UNIVERSIDADE SÃO JUDAS TADEU

Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação *Stricto Sensu*

Caracterização da interação entre aditivos compostos por lignina oxidada e éter de policarboxilato com materiais cimentícios

São Paulo, 2020

Aline Carreno Ribeiro

Caracterização da interação entre aditivos compostos por lignina oxidada e éter de policarboxilato com materiais cimentícios

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, junto ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* da Universidade São Judas Tadeu.

Orientador: Prof. Dr. Renan Pícolo Salvador.

Coorientador: Prof. Dr. Dimas Alan Strauss Rambo

São Paulo, 2020

Ficha catalográfica

Ribeiro, Aline Carreno

Caracterização da interação entre aditivos compostos por lignina oxidada e éter de policarboxilato com materiais cimentícios / Aline Carreno Ribeiro - São Paulo, 2020.

94 p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade São Judas Tadeu. Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação *Stricto Sensu* - 2020.

Orientador: Renan Pícolo Salvador.

1.Cimento. 2. Lignina oxidada. 3. Éter de policarboxilato. 4. Dispersão. 5. Hidratação. 6. Comportamento reológico. 7. Propriedades mecânicas.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Maria Aparecida e Antonio, por todo o apoio e estímulo durante o caminho, em especial no ano de 2019 perante tantas dificuldades pessoais. À minha irmã Anamaria e meus sobrinhos Mariana e Gabriel que acompanharam meu esforço. Ao meu irmão Adauto (in memoriam) que sei que sempre esteve comigo. Às minhas amigas que durante as tribulações me apoiaram para seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* da Universidade São Judas Tadeu pela aceitação na participação no curso.

Ao Professor Doutor Renan Pícolo Salvador, orientador deste trabalho, por todo conhecimento teórico e técnico compartilhado, pelo apoio nas pesquisas e pela tutoria por vezes em horários adaptados, por toda paciência e pela confiança em meu trabalho.

Ao Professor Doutor Dimas Alan Strauss Rambo, coorientador deste trabalho, pelo auxílio na pesquisa de artigos técnicos, materiais, estímulo e apoio neste trabalho.

Aos professores do programa de pós-graduação *stricto sensu* da USJT por todo conhecimento compartilhado e apoio no desenvolvimento das disciplinas.

À Secretaria de Pós-Graduação pelo auxílio na resolução dos assuntos administrativos.

Ao CNPQ pelo apoio e financiamento à presente pesquisa.

À Lafarge Holcim do Brasil pela doação do cimento CPV, escória de alto forno e fíler calcário.

À Tecnosil pelo fornecimento da microssílica.

À Suzano Papel e Celulose pela doação do aditivo à base de lignina oxidada – FP402.

À Construquímica pela doação do éter de policarboxilato.

Ao IPT pela realização dos ensaios de caracterização do cimento.

Aos laboratórios da USP pela realização dos ensaios de MEV.

Aos técnicos dos laboratórios de engenharia civil, Fernando, Cleiton, Igor e Ronaldo e às técnicas do laboratório de farmácia, Carol e Regina, por todo apoio e paciência nos ensaios laboratoriais.

Aos alunos da iniciação científica pelo apoio no desenvolvimento da campanha experimental, em especial ao bolsista Pedro Bernardo pela importante participação neste trabalho.

Aos meus pais por todo incondicional apoio, paciência com as fases vividas e com minha ausência aos finais de semana. Por todo estímulo que me passaram para concluir a dissertação.

A minhas amigas pela paciência com minha ausência devido à dedicação ao mestrado.

A Deus que me fez acreditar que eu poderia realizar mais este sonho e que mesmo com tantas tribulações no caminho me deu forças para seguir e concluir a pesquisa.

RESUMO

O emprego de aditivos dispersantes na fabricação de matrizes cimentícias proporcionou notável progresso para a indústria da construção civil nos últimos anos. Tais compostos atuam na interface sólido-líquido da suspensão coloidal de pastas de cimento, impedindo a aglomeração de partículas. Com isso melhoram o comportamento reológico e aprimoram as propriedades mecânicas da matriz. Embora sejam amplamente utilizados pela indústria concreteira, os mecanismos de dispersão de aditivos compostos por lignina oxidada e éteres de policarboxilato em sistema cimentícios compostos ainda devem ser mais explorados, visando a obtenção de sistemas cimento-adição-aditivo mais compatíveis. Neste contexto, esse projeto de pesquisa foi elaborado com o objetivo de caracterizar a interação entre aditivos dispersantes e materiais cimentícios. Uma campanha experimental de caráter multidisciplinar foi conduzida para avaliar como a dispersão de partículas de cimento influencia a cinética e os mecanismos de hidratação, o comportamento reológico e o desenvolvimento de resistência mecânica da matriz. O cimento utilizado na pesquisa foi preparado em laboratório a partir da mistura do CP V ARI com adições de fíler calcário, escória de alto forno e microssílica. O estudo foi iniciado com a caracterização das propriedades químicas dos aditivos dispersantes e do comportamento reológico de pastas de cimento. Depois disso, foi avaliada a influência desses aditivos na cinética e nos mecanismos de hidratação, no comportamento reológico, na microestrutura e na resistência mecânica de matrizes cimentícias produzidas com cimentos compostos. Por último, foi realizado um estudo prático, que analisou diferentes métodos para correção dos efeitos retardadores indesejados que ocorrem por uma superdosagem do aditivo dispersante. Os resultados mostraram como ocorre a adsorção preferencial dos aditivos dispersantes no cimento e nas adições e como esse processo influencia as propriedades da matriz no estado fresco e endurecido. O estudo desenvolvido pode promover uma melhoria significativa na tecnologia do concreto, contribuindo para a seleção de cimentos, adições e aditivos com compatibilidade otimizada, visando a obtenção de matrizes com as propriedades mecânicas desejadas.

Palavras-chave: Cimento, lignina oxidada, éter de policarboxilato, dispersão, hidratação, comportamento reológico, propriedades mecânicas.

ABSTRACT

The use of chemical dispersing agents to fabricate cementitious matrices has provided a remarkable progress to the Civil Construction Industry in the past years. Such admixtures act on the solid-liquid interface in the cementitious colloidal suspension, avoiding particle agglomeration. By doing so, they improve the rheological behavior and the mechanical properties of the matrix. Although admixtures composed of oxidized lignin and polycarboxylate ethers are widely employed by the concrete industry, their dispersing mechanisms still need to be evaluated, aiming to obtain cement-addition-admixture systems with proper compatibility. In this context, this research project has been elaborated with the objective of characterizing the interaction that occurs between dispersing agents and cementitious materials. A multidisciplinary experimental program was conducted to evaluate how the dispersion of cement particles influence the kinetics and mechanisms of hydration, the rheological behavior and the development of mechanical strength of the matrix. The cement employed in the research was prepared in laboratory using CP V ARI and additions of limestone filer, blast-furnace slag and silica fume. The research started by the characterization of the chemical properties of the admixtures and the rheological behavior of cement pastes. After that, the influence of these admixtures on the kinetics and mechanisms of hydration, on the rheological behavior, on the microstructure and on de mechanical strength of cementitious matrices produced with compound cements was evaluated. Finally, a practical study was conducted in order to evaluate different methods for the correction of the undesired retarding effects caused by an overdose of a dispersing admixture. Results showed how the preferential adsorption of the admixture occur on cement and additions and how this process influences the properties of the matrix on the fresh and hardened states. The research conducted may provide a significant improvement on concrete technology, contributing to the selection of cements, addition and admixtures with proper compatibility in order to obtain cementitious matrices that present the desired mechanical properties.

Keywords: Cement, oxidized lignin, polycarboxylate ether, dispersion, hydration, rheological behavior, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema de formação de clínquer em um forno com pré-aquecedor 6

Figura 2.2 - Curva de calor de hidratação de uma pasta de cimento 12

Figura 2.3 - Interação entre cimento e aditivo superplastificante 17

Figura 2.4 - Dispersão das partículas de cimento carregadas eletricamente. (a) Antes de inserir o aditivo. (b) Após inserir o aditivo com partículas dispersas 18

Figura 2.5 - Desenho esquemático de uma estrutura de éter de policarboxilato 20

Figura 2.6 - Influência do volume de água nos compósitos cimentícios 22

Figura 2.7 - Formação de C-S-H em partículas de cimento com superplastificante 23

Figura 2.8 - Influência da formulação da pasta de cimento no seu comportamento reológico. 23

Figura 2.9 - (a) Ilustração de partículas de cimento e ensaio de espalhamento sem ação de aditivo dispersante. (b) Com ação de aditivo dispersante. 24

Figura 3.1 - (a) Pasta de cimento com policarboxilato sendo inserida no molde. (b) Adensamento da pasta na placa de vidro. c) Pasta após adensamento. (d) Medição do diâmetro de abertura com paquímetro. 31

Figura 3.2 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com lignina oxidada. 32

Figura 3.3 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com éter de policarboxilato. 32

Figura 3.4 - Curvas de espalhamento por *mini-slump*. 34

Figura 4.1 - Programa da campanha experimental realizada nesse capítulo. 38

Figura 4.2 - Difratograma obtido com a escória de alto-forno. 39

Figura 4.3 - Faixa de teores das adições – Método para escolha.....40

Figura 4.4 - Processo de preparação de suspensões: (a) Mistura no agitador magnético; (b) Adição do aditivo dispersante; (c) Coleta do líquido após sedimentação do material; (d) Filtração para retirada de resíduos sólidos. 41

Figura 4.5 - Reometria oscilatória. (a) Equipamento. (b) Ensaio em andamento. 44

Figura 4.6 - Curvas de absorbância dos filtrados retirados das suspensões de cimento contendo 15% de adição. 46

Figura 4.7 - Curvas de absorbância dos filtrados retirados das suspensões de cimento contendo 30% de adição. 46

Figura 4.8 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de escória.....48

Figura 4.9 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de escória.....49

Figura 4.10 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de fíler calcário.....49

Figura 4.11 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de fíler calcário.....50
Figura 4.12 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de microssílica.....50
Figura 4.13 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de microssílica.....51
Figura 4.14 - Resultados de espalhamento por *mini-slump* de pastas de cimento.....54
Figura 4.15 - Viscosidade plástica de pastas de cimento produzidas com aditivos dispersantes. 55
Figura 4.16 - Microscopia da pasta CP V_REF (sem aditivo) na idade de 24 h.....56
Figura 4.17 - Microscopia da pasta CP V_LO 0,75 % na idade de 24 h.....57
Figura 4.18 - Microscopia da pasta CP V_PC 0,05% na idade de 24 h. 58
Figura 4.19 - Resistência à compressão de argamassas.....60
Figura 5.1 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com lignina oxidada a 1,75% smc. 66
Figura 5.2 - Resultados de resistência à flexão. 68
Figura 5.3 - Resultados de resistência à compressão.....69
Figura 6.1 - Apresentação da pesquisa no googleforms.....71
Figura 6.2 - Regiões brasileiras que participaram da pesquisa.....72
Figura 6.3 - Tipos de cimento mais utilizados no Brasil.....72
Figura 6.4 - Finalidade do uso do cimento citadas na pesquisa 73
Figura 6.5 - Outras finalidades para uso do cimento.....73
Figura 6.6 - Tipo de aditivo químico mais utilizados.....74
Figura 6.7 - Produção do concreto com aditivo químico 74
Figura 6.8 - Tipo de cimento mais utilizado por região. 75
Figura 6.9 - Finalidades do uso do cimento por região do Brasil.....76
Figura 6.10 - Tipos de aditivos químicos mais utilizados por região do Brasil. 76
Figura 6.11 - Concreto com uso de aditivo por região do Brasil.....77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Fases constituintes do cimento Portland sem adições 7

Tabela 2.2 - Limites de composição do cimento Portland composto 9

Tabela 2.3 - Processos químicos e físicos que ocorrem em cada estágio durante a hidratação de uma pasta 13

Tabela 2.4 - Produtos de hidratação do cimento Portland comum 13

Tabela 2.5 - Classificação dos aditivos químicos de acordo com a NBR 11768:2019. 16

Tabela 3.1 - Materiais selecionados para a realização da campanha experimental. 27

Tabela 3.2 - Composição química do cimento determinada por FRX. 28

Tabela 3.3 - Composição mineralógica do cimento determinada por DRX. 28

Tabela 3.4 - Propriedades químicas e físicas do cimento. 29

Tabela 3.5 - Ensaios realizados na campanha preliminar 30

Tabela 3.6 - Análise das curvas de fluxo de calor. 33

Tabela 3.7 - Teores adotados para a metodologia oficial 35

Tabela 4.1 - Composição química da escória de alto-forno determinada por FRX. 39

Tabela 4.2 - Propriedades químicas e físicas da escória de alto-forno. 39

Tabela 4.3 - Ensaios realizados na campanha experimental conduzida. 43

Tabela 4.4 – Análise das curvas de fluxo de calor 51

Tabela 4.5 – Resumo das variáveis analisadas e suas influências nas propriedades químicas e mecânicas de matrizes cimentícias. 61

Tabela 5.1 - Ensaios realizados na campanha experimental conduzida. 65

Tabela 5.2 - Análise das curvas de fluxo de calor. 66

SUMÁRIO

1. Introdução 1

1.1. Prólogo 1

1.2. Objetivos geral e específicos 2

1.3. Justificativa 2

1.4. Estrutura do trabalho 3

2. Revisão bibliográfica 5

2.1. Cimento Portland 5

2.1.1. Histórico 5

2.1.2. A produção do cimento Portland 5

2.1.3. A composição química e mineralógica do cimento 7

2.2. Cimento composto 8

2.2.1. Breve histórico 8

2.2.2. Composição do cimento Portland composto 9

2.3. Hidratação do cimento Portland 11

2.4. Aditivos químicos 14

2.4.1. Breve histórico 14

2.4.2. Tipos de aditivos químicos 15

2.4.3. Aditivos dispersantes 16

2.5. Influência dos aditivos dispersantes nas propriedades de sistemas cimentícios 21

2.5.1. Trabalhabilidade 21

2.5.2. Cinética de hidratação 22

2.5.3. Comportamento reológico da matriz cimentícia no estado fresco 23

2.5.4. Resistência mecânica 24

2.5.5. Durabilidade 25

3. Caracterização dos aditivos dispersantes 27

3.1. Introdução 27

3.2. Metodologia experimental 27

3.2.1. Materiais 27

3.2.2. Dosagem e preparação de pastas de cimento 29

3.2.3. Ensaios realizados 30
3.3. Resultados e discussão 31
3.3.1. Calorimetria isotérmica 31
3.3.2. Determinação do espalhamento *por mini-slump* 33
3.4. Conclusões parciais 34
4. Avaliação da interação entre aditivos dispersantes e materiais cimentícios 37
4.1. Introdução 37
4.2. Metodologia experimental 37
4.2.1. Materiais 38
4.2.2. Composição e preparação das matrizes cimentícias 40
4.2.3. Ensaios realizados 43
4.3. Resultados e discussão 45
4.3.1. Espectrofotometria UV-vis 45
4.3.2. Calorimetria isotérmica 48
4.3.3. Determinação do espalhamento pelo *mini-slump* 53
4.3.4. Reometria oscilatória 55
4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura 55
4.3.6. Resistência à compressão 59
4.3.7. Panorama qualitativo sobre a influência dos aditivos dispersantes nas propriedades de matrizes cimentícias 61
4.4. Conclusões parciais 61
5. Proposta de correção para uso incorreto de aditivos em misturas cimentícias 63
5.1. Introdução 63
5.2. Metodologia experimental 63
5.2.1. Materiais 63
5.2.2. Composição e preparação das matrizes cimentícias 64
5.2.3. Ensaios realizados 65
5.3. Resultados e discussão 66
5.3.1. Calorimetria isotérmica 66
5.3.2. Resistência à tração por flexão 67
5.3.3. Resistência à compressão 69

5.4. Conclusões parciais 69

6. Pesquisa – Uso de aditivos químicos e cimentos compostos no Brasil 71

6.1. Introdução 71

6.2. Pesquisa realizada 72

6.2.1. Abrangência Nacional 72

6.2.2. Análise por regiões do Brasil 74

6.3. Verificação dos dados coletados 77

6.3.1. Abrangência Nacional 77

6.3.2. Análise por regiões do Brasil 78

6.4. Conclusões parciais 79

7. Comentários finais 81

7.1. Sugestão para trabalhos futuros 82

Referências bibliográficas 83

1. Introdução

1.1. Prólogo

Esta dissertação de mestrado foi desenvolvida no Departamento de Engenharia Civil da Universidade São Judas Tadeu. O trabalho foi orientado pelo Professor Doutor Renan Pícolo Salvador e coorientador pelo Professor Doutor Dimas Alan Strauss Rambo. Esta dissertação compreende parte de um projeto de pesquisa realizado em conjunto com as empresas Suzano Papel e Celulose e Construquímica Indústria e Comércio de Produtos para Construção e o Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo (IPT).

O programa experimental foi maioritariamente realizado no laboratório de Materiais de Construção Civil da Universidade São Judas Tadeu. Análises químicas por fluorescência de raios-X e termogravimetria e mineralógicas por difração de raios-X foram realizadas no IPT. Análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A pesquisa trata da análise da interação entre matrizes cimentícias e aditivos dispersantes à base de lignina oxidada e éter de policarboxilato, com o objetivo de avaliar a compatibilidade cimento-adição-aditivo, com foco na otimização da composição de matrizes cimentícias. Primeiramente, o estudo focou na avaliação da cinética de hidratação e dos mecanismos de dispersão de pastas de cimento com aditivos dispersantes. Então, foram caracterizadas as propriedades mecânicas de argamassas produzidas com tais aditivos.

O assunto proposto apresenta interesses acadêmicos e práticos. Do ponto de vista acadêmico, a caracterização dos mecanismos de dispersão e da cinética de hidratação de matrizes cimentícias produzidas com aditivos dispersantes é bastante complexa porque ocorrem fenômenos interdependentes. Portanto, a pesquisa oferece desafios científicos significativos que requerem esforços substanciais durante a campanha experimental.

Do ponto de vista prático, compreender a influência dos aditivos dispersantes na cinética de hidratação e distanciamento das partículas de materiais cimentícios é necessário

para selecionar cimentos e aditivos com compatibilidade adequada. Tal abordagem pode servir para otimizar a formulação de argamassas e concretos com propriedades do estado fresco e endurecido otimizadas para determinadas aplicações. Além disso, pode servir de referência para fabricantes de aditivos para a formulação de produtos com melhor eficiência com cimentos de diferentes fontes. Como resultado, uma melhoria na tecnologia de materiais cimentícios e aditivos dispersantes pode ser obtida.

1.2. Objetivos geral e específicos

O objetivo geral do projeto é caracterizar a interação entre aditivos dispersantes e materiais cimentícios. Para isso, foram definidos os 4 objetivos específicos, descritos a seguir:

I. Investigar e compreender os mecanismos de dispersão de partículas de cimento proporcionados por aditivos dispersantes compostos por lignina oxidada e éter de policarboxilato, baseando-se em suas propriedades químicas e físicas.

II. Avaliar como as propriedades do ligante influenciam a capacidade de dispersão dos aditivos e compreender como ocorre a adsorção preferencial do agente dispersante por determinada fase do cimento ou adição.

III. Analisar a influência dos aditivos na cinética e nos mecanismos de hidratação e na microestrutura de pastas de cimento.

IV. Avaliar como a interação cimento-adição-aditivo influencia as propriedades da matriz no estado fresco e suas propriedades mecânicas.

1.3. Justificativa

O emprego de aditivos dispersantes em matrizes cimentícias começou na década de 1930 e atualmente os aditivos dispersantes são um componente fundamental para a produção de argamassas e concretos. A principal função desses aditivos é melhorar o comportamento reológico da matriz, facilitando as operações de lançamento, consolidação e acabamento dos elementos produzidos. Com isso, também são obtidas melhorias significativas na resistência mecânica e na durabilidade da matriz.

Como os aditivos dispersantes atuam na interface cimento/água da matriz, podem ocorrer interações que levem a problemas como retardo na pega, segregação e perda de homogeneidade da matriz. Com isso, há um efeito negativo significativo no desenvolvimento de resistência mecânica da matriz e pode ocorrer uma diminuição na sua durabilidade. Portanto, analisar a compatibilidade cimento-adição-aditivo é fundamental para caracterizar os mecanismos de dispersão de partículas e a cinética de hidratação e para analisar como esses processos influenciam as propriedades do estado fresco e endurecido da matriz.

Essa proposta é particularmente importante no Brasil, porque os cimentos do país apresentam composição química bastante variada dependendo da localidade de produção. Com isso, pode ocorrer a adsorção seletiva das moléculas do dispersante em determinadas fases do ligante, diminuindo sua eficiência. Portanto, a avaliação da interação entre aditivos dispersantes e materiais cimentícios é crucial para evitar comportamentos inesperados.

1.4. Estrutura do trabalho

O capítulo 1 apresenta o trabalho, os objetivos e justificativa da pesquisa. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre materiais cimentícios, contendo um breve histórico sobre o uso de cimentos compostos e aditivos químicos. Neste capítulo, também são apresentadas as propriedades químicas e físicas desses materiais.

O capítulo 3 traz um estudo preliminar com os aditivos dispersantes analisados, para a definição dos teores adequados para a realização da campanha experimental. O capítulo 4 trata da caracterização da interação entre materiais cimentícios e aditivos dispersantes, mostrando a influência dos aditivos na dispersão de partículas, na cinética de hidratação do cimento e nas propriedades do estado fresco e endurecido das matrizes estudadas.

O capítulo 5 apresenta um caso prático sobre o emprego de aditivos dispersantes em matrizes cimentícias e uma possível metodologia para a correção de comportamentos indesejados quando existe erro na dosagem de aditivo. O capítulo 6 apresenta pesquisa realizada em âmbito nacional para entendimento do uso do cimento e tipos de aditivos químicos. O capítulo 7 apresenta os comentários finais do trabalho e, por fim, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para a realização desta pesquisa.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Cimento Portland

O cimento Portland é um material inorgânico finamente moído que reage com a água, formando uma pasta que endurece e desenvolve resistência mecânica (NEVILLE, 2016; IBRACON, 2017). É conhecido como aglutinante hidráulico porque os produtos formados pelas reações químicas têm propriedades resistentes à água e são capazes de ligar várias partículas, como agregados (CINCOTTO, 2011b). É o principal material usado na engenharia de construção para produzir concreto estrutural.

2.1.1. Histórico

Como breve histórico, é possível citar que a evolução das argamassas e concretos tomou grande impulso no século XVIII com as investigações efetuadas pelo engenheiro John Smeaton. Foram efetuados diversos testes até a obtenção de um material mais adequado para suportar a ação agressiva da água do mar. Estes testes foram realizados para a reconstrução de um farol no sudeste da Inglaterra (Farol de Eddystone em Cornall) (IBRACON, 2017).

Considerando-se a baixa troca de experiências naquela época, cimentos similares foram redescobertos na Europa em até 6 oportunidades até 1830. Em 21 de outubro de 1824, Joseph Aspdin, um construtor de Leeds, recebeu do Rei George IV a patente de n° 5022 do Cimento Portland. Aparentemente Aspdin se baseou em seus antecessores, sobretudo Vicat, para produzir seu ligante hidráulico (IBRACON, 2017).

2.1.2. A produção do cimento Portland

De acordo com a *International Energy Agency* (PALES; LEVI; VASS, 2019), o setor de cimento é o terceiro maior consumidor industrial de energia, devido o processo de clinquerização ocorrer em fornos rotativos a temperaturas de 1450 ^{o}C. Com o constante

aumento da população global juntamente com as necessidades de desenvolvimento de infraestrutura, a demanda por cimento e concreto aumenta significativamente.

A produção do cimento Portland se inicia pela moagem e mistura de argila, minerais e calcário em proporções adequadas. No caso de forno rotativos com pré-aquecedores, como apresentado na figura 2.1, ocorre primeiramente a calcinação do calcário a aproximadamente 900 ºC. Durante esse processo, a temperatura permanece praticamente constante porque o processo de descarbonatação é endotérmico. Quando todo o calcário foi calcinado, a temperatura aumenta rapidamente de 900 °C para 1.250 °C. Durante essa rápida progressão, formam-se C_3A, C_4AF e belita, cuja formação consome toda a sílica disponível (AÏTCIN, 2008).

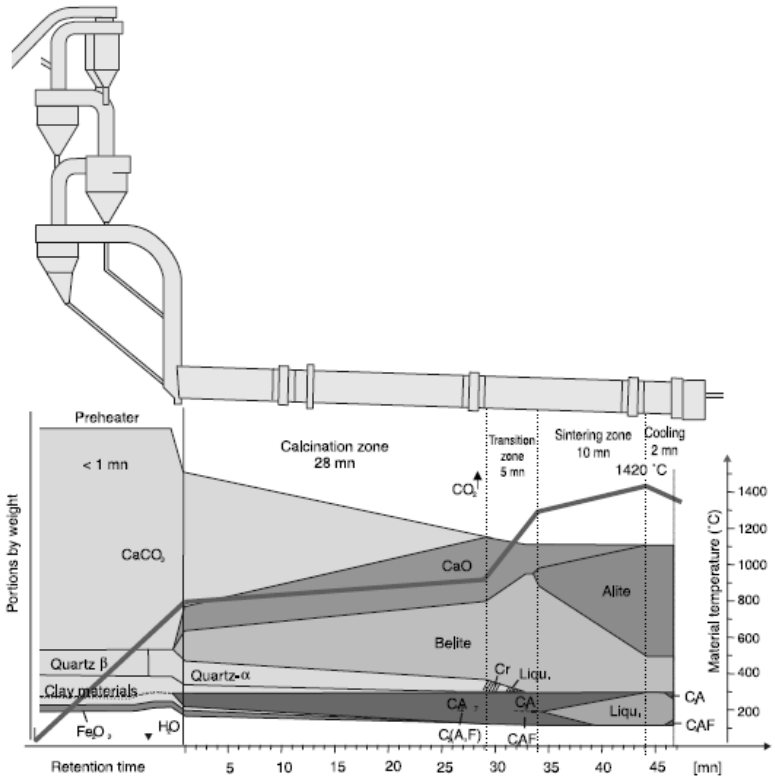


Figura 2.1 - Esquema de formação de clínquer em um forno com pré-aquecedor (AÏTCIN, 2008).

Nessa temperatura, ainda existe CaO livre que reagirá com parte da belita para produzir cristais de alita. Quando o material sai da zona de transição, chega-se à zona mais quente do forno, onde a temperatura atinge cerca de 1450 °C. No final desta zona, teoricamente, todo o CaO residual foi combinado com a belita. Entretanto, sempre existe uma pequena quantidade de cal não combinada restante no clínquer, na ordem de 0,5 a 1,0% em massa, identificada como cal livre na análise química do cimento (AÏTCIN, 2008). Após a finalização desse processo, o clínquer recebe adições de gipsita e é moído.

2.1.3. A composição química e mineralógica do cimento

Os principais constituintes do cimento Portland estão descritos na Tabela 2.1. É um composto policristalino composto por um clínquer e uma fonte de sulfato de cálcio. Como as matérias-primas estão em fusão incipiente durante o processo de clinquerização, as fases formadas não são puras e contêm certas quantidades de elementos substituintes em sua estrutura, alterando sua composição. Alita e belita são a denominação de silicatos tricálcico e bicálcico com óxidos substituintes, respectivamente (CINCOTTO, 2011b).

Tabela 2.1 - Fases constituintes do cimento Portland sem adições (CINCOTTO, 2011b).

Fase	Composição em óxidos	Representação	Óxidos substituintes
Alita	$3CaO.SiO_2$	α-C_3S	MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3
Belita	$2CaO.SiO_3$	β-C_2S	Al_2O_3, Fe_2O_3, SO_3, K_2O, MgO
Aluminato tricálcico	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	K_2O, Na_2O, Fe_2O_3, SiO_2
Ferroaluminato tetracálcico	Série (x = 0-1) $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$	C_4AF (x= 0,5)	MgO, SiO_2, TiO_2
Periclásio	MgO	M	-
Cal livre	CaO	C	-
Arcanita	K_2SO_4	$K\bar{S}$	-
Tenardita	Na_2SO_4	$N\bar{S}$	-
Langbeinita cálcica	$K_2O.2CaO.3SO_3$	$KC_2\bar{S}_3$	-
Aftitalita	$3K_2O.Na_2O.2SO_3$	$K_3N\bar{S}_2$	-

Notação simplificada adotada em química do cimento: S = SiO_2; C = CaO; A = Al_2O_3; F = Fe_2O_3; M= MgO; N = Na_2O; K = K_2O; $\bar{S}$ = SO_3.

