

DALILA BATISTA ALBERTASSI

**USO DA LIGNINA KRAFT DE EUCALIPTO OXIDADA COMO COMPOSTO
PLASTIFICANTE EM CONCRETO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das Exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Cláudio Mudadu Silva

Coorientadores: Leonardo G. Pedroti
Fernando J. B. Gomes

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2019**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

A333u
2019
Albertassi, Dalila Batista, 1992-
 Usu da lignina kraft de eucalipto oxidada como composto
 plastificante em concreto / Dalila Batista Albertassi. – Viçosa,
 MG, 2019.
 104f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Cláudio Mudadu Silva.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Lignina. 2. Concreto - Aditivos. 3. Cimento.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Florestal. Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal.

II. Título.

CDO adapt. CDD 634.9864

DALILA BATISTA ALBERTASSI

**USO DA LIGNINA KRAFT DE EUCALIPTO OXIDADA COMO COMPOSTO
PLASTIFICANTE EM CONCRETO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das Exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência Florestal, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

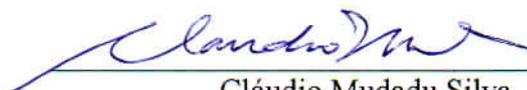
APROVADA: 04 de novembro de 2019.

Assentimento:



Dalila Batista Albertassi

Autora



Cláudio Mudadu Silva

Orientador

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me abençoado em todos os momentos da minha vida, me dando saúde, recursos, força, fé, proteção e ajuda.

Ao professor Jorge Luiz Colodette por todos os ensinamentos, orientações, conselhos e incentivos ao meu crescimento profissional. Por ser um exemplo de dedicação em busca de conhecimento e inovação.

Ao professor Cláudio Mudadu Silva, pela atenção, apoio, conselhos, dedicação e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Fernando José Borges Gomes, Leonardo Gonçalves Pedroti e Larisse Batalha pela atenção, dedicação orientações, ensinamentos e amizade.

Aos meus pais, pelo esforço que sempre fizeram para me ajudar financeiramente e psicologicamente. Pelo amor, carinho, ajuda, companheirismo e amizade. Por terem me incentivado a crescer e correr atrás dos meus sonhos e por torcerem por mim a cada conquista.

Ao Talles, pelo amor, carinho, respeito e cumplicidade. Por ter feito meus dias melhores e mais completos. Por torcer pelos meus sonhos e por me ajudar a realizá-los.

À minha tia Maria, pelo carinho e atenção de sempre. Por torcer e acreditar em mim, me incentivando a fazer o meu melhor.

Aos meus irmãos, Talita, João Luiz e Gabriel, pela amizade, amor, apoio e conselhos.

À minha Avó Maria, pelas orações que me proporcionaram mais força e tranquilidade. Por torcer por mim e me amar tanto.

Aos meus sogros, Alex e Meirilani pela torcida e orações.

A toda minha família, pelo incentivo em lutar para chegar até aqui.

Às amigas: Camila, Isadora, Jamille, Laíssa, Lauana, Nívea, Dani Camatta, Dani Leocádio e Dani Martins, pela amizade que nunca acaba, pelas risadas, companheirismo, conselhos, histórias, choros, colo, telefonemas e orações.

Aos amigos do Laboratório de Materiais de Construção e do Laboratório de Celulose e Papel, pela ajuda, torcida, companheirismo e ensinamentos durante o desenvolvimento do trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e CAPES por terem contribuído para minha formação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

ALBERTASSI, Dalila Batista, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, novembro de 2019.
Uso da lignina kraft de eucalipto oxidada como composto plastificante em concreto.
Orientador: Cláudio Mudadu Silva. Coorientadores: Leonardo Goncalves Pedroti e Fernando José Borges Gomes.

