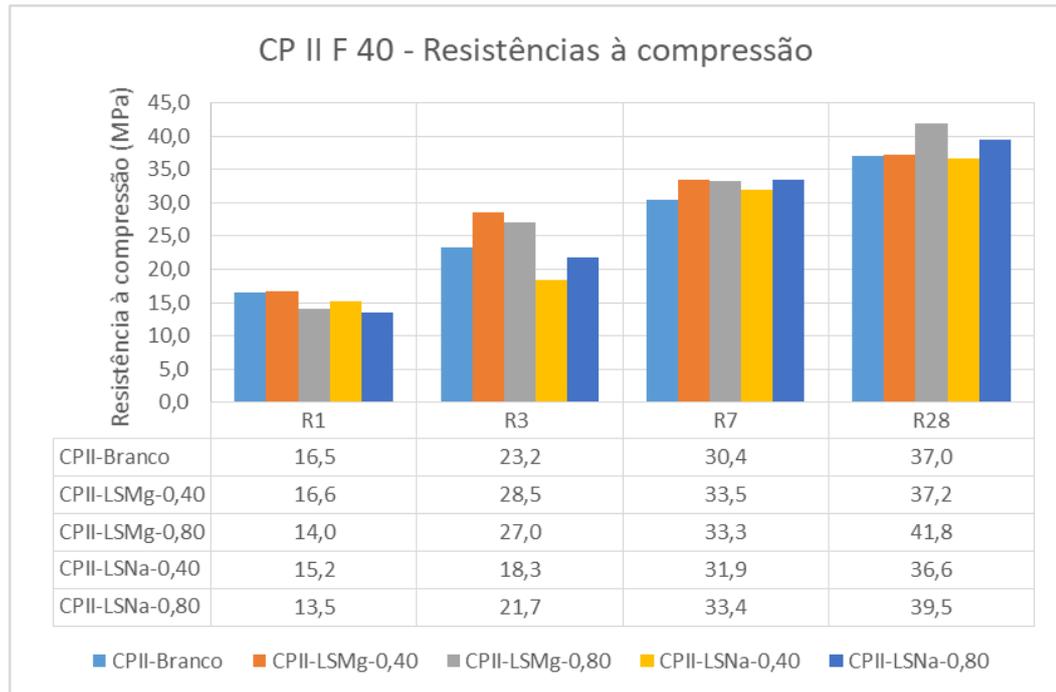


Figura 91: Desempenho no estado endurecido – CP II F 40 + LSMg ou LSNa: a) Resistência à compressão; b) Resistência à tração por compressão diametral.