A fonte de sulfato mais comum (expressa como SO_3) nos cimentos Portland comuns é a gipsita ($CaSO_4.2H_2O$), que é adicionado ao clínquer durante a moagem. Devido à temperatura elevada nesta operação, a gipsita pode desidratar, formando hemi-hidrato ($CaSO_4.0{,}5H_2O$) e anidrita ($CaSO_4$) (CINCOTTO, 2011b). Hemi-hidrato é a forma de sulfato mais solúvel, enquanto anidrita é a menos solúvel. O sulfato de cálcio atua como um regulador fixo, retardando a tendência de presa rápida atribuída à fase C_3A altamente reativa (NEVILLE, 2016).

2.2. Cimento composto

O uso do cimento Portland tipo I vem diminuindo nos últimos anos devido à sua substituição por cimentos compostos. Adições, como fíler de calcário, pozolanas (cinzas volantes, sílica ativa e cinzas de casca de arroz) e escória de alto-forno são alguns exemplos de compostos inorgânicos que apresentam um grande potencial como materiais cimentícios suplementares (ANTONI *et al.*, 2012; SCHNEIDER *et al.*, 2011; SHI; JIMÉNEZ; PALOMO, 2011; SIDDIQUE; KHAN, 2011).

A utilização de adições para a produção de cimentos compostos se iniciou na década de 1970, após a primeira crise do petróleo, onde os produtores buscaram maneiras mais eficientes, em termos energéticos, para produzir o cimento Portland (AÏTCIN, 2008). Além disso, esses compostos começaram a ser usados em concretos na tentativa de fornecer um destino para resíduos ou subprodutos gerados por outras indústrias (SIDDIQUE; KHAN, 2011). No entanto, eles melhoram a durabilidade, a resistência e a permeabilidade de concretos e ajudam a diminuir o consumo geral de energia e as emissões de CO_2 pela fabricação de cimento (GARTNER; HIRAO, 2015; SCHNEIDER, 2015).

2.2.1. Breve histórico

A idéia de adicionar outros materiais no concreto vem desde a época do Império Romano (a.C), onde já eram adicionados outros materiais na confecção do concreto. De acordo com pesquisas anteriores (AÏTCIN; FLATT, 2016) apenas após a 2ª Guerra mundial os benefícios do concreto composto foram descobertos. Um desses casos ocorreu no meio do século XIX, com o cimento conhecido como "*Rosendale cement*". Trata-se de um cimento produzido a partir de calcário argiloso e que tem este nome devido ao local onde foi criado, Rosendale District no Estado de Nova York.

Ainda de acordo com estes autores, em 1933 o engenheiro Bertrand H. Wait iniciou as experiências misturando cimento Portland com o cimento Rosendale e produziu um concreto 12 vezes mais resistente contra o resfriamento e aquecimento do concreto. A partir de 1934, este cimento composto passou a ser utilizado em estradas e grandes obras nos Estados Unidos. Com o passar dos anos, muitos estudos sobre adições ao concreto foram desenvolvidos, apresentados em livros, teses e dissertações.

2.2.2. Composição do cimento Portland composto

Em 2018, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) unificou as normas relativas aos tipos de cimento, e relacionou os limites para adições na *NBR 16.697:2018 – Cimento Portland – Requisitos*. De acordo com essa norma, os cimentos compostos podem apresentar a composição apresentada na Tabela 2.2. As principais adições empregadas nos cimentos brasileiros estão descritas subsequentemente.

Tabela 2.2 - Limites de composição do cimento Portland composto (ABNT, 2018)

Designação	Sigla	Clínquer + sulfato de cálcio (%)	Escória de alto forno (%)	Material pozolânico (%)	Material carbonático (%)
Cimento Portland comum	CPI	95-100	0 - 5		
	CPI-S	90 - 94	0	0	6 – 10
Cimento Portland composto com escória de alto forno	CPII-E	51 - 94	6 - 34	0	0 - 15
Cimento Portland composto com material pozolânico	CPII-Z	71 - 94	0	6 - 14	0 - 15
Cimento Portland composto com material carbonático	CPII-F	75 - 89	0	0	11 - 25
Cimento Portland de alto forno	CPIII	25 - 65	35 - 75	0	0 - 10
Cimento Portland pozolânico	CPIV	45 - 85	0	15 - 50	0 - 10
Cimento Portland de alta resistência inicial	CPV	90 - 100	0	0	0 - 10
Cimento Portland branco estrutural	CPB	75 - 100	-	-	0 - 25
Cimento Portland branco não estrutural	CPB	50 - 74	-	-	26 - 50

Escória de alto forno

A escória de alto forno é um subproduto da produção do ferro gusa, resultante do tratamento de minério de ferro em alto-forno. A escória é constituída em sua maior parte de silicatos e alumino-silicatos de cálcio. Esse material é totalmente vítreo e é obtido em forma granulada por resfriamento brusco em água (ABNT, 2018).

Para uso no cimento, as partículas de escória necessitam ser moídas até atingirem um diâmetro médio de 8 μm. Estas características propiciam o preenchimento de vazios de partículas maiores, como as do cimento, o que contribui para melhorar a fluidez de matrizes cimentícias, pois há uma redução da fricção com as partículas de cimento (MORAES, 2010).

A escória reage mais lentamente que o cimento, causando maiores tempo de pega.

Material Pozolânico (Microssílica)

De acordo com a NBR 12653:2014 – Materiais pozolânico – Requisitos (ABNT, 2014), pozolanas são materiais silicosos ou sílico-aluminosos que por si sós, possuem pouca ou nenhuma atividade aglomerante. Entretanto, quando finamente dividido e na presença de água, reage com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente para formar compostos com propriedades aglomerantes.

A sílica ativa é um subproduto da fabricação do silício metálico, das ligas de ferro-silício ou outras ligas de ferro. Este material possui uma estrutura amorfa e elevada superfície específica, sendo encontrado na faixa de diâmetros de 0,1 a 2 µm, o que indica que suas partículas são significativamente menores que as do cimento. Sua superfície específica BET, determinada pela isoterma de adsorção de nitrogênio,(TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001) gira em torno de 15000 a 25000 m²/kg (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Devido à sua característica física, a sílica ativa representa um tipo de pozolana de alta reatividade, e sua ação se dá pela formação de C-S-H. Devido ao seu alto efeito pozolânico, esta adição costuma ser utilizada em teores baixos, quando comparado as demais adições (MORAES, 2010). Em um estudo desenvolvido por Park *et al*. (apud MORAES, 2010), no qual foram medidos os parâmetros reológicos de pastas de cimento e sílica ativa, foi observado que quanto maior o teor desta adição, tanto a viscosidade quanto a tensão de escoamento aumentavam.

Material Carbonático (Fíler calcário)

O fíler calcário é um material carbonático finamente dividido, constituído em sua maior parte de carbonato de cálcio (IBRACON, 2017). Este mineral foi por muito tempo considerado como um material inerte. Entretanto, foi verificado que o fíler calcário também participa do processo de hidratação do cimento, principalmente das reações com os aluminatos de cálcio (CINCOTTO, 2011a).

A adição de fíler calcário tem um importante efeito nas propriedades do concreto no estado fresco e endurecido. As partículas de fíler atuam como pontos de nucleação para a precipitação de C-S-H (silicato de cálcio hidratado), acelerando a hidratação da alita. Tal

processo resulta em um aumento da resistência inicial (CINCOTTO, 2011).

Segundo Irassar, 2009 (apud MORAES, 2010), o uso de fíler calcário promove ainda mudanças na porosidade capilar de misturas cimentícias devido o preenchimento de vazios, o qual pode levar uma redução no consumo de água, para uma mesma trabalhabilidade. Yahia *et al* (apud MORAES, 2010) observaram que, aumentando a superfície específica de 500 m²/kg para 1000 m²/kg, houve melhora no desempenho quanto à fluidez é obtido em decorrência da redução da tensão de escoamento. Nesses casos, o fíler calcário atua preenchendo os vazios devido sua elevada superfície específica, acelerando a hidratação do cimento pela nucleação do C-S-H (MORAES, 2010).

2.3. Hidratação do cimento Portland

Hidratação é o processo pelo qual uma suspensão fluida é transformada em um sólido rígido, à temperatura ambiente, sem a necessidade de agentes de processamento externos. Isso acontece com uma alteração mínima do volume e leva ao desenvolvimento de resistência mecânica. A química do concreto é essencialmente a química subjacente à reação entre cimento e água. Portanto, entender os mecanismos que governam a hidratação pode fornecer os meios para desenvolver materiais e processos mais baratos, eficientes e sustentáveis (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; SCRIVENER; NONAT, 2011).

Como o cimento Portland é um material polifásico complexo, muitos estudos foram realizados em fases puras, com o objetivo de elucidar sua química de hidratação antes de continuar os estudos em cimentos reais. Como a alita é a principal componente do cimento e domina a evolução inicial da resistência, o C_3S puro e a próprio alita têm sido amplamente utilizados em pesquisas (BISHNOI; SCRIVENER, 2009; RHEINHEIMER; CASANOVA, 2012). O aluminato tricálcico também tem sido empregado em estudos sobre sua interação com sulfatos de cálcio (MINARD *et al*., 2007; POURCHET *et al*., 2009; QUENNOZ, 2011).

No contato do cimento com a água, a hidratação inicia e vários fenômenos ocorrem durante todo o processo. É uma sequência de reações químicas entre componentes de clínquer, sulfato de cálcio e água, com cinética e entalpias correspondentes, que levam ao endurecimento. As principais etapas que governam a hidratação são a dissolução das fases do clínquer, nucleação das fases hidratadas, difusão das espécies e crescimento de cristais. O processo da hidratação do cimento é do tipo exotérmico, pois libera calor.

O calor inicialmente liberado é atribuído à molhagem dos grãos, à solubilização dos aluminatos e sulfatos e à reação inicial de precipitação de etringita. Está última unida com o silicato de cálcio hidratado (em menor intensidade) resulta em recobrimento das partículas do cimento por um gel amorfo que diminui a solubilização das fases anidras e reduz a taxa de calor. Após este intervalo de tempo inicia a aceleração das reações devido a formação da alita e C-S-H (LOTHENBACH; SCRIVENER; HOOTON, 2011).

A alita tende a dominar o período de hidratação que compreende a fixação e desenvolvimento inicial da força, porque é o componente mais responsável pela formação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), o principal produto da hidratação (BULLARD et al., 2011a).

A desaceleração da taxa de calor inicia quando a concentração de íons em solução diminui gradativamente em decorrência da precipitação dos compostos hidratados.

Para medição e entendimento das fases de variação do calor, pode-se utilizar a calorímetria isotérmica. A calorimetria permite medir as trocas de calor desses materiais de modo a obter informações sobre as transições de fase e a sua cinética (Shoifet *et al. apud* MARTINS, 2016).

A Figura 2.2 mostra uma curva geral de fluxo de calor monitorada por calorimetria isotérmica de uma pasta de cimento tipo I. Os principais estágios de hidratação são descritos na Tabela 2.3 (BULLARD *et al*., 2011b; CINCOTTO, 2011a; GARTNER *et al*., 2002).

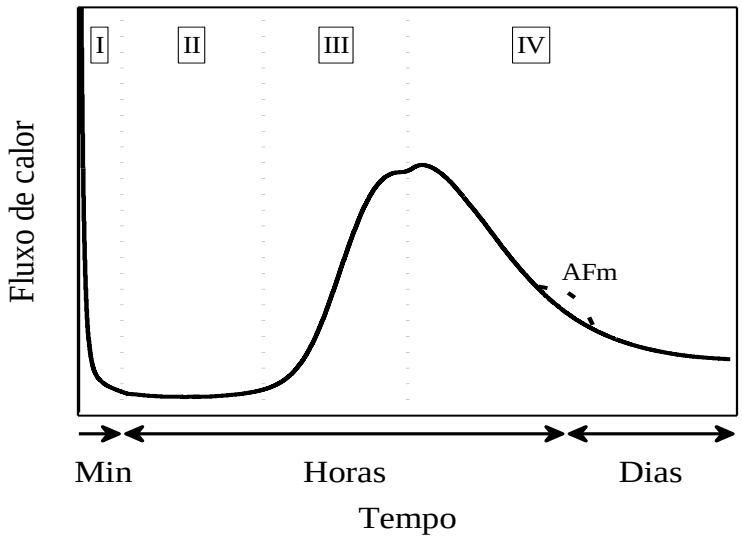


Figura 2.2 - Curva de calor de hidratação de uma pasta de cimento (BULLARD *et al*., 2011b; CINCOTTO, 2011a; GARTNER *et al*., 2002).

Tabela 2.3 - Processos químicos e físicos que ocorrem em cada estágio durante a hidratação de uma pasta (SALVADOR *et al.*, 2016a).

Período	Designação	Processo químico	Processo físico
I	Período pré-indução	Rápida dissolução dos sulfatos alcalinos, gipsita, alita e aluminato. Formação inicial de etringita.	Grande liberação de calor.
II	Período de indução	Baixa atividade durante este estágio. A alita e a gipsita dissolvem-se para equilibrar as concentrações de Ca^{2+} e SO_4^{2-} na fase líquida.	Baixa evolução do calor. A formação contínua de etringita aumenta a viscosidade da pasta.
III	Período de aceleração	A taxa de hidratação da alita aumenta, com a consequente formação de portlandita e C-S-H. (A hidratação de C_3A continua formando etringita, quando sulfatos estão presentes, ou monossulfoaluminato, na ausência de sulfatos.)	Alta taxa de liberação de calor. A matriz endurece, a resistência mecânica aumenta e a porosidade diminui.
IV	Período de desaceleração	A taxa de hidratação diminui. A hidratação de C_3A consome a etringita, formando monosulfoaluminato.	A resistência mecânica aumenta a taxas mais baixas, diminuindo a porosidade. Retração pode ocorrer.

Os produtos de hidratação identificados em pastas endurecidas são apresentados na Tabela 2.4 (CINCOTTO, 2011a).

Tabela 2.4 - Produtos de hidratação do cimento Portland comum (CINCOTTO, 2011a).

Espécie química	Fórmula	Representação	Observações
Silicato de cálcio hidratado	$xCaO.SiO_2.yH_2O$	C-S-H	Forma-se com substituintes na estrutura (Al^{3+}, SO_4^{2-}). O importante é a relação C/S que varia com a composição do cimento e condições de hidratação.
Portlandita	$Ca(OH)_2$	CH	É produto de hidratação dos silicatos; um pequeno teor pode provir da cal livre, hidratada no armazenamento.
Brucita	$Mg(OH)_2$	MH	Forma-se do MgO nas idades iniciais. Transforma-se em seguida na hidrotalcita.
Hidrogranada	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	C_3AH_6	Produto estável de hidratação do C_3A. O Al^{3+} é em parte substituído pelo Fe^{3+} na hidratação do C_4AF.
Aluminato tetracálcico hidratado	$4CaO.Al_2O_3.19H_2O$	C_4AH_{13}	Produtos metaestáveis de hidratação do C_3A; transforma-se no C_3AH_6. O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} na estrutura, quando formado do C_4AF.
Aluminato dicálcico octahidratado	$2CaO.Al_2O_3.8H_2O$	C_2AH_8	
Etringita (AFt)	$6CaO.Al_2O_3.3SO_3.32H_2O$	$C_6AS_3H_{32}$	Produto de reação entre o C_3A e a gipsita ou anidrita, formado nas primeiras idades. O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} quando formado do C_4AF. Pode incorporar também Si^{4+} na estrutura.
Monossulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm)	$4CaO.Al_2O_3.SO_3.12H_2O$	C_4ASH_{12}	Forma-se a partir da etringita. O Fe^{3+} substitui o Al^{3+} quando formado do C_4AF.
Hidrotalcita	$[Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2]$	$[M_{0,75}A_{0,25}(OH)_2]$	Os íons Mg^{2+} são substituídos por Al^{3+} e Fe^{3+} e as cargas positivas são balanceadas por ânions, como o CO_3^{2-}. As moléculas de H_2O ocupam pontos interlamelares.

Normalmente, um cimento Portland comum é aproximadamente 30 a 50% hidratado em 1 dia. O grau de hidratação aumenta até 80% até 28 dias e a matriz atinge cerca de 75% da resistência do projeto. Após esse período, a maior parte do material não hidratado restante é a fase de belita de reação lenta (SCRIVENER; NONAT, 2011).

2.4. Aditivos químicos

Os aditivos químicos modificam uma ou várias propriedades do concreto fresco e endurecido, corrigindo algumas das limitações tecnológicas do cimento Portland (Ramachandran *et al.*, 1998 apud I. BAUER, 2016). Seu uso não é mais uma questão comercial, mas sim uma questão de progresso, ciência, durabilidade e sustentabilidade (I. BAUER, 2016). Seu uso varia muito de um país para outro. Por exemplo, no Japão e no Canadá, quase 100% do concreto contém pelo menos um redutor de água e um agente arrastador de ar (AÏTCIN; FLATT, 2016).

2.4.1. Breve histórico

O uso de aditivos no concreto também tem um histórico antigo, pois conforme cita Coutinho (COUTINHO, 2006) os romanos adicionavam clara de ovo, sangue, banha ou leite aos concretos para melhorar a trabalhabilidade das misturas. Nas últimas décadas, os estudos e funções dos aditivos evoluíram devido ao seu benefício à trabalhabilidade e durabilidade de misturas cimentícias. O uso de aditivos dispersantes à base de polímeros naturais remonta à década de 1930, já os aditivos plastificantes à base de polímeros sintéticos foram introduzidos na década de 1960, por meio de pesquisas realizadas no Japão e na Alemanha.

Os aditivos superplastificantes sintéticos, chamados de "nova geração", possibilitam uma redução de água de até 40%. Desenvolvidos na década de 1980, tais aditivos têm capacidade de dispersão devido a efeitos estéricos em vez de repulsão eletrostática (AÏTCIN; FLATT, 2016). Tais efeitos são mais bem explicados nas figuras 2.3 e 2.4, respectivamente.

O uso de aditivo à base de polímeros sintéticos foi introduzido no Brasil para uso em concreto usinado na década de 1980. Devido a isso, possibilitou a execução de obras como as de contenção de encostas no Parque da Catacumba no bairro da Lagoa no Rio de Janeiro, onde foi executado o bombeamento de concreto, por mais de 100 metros de altura, exigindo

assim um concreto com alta plasticidade. Um amplo trabalho de divulgação dos aditivos sintéticos foi realizado, inicialmente junto aos calculistas e com as concreteiras. Atualmente, todos os fornecedores de aditivos prestam algum tipo de suporte técnico ao mercado para auxiliar na utilização do produto (CONSTRULIGA, 2017).

2.4.2. Tipos de aditivos químicos

De acordo com a NBR 11768-1:2019 - Aditivos para concreto de cimento Portland. (ABNT, 2019), os aditivos são classificados de acordo com os resultados obtidos com seu uso, como apresentado na Tabela 2.5.

Em um estudo realizado em 2015 na Turquia (ALBAYRAKA; CANBAZA; ALBAYRAK, 2015), observou-se que o aditivo mais utilizado nas obras é o plastificante, seguido pelo redutor de pega. Os demais aditivos não somaram mais que 8% da pesquisa. Muitos aditivos químicos são utilizados em baixa dosagem ou muito baixa dosagem e a razão para isso é que eles atuam na interface da partícula de cimento, seja líquido-sólido (superplastificantes) ou líquido-vapor (redução de retração ou incorporador de ar) (AÏTCIN; FLATT, 2016).

Para estatísticas do uso do aditivo químico no Brasil, foi realizado pela autora uma pesquisa com empresas fabricantes de concreto (concreteiras) em território nacional. Como resultado, o aditivo plastificante foi citado como o mais utilizado com 73,7% e na sequência o aditivo superplastificante com 21,1%. Mais detalhes do resultado da pesquisa estão no capítulo 6.

Tabela 2.5 - Classificação dos aditivos químicos de acordo com a NBR 11768:2019.

Designação	Sigla	Função
Acelerador de pega	AP	Promove a redução dos tempos de pega do cimento
Acelerador de resistência	AR	Aumenta a taxa de desenvolvimento das resistências iniciais do cimento, com ou sem modificação do início de pega
Acelerador de pega para concreto projetado	APP	Altera imediatamente a reologia do concreto projetado, promovendo aderência ao substrato e acelera a hidratação do cimento aumentando as resistências iniciais
Aditivo para concreto vibroprensado	CVP	Facilita o processo de vibroprensagem do concreto
Compensador de retração	CR	Reage com o cimento e água, produz etringita ou hidróxido de cálcio, leva ao aumento de volume, compensando a retração
Controlador de hidratação	CH	Retarda e controla a hidratação do cimento
Incorporador de ar	IA	Promove a incorporação intencional de microbolhas de ar na matriz cimentícia durante o amassamento. As microbolhas são separadas entre si, uniformemente distribuídas, estáveis e mantêm estas características no estado endurecido
Incorporador de ar para concreto leve	IA-L	Promove a incorporação intencional de bolhas de ar na matriz para produzir concretos com densidade abaixo de 2 000 kg/m^3
Modificador de viscosidade retentor de água	MV-RT	Retém a água dentro do concreto diminuindo o efeito de exsudação
Modificador de viscosidade antisegregante	MV-AS	Reduz a segregação de concretos fluidos ou auto-adensáveis e também permite desenvolver concretos submersos
Redutor de água tipo 1	RA1	Permite reduzir o conteúdo de água, sem modificar a consistência do concreto. Ainda, pode modificar a consistência do concreto, melhorando a trabalhabilidade sem redução do conteúdo de água
Redutor de água tipo I/acelerador	RA1-A	Combina os efeitos de um aditivo redutor de água tipo 1 (função principal) e de um aditivo acelerador de pega (função secundária).
Redutor de água tipo 1/retardador	RA1-R	Combina os efeitos de um aditivo redutor de água tipo I1(função principal) e de um aditivo retardador de pega (função secundária)
Redutor de água tipo 2	RA2	Permite maior redução de água no concreto em relação redutor de água tipo 1 sem modificar a consistência. Ainda, melhora consideravelmente a trabalhabilidade do concreto sem alterar a quantidade de água
Redutor de água tipo 2/retardador	RA2-R	Combina os efeitos de um aditivo redutor de água tipo 2 (função principal) e de um aditivo retardador de pega (função secundária)
Redutor de água tipo 2/acelerador	RA2-A	Combina os efeitos de um aditivo redutor de água tipo 2 (função principal) e de um aditivo acelerador de pega (função secundária)
Redutor de retração	RR	Reduz a retração autógena, atuando na diminuição da tensão superficial da água presente no concreto
Redutor de corrosão	RC	Potencializa a diminuição da corrosão da armadura do concreto por inibir a entrada de íons cloretos em seu interior
Redutor de absorção capilar	RAC	Diminui a absorção capilar por efeito físico, quando a resistência à água sob pressão é limitada ou inexistente
Redutor de permeabilidade	RP	Diminui a permeabilidade capilar por efeito de cristalização. Os compostos formados são suficientemente estáveis para resistir à água sob pressão

2.4.3. Aditivos dispersantes

Os aditivos dispersantes, conforme consta na tabela 2.6, geralmente são adicionados à mistura do concreto para dispersar as partículas de cimento e melhorar suas propriedades de

fluidez usando, assim, uma menor quantidade de água, o que possibilita a obtenção de concretos mais resistentes (KALLIOLA *et al.*, 2015). De acordo com Aïtcin, 2016, as experiências com o uso do concreto mostram que, quando a relação água-cimento é menor que 0,40, geralmente é impossível fazer um concreto com um abatimento maior que 100 mm ao misturar somente água e cimento. No entanto, a experiência também mostra que, ao usar um superplastificante, é possível transformar esse concreto em um concreto auto-adensável com um relação água-cimento menor que 0,35.

Os aditivos plastificantes podem ser à base de materiais naturais ou sintéticos, como por exemplo o lignosulfonato que é proveniente da lignina presente nos vegetais (GAMBARATO, 2010), e o éter de policarboxilato que é sintetizado em laboratório. Uma das diferenças entre o aditivo plastificante para o aditivo superplastificante, de acordo com NBR 11768-1:2019, é o índice de abatimento do tronco de cone, sendo que o aditivo plastificante apresenta redução de água superior a 5% em relação ao concreto de referência e o aditivo superplastificante possibilita redução superior a 12%. A figura 2.3 mostra um exemplo de partículas de cimento com repulsão estérica causada por um aditivo superplastificante.

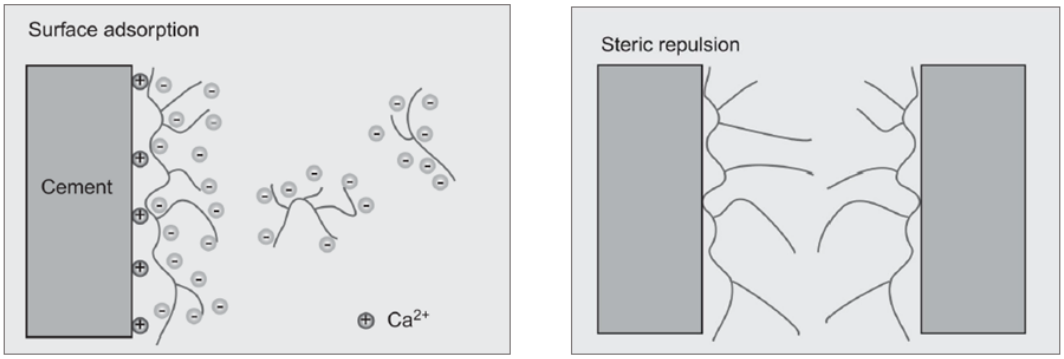


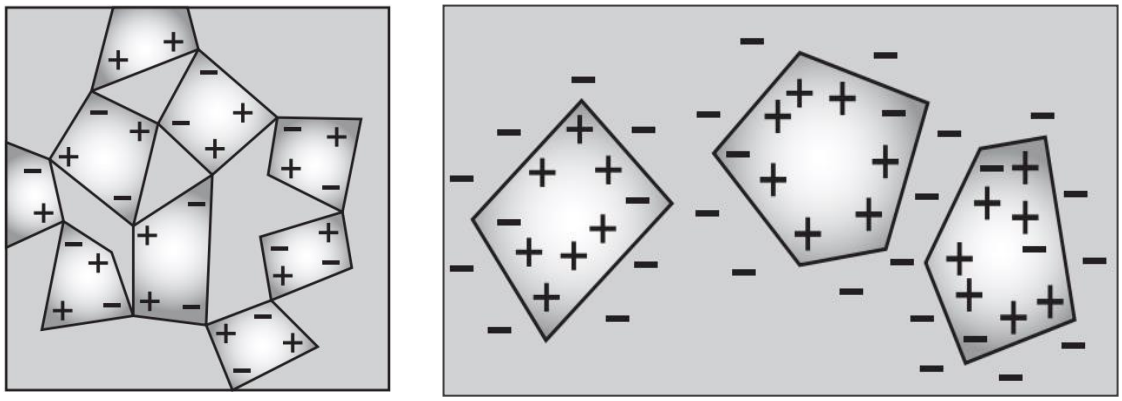
Figura 2.3 - Interação entre cimento e aditivo superplastificante (AÏTCIN; FLATT, 2016).

Os aditivos à base de lignosulfonatos já são utilizados para compósitos cimentícios desde 1930. Este material, também chamado de lignina sulfonada, é obtido como um subproduto do processo de polpação da madeira, para obtenção da celulose. Podem ser obtidos também pela sulfonação de ligninas obtidas por processos Kraft (OLIVEIRA, 2015), em que a lignina é produzida pela reação da madeira com sulfeto de sódio em meio básico. (SALIBA; RODRIGUEZ, 2001).

Para melhor entendimento do trabalho dos aditivos nos compósitos cimentícios, importante citar que a maioria das superfícies sólidas na água é carregada. Isso ocorre porque, devido à sua alta permissividade dielétrica, a água é um bom solvente para íons. A carga

superficial surge da dissociação de grupos de superfície e/ou adsorção específica de íons ou polímeros iônicos.

Para os aditivos redutores de água, FERRAZ, 2009, considera os principais componentes ativos como sendo agentes tensoativos. São substâncias que se concentram na interface entre duas fases não miscíveis, alterando as forças de natureza físico-química que atuam nessa interface. As substâncias são adsorvidas pelas partículas de cimento que ficam carregadas negativamente (figura 2.4), o que resulta em repulsão entre partículas, tornando estável a sua dispersão. As bolhas de ar também são repelidas de forma que não pode fixar nas partículas de cimento. As partículas de cimento, igualmente carregadas, repelem-se e mais superfície fica disponível para reagir com a água.



(a) (b)

Figura 2.4 - Dispersão das partículas de cimento carregadas eletricamente. (a) Antes de inserir o aditivo. (b) Após inserir o aditivo com partículas dispersas (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Lignina oxidada

Os aditivos químicos à base de lignina (lignosulfonatos) foram os primeiros dispersantes utilizados como aditivos redutores de água para o concreto. Seu uso iniciou na década de 1930 (AÏTCIN; FLATT, 2016). A lignina é um subproduto do processo de fabricação de celulose (obtido a partir do licor negro resultante do processo de cozimento da madeira) e atualmente é utilizado pela indústria para a geração de energia.