A crescente busca pela ampliação da produção das fábricas de celulose kraft incentiva pesquisas para encontrar alternativas e tecnologias avançadas que permitam mitigar as limitações de produção, principalmente com relação à capacidade das caldeiras de recuperação e dos fornos de cal. O aproveitamento de uma parcela da lignina presente no licor negro para geração de subprodutos ganha destaque por permitir o aumento de produção de fibras sem prejudicar a recuperação de químicos na caldeira, o abastecimento de energia e de vapor para as fábricas. Diversos estudos estão sendo feitos para desenvolvimento de novos produtos, sendo um deles a transformação da estrutura da lignina para produção de plastificante de concreto. Já foram realizados estudos sobre oxidação alcalina com oxigênio molecular para ligninas soda, porém para a lignina kraft os estudos ainda são recentes. Por isso, esse trabalho teve como objetivo realizar uma modificação na estrutura da lignina kraft de eucalipto a partir da oxidação alcalina com oxigênio molecular e analisar o resultado dessa modificação nas propriedades dispersantes de partícula de cimento, comparando o efeito plastificante dessas ligninas modificadas no concreto com um lignossulfonato, aditivo plastificante comercial. A dissertação foi dividida em três capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma revisão atualizada sobre a lignina kraft, o seu potencial de utilização como plastificante de concreto e a transformação de sua estrutura a partir da oxidação alcalina com oxigênio molecular. Apresenta, também, uma revisão sobre concreto e os tipos de aditivos empregados atualmente na indústria de construção civil. O Capítulo 2 apresenta um estudo de produção de aditivos plastificantes pela oxidação da estrutura da lignina kraft de eucalipto com oxigênio molecular. O Capítulo 3 avalia o efeito plastificante da adição da lignina modificada no concreto, comparando-o a um lignossulfonato. Para produção dos aditivos, as ligninas foram submetidas ao processo de oxidação em um reator PARR 4555-85, série 5G & 10L, com capacidade de 20 litros. A concentração de lignina, a concentração de oxigênio, a temperatura e o tempo de reação foram variados para estudo de otimização. Esses parâmetros foram avaliados segundo a determinação do pH e da quantidade de grupos carboxílicos formados. Para análise do desempenho plastificante, foram produzidos concretos e pastas com e sem aditivos plastificantes. Os concretos frescos foram analisados segundo a consistência inicial e

o teor de ar incorporado. Os concretos endurecidos foram analisados quanto à resistência à compressão axial e à difratometria de raios-X. As pastas foram avaliadas quanto ao tempo de pega e vida-útil. De forma geral, o aditivo que obteve melhores resultados para utilização como plastificante no concreto foi o produzido com 20% de lignina, tratado a 90°C com 40% de oxigênio em peso de lignina, durante 60 min de reação. Esse aditivo apresentou o maior resultado de abatimento do tronco de cone, o menor tempo de pega (não afetando essa propriedade) e baixa incorporação de ar. Apesar de diminuir a resistência à compressão axial, há grande potencial em utilizá-lo para redução de água na produção do concreto.

Palavras-chave: Lignina Kraft. Concreto. Plastificante. Cimento.

ABSTRACT

ALBERTASSI, Dalila Batista, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, November, 2019. **The use of the oxidized *Eucalyptus* spp. kraft lignin as a concrete plasticizing compound.** Adviser: Cláudio Mudadu Silva. Co-advisers: Leonardo Goncalves Pedroti and Fernando José Borges Gomes.

The growing search for the expansion of production of kraft pulp mills encourages research to find alternatives and advanced technologies that allow the mitigation of the production constraints, especially with regard to the capacity of recovery boilers and lime kilns. The use of part of the lignin of the black liquor for the generation of by-products gains importance by allowing the increase of fiber production without jeopardizing the recovery of chemicals in the boiler, the power and the steam supply to the industries. Several studies are being carried out for the development of new products. The transformation of the lignin structure to the production of concrete plasticizer is a possible use of the lignin. Studies have been carried out on alkaline oxidation with molecular oxygen for soda lignin, but for the Kraft lignin the studies are still novel. The present study aimed to make a change in the structure of the kraft lignin of *Eucalyptus* spp. from the alkaline oxidation with molecular oxygen and to analyze the result of this modification in the dispersant properties of the particle cement, comparing the plasticizer effect of the modified lignin on the concrete with a lignosulfonate commercial plasticizer additive. The dissertation was divided into three chapters. Chapter 1 presents an updated review of the kraft Lignin, its potential for use as a concrete plasticizer additive and the transformation of its structure from alkaline oxidation with molecular oxygen. It also presents a review on concrete and the types of additives currently employed in the construction industry. Chapter 2 presents a study of the production of plasticizers additives by oxidation of the structure of the kraft lignin of eucalyptus with molecular oxygen. Chapter 3 evaluates the plasticizing effect of the addition of the modified lignin in the concrete, comparing it to a lignosulfonate. In the production of additives, the lignins were subjected to the oxidation process in a Parr 4555-85 reactor, 5g & 10L series, with a capacity of 20 liters. Lignin concentration, oxygen concentration, temperature and reaction time were varied for optimization study. These parameters were evaluated according to the determination of pH and the amount of carboxylic groups formed. For the analysis of plasticizers performance, concrete and pastes with and without plasticizers were produced. Fresh concrete was analyzed according to the initial consistency and the incorporated air content. The hardened concretes were analyzed for resistance to axial compression and X-ray Diffractometry. The folders were