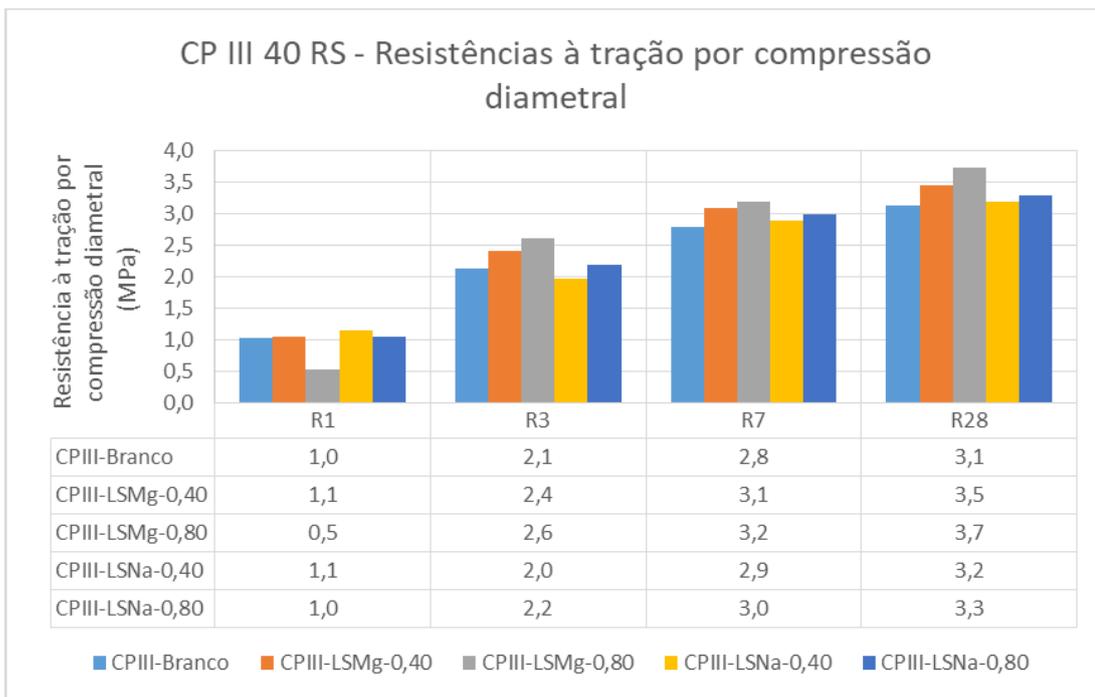
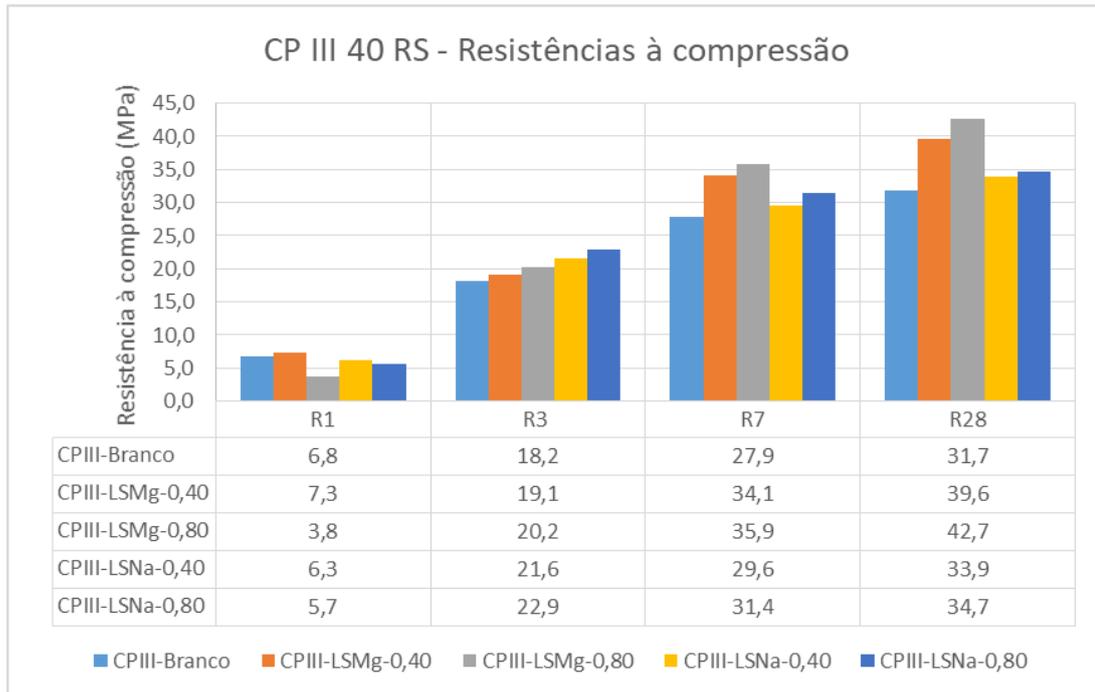


Figura 92: Desempenho no estado endurecido – CP III 40 RS + LSMg ou LSNa: a) Resistência à compressão; b) Resistência à tração por compressão diametral.