A palavra lignina vem do Latim *lignum*, que significa madeira. Trata-se de um dos principais componentes dos tecidos de gimnospermas e angiospermas, ocorrendo em vegetais e tecidos vasculares. Sabe-se que a lignina tem um importante papel no transporte de água, nutrientes e metabólicos, sendo responsável pela resistência mecânica dos vegetais (FENGEL; WEGENER, 1984 apud GAMBARATO, 2010).

A quantidade da lignina presente na madeira depende de sua espécie: é mais alta em madeira macia (de 25% a 35%) do que em madeira mais rígida (de 18% a 25%) (FERREIRA, 2006). Estimativas apontam que dos 70 milhões de toneladas de lignina obtida nos processos de polpação, menos de 2% é isolada e utilizada em aplicações de alto valor agregado. Os outros 98% são queimados nas próprias usinas como combustível de baixo valor calórico (AFINKO POLÍMEOS, 2019).

Com sua estrutura e propriedades químicas únicas, uma grande variedade de produtos químicos a granel e finos, particularmente compostos aromáticos são potencialmente obtidos a partir da lignina (ZARZESKI *et al.*, 2010 apud OLIVEIRA, 2015). É possível a utilização da lignina sem que se realizem modificações específicas no substrato, como por exemplo a queima para geração de energia, aditivo na fabricação de blocos e porcelanas, na construção de asfalto para aumentar a resistência à água e à rachaduras, porém aplicações de maior valor exigem ligninas com propriedades mais adequadas, como a resina fenólica e os aldeídos aromáticos que são provenientes de resíduos industriais, como o licor negro, a lignina kraft e o lignosulfonato (OLIVEIRA, 2015).

Dos compostos que podem ser produzidos por meio de oxidação de lignina, a vanilina constitui-se como o mais conhecido e mais valorizado (SILVA *et al.* Apud OLIVERIA, 2015). A vanilina tem uma ampla gama de aplicações, sendo usada na indústria de alimentos, como fragrância na indústria de perfumes e cosméticos e na indústria química e farmacêutica. (PRIEFERT *et al.* Apud OLIVEIRA, 2015).

Mesmo após muitos estudos terem sido realizados, a lignina ainda não tem sua estrutura completamente determinada, o que se deve principalmente à grande diversidade de sua estrutura quando se passa de um vegetal para outro, ou até mesmo quando são analisadas partes diferentes de uma mesma planta (GAMBARATO, 2010). Para melhorar os efeitos de redutor de água da lignina, muitos estudos foram feitos para modificar a estrutura da lignina e lignosulfonatos, como a oxidação, hidroximetilação e sulfometilação (Pang *et al.*, 2008; Yu *et al.*, 2013 apud Aïtcin 2016). Estes estudos apresentaram eficácia na melhoria da dispersão das partículas de cimento (AÏTCIN; FLATT, 2016).

A lignina oxidada tem sido estudada para aplicação como aditivo plastificante, porém devido a diversidade de sua matéria prima não é possível fixar suas propriedades. Então, quando uma nova espécie é utilizada para obtenção da lignina, é necessário sua caracterização e avaliação dos resultados obtidos a partir de seu uso. Uma das características da lignina é que

aproximadamente 25% do total de sólidos no licor negro usado são açúcares, que podem ter um forte efeito retardador no tempo de pega do concreto (AÏTCIN; FLATT, 2016). Uma das vantagens de se utilizar este produto para fins de material de construção é o reaproveitamento de um material que seria subutilizado (com geração de energia), já que suas propriedades podem agregar muito mais valor, conforme exemplificado no parágrafo anterior.

Éter de policarboxilato

Os aditivos ditos como "mais modernos" são menos frequentemente baseados no uso de subprodutos industriais, mas sim em moléculas sintéticas ou polímeros especialmente produzidos para a indústria do concreto (AÏTCIN; FLATT, 2016). Os polímeros sintéticos, como o policarboxilato, podem alcançar até 40% de redução de água, mas geralmente têm uma baixa tolerância a minerais argilosos. Estes polímeros têm uma estrutura em forma de "pente" (Figura 2.5), pois geralmente consiste em uma cadeia principal portando grupos carboxílicos, aos quais cadeias laterais não iônicas estão ligadas (AÏTCIN; FLATT, 2016).

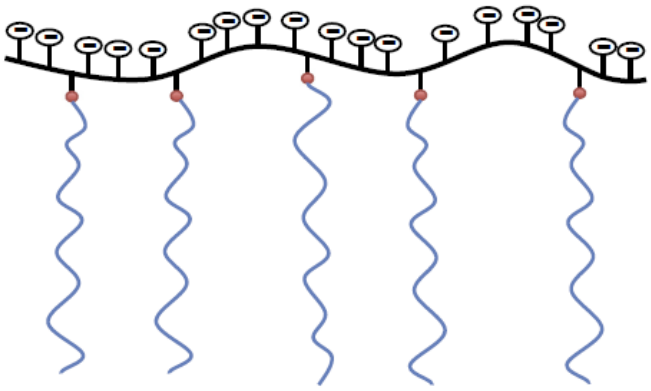


Figura 2.5 - Desenho esquemático de uma estrutura de éter de policarboxilato (GELARDI *et al*., 2016).

Os grupos carboxílicos dissociados em água conferem uma carga negativa à cadeia principal, que por sua vez é responsável pela adsorção do superplastificante nas partículas de cimento com carga positiva. Por se tratar de polímeros de estrutura combinada, as cadeias laterais neutras, por sua vez, estabilizam o sistema por impedimento estérico, devido à resistência à interação, sob determinadas circunstâncias, das cadeias dos polímeros adsorvidos em duas partículas diferentes. Embora a adsorção dependa fortemente do número de substâncias carboxílicas livres, a estabilização estérica depende da quantidade e comprimento das cadeias laterais do polímero adsorvido (AÏTCIN; FLATT, 2016).

Em relação ao aditivo à base de lignina, a carga resultante de partículas de cimento dos

polímeros sintéticos como policarboxilatos (PCEs) é menor em comparação com a induzida pela lignina (AÏTCIN; FLATT, 2016). Dentre os aditivos superplastificantes, em termos de capacidade de redução de água, os aditivos a base de PCE, estão entre os mais utilizados para esta finalidade (AÏTCIN; FLATT, 2016).

2.5. Influência dos aditivos dispersantes nas propriedades de sistemas cimentícios

Os aditivos químicos agem na interface das partículas de cimento influenciando assim características da pasta, como a trabalhabilidade, cinética de hidratação, comportamento reológico, resistência mecânica e durabilidade. O princípio geral desta influência está ligado às cargas elétricas na superfície da partícula de cimento em contato com a água.

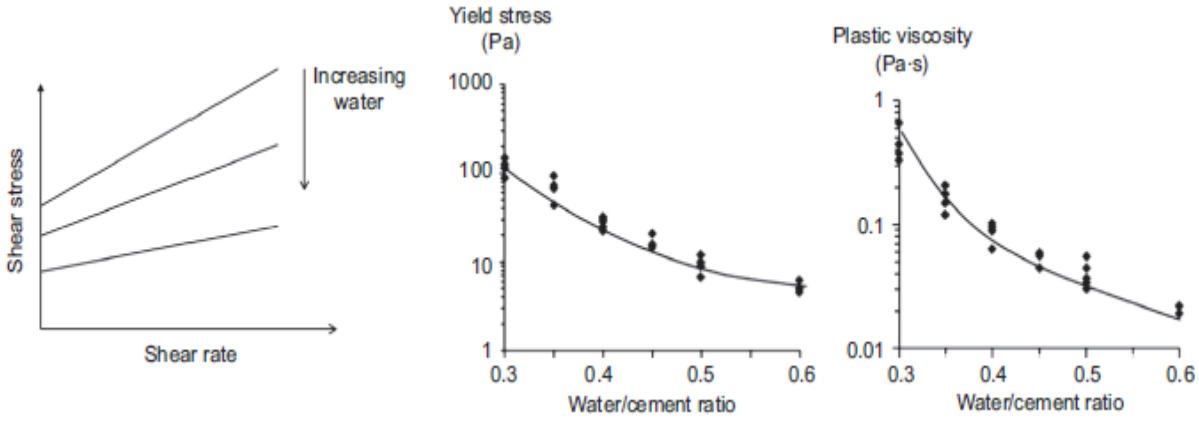
De acordo com AÏTCIN; FLATT, 2016 a mineralogia das partículas do cimento condiciona a natureza e densidade das cargas elétricas, assim como sua granulometria, ou seja, nesse caso existe uma diferença de cargas elétricas para o cimento tipo I e para o cimento composto com diferentes minerais. Não existem padrões nas normas de cimentos para trabalhabilidade com aditivos. Portanto, combinações de cimento e plastificantes devem ser testados caso a caso, para maiores detalhes e grandezas de sua influência. Nos itens seguintes, são apresentadas as principais características de pastas de cimento que são alteradas devido ao uso de aditivo dispersantes.

2.5.1. Trabalhabilidade

A trabalhabilidade é um termo usado na engenharia em que classifica-se os concretos em fácil de aplicar, manusear ou bombear (MARTINS, 2011).

O volume de água, geralmente expresso em termos de razão água/cimento (a/c) ou água/ligante, tem uma influência significativa na tensão de cisalhamento (Figura 2.6a), tensão de escoamento (Figura 2.6b) e na viscosidade plástica (Figura 2.6c) da pasta de cimento. De acordo com MEHTA e MONTEIRO (2014) a influência da relação água/cimento no concreto em estado fresco pode ser explicada como consequência do aumento do distanciamento entre as partículas.

O uso dos aditivos dispersantes permite a redução da relação a/c, conforme citado no item 2.4.3, sem alterar as propriedades reológicas e mecânicas da pasta.



(a) (b) (c)

Figura 2.6 - Influência do volume de água nos compósitos cimentícios (YAHIA; MANTELLATO; FLATT, 2016).

2.5.2. Cinética de hidratação

A cinética é a área da físico-química que estuda a velocidade das reações químicas.

O prolongamento do período de indução é o resultado mais comum observado na hidratação do cimento com uso de aditivo dispersante. Contudo, o efeito na hidratação da pasta nem sempre é apenas retardar o tempo de pega. Por exemplo, os aditivos podem alterar a velocidade de reação, bem como a liberação de calor e deslocar o pico de depleção de sulfato. Tais mudanças podem levar a uma curva calorimétrica totalmente diferente entre tipos distintos de aditivos (AÏTCIN; FLATT, 2016).

A figura 2.7 representa a hidratação do cimento com aditivo superplastificante. É possível notar a distância entre as partículas de cimento, o aditivo superplastificante e a necessidade de maior prolongamento das agulhas do C-S-H, o que resulta em retardo na pega.

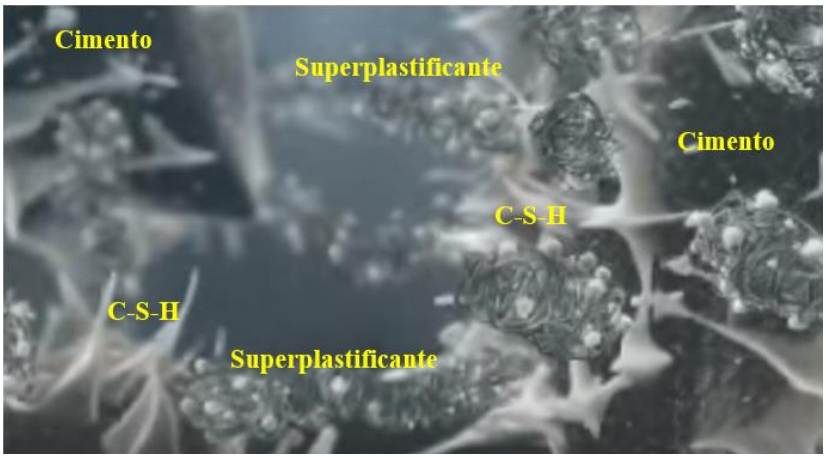


Figura 2.7 - Formação de C-S-H em partículas de cimento com superplastificante (LAFARGE, 2018)

2.5.3. Comportamento reológico da matriz cimentícia no estado fresco

Reologia é a ciência que estuda a deformação e/ou fluxo dos materiais, submetidos a uma tensão (MARTINS, 2011).

O comportamento reológico da pasta de cimento é influenciado pelo tipo de cimento e sua composição química, a relação a/c usada, os materiais suplementares e aditivos químicos. Os efeitos desses vários parâmetros na pasta de cimento são mostrados esquematicamente na Figura 2.8, onde observa-se o decréscimo da tensão de escoamento da pasta com o emprego de aditivos dispersantes (AÏTCIN; FLATT, 2016).

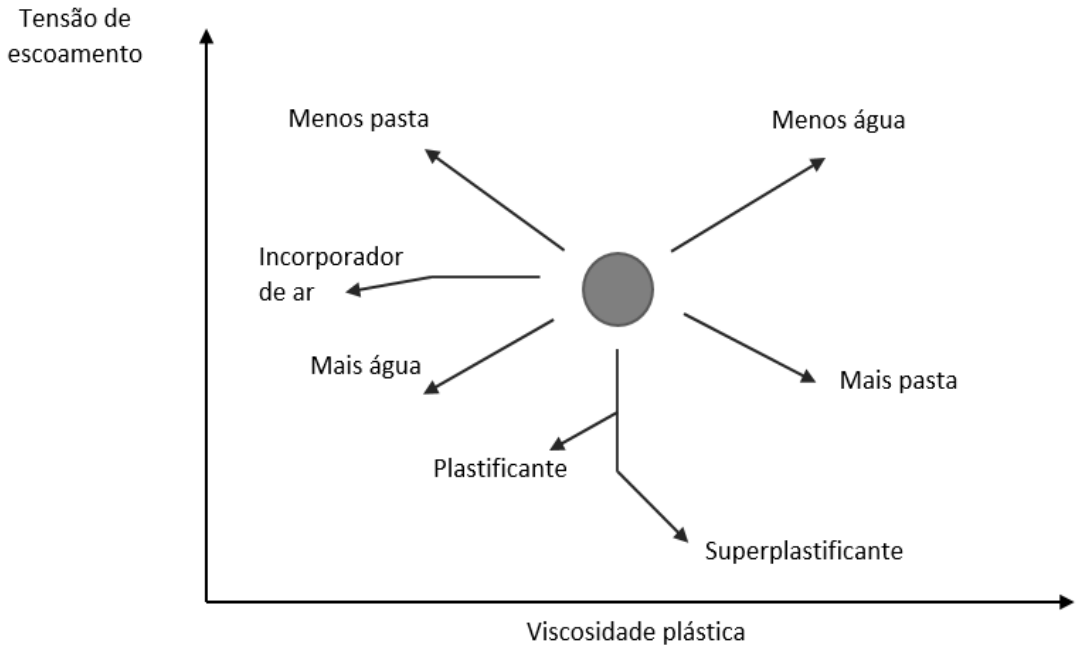
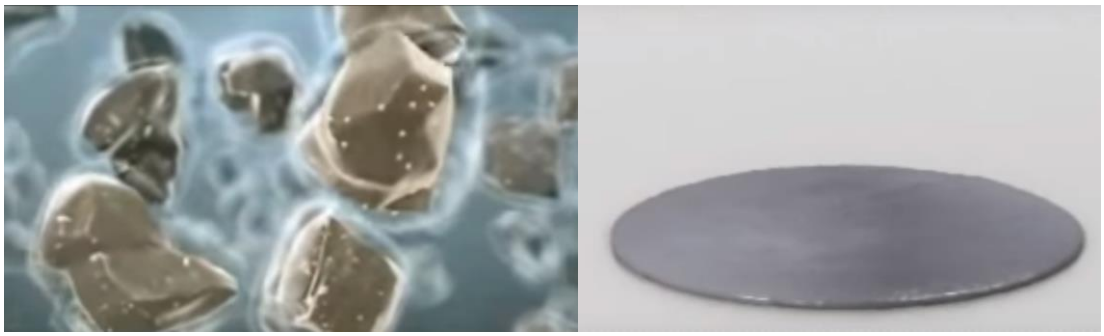


Figura 2.8 - Influência da formulação da pasta de cimento no seu comportamento reológico. Adaptado de (AÏTCIN; FLATT, 2016).

Os aditivos dispersantes são usados para aumentar a fluidez do concreto sem adicionar água (LAFARGE, 2018). As moléculas do aditivo separam fisicamente as partículas de cimento, neutralizando sua força de atração por efeito de repulsão (plastificante) ou por efeito estérico (superplastificante). Consequentemente, o concreto permanece fluido por mais tempo e é mais fácil de manusear, mais resistente e mais duradouro. A Figura 2.9 ilustra partículas de cimento sem aditivo dispersante e partículas com aditivo superplastificante com efeito estérico, assim como mostra um ensaio de espalhamento comparativo.

(a)



(b)

Figura 2.9 - (a) Ilustração de partículas de cimento e ensaio de espalhamento sem ação de aditivo dispersante. (b) Com ação de aditivo dispersante. (LAFARGE, 2018).

2.5.4. Resistência mecânica

A resistência mecânica de uma pasta de cimento pode ser verificada pela sua microestrutura e presença de C-S-H, na fase endurecida. O menor índice de vazios no concreto permite uma maior homogeneidade do C-S-H, aumentando assim a resistência mecânica da pasta. O índice de vazios ou poros livres em um concreto com aditivo plastificante é menor que um convencional devido à sua fluidez, pois a produção das bolhas de ar ocorre pela ação dos vórtices criados pelas pás do misturador (AÏTCIN; FLATT, 2016).

Se o concreto é muito fluido, os vórtices são formados facilmente, mas a pasta e a

argamassa não conseguem estabilizar suficientemente as bolhas de ar e estas migram rapidamente para a superfície do concreto sob pressão de flutuação. Pelo contrário, quando a viscosidade do concreto aumenta, é mais difícil a mistura do concreto, de modo que é necessário gerar mais energia para criar os vórtices responsáveis pela formação das bolhas de ar e o compósito é geralmente muito estável e limita a mobilidade das bolhas de ar (AÏTCIN; FLATT, 2016).

2.5.5. Durabilidade

A durabilidade do concreto depende de sua microestrutura quando hidratado. De acordo com *ACI Committee* 201 (*apud* MEHTA e MONTEIRO, 2014) , a durabilidade do concreto de cimento Portland é definida como sua capacidade de resistir à ação de intempéries, ataque químico, abrasão, ou qualquer outro processo de deterioração.

A baixa relação a/c que pode se obter em um concreto com aditivo dispersante é uma maneira eficiente de retardar os agentes agressivos para a corrosão da armadura do concreto, pois a promoção de um crescimento mais homogêneo de hidratos (C-S-H) impacta positivamente a microestrutura. Isso contribui para diminuir a porosidade capilar, melhorando a durabilidade da pasta (MARCHON; FLATT, 2016).

3. Caracterização dos aditivos dispersantes

3.1. Introdução

Este capítulo trata de uma campanha experimental preliminar para a caracterização das dos aditivos compostos por lignina oxidada e por éter de policarboxilato. O objetivo foi determinar as dosagens adequadas de cada um deles para seu emprego em pastas de cimento. Além dos ensaios de caracterização das propriedades químicas e físicas dos aditivos, foram realizados ensaios em pastas de cimento para determinação dos teores críticos e de saturação de cada aditivo.

3.2. Metodologia experimental

3.2.1. Materiais

Os materiais selecionados para a realização da campanha experimental estão descritos na Tabela 3.1. A caracterização dos materiais está descrita subsequentemente.

Tabela 3.1 - Materiais selecionados para a realização da campanha experimental.

Material	Tipo
Cimento	CP V ARI
Água	Deionizada
Aditivos dispersantes	Lignina oxidada e éter de policarboxilato

Cimento

O cimento utilizado para a pasta de cimento foi o tipo CP V ARI fornecido pela Holcim do Brasil. Sua composição química foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) está na Tabela 3.2 sua composição mineralógica determinada

por difração de raios-X (DRX) com refinamento de Rietveld pelo método do padrão externo está na Tabela 3.3 e propriedades químicas e físicas estão na Tabela 3.4.

Tabela 3.2 - Composição química do cimento determinada por FRX.

Composto	**Quantidade (% em massa)**
Perda ao fogo	3,08
CaO	64,30
SiO_2	19,76
Al_2O_3	4,68
Fe_2O_3	3,01
SO_3	2,49
MgO	1,33
K_2O	0,86
Na_2O	0,32
Componentes minoritários	0,17
Total	100,0

Tabela 3.3 - Composição mineralógica do cimento determinada por DRX.

Fase	**Quantidade (% em massa)**
C_3S	66,4
C_2S	8,9
C_3Ac	3,4
C_3Ao	0,7
C_4AF	10,8
CaO	0,4
$CaCO_3$	5,4
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	1,1
$CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$	2,9
Total	100,0

Tabela 3.4 - Propriedades químicas e físicas do cimento.

Propriedade	Resultado
Calor de hidratação total[a] (J/g)	451,2
Relação molar C_3A/SO_3	0,58
Resíduo insolúvel (%)	0,80
Superfície específica BET (m^2/g)	1,39
d_{10} (µm)	2,34
d_{50} (µm)	15,71
d_{90} (µm)	41,49

[a] O calor total de hidratação foi calculado a partir da composição mineralógica do cimento determinada por DRX, como a soma relativa dos calores de hidratação das fases individuais (C_3S: 510 J/g; C_2S: 260 J/g; C_3A: 1100 J/g; C_4AF: 410 J/g (TAYLOR, 1990)).

Água

A água utilizada era deionizada (Milli-Q, condutividade igual a 0,055 µS/cm, resistividade igual a 18,2 MΩ.cm e teor de carbono orgânico a 10 ppb).

Lignina oxidada

O aditivo dispersante composto por lignina oxidada foi fornecido pela Suzano Papel e Celulose. Seu processo de produção não foi informado por se tratar de segredo industrial. Seu teor de sólidos era de 40,0% em massa e seu pH era igual a 9,8.

Éter de policarboxilato

O aditivo dispersante composto por éter de policarboxilato foi fornecido pela Construquímica Indústria e Comércio de Produtos para Construção. Seu processo de produção não foi informado por se tratar de segredo industrial. Seu teor de sólidos era de 58,3% em massa e seu pH era igual a 5,1.

3.2.2. Dosagem e preparação de pastas de cimento

As pastas de cimento foram produzidas com uma relação água/cimento (a/c) igual a 0,45. O aditivo composto por lignina oxidada (LO) foi utilizado nas dosagens de 0,50, 1,0,

1,5, 2,0 e 2,5% sobre a massa de cimento (% smc) e o aditivo baseado em éter de policarboxilato (PC) foi utilizado nos teores de 0,01, 0,05, 0,10, 0,25 e 0,50% smc. É importante ressaltar que o teor de água de cada aditivo foi reduzido do teor de água adicionado à pasta, para manter a relação a/c constante. Pastas sem aditivo também foram produzidas, denominadas de pastas referência (REF).

Foram produzidos 200 g de pasta pela adição do cimento à água e sua posterior mistura em um misturador IKA RW 20 acoplado com uma hélice de 4 pás modelo R1342 por 1 min a 1500 rpm. Depois desse tempo, o misturador foi desligado e as paredes internas do recipiente foram raspadas durante 1 min e a massa obtida foi incorporada à pasta, para evitar problemas de heterogeneidade. Então, o aditivo foi adicionado à pasta e mistura foi realizada por mais 1 min a 1500 rpm. Assim que essa etapa foi finalizada, a pasta foi destinada aos ensaios pertinentes. Cabe ressaltar que o processo de preparação foi conduzido em laboratório com temperatura constante a 20 ºC e umidade igual a 60%.

3.2.3. Ensaios realizados

Os ensaios realizados para a realização da campanha preliminar estão mostrados na Tabela 3.5. Tais ensaios foram conduzidos para analisar as propriedades iniciais dos aditivos, como seu efeito na cinética de hidratação e para a determinação de seu teor crítico e de saturação. Esses ensaios estão descritos subsequentemente.

Tabela 3.5 - Ensaios realizados na campanha preliminar

Ensaio	Amostra	Idade / período	Referência
Calorimetria isotérmica	Pasta no estado fresco	0 - 96 h	(SALVADOR *et al.*, 2016b)
Determinação do espalhamento pelo *mini-slump*	Pasta no estado fresco	5 min após adição do aditivo	(TAN *et al.*, 2017)

Calorimetria isotérmica

Calorimetria isotérmica foi realizada a 23 ºC durante 96 h com 8,0 g de pasta de cimento, utilizando um calorímetro isotérmico TAMAir. Esse ensaio foi realizado para analisar como os aditivos influenciam a cinética de hidratação de pastas de cimento. Com isso, o teor adequado de cada aditivo pode ser selecionado para a execução dos demais ensaios.

Determinação do espalhamento por mini-slump

A determinação do espalhamento pelo método do mini-slump é realizada em um tronco de cone fabricado com polimetilmetacrilato parecido ao cone de Abrams (ABNT, 1998) em escala reduzida. O diâmetro superior mede 20 mm, o inferior 40 mm e a altura é igual a 60 mm. O tronco de cone é colocado sobre uma placa de vidro e preenchido com pasta fresca. Após o preenchimento, o cone é retirado verticalmente na velocidade de 5 mm/s para minimizar efeitos de inércia (TAN; BERNAL; PROVIS, 2017). Depois de 30 s, o diâmetro de espalhamento é medido com paquímetro. Cada pasta é avaliada em triplicata, para a obtenção de dados reprodutíveis. Com isso, podem ser determinados os teores crítico e de saturação de cada aditivo. A operação do ensaio pode ser observada na figura 3.1.

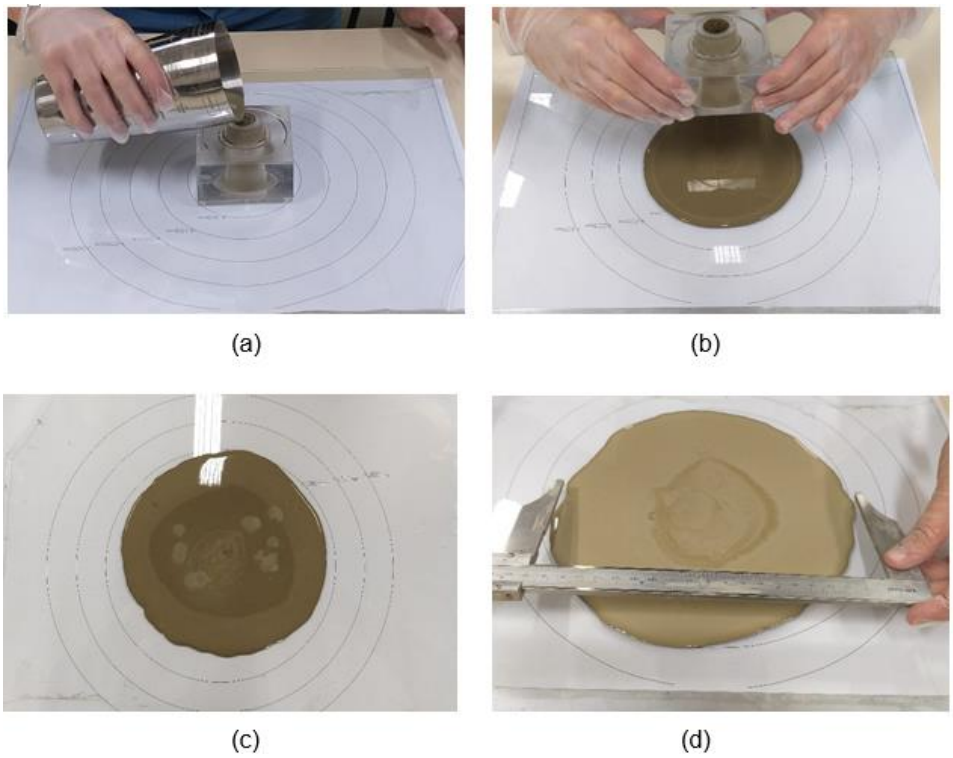


Figura 3.1 - (a) Pasta de cimento com policarboxilato sendo inserida no molde. (b) Adensamento da pasta na placa de vidro. c) Pasta após adensamento. (d) Medição do diâmetro de abertura com paquímetro.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Calorimetria isotérmica

As figuras 3.2 e 3.3 apresentam as curvas de fluxo de calor obtidas com pastas de cimento produzidas com aditivos compostos por lignina oxidada e éter de policarboxilato,

respectivamente. A Tabela 3.6 mostra os pontos característicos dessas curvas, determinados de acordo com (SALVADOR *et al.*, 2016c). As conclusões derivadas dessa análise estão apresentadas subsequentemente.