evaluated for the time taken and useful life. In general, the additive that obtained the best results for use as plasticizer in concrete was produced with 20% lignin, treated at 90 ° C with 40% of oxygen in lignin weight, during 60 min of reaction.. This additive presented the highest result of reduction of the cone trunk, the shortest time of grip (not affecting this property) and low incorporation of air. Despite decreasing the resistance to axial compression, there is great potential to use it to reduce water in concrete production.

Keywords: Kraft Lignin. Concrete. Plasticizer. Cement.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1 - USO DA LIGNINA COMO ADITIVOS EM CONCRETO: UMA REVISÃO

Figura 1	Unidade estrutural de uma molécula de lignossulfonato	28
Figura 2	Unidades aromáticas constituintes da lignina	30
Figura 3	Diagrama esquemático do processo LignoBoost	31
Figura 4	Redução gradual do oxigênio molecular via quatro etapas de transferência de um elétron e/ou duas etapas de transferência de elétrons	33
Figura 5	Centros de alta e baixa densidade de elétrons, locais para ataques de eletrófilos ou nucleófilo, respectivamente.	33
Figura 6	Reações de desmetoxilação, abertura de anel e eliminação de cadeia lateral	34
Figura 7	Possíveis reações em unidades fenólicas durante a oxidação da lignina kraft a temperaturas e alcalinidades elevadas.	34

CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO E OXIDAÇÃO DA LIGNINA DE EUCALIPTO

Figura 1	Plano experimental do trabalho.....	46
Figura 2	Representação esquemática do aparelho de titulação potenciométrica.....	48
Gráfico 1	Variação do pH com o tempo de reação, quantidade de lignina e de oxigênio.....	51
Gráfico 2	Efeito da quantidade de lignina e quantidade de oxigênio no pH, para amostras tratadas a 70 e 90°C durante 60 min	52
Gráfico 3	Quantidade de grupos tituláveis (mmol/100g) em amostras com 5% de lignina em peso, diferenciadas pela quantidade de oxigênio utilizada no tratamento a 90°C .	53
Gráfico 4	Mudança de pH com o aumento da concentração de oxigênio em diferentes soluções de lignina, referente ao tratamento a 70°C.....	54
Gráfico 5	Mudança de pH com o aumento da concentração de oxigênio em diferentes soluções de lignina, referente ao tratamento a 90°C.....	55
Gráfico 6	Quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos (mmol/100g) presentes nas amostras tratadas a 70°C com 40% oxigênio em peso de lignina.....	56

Gráfico 7	Quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos (mmol/100g) presente nas amostras tratadas a 90°C com 40% oxigênio em peso de lignina.....	56
Gráfico 8	Comparação das amostras tratadas a 70 e 90°C com 40% oxigênio em peso de lignina	58

CAPÍTULO 3 - APLICAÇÃO DA LIGNINA KRAFT DE EUCALIPTO MODIFICADA COMO ADITIVO PLASTIFICANTE NO CONCRETO

Figura 1	Ação do aditivo plastificante sobre as partículas de cimento	63
Figura 2	Representação esquemática do procedimento experimental.....	69
Figura 3	Materiais utilizados para medição do abatimento do concreto	71
Figura 4	Funil de Marsh utilizado para realização do ensaio de vida útil do concreto	72
Figura 5	Slump test de amostra de concreto com plastificante	81
Gráfico 1	Curva granulométrica da brita granítica.....	66
Gráfico 2	Curva granulométrica da areia utilizada na produção de concreto	67
Gráfico 3	Resultados do slump test das amostras de concreto fresco estudadas.....	74
Gráfico 4	Teor de ar incorporado médio das amostras de concreto fresco	76
Gráfico 5	Evolução da resistência à compressão axial dos corpos-de-prova produzidos com aditivos sem tratamento oxidativo	78
Gráfico 6	Evolução da resistência à compressão axial dos corpos-de-prova produzidos com aditivos tratados com 40% de oxigênio em relação ao peso de lignina a 70°C....	79
Gráfico 7	Evolução da resistência à compressão axial dos corpos-de-prova produzidos com aditivos tratados com 40% de oxigênio em relação ao peso de lignina a 90°C.....	79
Gráfico 8	Difratograma de raios X referentes às amostras de concreto	88
Gráfico 9	Tempo de início de pega com pastas feitas com 0,2% de aditivo.....	82
Gráfico 10	Tempo de fim de pega com pastas feitas com 0,2% de aditivo.....	82
Gráfico 11	Análise de vida útil das pastas com e sem presença de aditivos plastificantes	84