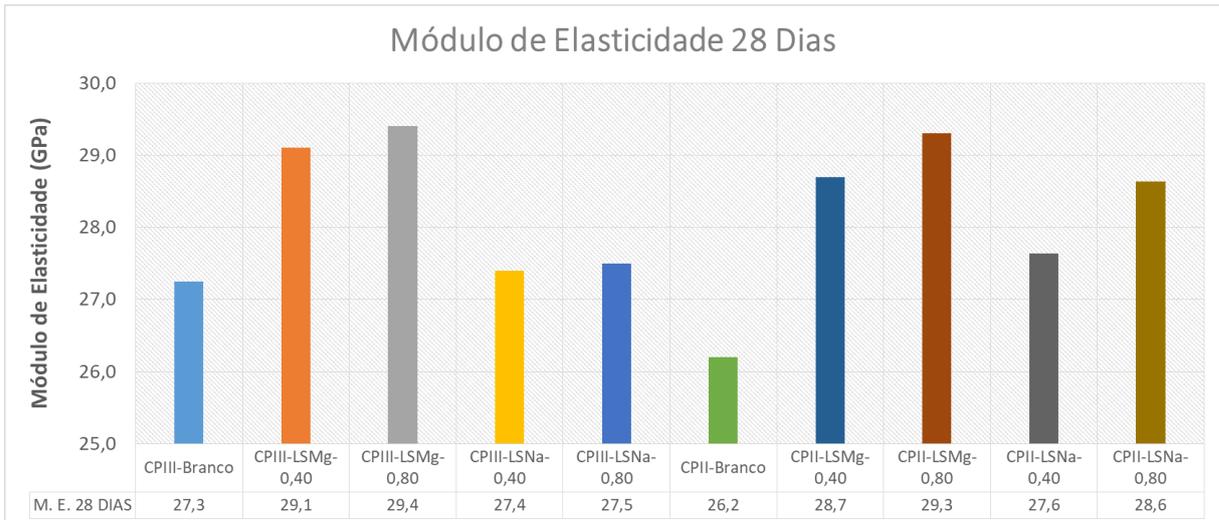


Figura 93: Resultados de módulos de elasticidade para as misturas em estudo.

7. CONCLUSÕES

As principais conclusões obtidas nesse estudo são sumarizadas abaixo:

- A hidratação de ambos cimentos foi retardada com o incremento nas dosagens de lignosulfonatos. Atraso na dissolução das fases silicatos (C_3S e C_2S) e consequente liberação de portlandita foram constatadas pelas técnicas TG/DTG, DRX e calorimetrias. Efeito mais pronunciado foi constatado para o lignosulfonato de magnésio, na dose de 0,80%. As curvas de evolução nos teores de portlandita também demonstram o maior atraso na formação de portlandita quando maiores teores de lignosulfonatos são utilizados, principalmente no caso do lignosulfonato de magnésio. Contudo, aos 28 dias os teores de portlandita de todas combinações tendem a ser equalizados.
- Tais técnicas TG/DTG, DRX e calorimetrias convergem para a conclusão de que os lignosulfonatos podem acelerar a formação inicial de etringita, provocado possivelmente pelo aumento na dissolução das fases sulfatos. Nesse âmbito, maiores teores de água combinada quimicamente são observados nos primeiros 90 minutos de hidratação quando as dosagens de lignosulfonatos são aumentadas. Globalmente, o LSMg-0,80 tem efeito preponderante diante dos demais.
- Ainda no tocante a cinética de hidratação, aumento nos tempos de pega e redução no acúmulo de calor nas primeiras 24h ocorreram quando sob dosagens ascendentes de LS, sendo mais pronunciado com o LSMg, o qual continha um maior teor de açúcares em sua estrutura. Portanto, cuidado especial deve ser tomado com o retardo excessivo provocado por LS não purificados, ricos em açúcares, os quais impactam diretamente no desenvolvimento das resistências iniciais. No entanto, aos 90 minutos de hidratação, todas pastas aditivadas com lignosulfonato desenvolveram mais calor que as referências, sendo forte indicativo da aceleração na formação de etringita.
- Foi observada maior taxa de adsorção para o LSMg, sendo a diferença relativa ao LSNa mais pronunciada quando combinado ao cimento CP III 40 RS. Isso demonstra o grau de influência e importância de determinadas características dos lignosulfonatos (massa molar, teor de açúcares, sulfatos) e cimentos (teor de aluminatos, sulfatos) no mecanismo de consumo dos LS pelas pastas de cimentos e, portanto, devem ser cuidadosamente levadas em consideração.
- Melhores desempenhos no estado fresco e endurecido foram obtidos sob maiores dosagens de LS (0,80%) – obtenção de menores relações a/c. No estado fresco, apesar da perda de abatimento mais acentuada, o LSMg apresentou melhor

desempenho global, sendo mais pronunciado quando combinado ao CP III 40 RS, o qual apresentava características químicas e mineralógicas mais favoráveis. Tal fato é constatado diante das melhores propriedades mecânicas obtidas aos 28 dias.