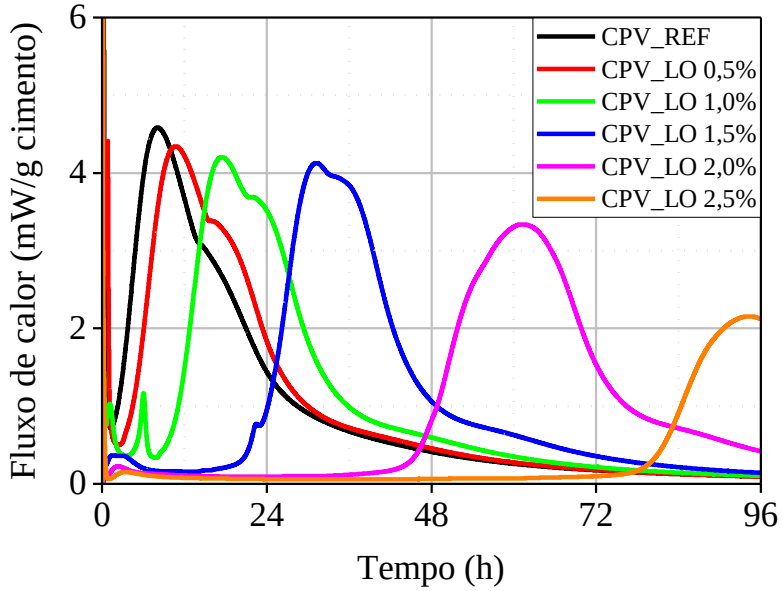


Figura 3.2 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com lignina oxidada.

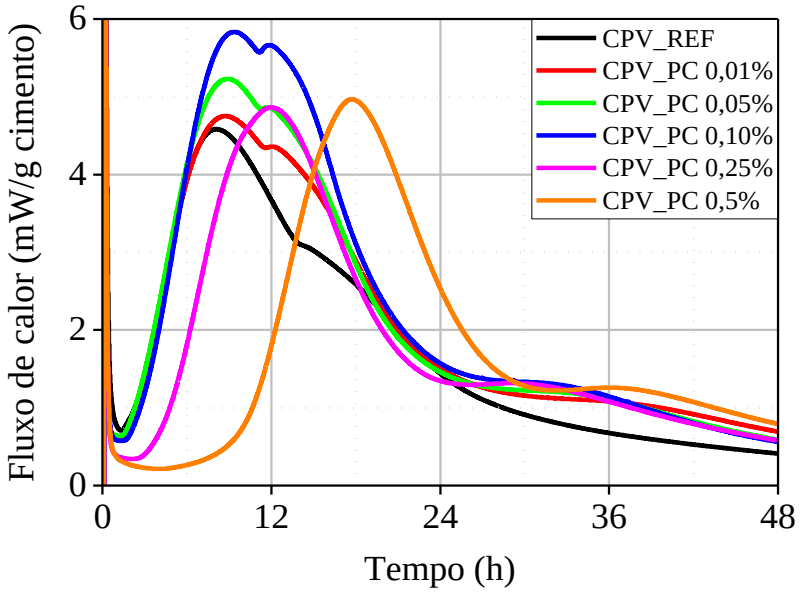


Figura 3.3 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com éter de policarboxilato.

Tabela 3.6 - Análise das curvas de fluxo de calor.

Amostra	Tempo de indução (h)	Taxa de reação (mW/g.h)	Máximo fluxo de calor (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J/g)
CP V_REF	2,2	0,875	4,58	252,8
CP V_LO 0,5%	4,1	0,761	4,34	245,1
CP V_LO 1,0%	10,4	0,721	4,20	183,2
CP V_LO 1,5%	23,7	0,644	4,13	24,7
CP V_LO 2,0%	46,2	0,335	3,34	12,1
CP V_LO 2,5%	80,6	0,221	2,16	11,4
CP V_PC 0,01%	2,10	0,881	4,75	262,6
CP V_PC 0,05%	2,12	0,923	5,23	278,9
CP V_PC 0,10%	2,68	1,05	5,83	306,3
CP V_PC 0,25%	4,21	0,821	4,86	229,1
CP V_PC 0,50%	10,2	0,789	4,97	196,2

Observa-se que o aditivo composto por lignina oxidada aumenta consideravelmente o tempo de indução das pastas, causando grandes retardos no tempo de pega das pastas. Nota-se que com a dosagem de 2,5% smc, o início do pico principal de hidratação se dá após 80h, o que é totalmente inviável para aplicação em concreto em escala real. Por esse motivo, as dosagens mais adequadas para emprego desse aditivo estão abaixo de 1,0% smc, para evitar comportamentos inesperados no tempo de pega e endurecimento de matrizes cimentícias. Soma-se o fato de períodos de 24 horas ou mais para início de endurecimento do cimento, prejudicarem cronogramas usuais de obras.

O aditivo composto por éter de policarboxilato não altera o tempo de indução da pasta significativamente na dosagem de 0,05% smc, conforme apresentado na Tabela 3.6. Além disso, nessa dosagem aumenta a velocidade de reações e aumenta a energia liberada no principal processo de hidratação. Com dosagens mais elevadas, o tempo de pega e de endurecimento ficam comprometidos. Portanto, esse aditivo deve ser usado em dosagens abaixo de 0,05% smc.

3.3.2. Determinação do espalhamento *por mini-slump*

A figura 3.4 apresenta as curvas de espalhamento por dosagem de aditivo obtidas pelo ensaio de mini-slump. É possível observar que o teor de saturação do aditivo composto por

lignina oxidada é 1,8% smc, aproximadamente. Já o aditivo comporto por éter de policarboxilato, apresenta teor de saturação ao redor de 0,10% smc. Portanto, as dosagens recomendadas desses aditivos devem estar abaixo dos seus respectivos teores de saturação.

A diferença do espalhamento entre os aditivos ocorre devido sua formulação química. A lignina é um subproduto e, portanto, não tem composição e estrutura molecular definida. Já o policarboxilato é sintético, sendo possível controlar sua estrutura molecular, obtendo-se maior eficiência de dispersão.

Para a lignina oxidada o espalhamento para teores entre 0,50% e 0,75% mostraram diferença que foi considerada adequada para o estudo e está na margem utilizada pelo mercado para aditivos à base de lignina. Para o éter de policarboxilato teores entre 0,01% e 0,05% mostraram a maior diferença de espalhamento (maior inclinação da curva) e foram considerados adequados para a presente pesquisa.

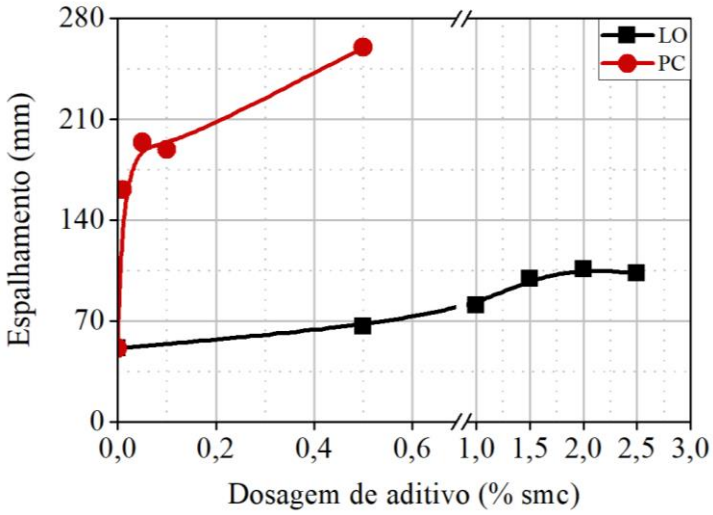


Figura 3.4 - Curvas de espalhamento por *mini-slump*.

3.4. Conclusões parciais

Pelos resultados obtidos pelos ensaios de calorimetria isotérmica e espalhamento por mini-slump, foram determinados os teores máximos a serem utilizados nos ensaios posteriores. Devido ao tempo de pega, a dosagem do aditivo composto por lignina oxidada deve ser abaixo de 1,0% smc. Já o aditivo composto por éter de policarboxilato deve ser usado em dosagens inferiores a 0,05% smc. Portanto, decidiu-se empregar as dosagens de 0,50 e 0,75% smc para a lignina oxidada e 0,01 e 0,05% smc para o éter de policarboxilato,

conforme Tabela 3.7, para os ensaios de cinética de hidratação e para a determinação de resistência mecânica.

Tabela 3.7 - Teores adotados para a metodologia oficial

Aditivo	**Dosagem (% smc)**	**Motivo da escolha**
Lignina oxidada	0,50 e 0,75	Retardo na pega significativo com dosagens acima de 1,0 % smc. Trabalhabilidade com teores entre 0,50% e 0,75% smc satisfatória.
Éter de policarboxilato	0,01 e 0,05	Não ocorre retardo na pega para essas dosagens. Trabalhabilidade para teores de 0,01% e 0,05% satisfatória. Teor de saturação do aditivo é aproximadamente 0,10 % smc

4. Avaliação da interação entre aditivos dispersantes e materiais cimentícios

4.1. Introdução

Esta campanha experimental foi elaborada com o objetivo de estudar o comportamento de matrizes cimentícias produzidas com aditivos dispersantes. Foram considerados a compatibilidade do aditivo com cimento e diferentes adições, os mecanismos de dispersão, a cinética de hidratação, o comportamento reológico e as propriedades mecânicas do material endurecido. Foram avaliadas suspensões, pastas de cimento e argamassas.

O comportamento químico foi avaliado em pastas de cimento pelos ensaios de calorimetria isotérmica e espectrofotometria ultravioleta visível (UV-vis). A caracterização da microestrutura foi realizada por difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O comportamento reológico foi determinado em pastas de cimento por reometria oscilatória. Por fim, o comportamento mecânico foi avaliado em argamassas por meio da determinação da resistência à compressão.

4.2. Metodologia experimental

Os ensaios foram realizados nos laboratórios de Engenharia Civil e de Farmácia da Universidade São Judas Tadeu. Todos os ensaios contaram com o apoio inicial dos técnicos e alunos de iniciação científica. O esquema do programa experimental realizado está representado na figura 4.1.

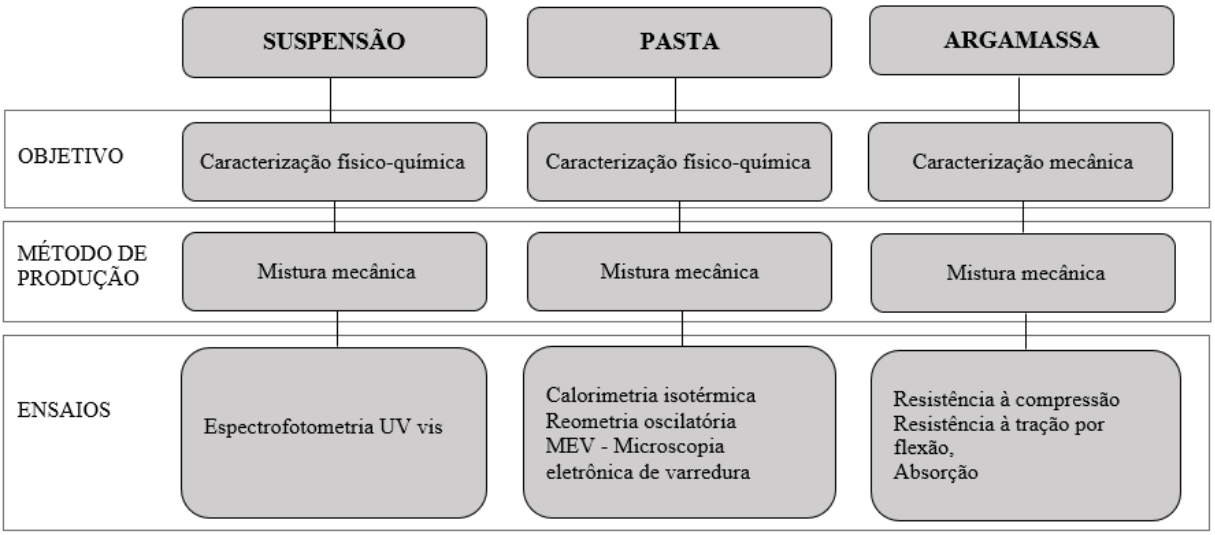


Figura 4.1 - Programa da campanha experimental realizada nesse capítulo.

4.2.1. Materiais

O cimento CP V ARI, água e os aditivos dispersantes são os mesmos utilizados no capítulo 3, cujas descrições estão apresentadas no item 3.2.1. Os demais materiais utilizados nesta campanha experimental estão descritos subsequentemente.

Fíler Calcário

O fíler calcário (FC) foi fornecido pela Holcim do Brasil e já estava pronto para utilização. Era composto por 96% em massa de $CaCO_3$ e sua área específica (BET) era igual a 0,64 m^2/g.

Escória de alto forno

A escória de alto-forno foi fornecida pela Holcim do Brasil. O material foi entregue com distribuição de tamanho de partículas entre 0,1 e 4 mm e necessitou ser moído em moinho de bolas antes de sua utilização. Após a moagem, o material teve 100% de sua massa passante pela peneira 75 µm e sua área específica foi superior a 300 m²/kg.

Sua composição química determinada por FRX está representada na Tabela 4.1. Não foi possível determinar sua composição mineralógica porque o difratograma obtido revelou apenas um grande halo amorfo entre 20 e 37 $^o2\theta$, como observado na figura 4.2. Suas propriedades químicas e físicas estão resumidas na Tabela 4.2.

Tabela 4.1 - Composição química da escória de alto-forno determinada por FRX.

Composto	Quantidade (% em massa)
Perda ao fogo	0,76
CaO	41,72
SiO_2	37,10
Al_2O_3	11,52
Fe_2O_3	0,89
SO_3	0,94
MgO	5,71
K_2O	0,50
Na_2O	0,22
Componentes minoritários	0,64
Total	100,0

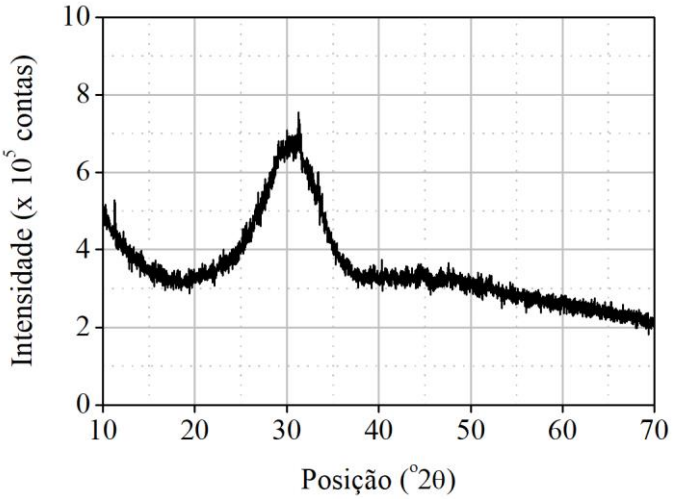


Figura 4.2 - Difratograma obtido com a escória de alto-forno.

Tabela 4.2 - Propriedades químicas e físicas da escória de alto-forno.

Propriedade	Resultado
Resíduo insolúvel (%)	1,41
Superfície específica BET (m^2/g)	0,64
d_{10} (µm)	1,67
d_{50} (µm)	13,38
d_{90} (µm)	37,84

Microssílica

A microssílica foi fornecida pela Tecnosil e já estava pronta para utilização. Era composta por 98% em massa de SiO_2 e sua área específica (BET) era igual a 20 m^2/g, de acordo com boletim técnico do produto / fornecedor.

Agregado miúdo

Foi utilizada areia normal segundo ABNT NBR 7214 (ABNT, 2015), obtida no Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo (IPT). A areia foi fornecida na condição seca em estufa (umidade < 0,2% em massa) e era composta por 95% de SiO_2, de acordo com informações do fornecedor. Tal agregado foi fornecido em 4 faixas de tamanho de partícula diferentes (0,15 a 0,30 mm; 0,30 a 0,60 mm; 0,60 a 1,20 mm; 1,20 a 2,40 mm). Para sua utilização, cada fração foi utilizada na proporção de 25,0% em massa.

4.2.2. Composição e preparação das matrizes cimentícias

Para a produção de todas as matrizes cimentícias, foi utilizado o cimento CP V ARI como referência. Tal cimento recebeu adições de escória de alto-forno, fíler calcário e microssílica todos nos teores de 15 e 30% em massa em substituição à sua massa, separadamente. Os teores de adição foram escolhidos de forma a atender as porcentagens em comum dos principais cimentos brasileiros e de acordo com as faixas da NBR 16.697:2018 (Tabela 2.2). A representação da faixa escolhida está na Figura 4.3. Os aditivos dispersantes empregados foram os compostos por lignina oxidada e éter de policarboxilato.

Cimento composto	Sigla	% da adição
Cimento Portland composto com escória de alto forno	CPII-E	6 - 34
Cimento Portland composto com material pozolânico	CPII-Z	6 - 14
Cimento Portland composto com material carbonático	CPII-F	11 - 25
Cimento Portland de alto forno	CPIII	35 - 75
Cimento Portland pozolânico	CPIV	15 - 50

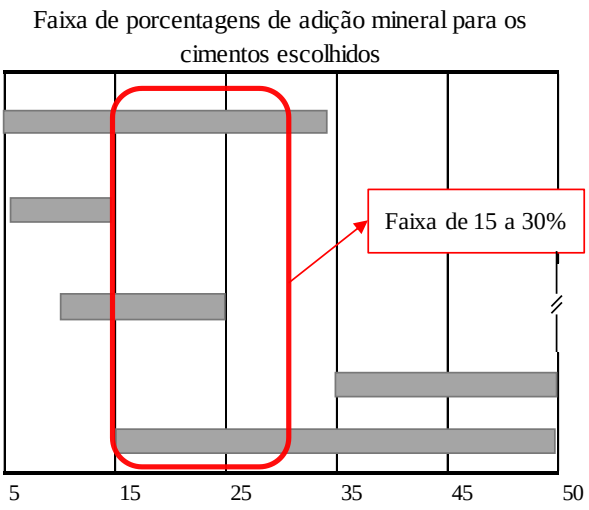


Figura 4.3 – Faixa de teores das adições – Método para escolha.

Suspensões de cimento

Suspensões de cimento com relação a/c igual a 9,0 foram produzidas utilizando um agitador e uma barra magnética (SALVADOR *et al.*, 2016b). Cimento e água foram misturados por 5 min em rotação constante. Então, o aditivo foi adicionado e homogeneizado à suspensão por mais 5 min. É importante salientar que a agitação foi mantida constante durante todo o processo.

O aditivo composto por lignina oxidada foi utilizado nas dosagens de 1,0, 2,0 e 3,0% smc, Essas suspensões foram produzidas para o ensaio de espectrofotometria UV-vis, como uma adaptação do procedimento utilizado por (MINARD *et al.*, 2007). Nas idades de 5, 60 e 120 min após a adição do aditivo, a agitação foi paralisada até que a fase sólida decantasse. Depois disso, uma alíquota de 5 ml da fase líquida foi coletada e filtrada para remoção das partículas sólidas em suspensão. Com o filtrado obtido, foi determinada sua absorbância utilizando um espectrofotômetro UV-vis. A figura 4.4 mostra o processo para preparação das suspensões.

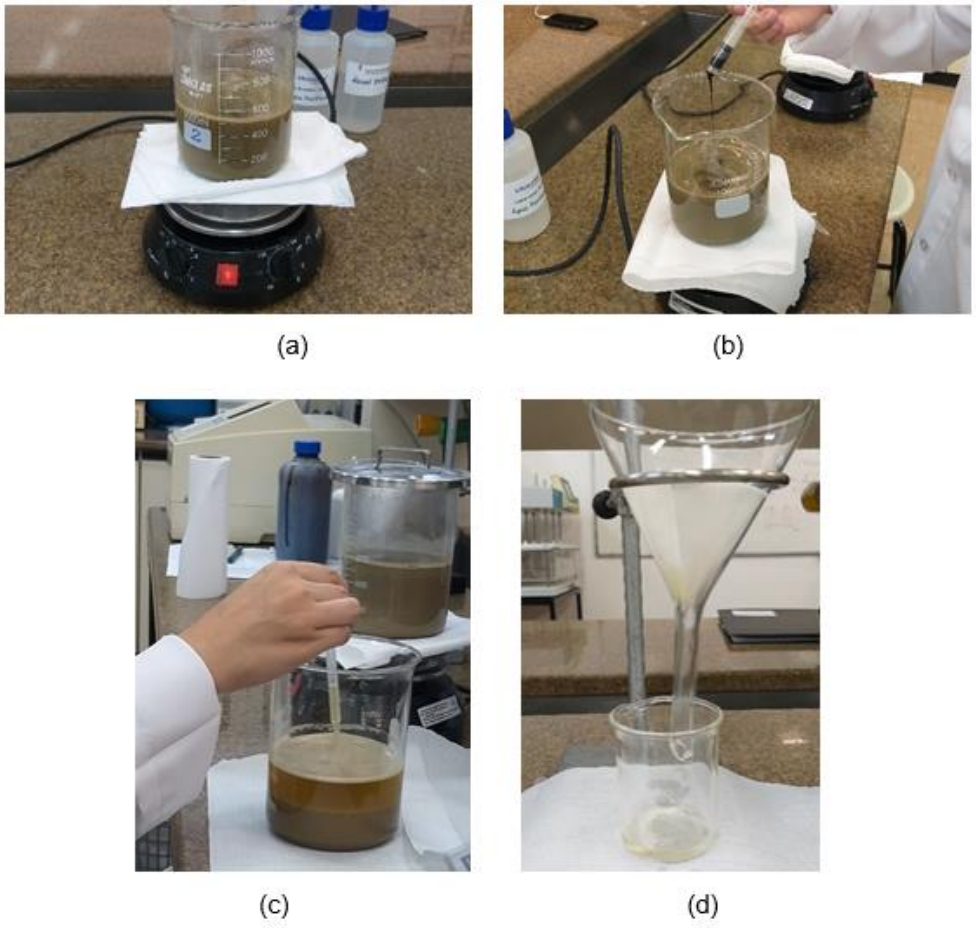


Figura 4.4 - Processo de preparação de suspensões: (a) Mistura no agitador magnético; (b) Adição do aditivo dispersante; (c) Coleta do líquido após sedimentação do material; (d) Filtração para retirada de resíduos sólidos.

Pastas de cimento

As pastas de cimento foram produzidas com uma relação a/c igual a 0,40, considerando a massa do cimento composto. O aditivo composto por lignina oxidada foi utilizado nas dosagens de 0,50 e 0,75% smc e o aditivo baseado em éter de policarboxilato foi utilizado nos teores de 0,01 e 0,05% smc, conforme explicado no item 3.4. O processo de produção foi o mesmo que o descrito no item 3.2.1.

As pastas foram identificadas pela denominação '*CPV_Adição_Aditivo'*, na qual o termo 'adição' corresponde à adição utilizada em determinado teor e o termo 'aditivo' corresponde ao aditivo utilizado em determinada dosagem. Estas pastas foram produzidas para os ensaios de calorimetria isotérmica, determinação do espalhamento pelo *mini-slump*, reometria oscilatória, difração de raios-X, termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura.

Argamassas

As argamassas eram compostas de cimento, adições, água, areia normal e aditivos. Foi utilizado cimento CP V ARI, com adições de fíler calcário e escória de alto-forno nos teores de 30% em substituição à massa de cimento. A composição unitária da argamassa foi igual a 1,0 : 3,0 : 0,48 (cimento : agregado miúdo : água), utilizando 25,0% em massa de cada fração de areia normal, segundo norma NBR 16738:2019 (ABNT, 2019b).O aditivo composto por lignina oxidada foi adicionado a 0,50% smc e o aditivo composto por éter de policarboxilato a 0,05% smc.

Os teores de 0,50% smc de lignina e 0,01% smc de éter de policarboxilato foram desconsiderados neste ensaio, pois o intuito principal é o estudo da interferência do aditivo para a resistência mecânica e não quanto à sua variação de acordo com o teor empregado. As argamassas foram preparadas segundo a NBR 16738:2019 (ABNT, 2019b). Foram produzidos 3 corpos de prova prismáticos de 40 mm x 40 mm x 160 mm (largura x altura x comprimento) para cada idade de ensaio (7 e 28 dias). Esses corpos de prova foram rompidos ao meio e cada parte obtida foi utilizada para o ensaio de determinação da resistência à compressão (corpos de prova de 40 mm x 40 mm x 40 mm).

4.2.3. Ensaios realizados

Os ensaios realizados são citados na Tabela 4.3. Os ensaios estão descritos subsequentemente.

Tabela 4.3 - Ensaios realizados na campanha experimental conduzida.

Ensaio	Amostra	Idade / período	Referência
Espectrofotometria UV-vis	Fase líquida de pastas no estado fresco	5, 60 e 120 min após adição do aditivo	(GELARDI; FLATT, 2015)
Calorimetria isotérmica	Pasta no estado fresco	0 - 96 h	(SALVADOR *et al.*, 2016b)
Determinação do espalhamento pelo *mini-slump*	Pasta no estado fresco	5 min após adição do aditivo	(TAN; BERNAL; PROVIS, 2017)
Reometria oscilatória	Pasta no estado fresco	15 min após adição do aditivo	(ROMANO; CINCOTTO; PILEGGI, 2018)
Microscopia eletrônica de varredura	Pasta no estado endurecido	24 h	(SCRIVENER *et al.*, 2015)
Resistência à compressão	Argamassa endurecida	7 e 28 dias	(ABNT, 2019b)

Espectrofotometria UV-vis

A espectrofotometria UV-vis foi realizada para a obtenção da isoterma de adsorção do aditivo à base de lignina oxidada. Esse ensaio foi conduzido com alíquotas retiradas das suspensões de cimento 5, 60 e 120 min após a adição do aditivo. Nessas idades, uma amostra da suspensão foi retirada com uma seringa e filtrada. A solução obtida foi transferida para uma cubeta de quartzo e sua absorbância foi determinada em um espectrofotômetro UV mini 1240 – Shimadzu, com o comprimento de onda 390 nm.

Esse ensaio foi realizado apenas com as suspensões contendo o aditivo composto por lignina oxidada, pois tais aditivo contém grupos funcionais aromáticos que absorvem radiação ultravioleta (GELARDI; FLATT, 2015). Não foi possível realizar esse ensaio com o aditivo composto por éter de policarboxilato pois sua estrutura molecular é linear e não contém grupos que absorvam radiação ultravioleta.

Calorimetria isotérmica

Os ensaios de calorimetria isotérmica foram realizados conforme item 3.2.3.

Determinação de espalhamento por *mini-slump*

A determinação do espalhamento pelo método do *mini-slump* foi realizada conforme item 3.2.3.

Reometria oscilatória

Este ensaio foi realizado com o intuito de analisar a viscosidade plástica de pastas de cimento com adições e aditivos dispersantes. Imediatamente após a preparação, a pasta foi transferida para um recipiente de 200 ml e colocado em um viscosímetro tipo Brookfield. De acordo com as informações do aparelho, para alta viscosidade utiliza-se o menor rotor e baixa velocidade e, para os fluídos com baixa viscosidade deve ser selecionado o maior rotor e maior velocidade.

Para a presente pesquisa, as medições de viscosidade ocorreram com 2 velocidades do aparelho (36 e 90 rpm). Caso não fossem obtidos valores dentro da escala do aparelho com o primeiro rotor escolhido, ele era trocado até obter a leitura adequada. Na figura 4.4 é apresentado o aparelho com os 4 rotores e a pasta disposta no viscosímetro para leitura.

(a) (b)

Figura 4.5 - Reometria oscilatória. (a) Equipamento. (b) Ensaio em andamento.

Microscopia eletrônica por varredura

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para analisar a microestrutura das pastas de cimento com aditivos em idade específica. A hidratação das pastas foi paralisada às 24 h após sua preparação pelo método da troca de solvente. Esse método foi empregado porque não afeta a estabilidade e a cristalinidade de aluminatos

hidratados (MACIEL *et al.*, 2018).

O procedimento de troca de solvente consiste em 6 passos: primeiramente, a pasta foi imersa em isopropanol (razão solvente/pasta igual a 10) por 1 hora a -4 ºC. Em segundo lugar, o solvente foi substituído por um novo volume de isopropanol (razão solvente/pasta igual a 10) e a pasta foi mantida imersa por 1 h a -4 ºC. Em terceiro lugar, o solvente foi substituído por um novo volume de isopropanol (razão solvente/pasta igual a 50) e a imersão ocorreu por 24 horas a -4 ºC. Em quarto lugar, o isopropanol foi substituído por éter dietílico (razão solvente/pasta igual a 25) e a pasta foi mantida imersa por 24 h a -4 ºC. Em seguida, o solvente foi removido e a amostra foi seca por 30 min a 40 ºC. Finalmente, a pasta foi triturada e moída até um tamanho máximo de 63 µm em um almofariz de ágata.