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO E OXIDAÇÃO DA LIGNINA DE EUCALIPTO

Tabela 1	Procedimentos para análises químicas	45
Tabela 2	Análise Elementar e cinzas da lignina	49
Tabela 3	Quantificação de metais e cloreto da lignina.....	50

CAPÍTULO 3 - APLICAÇÃO DA LIGNINA KRAFT DE EUCALIPTO MODIFICADA COMO ADITIVO PLASTIFICANTE NO CONCRETO

Tabela 1	Características físicas e mecânicas do Cimento Portland CII-E 32	65
Tabela 2	Caracterização da brita granítica utilizada nos concretos.....	65
Tabela 3	Caracterização da areia natural quartzizada utilizada nos concretos.....	66
Tabela 4	Características do lignossulfonato fornecidas pelo fabricante.....	68
Tabela 5	Aditivos produzidos a partir de lignina kraft de <i>Eucalyptus</i> spp.....	68
Tabela 6	Traço adotado (kg/m ³)	68
Tabela 7	Evolução da resistência à compressão do concreto-referência.....	68
Tabela 8	Procedimentos para análises químicas	73
Tabela 9	Resultado médio da análise de resistência à compressão axial	77
Tabela 10	Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova com 56 dias de idade	80
Tabela 11	Análise Elementar e Cinzas da lignina e do lignossulfonato comercial.....	85
Tabela 12	Quantificação de metais e cloreto da lignina e do lignossulfonato comercial.....	87

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	14
REFERÊNCIAS	17
CAPÍTULO 1 - USO DA LIGNINA COMO ADITIVOS EM CONCRETO: UMA REVISÃO	19
1 INTRODUÇÃO.....	21
2 O CONCRETO.....	22
2.1 Matéria-prima do concreto	22
2.1.1 Aglomerante	23
2.1.2 Agregados	23
2.1.3 Água.....	24
2.2 Aditivos.....	24
2.2.1 Aditivos redutores de água	24
2.2.1.1 Aditivo redutor de água – plastificante (PR, PA, PN).....	25
2.2.1.2 Aditivo de alta redução de água – superplastificante tipo I (SP-I R, SP-I A, SP-I N)	25
2.2.1.3 Aditivo de alta redução de água – superplastificante tipo II (SP-II R, SP-II A, SP-II N)	26
2.2.2 Aditivo incorporador de ar (IA).....	26
2.2.3 Aditivo acelerador de pega (AP)	26
2.2.4 Aditivo retardador de pega (RP).....	27
2.2.5 Aditivo acelerador de resistência (AR).....	27
3 USOS DA LIGNINA COMO ADITIVOS EM CONCRETOS	27
4 A LIGNINA.....	29
4.1 Lignina kraft	30
4.2 Extração da lignina	31
4.3 Oxidação da lignina kraft.....	32
5 CONCLUSÕES	35
REFERÊNCIAS	36

	CAPÍTULO 2 - CARACTERIZAÇÃO E OXIDAÇÃO DA LIGNINA DE EUCALIPTO	42
1	INTRODUÇÃO	44
2	MATERIAL E MÉTODOS	45
2.1	Material	45
2.2	Métodos	45
2.2.1	ETAPA I: Diluição da lignina	47
2.2.2	ETAPA II: Oxidação alcalina com oxigênio molecular da lignina kraft de eucalipto a 70°C	47
2.2.3	ETAPA III: Oxidação alcalina com oxigênio molecular da lignina kraft de eucalipto a 90°C	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
3.1	Caracterização da lignina kraft de eucalipto	49
3.2	Definição do tempo de reação	50
3.3	Interferência da quantidade de oxigênio, temperatura e quantidade de lignina no tratamento	51
4	CONCLUSÕES	58
	REFERÊNCIAS	59
	CAPÍTULO 3 - APLICAÇÃO DA LIGNINA KRAFT DE EUCALIPTO MODIFICADA COMO ADITIVO PLASTIFICANTE NO CONCRETO	61
1	INTRODUÇÃO	63
2	MATERIAL E MÉTODOS	64
2.1	Características dos materiais	64
2.1.1	Cimento	65
2.2.2	Agregado Graúdo	65
2.2.3	Agregado Miúdo	66
2.2.4	Água	67
2.2.5	Aditivos	67
2.2	Características dos concretos	68
3	MÉTODOS	69
3.1	Confecção dos concretos	69
3.1.1	Propriedades do concreto fresco	70