- Estudos de otimização de dosagem dos LS podem e devem ser realizados, diante da atenção especial que deve ser dada a questão da superdosagem, visto que efeitos colaterais possam vir a ocorrer, a exemplo de incorporação excessiva de ar e consequente decaimento exponencial das resistências mecânicas.

- Ambos lignossulfonatos (Na e Mg) por possuírem diferentes composições químicas apresentaram diferenças de desempenho e compatibilidade quando sob interação com os tipos distintos de cimento (CP II F 40 e CP III 40 RS). De maneira geral, por possuir menor teor de açúcares, o LSNa seria mais indicado para obtenção de maior desenvolvimento de resistências iniciais em concretos, principalmente quando se faz uso de cimentos compostos, como é o caso do CP III 40 RS, podendo-se ainda extrapolar para cimentos pozolânicos, os quais possuem similaridade em termos de lenta atividade de hidratação. No entanto, para maior desenvolvimento de resistências finais, o LSMg aqui seria mais indicado.

- Por questões técnicas, econômicas e ambientais, fica clara para a cadeia da indústria do concreto a importância da otimização por meio da escolha adequada e específica de tipos de lignossulfonatos para uso como aditivos frente a gama ampla de materiais cimentícios disponíveis.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Frente a ampla gama de tipos de lignosulfonatos e materiais cimentícios disponíveis para a cadeia da indústria do concreto, são feitas as seguintes recomendações para estudos futuros, suprimindo algumas limitações da presente pesquisa:

- Avaliação do efeito e desempenho de tais lignosulfonatos quando combinados a diferentes matérias-primas de aditivos plastificantes, a exemplo de variedades de carboidratos.
- Uso das técnicas MEV/EDS para estudo dos efeitos de tipos distintos de lignosulfonatos na morfologia e compacidade do CSH.
- Realização de estudos em idades mais avançadas, contemplando inclusive avaliações comparativas de durabilidade de materiais cimentícios produzidos com tipos distintos de lignosulfonatos.
- Performance e compatibilidade de diferentes lignosulfonatos a tipos distintos de materiais cimentícios – adições e/ou tipos de cimentos.

REFERÊNCIAS

ABBADESSA, A.; OINONEN, P.; HENRIKSSON, G. Characterization of two novel bio-based materials from pulping process side streams: ecohelix and cleanflow black lignin. *BioResources*, Vol. 13, n°4, p. 7606-7627, 2018.

ABO-EL-ENEIN, S. A.; AIAD, I. A.; HEIKEL, M. A., EL-GAMAL, S. M. A.; MAHMOUD, M. Effect of some superplasticizers on the physic-chemical properties of the hardened cement pastes. *Egyptian Journal of Chemistry*, Vol. 59, n°2, p.195-208, 2016.

AIAD, I.; AL-SABAGH, A. M.; SHAFEK, S.K.; ADAWY, A. I.; ABO-EL-ENEIN, S. A. Effect of some prepared superplasticizers (Cyclohexanone Based) on compressive strength and physic-chemical properties of oil well cement pastes. *Egyptian Journal of Petroleum*, n° 26, p.843-850, 2017.

AKALIN, O.; AKAY, K. U.; SENNAROGLU, B.; MÜJGAN, T. Optimization of chemical admixture for concrete on mortar performance tests using mixture experiments. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, n° 104, p.233-242, 2010.

ALONSO, M. M.; PALACIOS, M.; PUERTAS, F. Compatibility between polycarboxylate-based admixtures and blended-cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, n° 35, p.151-162, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM C1679-13 - Standard practice for measuring hydration kinetics of hydraulic cementitious mixtures using isothermal calorimetry*. Pennsylvania, 2014.

AREL, H. S. The effect of lignosulfonates on concretes produced with cements of variable fineness and calcium aluminate content. *Construction and Building Materials*, n°131, p.347-360, 2017.