Os testes foram executados em um microscópio Quanta FEG 650 na voltagem de 20 kV com as mesmas amostras produzidas para DRX e TGA. As amostras foram recobertas com carbono. A morfologia dos hidratos precipitados foi avaliada por feixe de elétrons secundários e sua composição química foi avaliada por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS).

Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão tem o intuito de verificar a influência do uso do aditivo, combinados com diferentes minerais, na resistência mecânica da argamassa. O ensaio foi realizado com 6 corpos de prova de 40 mm x 40 mm x 40 mm, nas idades de 7 e 28 dias. Foi utilizada uma prensa Kratos com capacidade de 20 tf. A velocidade de aplicação de pressão foi igual a 0,45 MPa/s, seguindo as recomendações da NBR 16738 (ABNT, 2019b).

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Espectrofotometria UV-vis

As figuras 4.6 e 4.7 apresentam as curvas de absorbância dos filtrados retirados das suspensões de cimento produzidas com o aditivo à base de lignina oxidada, em relação ao tempo da mistura.

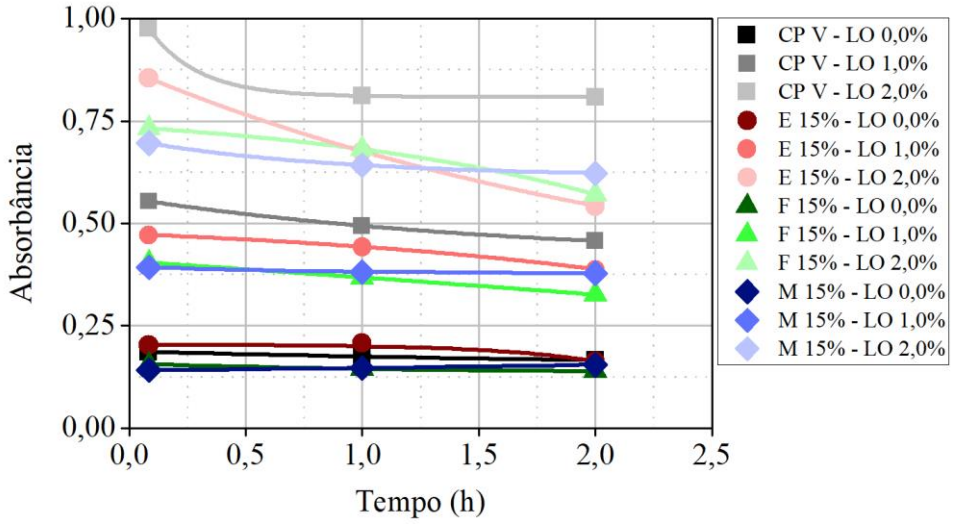


Figura 4.6 - Curvas de absorbância dos filtrados retirados das suspensões de cimento contendo 15% de adição.

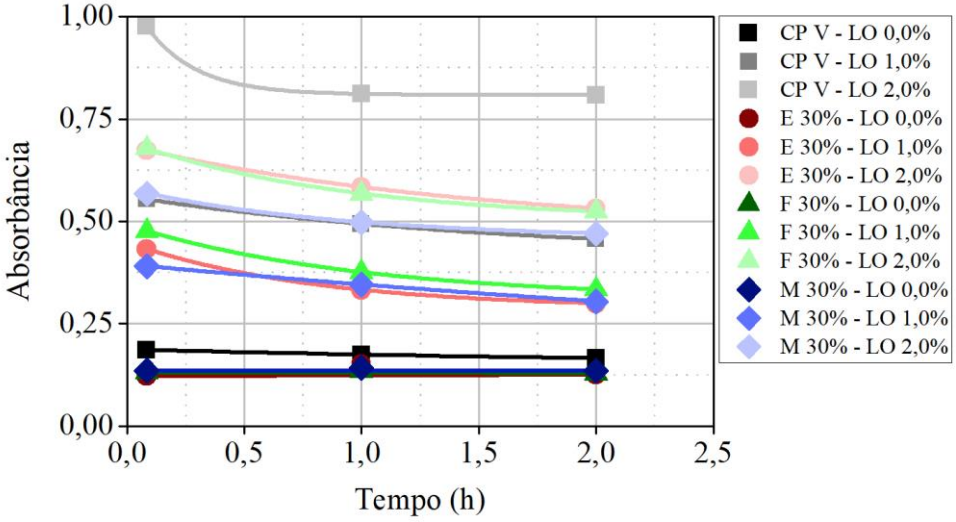


Figura 4.7 - Curvas de absorbância dos filtrados retirados das suspensões de cimento contendo 30% de adição.

A absorbância da solução é diretamente proporcional à quantidade de aditivo não adsorvido pelas partículas de cimento e adições. Nas figuras 4.5 e 4.6, pode ser observado que as suspensões que não contém aditivo (CP V - LO 0,0%, E 15% - LO 0,0%, F 15% - LO 0,0%, M 15% - LO 0,0%, E 30% - LO 0,0%, F 30% - LO 0,0%, M 30% - LO 0,0%) apresentam os valores mais baixos de absorbância entre as amostras analisadas. Além disso, os valores determinados são praticamente constantes no intervalo de tempo analisado.

Nas amostras contendo 1,0 % de aditivo (CP V - LO 1,0%, E 15% - LO 1,0%, F 15% - LO 1,0%, M 15% - LO 1,0%, E 30% - LO 1,0%, F 30% - LO 1,0%, M 30% - LO 1,0%), observa-se que a absorbância inicial aos 5 min apresenta variação de acordo com o tipo de cimento composto utilizado. O filtrado da suspensão com cimento CP V sem adições

apresenta maior absorção que os demais filtrados. Isso significa que o CP V é o material que menos adsorve as moléculas do aditivo, levando a uma maior concentração de lignina oxidada na fase líquida.

Com o decorrer da hidratação, a superfície das partículas de cimento é modificada pela geração de cristais de etringita e C-S-H. Tais fases tendem a aumentar a superfície da partícula de cimento, pois têm forma acicular. Com isso, a adsorção de aditivo nas partículas de cimento e na superfície desses hidratos tende a aumentar com o tempo. Tal fato pode ser concluído pela diminuição da absorbância da solução, que significa que uma maior quantidade de moléculas do aditivo foi adsorvida pelas partículas sólidas.

Quando o aditivo é empregado na dosagem de 1,0 % smc, pode ser constatado que ocorre adsorção preferencial dependendo do tipo de adição utilizado. Aos 5 min, a maior adsorção ocorre nas suspensões contendo microssílica e a menor com CP V sem adições. Fíler calcário e escória apresentam adsorções de aditivo intermediárias. É importante salientar que quanto maior a concentração de aditivo não adsorvida, maior tende a ser o retardo na pega da pasta, visto que a atividade da solução aumenta e tende a diminuir a concentração de cálcio dissolvida no meio.

Nas suspensões com adição, a adsorção do aditivo tende a aumentar com o decorrer da hidratação, como pode ser visto pela diminuição dos valores de absorbância das soluções. As suspensões com fíler calcário e escória apresentam maior adsorção das moléculas do aditivo até a idade de 2 h, porque essas adições contribuem para aumentar formação de hidratos. Fíler calcário acelera a reação de hidratação do cimento pela geração de sítios para a nucleação de C-S-H. Já a escória pode começar a se hidratar quando existe íons cálcio e hidróxido em solução.

A microssílica não contribui significativamente para aumentar a adsorção do aditivo com o decorrer da hidratação. A adsorção aos 5 min das moléculas de lignina oxidada na suspensão que contém microssílica é a maior de todas, devido à grande área superficial dessa adição. Entretanto, como a microssílica apresenta atividade pozolânica somente quando é precipitada portlandita a partir da hidratação da alita, não ocorre aumento significativo da adsorção do aditivo até 2 h. Pode ser concluído que a redução na absorbância da solução é devida somente à hidratação do cimento sem a influência da adição.

Quando o aditivo é empregado na dosagem de 2,0 % smc, pode ser observado

aumento significativo na absorbância das soluções, devido ao aumento da concentração de moléculas do aditivo na fase líquida. Na suspensão sem adições, o aumento na absorbância provocado pela dosagem de 2,0 % smc é em torno de 20% maior quando comparado à dosagem de aditivo de 1,0 % smc. Isso significa que a adsorção das moléculas de aditivo nas partículas do cimento CP V não é proporcional à dosagem do aditivo, mas sim à superfície do cimento, que é o fator limitante desse processo.

Nas suspensões com adições, a área das partículas sólidas também é o limitante da adsorção dos aditivos. Entretanto, como o aditivo apresenta adsorção preferencial na superfície das adições em relação ao cimento, a limitação da adsorção pela área superficial das partículas ocorre em menor extensão.

4.3.2. Calorimetria isotérmica

As figuras 4.8 a 4.13 apresentam as curvas de fluxo de calor obtidas com pastas de cimento produzidas com aditivos compostos por lignina oxidada e éter de policarboxilato, com adição de escória de alto forno, fíler calcário e microssílica, respectivamente. A Tabela 4.5 mostra os pontos característicos dessas curvas, determinados de acordo com SALVADOR *et al.* (2016). As conclusões derivadas dessa análise estão apresentadas subsequentemente.

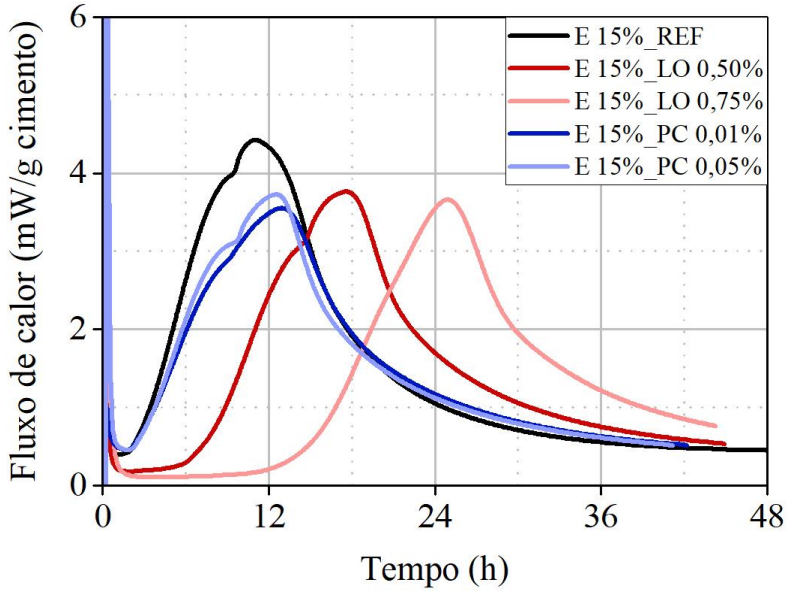


Figura 4.8 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de escória.

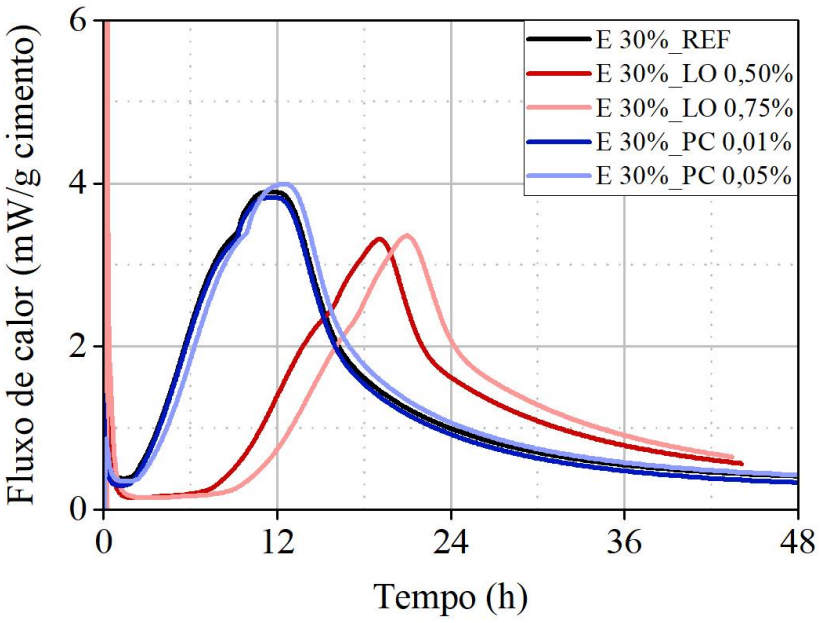


Figura 4.9 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de escória.

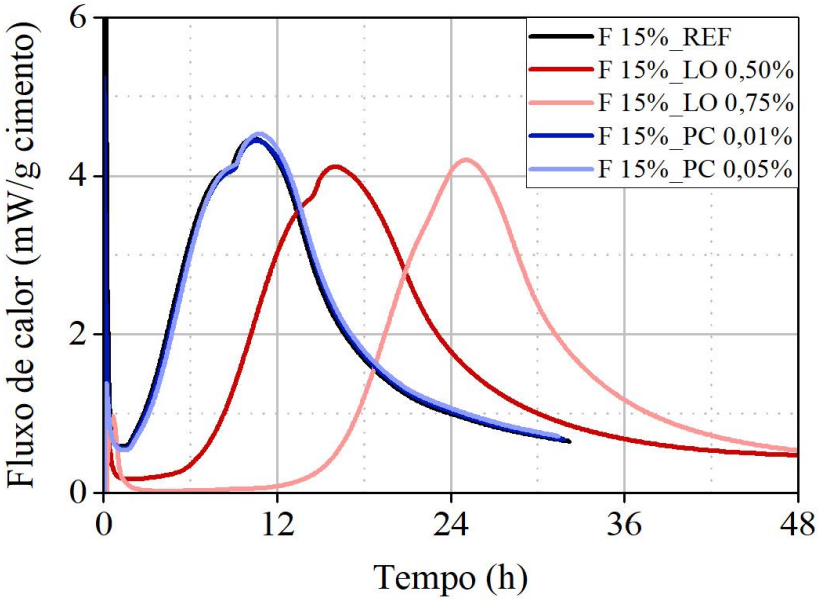


Figura 4.10 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de fíler calcário.

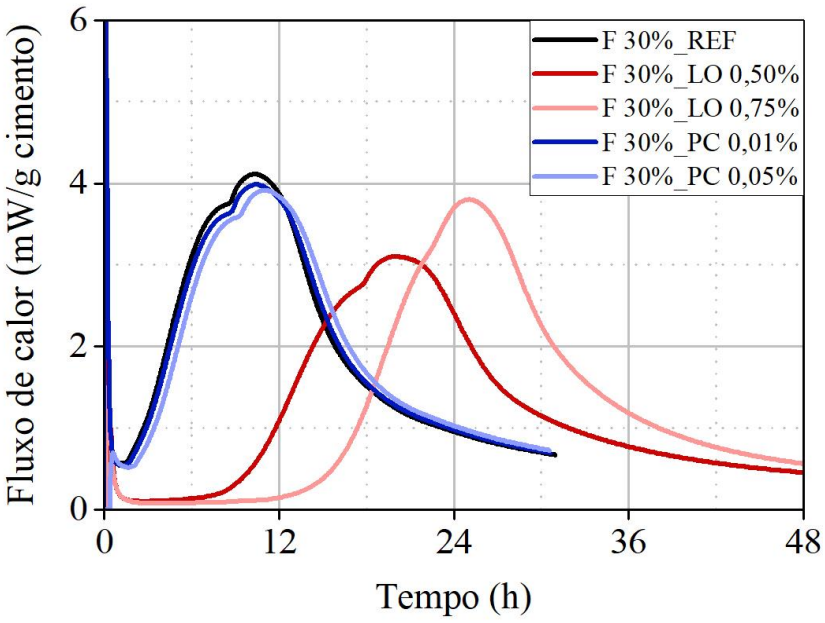


Figura 4.11 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de fíler calcário.

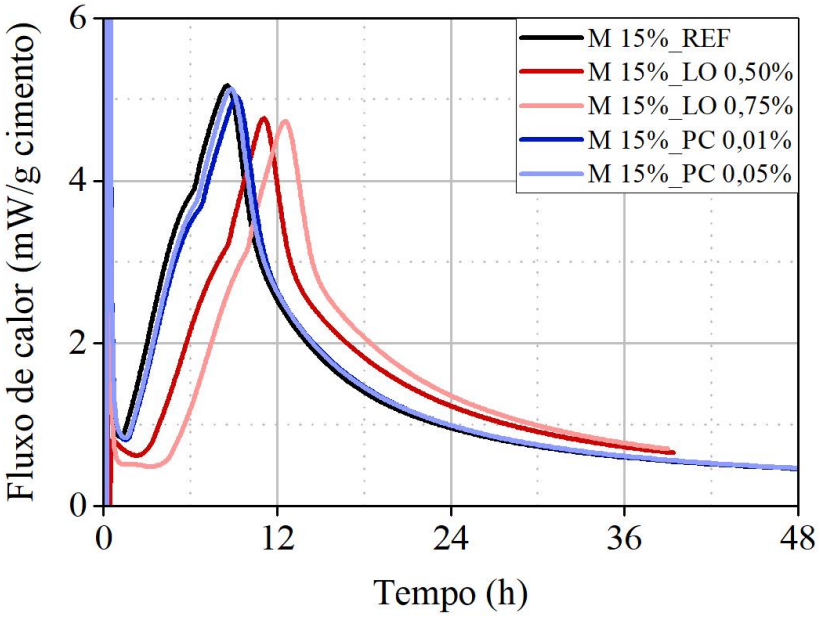


Figura 4.12 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 15% de microssílica.

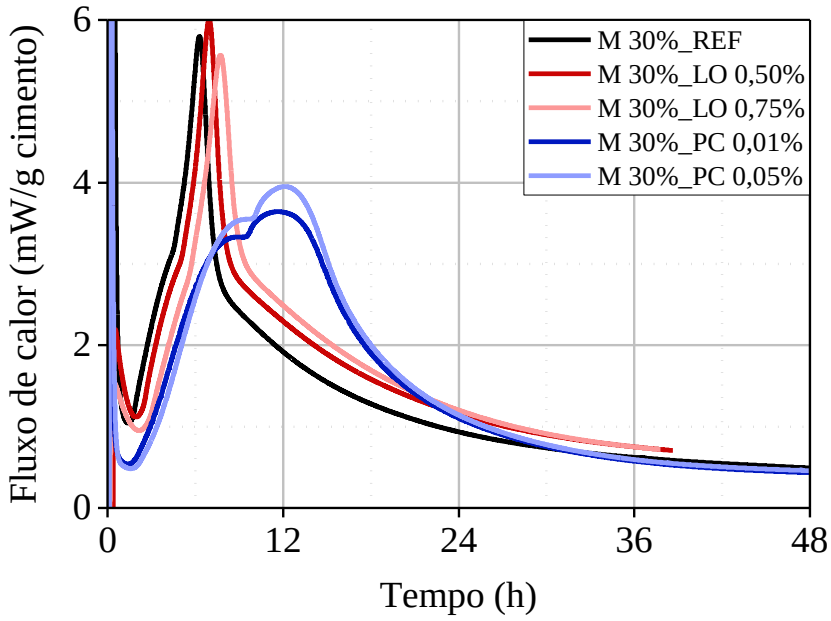


Figura 4.13 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com 30% de microssílica.

Tabela 4.4 – Análise das curvas de fluxo de calor

Amostra	Tempo de indução (h)	Taxa de reação (mW/g.h)	Máximo fluxo de calor (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J/g)
E_15%_REF	2,63	0,664	4,42	201,7
E_15%_LO 0,5%	7,24	0,471	3,76	158,6
E_15%_LO 0,75%	14,8	0,399	3,66	79,5
E_15%_PC 0,01%	2,65	0,442	3,55	177,4
E_15%_PC 0,05%	2,75	0,517	3,73	185,8
E_30%_REF	2,67	0,569	3,89	181,6
E_30%_LO 0,5%	8,33	0,353	3,31	122,6
E_30%_LO 0,75%	10,4	0,329	3,35	112,1
E_30%_PC 0,01%	2,75	0,565	3,82	171,7
E_30%_PC 0,05%	3,20	0,546	3,97	175,7
F_15%_REF	2,58	0,762	4,47	215,7
F_15%_LO 0,5%	7,00	0,583	4,11	179,3
F_15%_LO 0,75%	16,0	0,566	4,20	68,85
F_15%_PC 0,01%	2,66	0,751	4,44	208,4
F_15%_PC 0,05%	2,86	0,783	4,52	207,6
F_30%_REF	2,32	0,704	4,11	192,3
F_30%_LO 0,5%	9,62	0,395	3,10	120,0
F_30%_LO 0,75%	15,7	0,506	3,80	73,0

Tabela 4.4 – Análise das curvas de calor (continuação)

Amostra	Tempo de indução (h)	Taxa de reação (mW/g.h)	Máximo fluxo de calor (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J/g)
F_30%_PC 0,01%	2,25	0,677	3,98	198,1
F_30%_PC 0,05%	2,89	0,671	3,91	185,1
M_15%_REF	1,55	0,791	5,17	209,2
M_15%_LO 0,5%	3,28	0,561	4,77	181,4
M_15%_LO 0,75%	4,84	0,570	4,73	181,2
M_15%_PC 0,01%	1,91	0,735	5,03	209,2
M_15%_PC 0,05%	1,92	0,766	5,13	209,3
M_30%_REF	1,65	0,858	5,80	197,5
M_30%_LO 0,5%	2,33	0,811	6,00	186,8
M_30%_LO 0,75%	2,66	0,689	5,57	186,8
M_30%_PC 0,01%	2,40	0,593	3,64	199,8
M_30%_PC 0,05%	2,67	0,636	3,95	210,0

De maneira geral, o aditivo composto por lignina oxidada promove retardo na pega de todas as pastas, independentemente do tipo e do teor da adição. Observa-se aumento no período de indução, diminuição da taxa de reação do cimento e diminuição do grau de hidratação da pasta, principalmente quando a dosagem de LO é igual a 0,75% smc. Com a maior dosagem de aditivo, maior a concentração desse composto na fase líquida, que tende a reduzir a velocidade de dissolução das fases do cimento, retardando a supersaturação da solução com íons cálcio e o início do período de aceleração.

O uso de adições de escória de alto forno, fíler calcário e microssílica nas pastas contribui para acelerar a cinética de reações. Conforme discutido nos resultados de espectrofotometria UV-vis (seção 4.3.1), essas adições têm maior afinidade com a lignina oxidada quando comparadas ao cimento. Portanto, as moléculas desse aditivo são adsorvidas preferencialmente na superfície das adições, diminuindo a concentração do aditivo dissolvido na fase líquida, que contribui para diminuir o tempo de indução. Tal efeito é mais significativo nas pastas contendo 30% de adição, em relação às pastas produzidas com 15% de cada adição.

A microssílica é a adição que apresenta maior influência na redução do efeito retardador causado pela lignina oxidada. Como observado nos resultados de

espectrofotometria UV-vis (seção 4.3.1), microssílica é a adição que apresenta maior afinidade pelo aditivo composto por lignina oxidada nos primeiros momentos da hidratação. Tal fato ocorre devido à maior área superficial dessa adição, em relação ao fíler calcário e à escória de alto forno.

Os efeitos causados pelo aditivo composto por éter de policarboxilato são significativamente menos intensos que os efeitos causados pela lignina oxidada. Como as moléculas de éter de policarboxilato são sintéticas, sua estrutura molecular é definida para que haja alta interação com as partículas de cimento, promovendo maior dispersão e menores efeitos na pega. Portanto, as pastas produzidas com éter de policarboxilato apresentam menor tempo de indução, maior velocidade de reação e maior grau de hidratação que as pastas contendo lignina oxidada.

Entretanto, as pastas contendo adições e éter de policarboxilato apresentam comportamento distinto em relação às pastas sem adição (figuras 3.2 e 3.3 e Tabela 3.6). Ocorre aumento no tempo de indução, diminuição da velocidade de reação e do grau de hidratação nas pastas contendo adições. Devido à engenharia molecular desse aditivo, sua adsorção ocorre preferencialmente nas partículas de cimento em relação às adições. Dentre as adições utilizadas, a microssílica é que apresenta maior afinidade pelo aditivo, principalmente devido à sua alta área superficial.

4.3.3. Determinação do espalhamento pelo *mini-slump*

A figura 4.13 apresenta os resultados do espalhamento de pastas de cimento contendo aditivos compostos por lignina oxidada e éter de policarboxilato, determinado pelo ensaio de *mini-slump*.

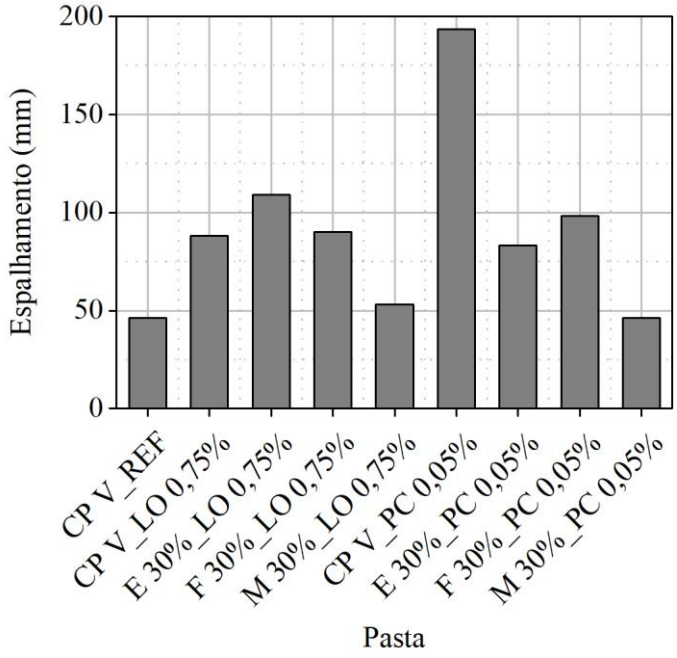


Figura 4.14 - Resultados de espalhamento por *mini-slump* de pastas de cimento.

De acordo com os resultados apresentados, observa-se que a utilização dos aditivos dispersantes contribui para aumentar o espalhamento das pastas de cimento, como esperado. Comparando os resultados obtidos entre os dois tipos de aditivo, a utilização do éter de policarboxilato na dosagem de 0,05% smc promove trabalhabilidade similar à utilização da lignina oxidada na dosagem de 0,75% smc. Tal fato é devido à maior eficiência do éter de policarboxilato, que é desenvolvido para promover maior dispersão das partículas sólidas.

No caso do aditivo composto por lignina oxidada, quando são usadas as adições de fíler calcário e escória de alto forno, o espalhamento das pastas é maior que o da pasta sem adições. Conforme discutido nos resultados de espectrofotometria UV-vis (seção 4.3.1), as moléculas de lignina oxidada são adsorvidas preferencialmente na superfície das adições, o que contribui para aumentar a trabalhabilidade das pastas que as contêm. Com a adição de microssílica, tal efeito não é observado porque essa adição tem elevada área superficial e demanda muita água para garantir sua molhagem.

Quando o éter de policarboxilato é empregado, é obtido elevado espalhamento na pasta de cimento sem adições. Nas pastas contendo adições, o valor do espalhamento observado é aproximadamente 50% inferior ao da pasta sem adições. Conforme discutido nos resultados de calorimetria isotérmica (seção 4.3.2), o éter de policarboxilato tem maior afinidade pela superfície das partículas de cimento em relação às adições, promovendo maior dispersão na pasta sem adições. Foi observado que a microssílica é a adição que promove

maior redução da trabalhabilidade devido à sua elevada área superficial, o que já era esperado (conforme literatura - item 2.2.2).

4.3.4. Reometria oscilatória

A figura 4.15 apresenta os resultados de viscosidade plástica de pastas de cimento contendo aditivos compostos por lignina oxidada e éter de policarboxilato, determinada por reometria oscilatória.