3.1.1.1	Consistência inicial (<i>Slump test</i>)	70
3.1.1.2	Teor de ar incorporado	71
3.1.2	Propriedades do concreto endurecido	71
3.1.2.1	Ensaio de resistência à compressão axial	71
3.2	Confecção e propriedades das pastas.....	72
3.2.1	Tempo de pega.....	72
3.2.2	Vida útil – funil de Marsh.....	72
3.3	Análise de durabilidade do concreto.....	73
3.3.1	Caracterização da lignina kraft de eucalipto e do plastificante comercial.....	73
3.3.2	Difratometria de raios-X (DRX).....	73
4	ESTATÍSTICA	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1	Propriedades do concreto fresco	74
5.1.1	Consistência inicial (<i>Slump test</i>)	74
5.1.2	Teor de ar incorporado.....	75
5.2	Propriedades do concreto endurecido	77
5.2.1	Resistência à compressão axial.....	77
5.3.	Propriedades da pasta	81
5.3.1	Tempo de início de fim de pega	81
5.3.2	Vida útil - funil de Marsh	83
5.4	Estudo de durabilidade do concreto.....	84
5.4.1	Caracterização da lignina kraft de eucalipto e plastificante comercial.....	84
5.4.2	Difratometria de Raios-X (DRX)	88
6	CONCLUSÕES	89
	REFERÊNCIAS	91
	CONCLUSÕES GERAIS.....	96
	APÊNDICES	97

INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil apresentou grandes investimentos no setor de celulose e papel nos últimos anos, atualizando e implantando fábricas com tecnologias mais avançadas e com maiores capacidades produtivas. Um exemplo disso foi a instalação das fábricas da Suzano Unidade Imperatriz - MA no ano de 2014 (MOURA, 2014); da Fibria Unidade Horizonte 2 em Três Lagoas - MS no ano de 2017 (SANTOS, 2017); da Eldorado Celulose em Três Lagoas - MS no ano de 2012 (ARRUDA, 2012); e expansão da planta da CMPC em Guaíba – RS, com aumento da produção em quatro vezes (DIENSTMANN, 2019). Havendo expectativa de instalação de duas novas plantas nos próximos anos: a implantação da maior fábrica de celulose solúvel do mundo nos municípios de Araguari e Indianópolis - Minas Gerais pela Joint Venture LD Celulose S.A. (TRIÂNGULO e PARANAÍBA, 2019) e a implantação de uma nova fábrica da Bracell (grupo Royal Golden Eagle - RGE) entre os municípios de Macatuba e Lençóis Paulista - São Paulo (NETO, 2019). Há ainda vários projetos de duplicação de fábricas já instaladas, como os projetos Horizonte 3 da Fibria em Três Lagoas - MS (SANTOS, 2017), expansão da Eldorado Celulose em Três Lagoas - MS (SANTOS, 2018) e da Cenibra em Belo Oriente - MG (FONTES, 2018).

O crescimento em escala industrial não é mais intenso devido às limitações das caldeiras de recuperação e dos fornos de cal que impedem o aumento de sua capacidade (Foelkel, 2016). Por isso, as fábricas de celulose kraft buscam encontrar alternativas e tecnologias avançadas de produção que permitam mitigar as limitações de produção. Uma estratégia que vem sendo adotada é aproveitar uma parcela da lignina presente no licor negro para geração de subprodutos (ÖHMAN, 2008).