AREL, H. S.; AYDIN, E. Effects of Ca-, Mg-, K-, and Na-lignosulfonates on the behavior of fresh concrete. *Construction and Building Materials*, n°157, p.1084-1091, 2017.

ASHWORTH, R. Some investigations into the use of sugar as an admixture to concrete. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers*, v. 31, p. 129-145, London, 1965.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5738: concreto – procedimento para moldagem e cura de corpos de prova.** Rio de Janeiro, 2015.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7211 – Agregados para concreto – Especificação.** Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215 – Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão.** Rio de Janeiro, 1997.

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, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 8522: concreto – determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação à compressão.** Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11579 – Cimento Portland – Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 μm (n° 200).** Rio de Janeiro, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11582 – Cimento Portland – Determinação da expansibilidade de Le Chatelier.** Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768 – Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos.** Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16605: cimento portland e outros materiais em pó – determinação da massa específica.** Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16606 – Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal.** Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607 – Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega.** Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16372 – Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. Rio de Janeiro, 2015.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 30 – Agregado miúdo – Determinação da absorção de água**. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 45 – Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios**. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 46 – Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75 μ m, por lavagem**. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 47: concreto – determinação do teor de ar em concreto fresco – método pressométrico**. Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 52 – Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente**. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 53 – Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água**. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 67: concreto – determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone**. Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 248 – Agregados – Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro, 2003.

BATTAGIN, A. F. Cimento Portland. In: G. C. Isaia (ed.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo, IBRACON, 2011. 1v.

CHATTERJEE, A. K. Chapter 8 — X-ray diffraction. In: V. S. Ramachandran and James J. Beaudoin, (Eds.), **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Principles, Techniques and Applications**, William Andrew Publishing, Norwich, New York, p. 1–62, 2001.

COLLEPARDI, M. M. Chapter 6 – Water Reducers/Retarders. In: V. S. Ramachandran, **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology**, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1996.

COLOMBO, A.; GEIKER, M.; JUSTNES, H.; LAUTEN, R. A.; DE WEERDT, K. On the mechanisms of consumption of calcium lignosulfonate by cement paste. **Cement and Concrete Research**, n° 98, p.1-9, 2017.

DANNER, T.; JUSTNES, H.; GEIKER, M.; LAUTEN, R. A. Early hydration of C₃A-gypsum pastes with with Ca- and Na-lignosulfonate. **Cement and Concrete Research**, n° 79, p.333-343, 2016.

DANNER, T.; JUSTNES, H.; GEIKER, M.; LAUTEN, R. A. Phase changes during the early hydration of Portland cement with Ca-lignosulfonates. **Cement and Concrete Research**, n° 69, p.50-60, 2015.

DESCHNER, F.; WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B.; SEUFERT, S.; SCHWESIG, P.; DITTRICH, S.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Hydration of a Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, n°42, p.1389–1400, 2012.

EL GAMAL, S. M.; AL-NOWAISER, F. M.; AL-BAITY, A. O. Effect of superplasticizers on the hydration kinetic and mechanical properties of Portland cement pastes. **Journal of Advanced Research**, n°3, p.119-124, 2012.

EL GAMAL, S. M.; SALMAN, H. M. B. Effect of addition of Sikament-R superplasticizer on the hydration characteristics of Portland cement pastes. **HBRC Journal**, n°8, p.75-80, 2012.

FERREIRA, L. L. H. C. Desenvolvimento de agregados eletrofundidos para utilização em refratários para a zona de queima de fornos de cimento. Tese de doutorado –

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Geociências-USP, 2003.

GUO, W.; SUN, N.; YANG, T.; PEI, M.; WANG, Y. Synthesis and properties of amphoteric superplasticizer. **ACI Materials Journal**, V. 108, n° 6, 2011.

GUTTERIDGE, W. A. On the Dissolution of the Interstitial Phases in Portland Cement. **Cement and Concrete Research**, n°9, p.319–324, 1979.

HABIB, A. O.; AIAD, I.; YOUSSEF, T. A.; EL-AZIZ, A. M. A. Effect of some chemical admixtures on the physic-chemical and rheological properties of oil well cement pastes. **Construction and Building Materials**, n°120, p.80-88, 2016.