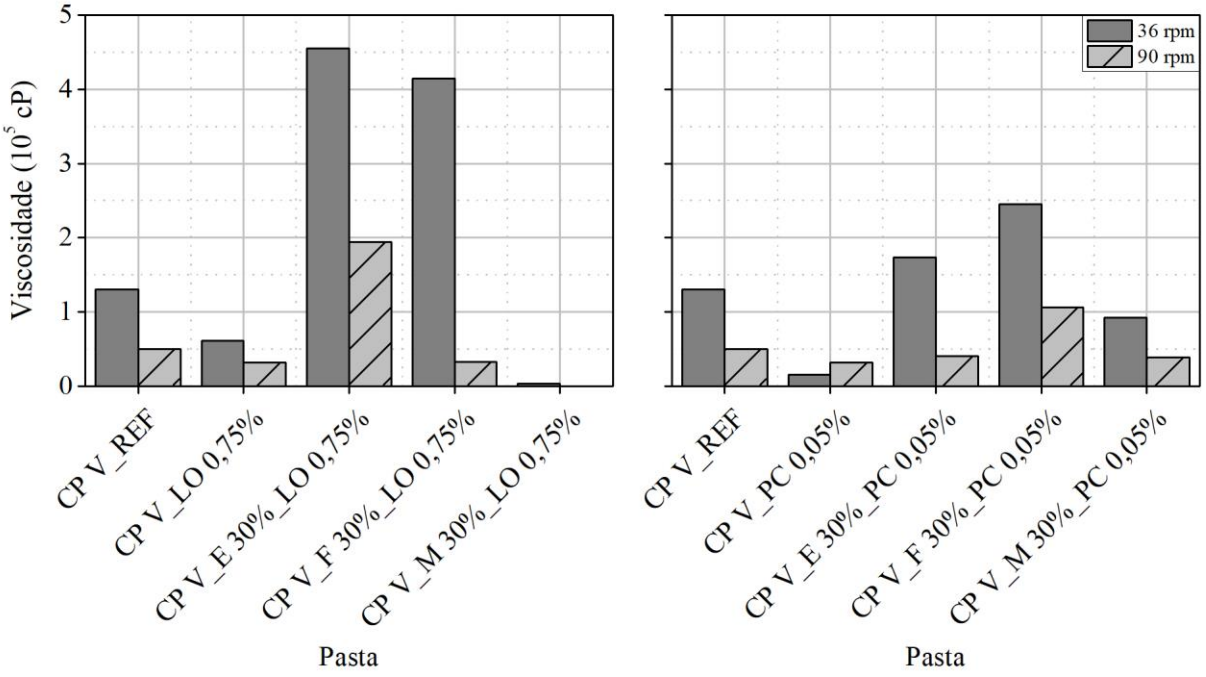


Figura 4.15 - Viscosidade plástica de pastas de cimento produzidas com aditivos dispersantes.

A única conclusão que pode ser tirada desses resultados é que os aditivos contribuem para reduzir a viscosidade da pasta de cimento sem adições. Esse ensaio apresentou uma limitação, pois os rotores disponíveis eram cilíndricos. Por isso, quando esses rotores são utilizados, cria-se uma membrana de água ao redor deles, falseando os resultados. O melhor tipo de rotor para a determinação da viscosidade de pastas de cimento é o do tipo MK-KU 1-10 (SENZE INSTRUMENTS, 2019).

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura

A figura 4.15 apresenta as imagens obtidas por MEV com a pasta de cimento sem aditivos na idade de 24 h. As figuras 4.15.a e 4.15.b mostram imagens da microestrutura geral

da pasta. As figuras 4.15.c e 4.15.d apresentam o mapa de cálcio obtido em cada imagem por EDS, que identificam regiões com coloração mais intensa (número 1, representando partículas de cimento sem hidratar), com coloração menos intensas (número 2, representando fases hidratadas) e regiões negras (número 3, representando poros). As figuras 4.16 e 4.17 apresentam a microestrutura das pastas de cimento com lignina oxidada e éter de policarboxilato, respectivamente.

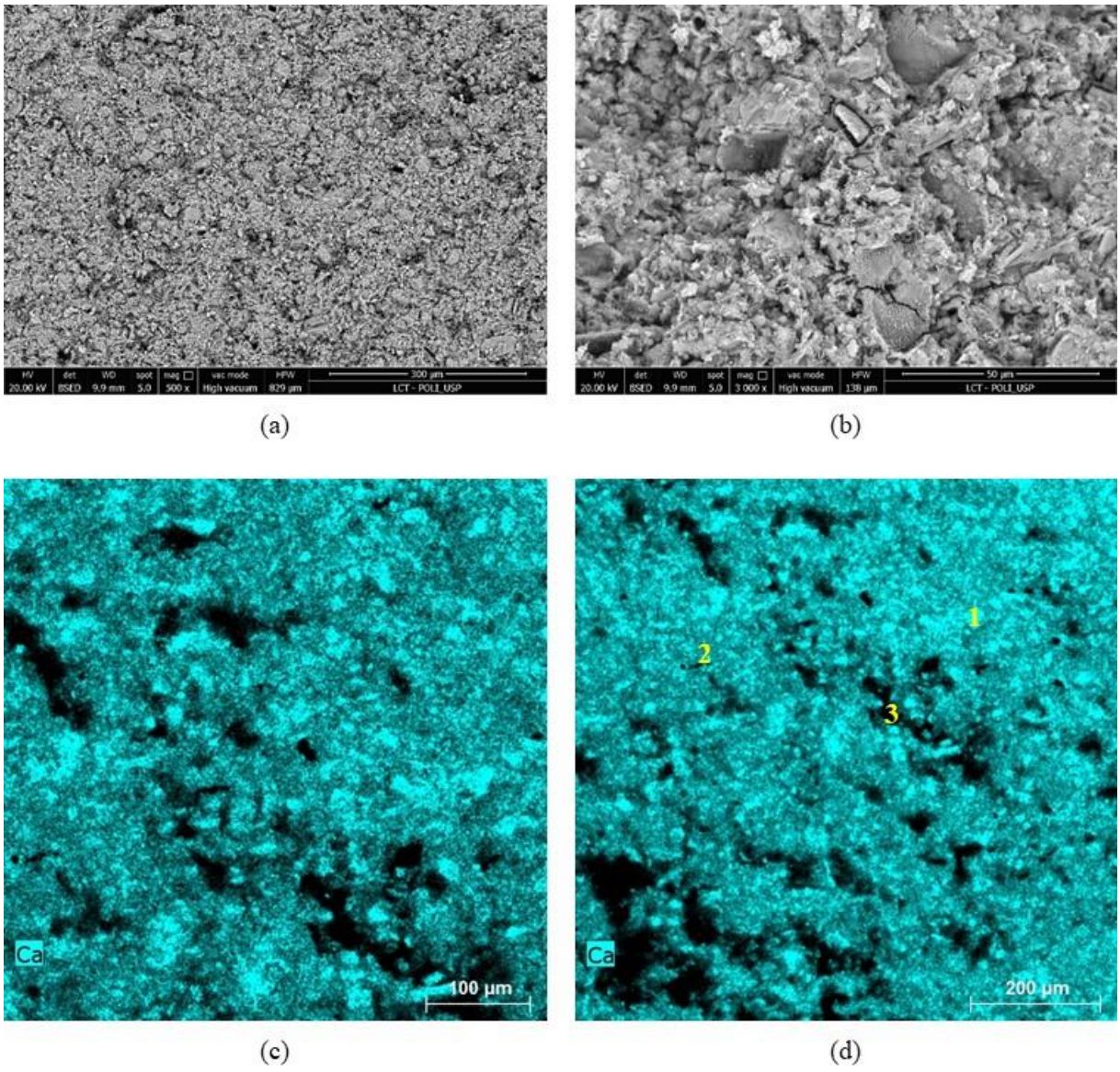


Figura 4.16 - Microscopia da pasta CP V_REF (sem aditivo) na idade de 24 h.

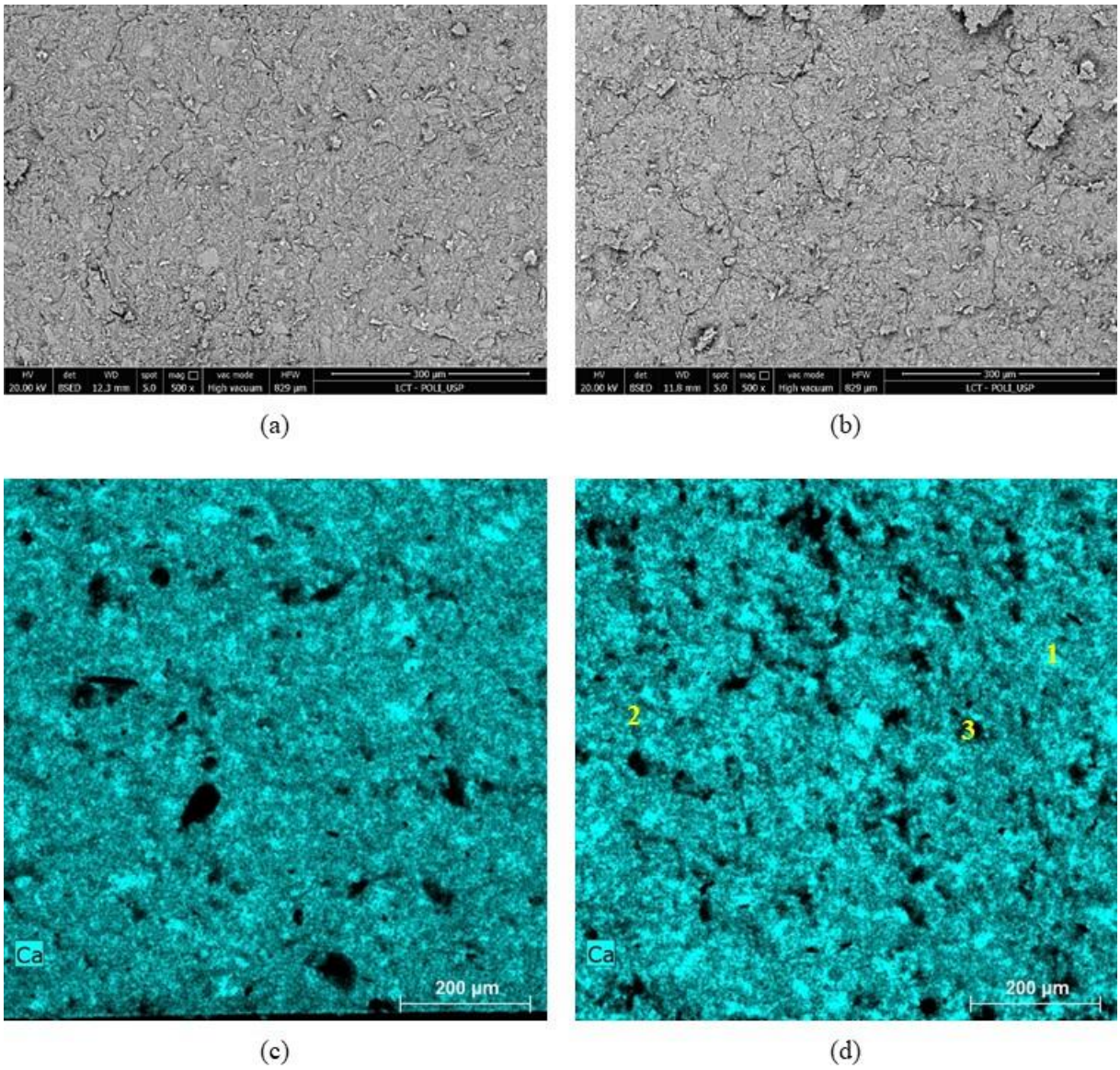


Figura 4.17 - Microscopia da pasta CP V_LO 0,75 % na idade de 24 h.

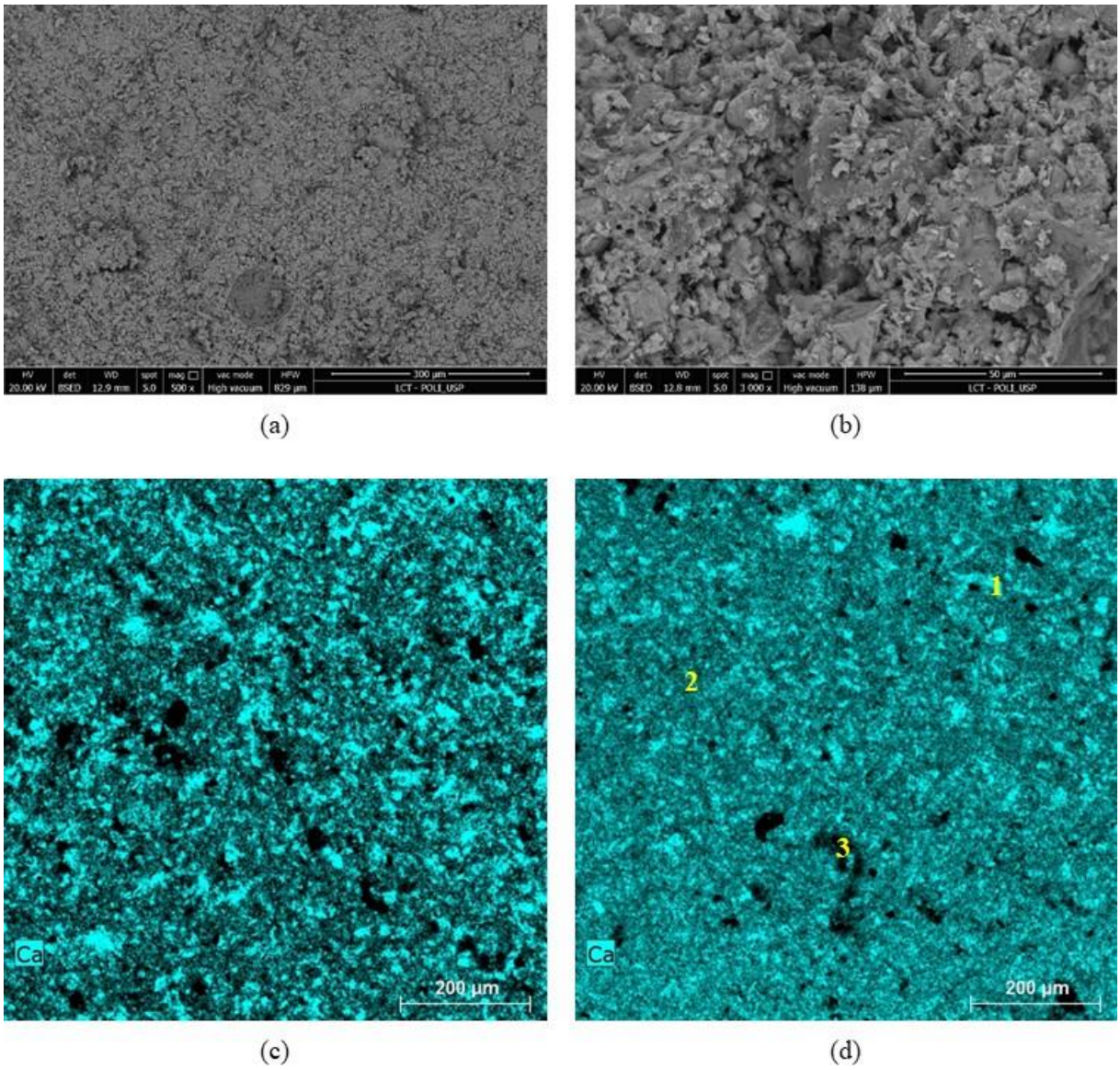


Figura 4.18 - Microscopia da pasta CP V_PC 0,05% na idade de 24 h.

Na pasta sem aditivo dispersante (figura 4.15), observam-se regiões heterogêneas, com acúmulo de partículas de cimento sem hidratar. Tal fato é devido à baixa dispersão das partículas de cimento, devido à não utilização de dispersante. Pode ser concluído que o procedimento empregado para a mistura das pastas não é suficiente para alcançar dispersão adequada. Então, é necessário empregar aditivos dispersantes para a produção de pastas de cimento.

Além das regiões com acúmulo de partículas de cimento sem hidratar, pode ser verificado que a pasta apresenta elevada porosidade. Os poros têm diferentes tamanhos e a maior parte deles é composta por poros interconectados, característicos de sistemas cimentícios que apresentam exsudação. Como a dispersão das partículas de cimento sem a

utilização de aditivos é ineficiente, existem regiões com acúmulo de água livre, que é removida pela operação de troca de solventes realizada na preparação da amostra, gerando poros interconectados. Com isso, pode ser concluído que a não utilização de aditivos dispersantes contribui para que ocorra exsudação na matriz, que pode acarretar prejuízos na resistência mecânica.

A utilização do aditivo composto por lignina oxidada contribui para melhorar a dispersão das partículas de cimento, como pode ser observado na figura 4.16. As partículas sem hidratar apresentam distribuição mais homogênea, quando comparadas com a pasta sem aditivo. Além disso, os poros também estão mais uniformemente distribuídos, possuem menores dimensões e apresentam menor grau de interconexão.

O emprego do aditivo composto por éter de policarboxilato contribui para uma significativa melhora na dispersão da pasta de cimento, de acordo com a figura 4.17. As partículas de cimento sem hidratar apresentam distribuição mais uniforme e homogênea, quando comparadas as pastas sem aditivo e com lignina oxidada. Os poros também estão mais uniformemente distribuídos, apresentam menores dimensões e praticamente são compostos por poros isolados, que tendem a apresentar menor influência negativa na resistência mecânica que os poros interconectados. Tais resultados são devido à elevada eficiência dos aditivos sintéticos em comparação aos aditivos derivados de subprodutos industriais.

4.3.6. Resistência à compressão

A figura 4.19 apresenta os resultados médios de resistência à compressão de argamassas aos 7 e 28 dias de idade. As argamassas foram produzidas com cimento sem adições minerais e com adições de fíler calcário e escória de alto forno. O aditivo composto por lignina oxidada e por éter de policarboxilato foram utilizados nas dosagens de 0,75% e 0,05% smc, respectivamente. Foram adotados para este ensaio, os maiores teores propostos inicialmente, pois entende-se ser a melhor condição para verificar a influência do aditivo.

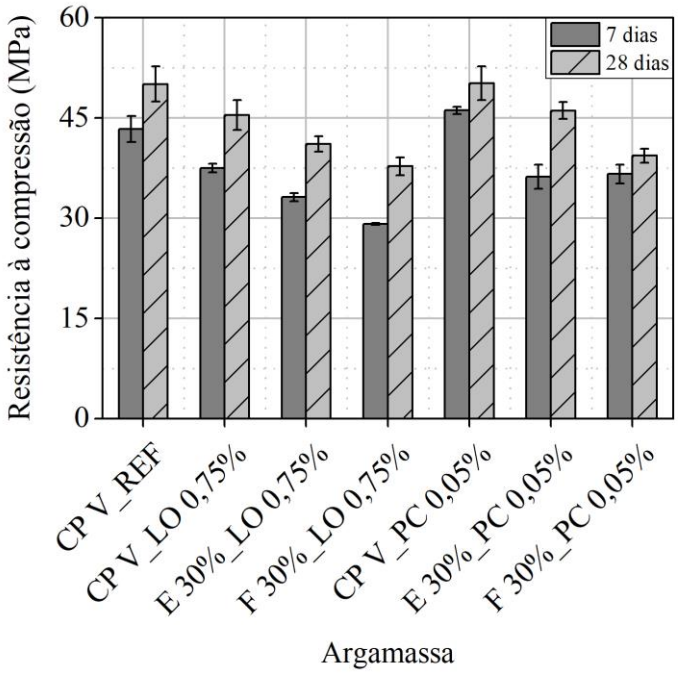


Figura 4.19 - Resistência à compressão de argamassas.

Quando o aditivo composto por lignina oxidada é utilizado, ocorre diminuição da resistência mecânica da argamassa nas duas idades analisadas quando comparada com a argamassa CPV_REF. Embora seja obtida melhor dispersão com o uso desse aditivo, ocorre elevado retardo na pega e no endurecimento da matriz, conforme observado nos resultados de calorimetria isotérmica (seção 4.3.2), reduzindo a velocidade de desenvolvimento de resistência mecânica à curta idade. Quando são utilizadas as adições de escória e fíler calcário, a resistência à compressão à curta idade é ainda menor, porque há menos clínquer no cimento. A argamassa com escória apresenta maior resistência que a argamassa com fíler pois a escória se hidrata gerando C-S-H e o fíler não.

Nas argamassas produzidas com o aditivo composto por éter de policarboxilato, observa-se um aumento no valor da resistência à compressão em comparação à argamassa CP V_REF. Isso ocorre porque o aditivo melhora significativamente a dispersão das partículas de cimento, conforme discutido nos resultados do MEV (seção 4.3.6) e, promove, aumento na velocidade de ganho de resistência mecânica na pasta de cimento sem as adições de escória de alto forno e fíler calcário, conforme discutido nos resultados de calorimetria isotérmica (seção 4.3.2). Quando as adições são empregadas, ocorre redução na resistência na idade de 7 dias, visto que a escória se hidrata mais lentamente que o cimento e que o fíler não se hidrata. A resistência de argamassas com adição tende a ser superior à de argamassas sem adição para idades longas (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

4.3.7. Panorama qualitativo sobre a influência dos aditivos dispersantes nas propriedades de matrizes cimentícias

A Tabela 4.6 apresenta um resumo dos parâmetros estudados sobre as propriedades químicas e mecânicas de matrizes cimentícias produzidas com aditivos dispersantes. Os resultados são apresentados de forma a recomendar sistemas ligante-adição-aditivo mais compatíveis. Para facilitar e leitura, a nomenclatura indicada no item 3.1.2 é utilizada (lignina oxidada: LO; éter de policarboxilato: PC).

Tabela 4.5 – Resumo das variáveis analisadas e suas influências nas propriedades químicas e mecânicas de matrizes cimentícias.

Propriedade	Cimento CP V ARI	Cimento com adições minerais
Adsorção do aditivo	Melhor com PC	Melhor com LO
Efeito na cinética de hidratação	LO retarda e PC acelera	Diminui o retardo causado por LO e causa retardo com o uso de PC
Trabalhabilidade	Melhora com ambos aditivos. Com PC o efeito é aprimorado significativamente	Melhora com ambos aditivos. Com PC o efeito é aprimorado significativamente. Microssílica prejudica a trabalhabilidade devido à sua alta área superficial
Microestrutura e porosidade	Mais homogênea com ambos aditivos. PC promove maior dispersão, gerando poros menores e isolados.	Não avaliado
Resistência à compressão	Diminui com LO e aumenta com PC	Diminui com LO e aumenta com PC. Não avaliado com microssílica

4.4. Conclusões parciais

A partir dos resultados obtidos na campanha experimental realizada nesse capítulo, podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- O aditivo composto por lignina oxidada apresenta adsorção preferencial pelas superfícies das partículas das adições minerais, em relação às partículas de cimento. As moléculas de lignina oxidada apresentam maior afinidade pela microssílica. A afinidade desse aditivo pelo cimento tende a aumentar com o decorrer da hidratação, devido à geração de fases hidratadas.

- O aditivo composto por lignina oxidada promove retardo na velocidade de ganho de resistência em todas as pastas analisadas, independentemente do tipo e do teor da adição. Tal retardo é mais significativo para maiores dosagens de aditivo. O uso de adições,

principalmente de microssílica, contribui para a redução dos efeitos de retardo causados pelos aditivos.

- O aditivo composto por éter de policarboxilato apresenta maior afinidade por partículas de cimento em relação às adições, promovendo aumento na velocidade das reações de hidratação quando não são empregadas adições. Devido à engenharia molecular desse aditivo, sua adsorção ocorre preferencialmente nas partículas de cimento em relação às adições.

- A utilização dos aditivos dispersantes contribui para aumentar o espalhamento das pastas de cimento, principalmente no caso da adição de éter de policarboxilato devido à sua maior eficiência de dispersão. Quando são empregadas adições minerais, a trabalhabilidade das pastas de cimento produzidas com lignina oxidada melhora, mas o efeito é o oposto no caso de pastas produzidas com éter de policarboxilato.

- A microestrutura das pastas de cimento varia significativamente com o emprego de aditivos dispersantes. Na pasta sem aditivo, a microestrutura é heterogênea, com regiões ricas em partículas de cimento sem hidratar e com poros de diferentes tamanhos e com alto grau de interconectividade. Com a utilização de aditivos dispersantes, a microestrutura é mais uniforme e homogênea, devido à melhor dispersão das partículas de cimento. Quando é empregado o éter de policarboxilato, os poros são mais uniformemente distribuídos, apresentam menores dimensões e são isolados. Então, é necessário empregar aditivos dispersantes para a produção de pastas de cimento, mesmo com métodos de mistura de alta energia.

- A resistência mecânica de argamassas tende a diminuir com a utilização de lignina oxidada para curta idade. Embora a dispersão das partículas seja mais homogênea, o retardo causado na cinética de hidratação do cimento reduz a velocidade de desenvolvimento de resistência mecânica à curta idade.

- O éter de policarboxilato promove aumento na resistência à compressão de argamassas sem adições minerais porque o aditivo melhora significativamente a dispersão das partículas e acelera a cinética de hidratação. O aumento de resistência mecânica à curta idade não é observado quando adições minerais são empregadas, pois esse aditivo apresenta menor afinidade por adições em relação ao cimento, promovendo retardo na velocidade de ganho de resistência mecânica.

5. Proposta de correção para uso incorreto de aditivos em misturas cimentícias

5.1. Introdução

A utilização de aditivos dispersantes para produção de concreto tem ganhado importância ao longo dos últimos anos. Aditivos polifuncionais, cuja função é melhorar a trabalhabilidade e promover retardo na pega de concretos, são bastante comuns em obras brasileiras. Entretanto, a falta de conhecimento técnico sobre esse tipo de aditivo pode causar diversos efeitos negativos inesperados em obras, podendo causar diversas patologias nos elementos de concreto.

Neste contexto, a pesquisa deste capítulo foi proposta com o objetivo de avaliar métodos para correção dos efeitos negativos gerados por uma superdosagem de um aditivo dispersante e retardador em obra. O estudo consistiu na realização de ensaios de calorimetria isotérmica, determinação da velocidade de onda ultrassônica e de resistência à compressão e à flexão. Como resultado, foi proposta uma metodologia de correção para os casos avaliados.

5.2. Metodologia experimental

5.2.1. Materiais

O cimento CP V ARI, água, o aditivo composto por lignina oxidada e a microssílica são os mesmos utilizados no capítulo 3, cujas descrições estão apresentadas no item 3.2.1. Além desses materiais, foi utilizada cal hidratada CH I (ABNT, 2003), cuja composição era de 88% em massa de hidróxidos de cálcio e magnésio e 12% em massa de carbonatos de cálcio e magnésio. Sua superfície específica BET era de 2,7 m^2/g. Informações conforme boletim técnico do fornecedor.

5.2.2. Composição e preparação das matrizes cimentícias

Pastas de cimento

Para a produção de pastas de cimento, foi utilizado o cimento CP V ARI como referência. As pastas foram produzidas com relação a/c igual a 0,40 e com a dosagem do aditivo composto por lignina oxidada igual a 1,75% smc. Tal dosagem foi selecionada porque gera períodos de indução superiores a 24 h, de acordo com os resultados obtidos no item 3.3.1.

As pastas foram produzidas seguindo o procedimento de mistura descrito no item 3.2.1. Após a finalização da fabricação, foram adicionadas diferentes quantidades de adições às pastas de cimento. A dosagem inicial de microssílica, na pasta já pronta, foi de 9% e a partir dos resultados desta calorimetria decidiu-se acrescentar 3% de sua quantidade até obter dados satisfatórios. Então os teores de microssílica (M) foram de 9, 12 e 15% smc. A cal hidratada (cal) foi utilizada no teor de 15% smc para comparativo com a última dosagem utilizada para a microssílica.

Essas adições foram selecionadas devido à sua alta área superficial, com o objetivo de promover a adsorção do aditivo e reduzir os efeitos causados pelo retardo no processo de hidratação.

Após a adição desses compostos, as pastas foram misturadas por 60 segundos a 1500 rpm no misturador IKA RW 20 acoplado com uma hélice de 4 pás modelo R1342. As pastas foram identificadas pela denominação '*CPV_Adição_LO 1,75%'*, na qual o termo 'adição' corresponde à adição utilizada em determinado teor. Estas pastas foram produzidas para os ensaios de calorimetria isotérmica.

Argamassas

As argamassas eram compostas de cimento, adições, água, areia normal e lignina oxidada. Foi utilizado cimento CP V ARI, com adições de microssílica ou cal hidratada nos teores de 15% em substituição à massa de cimento. Essa dosagem foi adotada a partir dos resultados da calorimetria. A composição unitária da argamassa foi igual a 1,0 : 3,0 : 0,48 (cimento : agregado miúdo : água), sendo o cimento sem adições e utilizando 25,0% em massa de cada fração de areia normal, segundo norma NBR 16738:2019 (ABNT, 2019b).O

aditivo composto por lignina oxidada foi adicionado a 1,75% smc.

As argamassas foram preparadas segundo a NBR 16738:2019 (ABNT, 2019b). Foram produzidos 3 corpos de prova prismáticos de 40 mm x 40 mm x 160 mm (largura x altura x comprimento). Esses corpos de prova foram desformados na idade de 2 dias, para garantir que retardo na pega causado pelo aditivo não prejudicasse sua estabilidade. Os corpos de prova foram curados por imersão em água e utilizados para os ensaios de determinação de resistência à flexão e à compressão aos 7 dias de idade.

5.2.3. Ensaios realizados

Os ensaios realizados são citados na Tabela 5.1. Os ensaios estão descritos subsequentemente.

Tabela 5.1 - Ensaios realizados na campanha experimental conduzida.

Ensaio	Amostra	Idade / período	Referência
Calorimetria isotérmica	Pasta no estado fresco	0 - 96 h	(SALVADOR *et al.*, 2016b)
Resistência à tração por flexão	Argamassa no estado endurecido	7 dias	(ABNT, 2010)
Resistência à compressão	Argamassa no estado endurecido	7 dias	(ABNT, 2019b)

Calorimetria isotérmica

Os ensaios de calorimetria isotérmica foram realizados conforme item 3.2.3.