A principal vantagem da extração de lignina do licor é permitir o aumento de produção de fibras sem prejudicar a recuperação de químicos na caldeira, uma vez que ao enviar para combustão um licor negro de menor valor térmico, não limita a capacidade da caldeira (ÖHMAN, 2008). Além disso, essa mudança não prejudicaria o abastecimento de energia e vapor para as fábricas, uma vez que, há um excedente energético da ordem de 7 GJ por tonelada de celulose seca ao ar (WALLBERG et al., 2006). Portanto, as fábricas deixariam de produzir apenas celulose e papel e se tornariam uma biorrefinaria, aproveitando toda a matéria-prima para fabricação de outros produtos (LONGUE JÚNIOR e COLODETTE, 2013).

Nesse contexto, as fábricas tendem a instalar plantas industriais para a remoção de lignina. A separação da lignina do licor negro pode ser feita por vários processos, nos quais

utilizam a acidificação como método principal. O processo mais utilizado para extrair a lignina do licor negro é o LignoBoost, desenvolvido na Suécia (AXEGÅRD, 2007), porém também se pode utilizar a tecnologia da ultrafiltração (ULOTH e WEARING, 1989b), do Sequential Liquid-Lignin Recovery Process (SLRP) (LAKE e BLACKBURN, 2011, VELEZ e THIES, 2013), entre outros. Há também fábricas que desenvolveram sua própria tecnologia, como a Suzano Papel e Celulose, que partiu uma planta de extração de lignina da ordem de 20.000 toneladas por ano (CAPO, 2015).

As ligninas oriundas dos processos de produção de polpa celulósica possuem grande potencial de utilização e transformação de sua estrutura. Em geral, podem ser usadas como agentes tensoativos devido a sua estrutura (STEWART, 2008), podendo ser transformada e utilizada como dispersantes de partículas de cimento, por exemplo, oferecendo ao concreto maior fluidez (JOHNSON et al., 2005). Os aditivos dispersantes, também chamados de redutores de água, são os mais consumidos no mundo, nos quais se incluem os aditivos plastificantes, superplastificantes e polifuncionais. Cerca de 800.000 toneladas dessa classe de produto são consumidas anualmente (AÏTCIN e FLATT, 2016) e seu grande sucesso se deve à versatilidade que promovem às misturas em que são inseridos.

Tradicionalmente, os lignossulfonatos têm sido o derivado de lignina mais utilizado na indústria e sua principal aplicação está na indústria de construção civil, atuando como plastificante de concreto (PLANK, 2004). Há em sua estrutura grupos sulfônicos que promovem aumento da hidrofiliabilidade da cadeia da lignina, transformando-a em uma molécula tensoativa capaz de dispersar partículas (IP e TOGURI, 1994).

Um tipo de transformação ainda pouco estudada para valorização da lignina foi criado pelo VTT (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus - Centro de Pesquisa Técnica da Finlândia). Os pesquisadores analisaram a oxidação alcalina com oxigênio molecular de ligninas soda e kraft para transformação a estrutura, e observaram que houve um aumento de grupamentos hidrofílicos na cadeia. A lignina soda foi utilizada como plastificante de concreto, por ser este um processo livre de enxofre e mais alinhado com as premissas das biorrefinarias, obtendo resultados promissores (KALLIOLA et al., 2015).

As pesquisas de transformação da lignina kraft em moléculas tensoativas para aplicação no concreto são ainda recentes. O presente estudo teve como objetivo realizar uma modificação na estrutura da lignina kraft de eucalipto a partir da oxidação alcalina com oxigênio molecular e analisar o resultado dessa modificação nas propriedades dispersantes de

partícula de cimento. Comparou-se o efeito plastificante dessas ligninas modificadas no concreto com um aditivo plastificante comercial (lignossulfonato).

A dissertação está dividida em três capítulos. O Capítulo 1 apresenta uma revisão atualizada sobre a lignina kraft, o seu potencial de utilização como plastificante de concreto e a transformação de sua estrutura a partir da oxidação alcalina com oxigênio molecular. Apresenta, também, uma revisão sobre concreto e os tipos de aditivos empregados atualmente na indústria de construção civil. O Capítulo 2 apresenta um estudo laboratorial de produção de aditivos plastificantes pela oxidação da estrutura da lignina kraft de *Eucalyptus* spp. com oxigênio molecular. O Capítulo 3 avalia o efeito plastificante da adição da lignina modificada no concreto, comparando-o a um lignossulfonato comercial de primeira geração.