HASSAN, M. S. SEM-Backscattered Imaging analysis of Cementitious Composite Matrix Incorporating Mineral Admixture. **Eng. & Tech. Journal**, Vol. 32, Part (B), n° 4, 2014.

HUSSIN, A.; POOLE, C.; FOWELL, R. Microstructural assessment of the interfacial transition zone in granitic concrete. **11DBMC International Conference on Durability of Building Materials and Components**. Istanbul, Turkey, 11-14 May 2008.

JANSEN, D.; STABLER, C.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; DITTRICH, S.; NEUBAUER, J. Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method. **Powder Diffraction**, Vol. 26, n° 1, 2011.

JUN, Y.; JEONG, Y.; OH, J. E.; PARK, J.; HA, J.; SOHN, S. G. Influence of the Structural Modification of Polycarboxylate Copolymer with a Low Dispersing Ability on the Set-retarding of Portland Cement. **KSCE Journal of Civil Engineering**, n° 19, v. 6, p.1787-1794, 2015.

KISLENKO, V. N. Polymer Adsorption at Solid Surfaces. In: J. Tóth (Ed.), **Adsorption: Theory, Modeling and Analysis**. Dekker, Ed. New York, Surfactant Science Series, v. 107, p. 743-801, 2002.

KLAPISZEWSKI, L.; JAMROZIK, A.; STRZEMIECKA, B.; MATYKIEWICZ, D.; VOELKEL, A.; JESIONOWSKI, T. Activation of magnesium lignosulfonate and kraft lignin: influence on the properties of phenolic resin-based composites for potential applications in abrasive materials. **International Journal of Molecular Sciences**, n° 18, 1224, 2017.

LEI, L.; PLANK, J. Synthesis, working mechanism and effectiveness of a novel cycloaliphatic superplasticizer for concrete. **Cement and Concrete Research**, n° 42, p.118–123, 2012.

LENG, Y. **Materials Characterization – Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2 Clementi Loop, Singapore, 2008.

LOTHENBACH, B.; LE SAOUT, G.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, n° 38, Vol. 6, p.848–860, 2008.

LOTHENBACH, B.; DURDZINSKI, P.; WEERDT, K. D. Chapter 5 — Thermogravimetric analysis. In: K. Scrivener, R. Snellings and B. Lothenbach, (Eds.), **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Taylor & Francis, 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN, UK, 2016.

MALHOTRA, V.M.; MEHTA, P. K. **Pozzolanic and Cementitious Materials**. Advances in Concrete Technology. Taylor & Francis, 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN, UK, 2004, Vol. 1.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto - microestrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Ed. IBRACON, 2008.

MOLLAH, M. Y. A.; PALTA, P.; HESS, T. R.; VEMPATI, R. K.; COCKE, D. L. Chemical and physical effects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of

Portland cement and solidification/stabilization consequences. **Cement and Concrete Research**, Vol.25, n°3, p. 671-682, 1995.

MONOSI, S.; MORICONI, G.; COLLEPARDI, M. Combined effect of lignosulfonate and carbonate on pure Portland clinker compounds hydration: III. Hydration of tricalcium silicate alone and in the presence of tricalcium aluminate. **Cement and Concrete Research**, n°12, p. 425-435, 1982.

ODLER, I.; ABDUL-MAULA, S. Effect of Chemical Admixtures on Portland Cement Hydration. **Cement, Concrete and Aggregates**, CCAGDP, Vol. 9, n° 1, p. 38-43, Summer 1987.

OLIVEIRA, F. **Lignosulfonato de sódio como agente de modificação da superfície de fibras lignocelulósicas e da formulação de termorrígido fenólico**. Dissertação de mestrado – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

OUYANG, X.; QIU, X.; CHEN, P. Physicochemical characterization of calcium lignosulfonate a potentially useful water reducer, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 282–283 (2006) 489–497.

PAILLÈRE, A. M.; BASSAT, M. B.; AKMAN, S. Guide for use of admixtures in concrete. **RILEM: Materials and Structures**, n° 25, p. 49-56, 1992.

PERCHE, F. **Adsorption de polycarboxylates et de lignosulfonates sur poudre modele et ciments**. Thèse de doctorat - École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, 2004.