Resistência à tração por flexão

O ensaio de resistência à tração por flexão tem o intuito de verificar a influência do uso do aditivo, combinados com diferentes minerais, na resistência mecânica da argamassa. O ensaio foi realizado com 3 corpos de prova de 40 mm x 40 mm x 160 mm, aos 7 dias de idade. Foi utilizada uma prensa Kratos com capacidade de 20 tf, com suporte para o corpo de prova para aplicação de carga em 3 pontos, com vão inferior igual a 100 mm. A velocidade de aplicação de carga foi igual a 50 N/s, seguindo as recomendações da NBR 12142:2010 (ABNT, 2010).

Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados conforme item 4.2.3.

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Calorimetria isotérmica

A figura 5.1 apresenta as curvas de fluxo de calor obtidas com pastas de cimento produzidas com lignina oxidada na dosagem de 1,75% smc. A Tabela 5.2 mostra os pontos característicos dessas curvas, determinados de acordo com SALVADOR *et al.* (2016c). As conclusões derivadas dessa análise estão apresentadas subsequentemente.

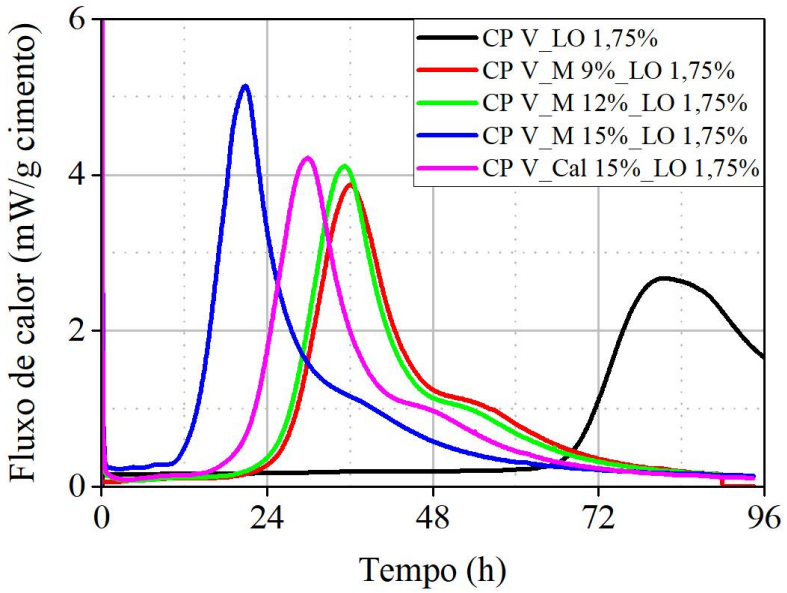


Figura 5.1 - Curvas de fluxo de calor de pastas de cimento com lignina oxidada a 1,75% smc.

Tabela 5.2 - Análise das curvas de fluxo de calor.

Amostra	Tempo de indução (h)	Taxa de reação (mW/g.h)	Máximo fluxo de calor (mW/g)	Energia liberada até 24 h (J/g)
CP V_LO 1,75%	68,3	0,249	2,67	9,51
CP V_M 9%_LO 1,75%	26,7	0,472	3,86	4,51
CP V_M 12%_LO 1,75%	26,3	0,519	4,11	11,84
CP V_M 15%_LO 1,75%	13,4	0,765	5,14	111,2
CP V_Cal 15%_LO 1,75%	21,1	0,544	4,21	22,6

Observa-se que a utilização da lignina oxidada no teor de 1,75% smc causa um significativo retardo no processo de hidratação do cimento, com início no período de aceleração às 68 h, aproximadamente. Além disso, a velocidade de hidratação no pico principal também é reduzida. A energia liberada até 24 h de hidratação é bastante baixa, o que indica que essa pasta não estará endurecida e não apresentará resistência mecânica nessa idade.

A adição de microssílica contribui para a redução do efeito retardador do aditivo. Observa-se que quanto maior o teor de microssílica empregado, maior é a redução do efeito retardador. Com o teor de 15% dessa adição, o tempo de indução é reduzido em 55 h e a taxa de reação no período de aceleração triplica. Devido à sua alta área superficial e à sua afinidade pelo aditivo, ocorre adsorção das moléculas de lignina oxidada na superfície da adição, reduzindo a concentração do aditivo na fase líquida. Com isso, a adição de microssílica pode corrigir os efeitos indesejados da utilização de uma superdosagem desse aditivo.

A adição de cal hidratada a 15% smc também proporciona redução do efeito retardador do aditivo. A redução no período de indução e o aumento da taxa de reação e do grau de hidratação da pasta até 24 h são superiores aos das pastas contendo 9 e 12% de microssílica. Pode-se concluir que a cal hidratada também adsorve as moléculas do aditivo e que a afinidade do aditivo pela cal é superior à afinidade pelo cimento. Dessa forma, a adição de cal hidratada também pode contribuir para a redução dos efeitos indesejados causados pelo emprego de uma superdosagem do aditivo composto por lignina oxidada.

5.3.2. Resistência à tração por flexão

A figura 5.2 apresenta os resultados médios de resistência à tração por flexão de argamassas aos 7 dias de idade. Os corpos de prova produzidos haviam endurecido às 24 h de idade apenas nas argamassas CP V_REF, CP V_M 15%_LO 1,75% e CP V_Cal 15%_LO 1,75%. As demais argamassas encontravam-se frescas nessa idade.

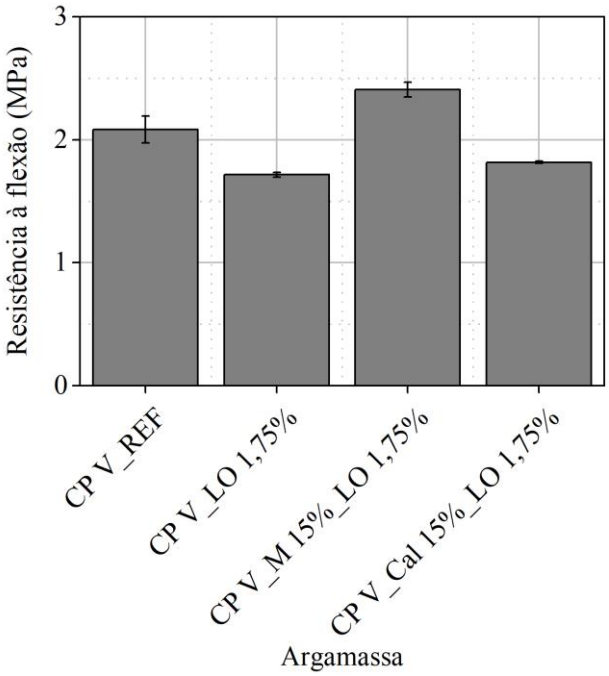


Figura 5.2 - Resultados de resistência à flexão.

Primeiramente, observa-se que o emprego do aditivo composto por lignina oxidada a 1,75% smc promove a redução da resistência à flexão da argamassa CP V_LO 1,75%, em comparação à argamassa CP V_REF. Como esse aditivo provoca um efeito retardador de pega e de endurecimento da matriz, a resistência à curta idade fica prejudicada. A resistência mecânica em longas idades (superiores a 91 dias) pode se equiparar à resistência da matriz sem aditivo, pois é necessário aguardar para que o efeito retardador do aditivo seja anulado.

A utilização da microssílica a 15% smc promoveu um ganho de 35% de resistência à flexão em relação à argamassa CP V_LO 1,75% e de 20% em relação à argamassa CP V_REF. Tal fato é devido à adsorção do aditivo na superfície das partículas de microssílica, que reduz a concentração desse aditivo na fase líquida e reduz seu efeito retardador. Além disso, a microssílica apresenta atividade pozolânica, que contribui para a geração de C-S-H e para o aumento de resistência mecânica.

O uso de cal hidratada a 15% smc contribuiu para aumentar a resistência à flexão da argamassa em 6% em relação à argamassa CP V_LO 1,75%. Conforme observado nos resultados de calorimetria (seção 5.3.1), a cal hidratada pode adsorver as moléculas do aditivo, contribuindo para reduzir seu efeito retardador. Entretanto, como a cal hidratada é um ligante aéreo e não hidráulico, o aumento de resistência mecânica não é tão expressivo porque a argamassa foi curada por imersão em água. Pode ser possível que a resistência mecânica dessa argamassa aumente se os corpos de prova forem expostos ao ar.

5.3.3. Resistência à compressão

A figura 5.3 apresenta os resultados médios de resistência à compressão de argamassas aos 7 dias de idade. O ensaio de compressão foi realizado nas partes dos corpos de prova gerados no ensaio de flexão.

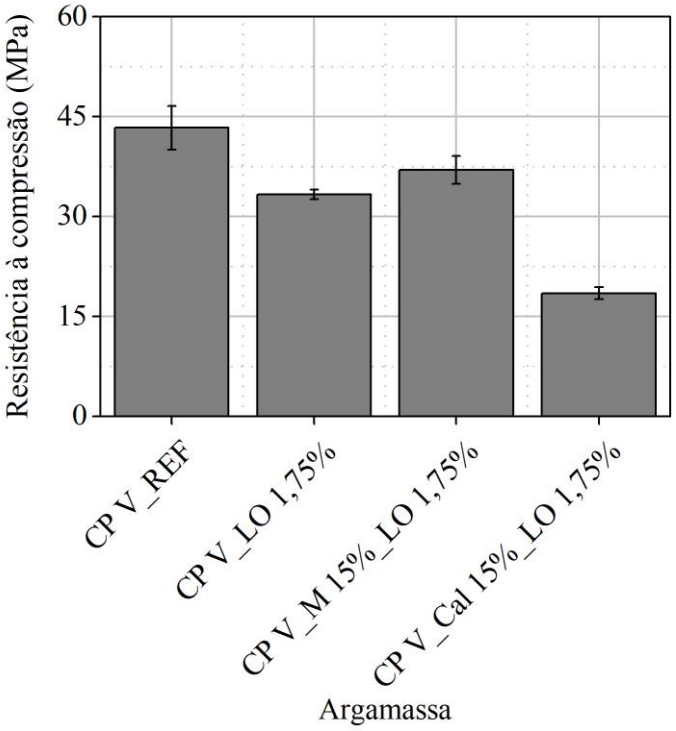


Figura 5.3 - Resultados de resistência à compressão.

Conforme observado para o ensaio de flexão (seção 5.3.2), a microssílica promove um aumento de resistência mecânica devido à redução do efeito retardador do aditivo e pela atividade pozolânica. A cal hidratada não promoveu ganhos de resistência à compressão por ser um ligante aéreo e a cura ter sido realizada por imersão em água, embora o efeito retardador do aditivo tenha sido diminuído. A contribuição do uso de adições na resistência mecânica não é facilmente visualizada pelo ensaio de compressão em comparação ao ensaio de flexão. Como as adições promovem redução dos defeitos microestruturais da matriz, tal modificação é mais facilmente observada quando o corpo de prova é submetido à tração (NEVILLE, 2016) .

5.4. Conclusões parciais

A partir dos resultados obtidos na campanha experimental realizada nesse capítulo,

podem ser tiradas as seguintes conclusões:

- O efeito retardador causado pelo uso de uma superdosagem de lignina oxidada pode ser reduzido pelo uso de adições que tenham alta compatibilidade com o aditivo. Isso ocorre porque as moléculas do aditivo são adsorvidas na superfície das partículas de microssílica e cal hidratada, reduzindo sua concentração na fase líquida. Quanto maior o teor da adição e quanto maior sua área superficial, maior é a redução do efeito retardador do aditivo.

- A microssílica promove aumento da resistência mecânica da matriz, devido à adsorção das moléculas do aditivo. Além disso, esse aumento ocorre devido à atividade pozolânica dessa adição.

- A cal hidratada também promove aumento da resistência à flexão da matriz, devido à adsorção das moléculas do aditivo. Entretanto, para que esse aumento seja mais significativo, é necessário combinar cura úmida com cura ao ar, visto que a cal e um ligante aéreo.

- Como recomendação de metodologia para reduzir o efeito retardador do aditivo em caso de superdosagem, é indicado a utilização de microssílica ou de cal hidratada. Tais adições devem ser misturadas à matriz em teores adequados de acordo com o aditivo utilizado.

6. Pesquisa – Uso de aditivos químicos e cimentos compostos no Brasil

6.1. Introdução

O uso de cimentos compostos e aditivos químicos no Brasil é algo comum nos projetos de estruturas e obras pelo país. Entretanto, não foram encontrados dados estatísticos que permitissem um melhor entendimento de sua utilização hoje em nosso país. No intuito da busca deste conhecimento e maior embasamento na importância do tema, foi realizada uma pesquisa em âmbito nacional com concreteiras, por meio de questões optativas e dissertativas, relacionadas ao uso de cimentos compostos e de aditivos químicos.

O formulário da pesquisa foi encaminhado por meio de link para acesso e respostas *on line*. O link utilizado foi https://forms.gle/NCaTjubYzqQVkYDu9, conforme apresentação da figura 6.1.

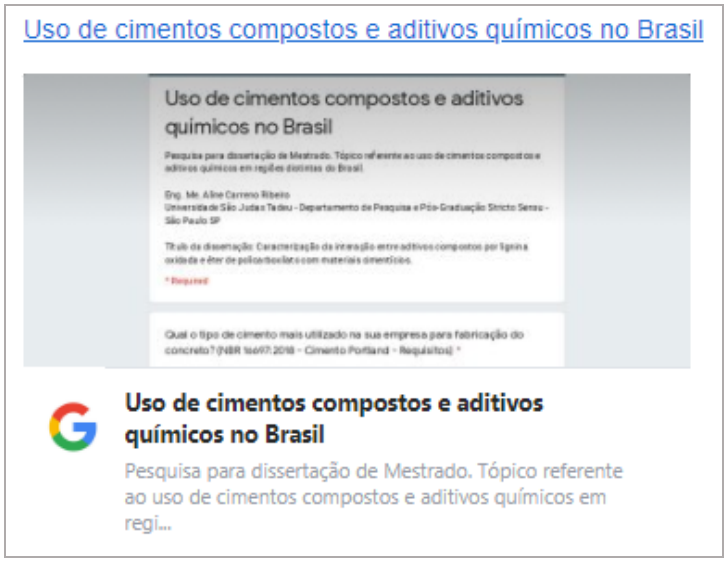


Figura 6.1 - Apresentação da pesquisa no googleforms.

A pesquisa foi realizada no período de 15/05 a 15/06/20. Participaram da pesquisa 19 empresas (concreteiras) de todas as regiões do Brasil, conforme figura 6.2.

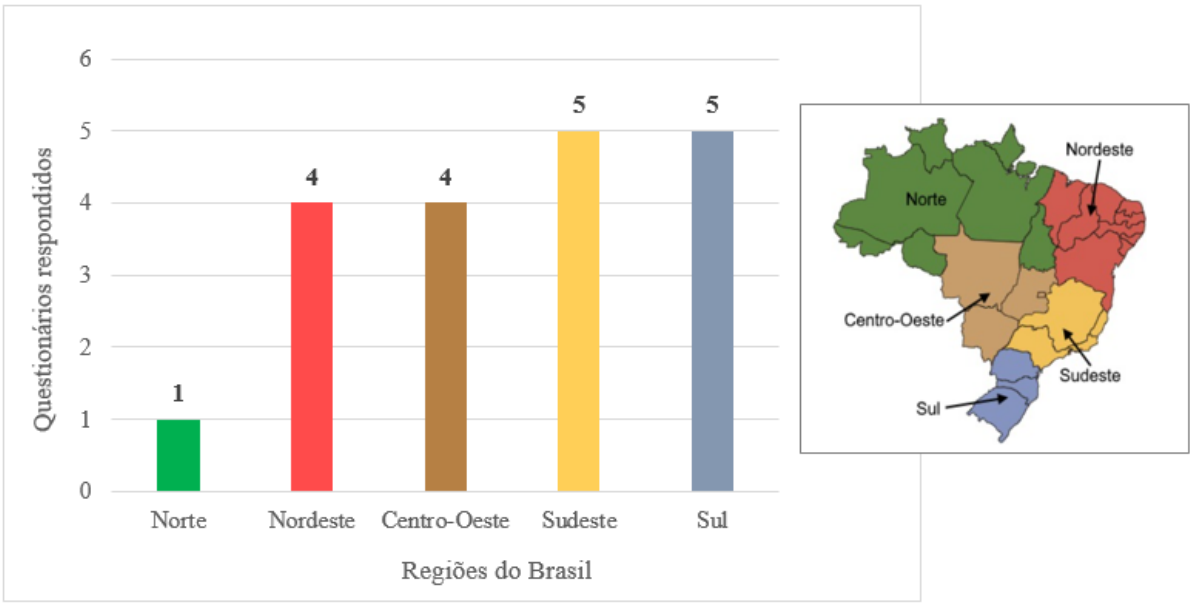


Figura 6.2 - Regiões brasileiras que participaram da pesquisa.

A estatística foi realizada considerando 19 respostas. As questões, assim como os gráficos e respostas estão apresentados no item 6.2.

6.2. Pesquisa realizada

6.2.1. Abrangência Nacional

1. Qual o tipo de cimento mais utilizado em sua empresa para fabricação do concreto? (NBR 16697:2018 – Cimento Portland Requisitos).

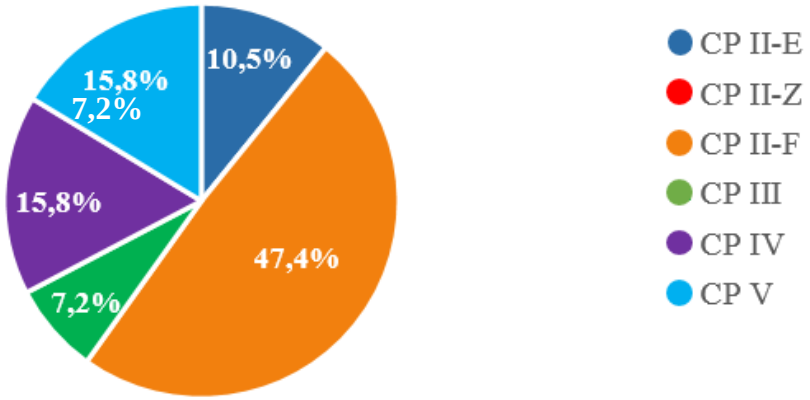


Figura 6.3 – Tipos de cimento mais utilizados no Brasil.

2. O cimento na questão anterior é para qual finalidade?

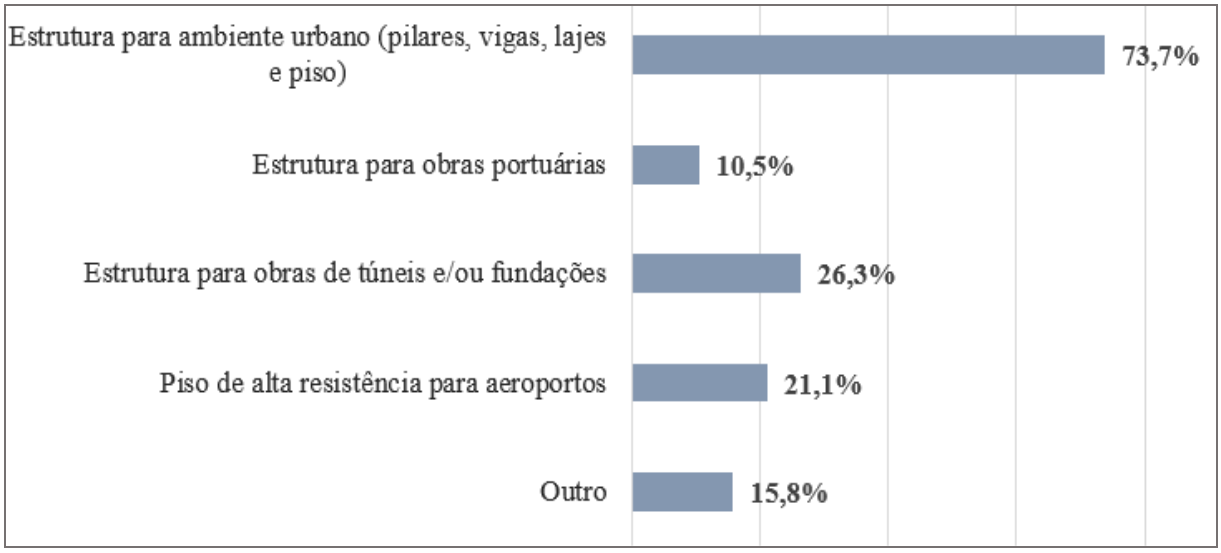


Figura 6.4 – Finalidade do uso do cimento citadas na pesquisa

2.1 Se sua resposta na questão anterior foi "Outro", por favor informe abaixo a finalidade do uso do cimento (3 respostas):

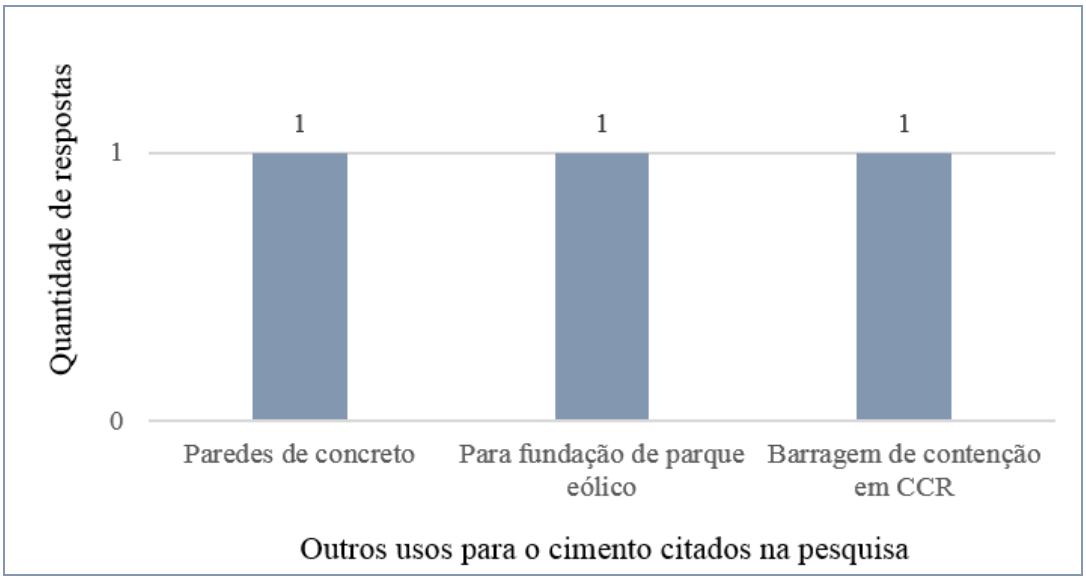


Figura 6.5 – Outras finalidades para uso do cimento

3. Qual o tipo de aditivo químico para concreto é mais utilizado na sua empresa? (NBR 11768:2019 - Aditivos para concreto de cimento Portland)

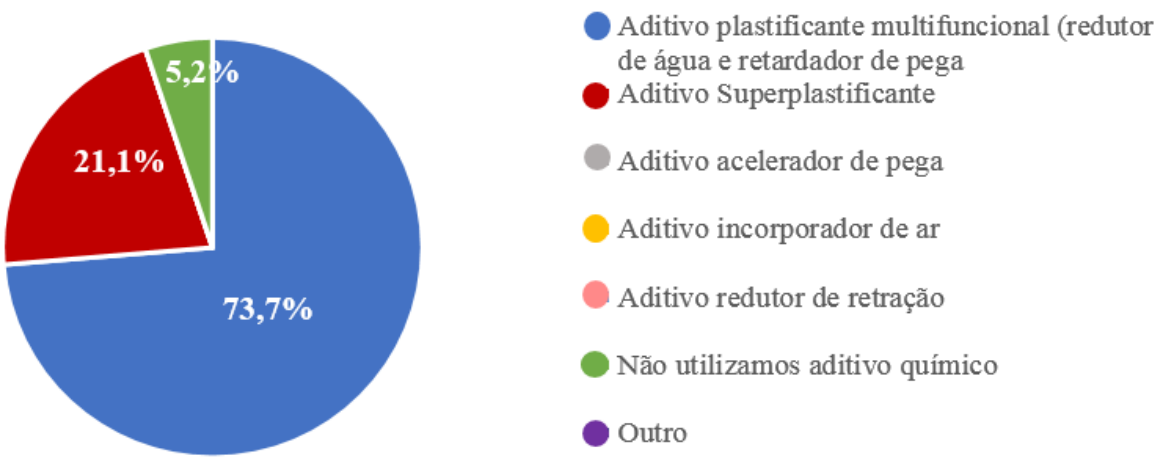


Figura 6.6 – Tipo de aditivo químico mais utilizados.

4. Todo o volume do concreto produzido na sua empresa tem em sua composição aditivo químico?

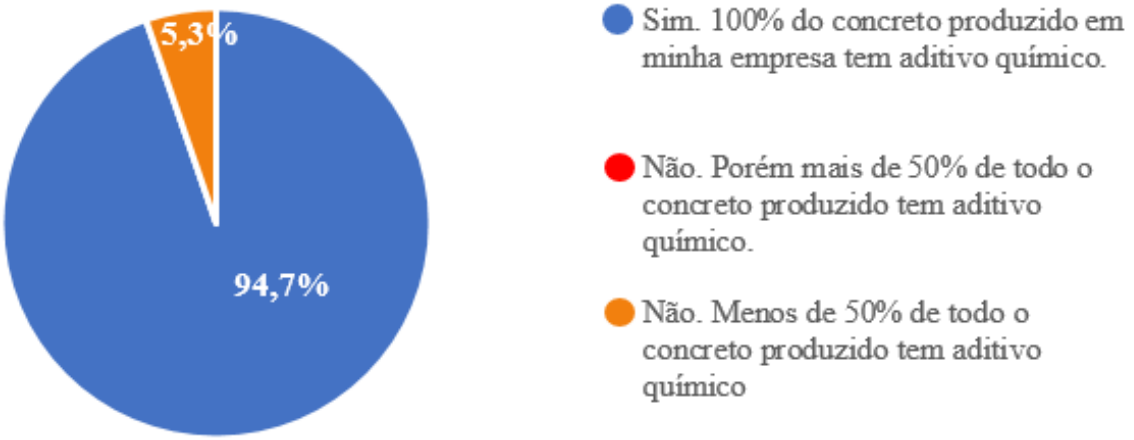


Figura 6.7 – Produção do concreto com aditivo químico

6.2.2. Análise por regiões do Brasil

Abaixo é apresentado o resultado da pesquisa quando realizado por região, exceto para a região Norte que apresentou apenas 1 (uma) resposta.

1. Qual o tipo de cimento mais utilizado em sua empresa para fabricação do concreto? (NBR 16697:2018 – Cimento Portland Requisitos).