REFERÊNCIAS

AİTCIN, P. C., FLATT, J. R., Science and Technology of Concrete admixtures. Cambridge, **Woodhead Publishing**, 2016.

ARRUDA, R. **Eldorado Brasil: maior fábrica de celulose mundial consolida MS**. 2012. Disponível em: <http://www.ruralcentro.com.br/noticias/eldorado-brasil-maior-fabrica-de-celulose-mundial-consolida-ms-63745>. Acesso em: 27 set. 2019. 13:07.

AXEGÅRD, P., BACKLUND, B., TOMANI, P. The pulp mill based biorefinery. **In: Pulp Paper 2007 Conference**. Biomass conversions, Helsinki, Finland, pp. 19-26. 2007.

CAPO, P. Suzano anuncia resultados e novo investimento. **O Papel**. 2015. Disponível em: http://www.revistaopapel.org.br/noticia-APÊNDICES/1443553024_2850d95d7781_0288b46285b34c76f88a_614822035.pdf. Acesso em: 27 set. 2019. 14:20.

DIENSTMANN, J. **CMPC completa 10 anos no Brasil e busca deixar legado**. 2019. Disponível em: https://www.jornaldocomercio.com/_conteudo/especiais/dia_da_industria_2019/2019/05/683023-cmpc-completa-10-anos-no-brasil-e-busca-deixar-legado.html. Acesso em: 27 set. 2019. 16:19.

FOELKEL, C. As Biorrefinarias Integradas no Setor Brasileiro de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. Revisão nº 07. 2016.

FONTES, S. **Cenibra avalia projeto de expansão em Belo Oriente**. 2018. Disponível em: <https://valor.globo.com/empresas/noticia/2018/02/23/cenibra-avalia-projeto-de-expansao-em-belo-oriente.ghtml>. Acesso em: 27 set. 2019. 09:18.

IP, S. W., TOGURI, J. M. The equivalency of surface tension, Surface Energy and Free Energy. **Journal of Material Science**, v. 29. p. 988 – 692. 1994.

JOHNSON, D. K.; BOZELL, J.; HOLLADAY, J.; WHITE, J. F. Use of lignin in the biorefinery. **In: International Lignin Institute Forum**. Barcelona. 2005. p. 31-34.

KALLIOLA, A. **Chemical and enzymatic oxidation using molecular oxygen as a means to valorize technical lignins for material applications**. Doctor of Science (Technology). School of Chemical Technology, Aalto University. 2015.

LONGUE JÚNIOR D.; COLODETTE J. L. Importância e versatilidade da madeira de eucalipto para a indústria de base florestal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 33, n. 76, p. 429-438, out./dez. 2013.

MOURA, J. **Suzano inaugura fábrica em Imperatriz**. 2014. Disponível em: <https://www.josuemoura.com/2014/03/suzano-inaugura-fabrica-em-imperatriz.html>. Acesso em: 29 set. 2019. 12:31.

NETO, R. **Construção de fábrica asiática de celulose deve criar mais de 7 mil empregos no interior de SP**. 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/sp/bauru-marilia/noticia>

/2019/04/30/fabrica-asiatica-de-celulose-cria-mais-de-7-mil-empregos-no-interior-de-sp.ghml. Acesso em: 27 set. 2019. 10:38.

ÖHMAN, F.; THELIANDER, H.; TOMANI, P.; AXERGARD, P., **Método para separar lignina do licor negro**. Depositante: nome. PI 0515247-0. Depósito: 15 out. 2008. Concessão: 29 jun. 2010. 2008.

PLANK, J. Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2004.

SANTOS, A. C. **Fibria confirma estudo para instalar terceira fábrica de celulose em MS**. 2017. Disponível em: <https://www.jpnews.com.br/tres-lagoas/fibria-confirma-estudo-para-instalar-terceira-fabrica-de-celulose-em/105019/>. Acesso em: 27 set. 2019. 20:01.

SANTOS, A. C. **Eldorado revela manutenção de projeto para segunda fábrica em Três Lagoas**. 2018. Disponível em: <https://www.jpnews.com.br/tres-lagoas/eldorado-revela-manutencao-de-projeto-para-segunda-fabrica-em-tres/113280/>. Acesso em: 27 set. 2019. 15:58.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**. 27(2):202-207. 2008.