PEREIRA, S. R.; PORTUGAL-NUNES, D. J.; EVTEGUIN, D. V.; SERAFIM, L. S.; XAVIER, A. M. R. B. Advances in ethanol production from hardwood spent sulphite liquors. **Process Biochemistry**, Vol. 48, n° 2, p. 272-282, 2013.

PESCHARD, A.; GOVIN, A.; GROSSEAU, P.; GUILHOT, B.; GUYONNET, R. Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages. **Cement and Concrete Research**, n° 34, p.2153-2158, 2004.

PLANK, J.; PÖLLMANN, K.; ZOUAOUI, N.; ANDRES, P. R.; SCHAEFER, C. Synthesis and performance of methacrylic ester based polycarboxylate superplasticizers possessing hydroxy terminated poly(ethylene glycol) side chains. **Cement and Concrete Research**, n° 38, p.1210–1216, 2008.

PORTUGAL-NUNES, D. J. **Produção de Bioetanol a partir de SSLs: S. stipitis Vs S. cerevisiae**, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, 2012.

QIN, Y.; YU, L.; WU, R.; YANG, D.; QIU, X.; ZHU, J. Y. Biorefinery lignosulfonates from sulfite-pretreated softwoods as dispersant for graphite. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, n° 4, p.2200–2205, 2016.

RAMACHANDRAN, V. S. Effect of Retarderd Water Reducers on Slump Loss in Superplasticized Concrete. **American Concrete Institute Special Publication**, 6R393-407, 1981.

RAMACHANDRAN, V. S. Elucidation of the role of chemical admixtures in hydrating cements by DTA technique. **Thermochimica Acta**, n°4, 1972.

RAMACHANDRAN, V.S. **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology**, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA, 1996.

RAMACHANDRAN, V. S. Chapter 1 — Concrete science. In: V. S. Ramachandran and James J. Beaudoin, (Eds.), **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Principles, Techniques and Applications**, William Andrew Publishing, Norwich, New York, p. 1–62, 2001.

RAMACHANDRAN, V. S.; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN, J. J.; DELGADO, A. H. 6 — retarding and water reducing admixtures. In: V. S. Ramachandran, et al., (Eds.), **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**, William Andrew Publishing, Norwich, New York, p. 221–259, 2002.

RENKAS, E. J. The effect of superplasticizers chemical structure on ther efficiency in cement pastes. **Construction and Building Materials**, n° 38, p.1204-1210, 2013.

SAHU, S.; BADGER, S.; THAULOW, N.; LEE, R. J. Determination of water–cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy. ***Cement and Concrete Composites***, n° 26, p.987-992, 2004.

SARKAR, S. L.; AIMIN, X.; JANA, D. Chapter 7 — Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes. In: V. S. Ramachandran and James J. Beaudoin, (Eds.), ***Handbook of analytical techniques in concrete science and technology. Principles, Techniques and Applications***, William Andrew Publishing, Norwich, New York, p. 1–62, 2001.

SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ZAJAC, M. Hydration of quaternary Portland cement blends containing blast-furnace slag, siliceous fly ash and limestone powder. ***Cement and Concrete Composites***, n° 55, p.374–382, 2015.

SCRIVENER, K. L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. ***Cement and Concrete Composites***, n° 26, p.935–945, 2004.

SCRIVENER, K.; BAZZONI, A.; MOTA, B.; ROSSEN, J. E. Chapter 8 — Electron microscopy. In: K. Scrivener, R. Snellings and B. Lothenbach, (Eds.), ***A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials***. Taylor & Francis, 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN, UK, 2016.

SCRIVENER, K. L.; FÜLLMANN, T.; GALLUCCI, E.; WALENTA, G.; BERMEJO, E. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. ***Cement and Concrete Research***, n° 34, p.1541–1547, 2004.

SEBOK, T.; STRANEL, O. Relationships between the properties of ligninsulphonates and parameters of modified samples with cement binders Part IV. Influence of sulphonated compounds and sulphonation characteristics on the properties of mortar samples. ***Cement and Concrete Research***, n° 30, p.511–515, 2000.