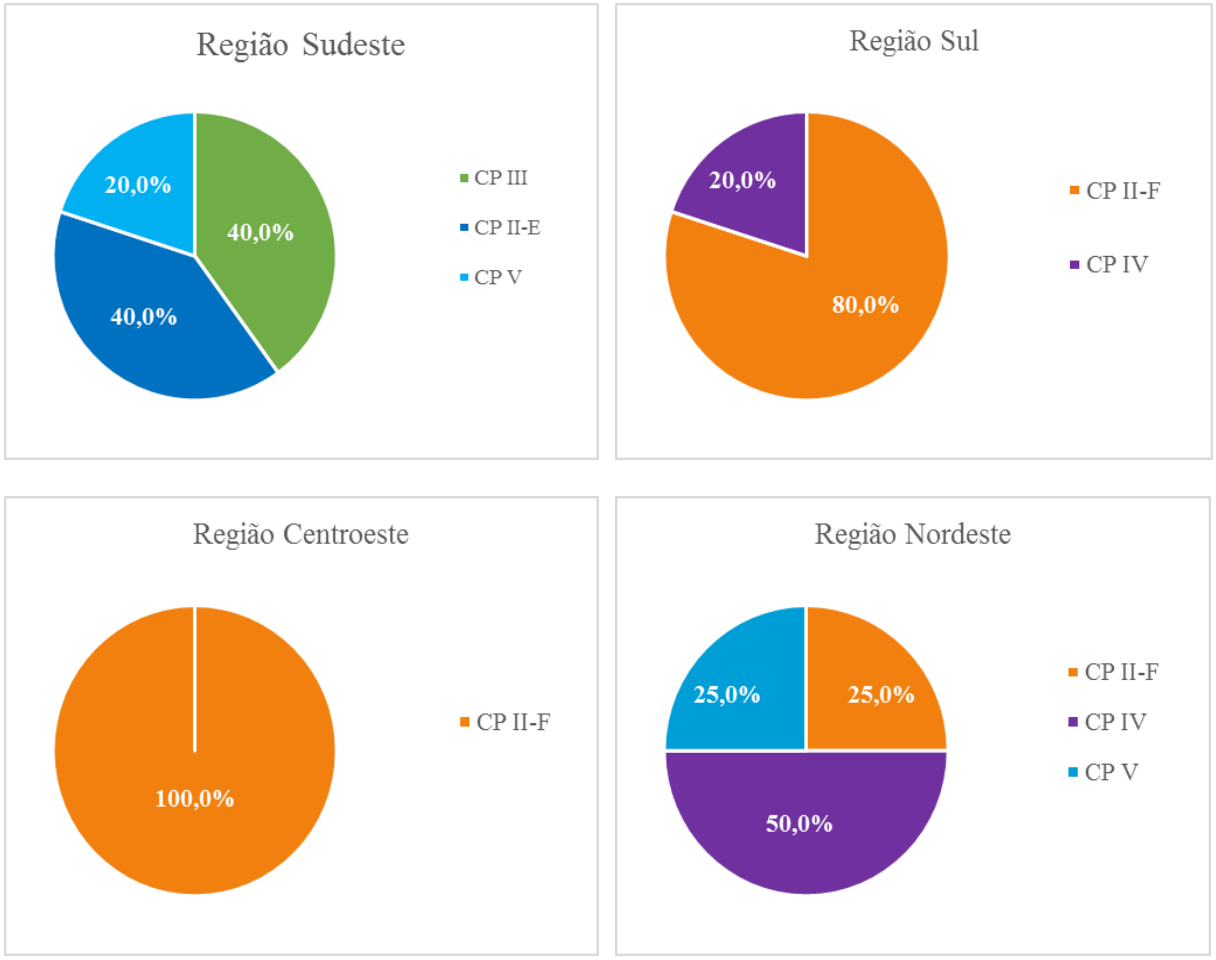
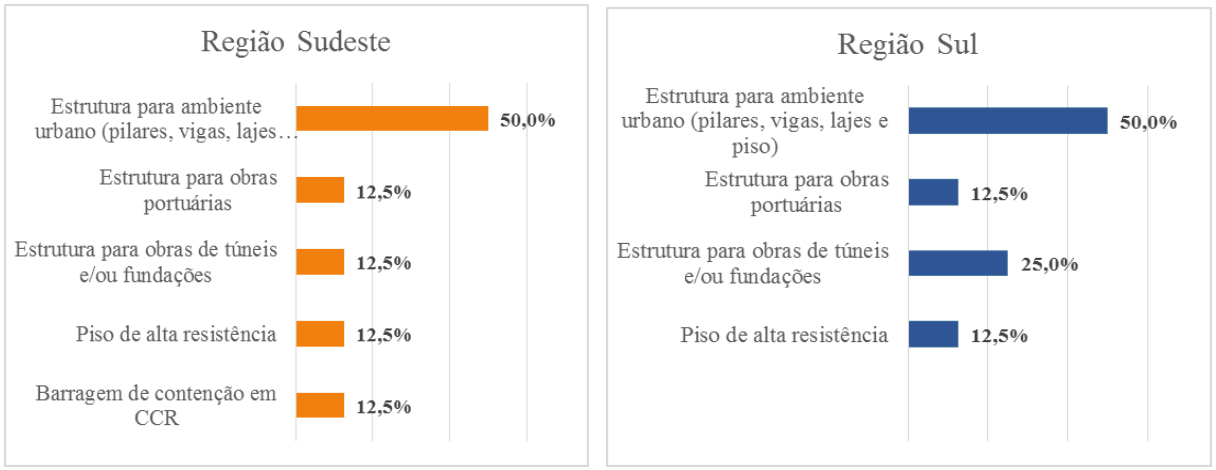


Figura 6.8 – Tipo de cimento mais utilizado por região do Brasil.

2. O cimento na questão anterior é para qual finalidade?



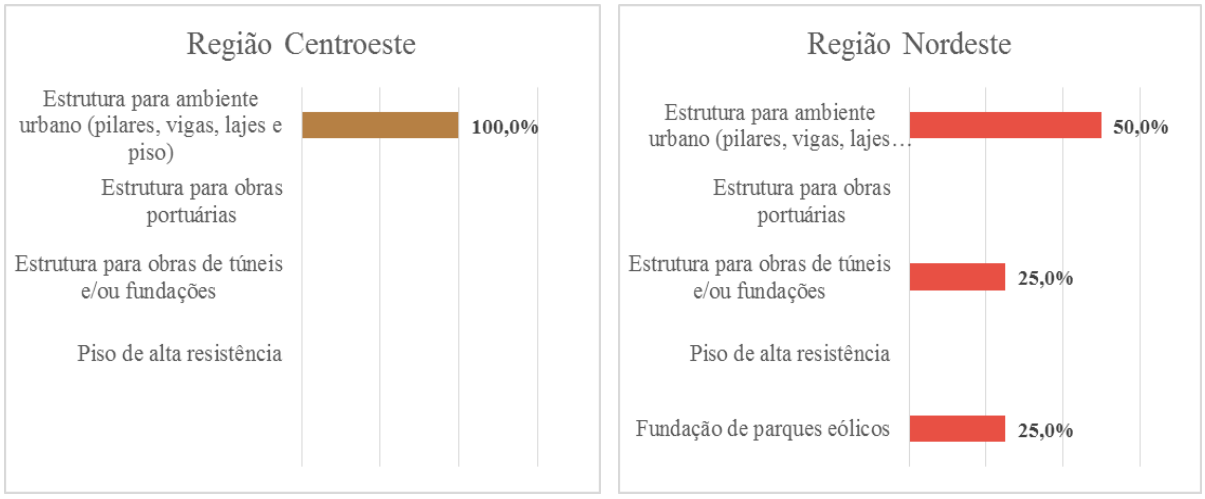


Figura 6.9 – Finalidades do uso do cimento por região do Brasil.

3. Qual o tipo de aditivo químico para concreto é mais utilizado na sua empresa? (NBR 11768:2019 - Aditivos para concreto de cimento Portland).

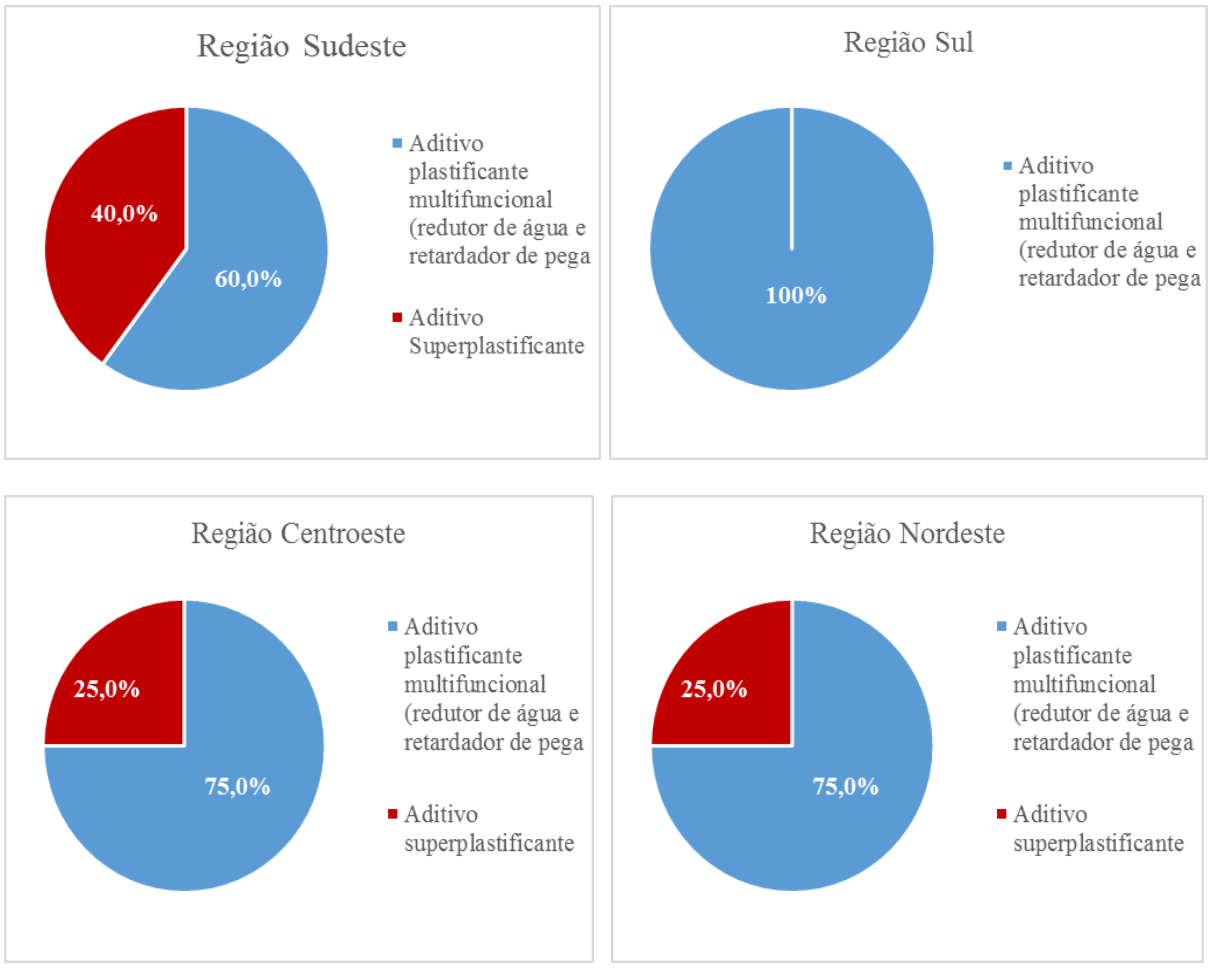


Figura 6.10 – Tipos de aditivos químicos mais utilizados por região do Brasil.

4. Todo o volume do concreto produzido na sua empresa tem em sua composição aditivo químico?

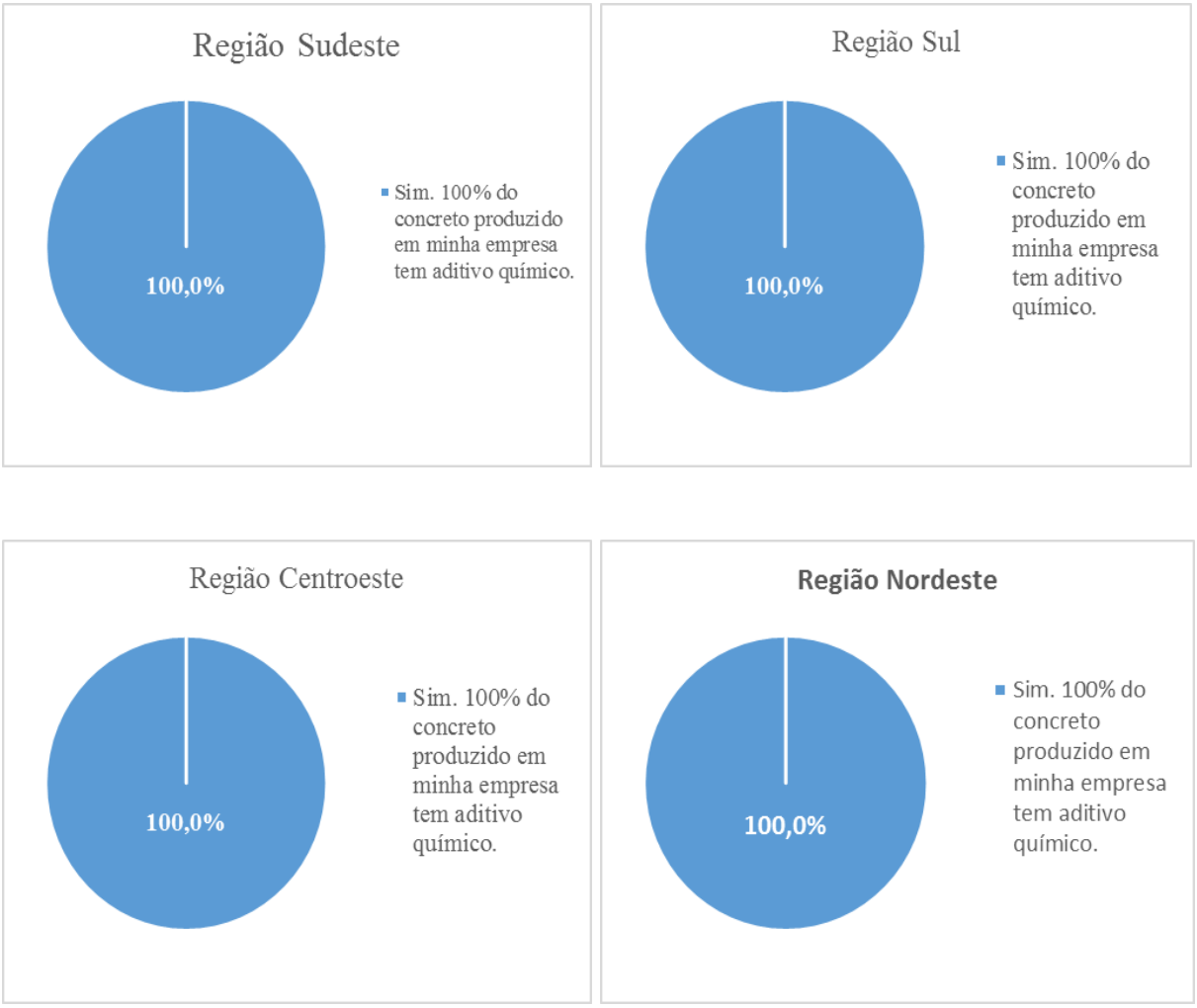


Figura 6.11 – Concreto com uso de aditivo por região do Brasil.

Importante ressaltar que a porcentagem de 5,3% verificada para esta questão, quando se utiliza os dados de forma global (abrangência nacional), é devido a 1 (uma) única resposta da região Norte.

6.3. Verificação dos dados coletados

6.3.1. Abrangência Nacional

O número total de concreteiras hoje no Brasil está em torno de 130 empresas. Como a amostra é de 19 empresas, então a margem de erro é de 21%. Esta margem é para um grau de

95% de confiança. De acordo com a amostragem realizada, pode ser observado que:

- O cimento mais utilizado é o CP II-F, com 47,4% das respostas, que se trata do cimento composto com 11 a 25% de fíler calcário, segundo NBR 16.697 (ABNT, 2018). Considerando a margem de erro, o cimento mais utilizado fica entre os 3 tipos de cimentos compostos, CPII-E, CPII-Z e CPII-F.
- A finalidade do uso do cimento no Brasil é mais voltada para uso de estruturas convencionais em ambiente urbano (73,7%), como pilares, vigas e lajes.
- Dentre os aditivos químicos utilizados, o que mais se destacou foi o aditivo plastificante com 73,7% e na sequência o aditivo superplastificante com 21,1%. O aditivo plastificante se mantém como o mais utilizado.
- Quanto ao uso de aditivo químico no concreto, apenas 1 empresa das 19 respondeu que não utiliza este material. Sendo que 94,7% das concreteiras utilizam o aditivo químico em 100% de sua produção. Neste caso a margem de erro não tem grande significado.

6.3.2. Análise por regiões do Brasil

A presente análise tem o intuito de verificar a regionalidade dos cimentos, aditivos e tipos de estrutura. Foram recebidas 4,5 respostas por região, em média. A região Norte encaminhou apenas 1 resposta, sendo desconsiderada por não apresentar amostragem suficiente para análise.

Observou-se que todas as regiões utilizam CP II-F, exceto a região Sudeste que utiliza cimentos compostos com escória de alto forno (CP II-E e CP III), por amostragem. Foi observado que as regiões Sudeste e Nordeste foram as que citaram o uso do cimento CP V ARI (sem adições) e combinados com aditivo superplastificante. Isso se explica devido a finura e dificuldade de trabalhabilidade do cimento CP V ARI sem algum tipo de aditivo.

Todas as regiões apresentaram o consumo do concreto mais voltado para estruturas urbanas, como pilares, vigas e lajes. Os usos mais diferenciados foram para concreto para Barragem – CCR (CP III combinado com aditivo superplastificante) e fundação para parques eólicos (CP IV combinado com aditivo plastificante).

Quanto ao uso de aditivo químico na produção do concreto, 100% das empresas que participaram da pesquisa utilizam algum tipo de aditivo químico. Fazendo comparativo com

os resultados em âmbito nacional, apenas a empresa da região Norte não trabalha com aditivo químico. Verificou-se que 100% das empresas que participaram da pesquisa utilizam aditivo dispersante como majoritário, sendo que 77,7% trabalham com aditivo plastificante multifuncional e 22,3% com aditivo superplastificante.

6.4. Conclusões parciais

A partir dos dados recebidos, podemos ressaltar a importância do tema da dissertação. O uso de cimento composto com aditivo químico plastificante e/ou superplastificante está presente em todo o território nacional.

7. Comentários finais

Os aditivos utilizados na presente pesquisa apresentam estrutura molecular distintas entre si, mesmo tendo como finalidade a mesma característica física, a dispersão das partículas de cimento. A lignina oxidada é um aditivo de fonte natural e apresenta um mecanismo de dispersão por meio de repulsão eletrostática. O éter de policarboxilato é um aditivo sintetizado em laboratório e tem o seu mecanismo de dispersão ligado à repulsão estérica, devido sua estrutura molecular em forma de pente.

Ao realizar a análise das imagens geradas pelo MEV com destaque para presença de cálcio (Ca^{2+}), observou-se que a pasta produzida com lignina oxidada apresenta redução de poros livres e maior distanciamento entre as partículas de cimento, que aqui justificam a fluidez do material. O mesmo ocorreu na análise da pasta com éter de policarboxilato, porém em grandezas maiores. É possível afirmar que o aditivo sintético gera uma maior dispersão das partículas de cimento e menor quantidade de poros livres (melhor adensamento), características estas que contribuem para melhores resistências mecânicas.

A partir dos ensaios de calorimetria isotérmica, verificou-se que o aditivo composto por lignina oxidada aumenta o tempo de indução das pastas cimento, logo o tempo de pega. Notou-se que as dosagens mais adequadas para emprego desse aditivo estão abaixo de 1,0% smc, assim evita-se a inviabilidade do uso da pasta e/ou concreto, para cumprimento de prazos em obra.

O aditivo composto por éter de policarboxilato não altera o tempo de indução da pasta de cimento quando utilizado até a dosagem de 0,10% smc, porém essa dosagem aumenta a energia liberada no principal processo de hidratação, o que pode comprometer a resistência da pasta. Dosagens superiores à 0,10% smc comprometem o tempo de pega. A dosagem recomendada para o uso deste aditivo é até 0,05% smc pois apresenta adequada fluidez e não altera características importantes da hidratação como o período de indução e acréscimo de liberação de calor que possam prejudicar a pasta.

Quanto à influência do uso de adições minerais em pastas com os aditivos estudados

na presente pesquisa, verificou-se a partir da campanha experimental que as características físicas e químicas das adições influenciam no comportamento da pasta no estado fresco e endurecido, conforme apresentado na Tabela 4.6.

Os resultados da espectrofotometria com a lignina oxidada mostraram que a microssílica é, dentre os minerais estudados, o material de melhor afinidade com a lignina oxidada. Este mineral apresentou rápida absorção com o aditivo e não apresentou variação no tempo de pega da pasta. A microssílica também apresentou os melhores resultados para a resistência mecânica e menor porosidade, porém não gera boa trabalhabilidade devido sua finura.

7.1. Sugestão para trabalhos futuros

O estudo realizado neste trabalho mostrou a interação entre aditivos a base de lignina oxidada e éter policarboxilato, ambos produtos resultados de pesquisa industrial, com compostos cimentícios. Observou-se a capacidade destes componentes químicos de alterar características do concreto, como o adensamento e resistência mecânica. Verifica-se aqui a possibilidade de estudos voltados à interação de aditivo superplastificante à base de naftaleno, para pastas cimentícias e também o estudo de correção de superdosagem para casos com aditivo à base de naftaleno e éter de policarboxilato.

Outra sugestão para pesquisa é o uso do aditivo à base de lignina e/ou lignosulfonato proveniente do rejeito gerado em indústrias sucroalcooleiras. Como citado no presente trabalho, a estrutura da lignina muda de acordo com o vegetal estudado. As usinas de açúcar e álcool no Brasil geram um grande volume de bagaço de cana e um dos processos de tratamento químico é a retirada da lignina. Pode-se aqui verificar a possibilidade de estudos para lignina oxidada e/ou lignosulfonato, do bagaço da cana de açúcar, em combinação com aditivos minerais.

E, como foi verificado que o cimento do tipo CPV é o que tem menor compatibilidade com o aditivo á base de lignina oxidada, sugere-se aqui o estudo mais abrangente desta compatibilidade.

Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 67 - Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone:Abnt Nbr Nm 67.** Rio de Janeiro, 1998.

_____. **NBR 7175: Cal hidratada para argamassas - Requisitos**. Rio de Janeiro: [s.n.].

_____. **NBR 12142: Concreto — Determinação da resistência à tração na flexão de corpos de prova prismáticos**. Rio de Janeiro: [s.n.].

_____. **NBR 12653:2014 - Materiais pozolânicos - Requisitos**. Rio de Janeiro: 2014.

_____. **NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento - Especificação**. Rio de Janeiro: [s.n.].

_____. **NBR 16.697:2018 - Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro: 2018.

_____. **NBR 11768-1:2019 - Aditivos para concreto de cimento Portland.** Rio de Janeiro: 2019.

_____. **NBR 16738: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova prismáticos**. Rio de Janeiro: [s.n.].

AFINKO POLÍMEOS. **Lignina - Um biopolímero subestimado com diversas aplicações**. Disponível em: <https://afinkopolimeros.com.br/lignina-um-biopolimero-subestimado/>. Acesso em: 25 jan. 2020.

AÏTCIN, P.-C.; FLATT, R. J. **Science and Technology of Concrete Admixtures**. Cambridge: Elsevier Ltd, 2016.

AÏTCIN, P. C. **Binders for durable and sustainable concrete**. 1. ed. England: Taylor & Francis, 2008.

ALBAYRAKA, G.; CANBAZA, M.; ALBAYRAK, U. Statistical analysis of chemical admixtures usage for concrete : A survey of Eskisehir city , Turkey. **Procedia Engineering**, v. 118, p. 1236–1241, 2015.

ANTONI, M. *et al*. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.

BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. L. Cement and Concrete Research Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ ic. **Cement and Concrete Research. 39**, p. 849–860, 2009.

BULLARD, J. W. *et al*. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, 2011.

CINCOTTO, M. A. Reações de Hidratação e Pozolânicas. In: **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: [s.n.]. p. 381–413.

CONSTRULIGA. **Aditivos para concreto - 8 fatos históricos**. Disponível em: <https://blogdaliga.com.br/aditivos-para-concreto-8-fatos-historicos-que-voce-precisa-

saber/>. Acesso em: 7 out. 2019.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e propriedades do betão**. Volume I, ed. Lisboa: LNEC, 2006.

FERRAZ, A. L. N. **Avaliação de retração e fluências do concreto auto-adensável para aplicação em elementos pré-moldados.** Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, 2009.

FERREIRA, F. **Degradação de madeiras por Fungos: Aspectos biotecnológicos e de biorremediação (Tesis de pregrado)**, 2006. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUOS-9RPGD5/monografia___fagner.pdf?sequence=1>

GAMBARATO, B. C. **Estabelecimento e Validação de Modelos de Oxidação de Ligninas**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo, 2010.

GARTNER, E.; HIRAO, H. A review of alternative approaches to the reduction of CO2 emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 126–142, 2015.

GARTNER, E. M. *et al*. Hydration of Portland cement. In: BARNES, P.; BENSTED, J. (Eds.). **Structure and Performance of cements**. 2. ed. London: Spon Press, 2002. p. 57–113.

GELARDI, G. *et al*. Chemistry of chemical admixtures. In: AÏTCIN, P.-C.; FLATT, R. J. B. T.-S. AND T. OF C. A. (Eds.). . **Science and Technology of Concrete Admixtures**. 1st. ed. Londres: Woodhead Publishing, 2016. p. 149–218.

GELARDI, G.; FLATT, R. J. **Working mechanisms of water reducers and superplasticizers.** Science and Technology of Concrete Admixtures - Chapter 11, Cambridge, Elsevier Ltd, 2015.

I. BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. 3ª edição ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2016.

IBRACON. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. Volume 1- ed. São Paulo: IBRACON, 2017.

KALLIOLA, A. *et al*. Alkali-O2 oxidized lignin - A bio-based concrete plasticizer. **Industrial Crops and Products**, v. 74, p. 150–157, 2015.

LAFARGE. **Superplasticizers: the wonder of fluid concreteLafarge**, 2018. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=CSZxjQwDKF0>. Acesso em: 14 março de 2020.

LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1244–1256, 2011.

MACIEL, M. H. *et al*. Monitoring of Portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, n. September, 2018.

MARCHON, D.; FLATT, R. J. Mechanisms of cement hydration. In: AÏTCIN, P.-C.; FLATT, R. J. B. T.-S. AND T. OF C. A. (Eds.). **Science and Technology of Concrete Admixtures**. 1st. ed. Londres: Woodhead Publishing, 2016. p. 129–145.

MARTINS, M. N. **A calorimetria como ferramenta de investigação, desenvolvimento e controlo de qualidade em Ciências Farmacêuticas**. Dissertação (Mestrado). Universidade Fernando Pessoa PT, 2016.

MARTINS, R. M. **Reologia de pasta de cimento com aditivos superplastificante e modificador de viscosidade**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Itajubá, 2011.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedade e Materiais.** Livro. IBRACON, 2014.

MINARD, H. *et al*. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research** v. 37, p. 1418–1426, 2007.

MORAES, K. A. DE M. **OTIMIZAÇÃO DE USO DE ADIÇÕES MINERAIS PARA A PRODUÇÃO DE CONCRETO AUTO-ADENSÁVEL**. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Pernambuco, 2010.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2016.

OLIVEIRA, F. D. E. C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo, 2015.

PALES, A. F.; LEVI, P.; VASS, T. **Tracking Industry**. Disponível em: <https://www.iea.org/tcep/industry/cement/>. Acesso em: 1 mar. 2019.

POURCHET, S. *et al*. Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 11, p. 989–996, 2009.

QUENNOZ, A. Hydration of C 3 A with Calcium Sulfate Alone and in the Presence of Calcium Silicate PAR. **Infoscience**. v. 5035, 2011.

RHEINHEIMER, V.; CASANOVA, I. Hydration of C3S thin films. **Cement and Concrete Research 42**, p. 593–597, 2012.

ROMANO, R. C. O.; CINCOTTO, M. A.; PILEGGI, R. G. Hardening phenomenon of Portland cement suspensions monitored by Vicat test, isothermal calorimetry and oscillatory rheometry. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 11, n. 5, p. 949–959, 2018.

SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M. Ligninas – Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, v. 31, p. 917–928, 2001.

SALVADOR, R. P. *et al*. Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 230–248, 2016a.

SALVADOR, R. P. *et al*. Early age hydration of cement pastes with alkaline and alkali-free accelerators for sprayed concrete. **Construction and Building Materials**, v. 111, p. 386–398, 2016b.

SALVADOR, R. P. *et al*. Parameters controlling early age hydration of cement pastes containing accelerators for sprayed concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 230–248, 2016c.

SCHNEIDER, M. *et al*. Sustainable cement production-present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 642–650, 2011.

SCHNEIDER, M. Process technology for efficient and sustainable cement production. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 14–23, 2015.

SCRIVENER, K. *et al*. Electron microscopy. In: **A Practical Guide to Microstructural**

Analysis of Cementitious Materials. [s.l.] CRC Press, 2015. p. 351–418.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.

SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 651–665, 2011.

SENZE INSTRUMENTS. **Viscosímetro de Krebs**. Disponível em: <https://www.senze-instruments.com/krebs-viscosimeter-.html>. Acesso em: 25 fev. 2020.

SHI, C.; JIMÉNEZ, A. F.; PALOMO, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 750–763, 2011.

SIDDIQUE, R.; KHAN, M. I. **Supplementary cementing materials**. Springer, v. 53. Berlim, 2011.

TAN, Z.; BERNAL, S. A.; PROVIS, J. L. Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. **Materials and Structures**, v. 50, n. 6, p. 1–12, 2017.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. Thomas Telford Publishing. London, 1997.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quimica Nova**, v. 24, n. 6, p. 808–818, 2001.

YAHIA, A.; MANTELLATO, S.; FLATT, R. J. Concrete rheology: A basis for understanding chemical admixtures. In: AÏTCIN, P.-C.; FLATT, R. J. B. T.-S. AND T. OF C. A. (Eds.). . **Science and Technology of Concrete Admixtures**. 1st. ed. Londres: Woodhead Publishing, 2016. p. 97–127.