SIKA. Sika Viscocrete – Self Consolidating Concrete – No more Vibration. <http://usa.sika.com/dms/getdocument.get/ff150e71-567b-3ddb-9a43-d21477997724/bro-cpd-ViscocreteNoMoreVibrations-us.pdf> (Acesso em 08 de janeiro de 2019).

SNELLINGS, R. Chapter 4 — X-ray powder diffraction applied to cement. In: K. Scrivener, R. Snellings and B. Lothenbach, (Eds.), ***A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials***. Taylor & Francis, 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN, UK, 2016.

SNOECK, D.; VELASCO, L. F.; MIGNON, A.; VAN VLIERBERGHE, S.; DUBRUEL, P.; LODEWYCKX, P.; DE BELIE, N. The influence of different drying techniques on the water sorption properties of cement-based materials. ***Cement and Concrete Research***, n° 64, p.54–62, 2014.

SOUZA, R. B. ***Suscetibilidade de pastas de cimento ao ataque por sulfatos - método de ensaio acelerado***, Dissertação de Mestrado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

STARK, J.; BOLLMANN, K. ***Delayed Ettringite Formation in Concrete***, Nordic Concrete Research (NCR), Publication N° 23.

TAYLOR, H. F. W. ***Cement Chemistry***, Academic Press, London, 1990.

TEJADO, A.; PEÑA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. ***Bioresource Technology***, n° 98, p.1655-1663, 2007.

TOPÇU, I. B.; ATESIN, Ö. Effect of high dosage lignosulphonate and naphthalene sulphonate based plasticizer usage on micro concrete properties. ***Construction and Building Materials***, n° 120, p.189-197, 2016.

UCHIKAWA, H.; SAWAKI, D.; HANEKARA, S. Influence of kind and added time organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste. ***Cement and Concrete Research***, v. 25, p. 353-364, 1995.

VANDERLEI, R. D. ***Análise experimental do concreto de pós reativos: dosagem e propriedades mecânicas***. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

WADSÖ, L.; WINNEFELD, F.; RIDING, K.; SANDBERG, P. Chapter 2 — Calorimetry. In: K. Scrivener, R. Snellings and B. Lothenbach, (Eds.), ***A Practical Guide to***

Microstructural Analysis of Cementitious Materials. Taylor & Francis, 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN, UK, 2016.

WANG, H.; YANG, X.; XIONG, W.; LIU, X.; ZHANG, Z. Synthesis and the effects of new melamine superplasticizer on the properties of concrete. ***ISRN Chemical Engineering***, Hindawi Publishing Corporation, Volume 2013, Article ID 708063, 6 pages, 2013.

WINNEFELD, F.; LOTHENBACH, B. Hydration of calcium sulfoaluminate cements – Experimental findings and thermodynamic modelling. ***Cement and Concrete Research***, n° 40, p. 1239–1247, 2010.

WINNEFELD, F.; SCHÖLER, A.; LOTHENBACH, B. Chapter 1 — Sample preparation. In: K. Scrivener, R. Snellings and B. Lothenbach, (Eds.), ***A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials.*** Taylor & Francis, 2 Park Square, Milton Park, Abingdon, Oxon OX14 4RN, UK, 2016.

WONG, H. S.; BUENFELD, N. R. Determining the water-cement ratio, cement content, water content and degree of hydration of hardened cement paste: Method development and validation on paste samples. ***Cement and Concrete Research***, n° 39, Vol. 10, p. 957–965, 2009.

WONG, H. S.; HEAD, M. K.; BUENFELD, N. R. Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images. ***Cement and Concrete Research***, n° 36, Vol. 6, p. 1083–1090, 2006.

YAMADA, K. Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers. ***Cement and Concrete Research***, n° 41, p. 793–798, 2011.

ZHANG, J.; SCHERER, G. W. Comparison of methods for arresting hydration of cement. ***Cement and Concrete Research***, n° 41, Vol. 10, p. 1024–1036, 2011.

ZHANG, T.; GAO, J.; QI, B.; LIU, Y. Performance of concrete made with superplasticizer from modified black liquor and polycarboxylate. ***BioResources***, Vol. 9, n°4, p. 7352-7362, 2014.