TRIÂNGULO, G.; PARANAÍBA, A. **Com licença ambiental aprovada, multinacional de celulose tem obras autorizadas no Triângulo Mineiro**. 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/mg/triangulo-mineiro/noticia/2019/09/24/com-licenca-ambiental-aprovada-multinacional-de-celulose-tem-obras-autorizadas-no-triangulo-mineiro.ghml>. Acesso em: 27 set. 2019. 16:36.

WALLBERG, O.; LINDE, M.; JONSON, A. Extraction of lignin and hemicelluloses from black liquor. **Desalination**, p. 413-414, 2006.

CAPÍTULO 1

USO DA LIGNINA COMO ADITIVOS EM CONCRETO: UMA REVISÃO

RESUMO

As ligninas possuem grande potencial de utilização e transformação de sua estrutura, devido a presença de diferentes grupos funcionais encontrados na macromolécula. Estudos mostram que podem ser usadas como produtos de energia, combustível e gás de síntese, compostos aromáticos ou fenólicos de baixo peso molecular, macromoléculas e agentes tensoativos. Lignossulfonatos são exemplos de macromoléculas tensoativas de lignina largamente utilizados da indústria de construção civil como aditivo plastificante, devido a sua capacidade de dispersar as partículas de cimento. Dentre os diferentes tipos de aditivos existentes, os aditivos plastificantes, superplastificantes e polifuncionais são os mais consumidos no mundo. Eles possibilitam reduções nos teores de água adicionados e/ou no consumo de cimento Portland, conferindo ganho de resistência e economia na produção dos concretos. O uso de aditivos deve ser feito de forma controlada, devido a grande variabilidade de seus efeitos. As interações entre cimento e aditivo são complexas e qualquer mudança no traço e no tipo de material utilizado na produção dos concretos pode mudar o efeito esperado do aditivo. Alguns dos efeitos secundários são retardo ou aceleração exagerada da pega, segregação do concreto, incorporação excessiva de ar na mistura, entre outros, podendo ser benéfico ou não, dependendo do objetivo requerido. A lignina kraft pode ser extraída do licor negro através de várias tecnologias, sendo que as mais comuns têm como método principal a acidificação do meio, utilizando dióxido de carbono e/ou ácidos minerais. Esse polímero requer hidrofiliabilidade aumentada para ser utilizado como dispersantes de concreto. Um dos métodos de modificação de sua estrutura é a oxidação, altamente conhecida na indústria de celulose e papel, por fazer parte dos processos de deslignificação e branqueamento da celulose. A oxidação pode conduzir à formação de ácidos carboxílicos e grupos fenólicos, aumentando a hidrofiliabilidade da molécula e sua propriedade tensoativa.

Palavras-chave: Biorrefinaria, subprodutos, lignina kraft, concreto, aditivos.

THE USE OF LIGNIN AS CONCRETE ADDITIVES: A REVIEW

ABSTRACT

Wood lignin has great potential for utilization after transformation of its structure, due to the presence of different functional groups found in the macromolecule. Studies show that they can be used as energy products, fuel and synthesis gas, aromatic or phenolic compounds of low molecular weight, macromolecules and surfactant agents. Lignosulphonates are widely used in the construction industry as a plasticizer additive, due to their ability to disperse the cement particles. Among the different types of additives, plasticizers, superplasticizers and polyfunctional additives are the most consumed in the world. They allow reductions in the added water content and/or the consumption of Portland cement, conferring gains in strength and economy in the production of concrete. The use of additives should be done in a controlled manner, due to the great variability of its effects. The interactions between cement and additive are complex and any change in the trace and type of material used in the production of concretes can change the expected effect of the additive. Some of the side effects are delayed or exaggerated acceleration of the setting time, segregation of the concrete, excessive incorporation of air into the mixture, among others, and may be beneficial or not, depending on the objective required. The kraft lignin can be extracted from black liquor through various technologies. The most common are the acidification of the medium using carbon dioxide and/or mineral acids as the main method. This polymer requires increased hydrophilicity to be used as concrete disperser. One of the methods of modifying its structure is the oxidation, highly known in the pulp and paper industry, because it is part of the industrial processes of pulping. The oxidation can lead to the formation of carboxylic acids and phenolic groups, increasing the hydrophilicity of the molecule and its surfactant property.

Keywords: Biorefinery, by-products, kraft lignin, concrete, additives.

1 INTRODUÇÃO

As ligninas oriundas dos processos de produção de polpa celulósica possuem grande potencial de utilização e transformação de sua estrutura devido a presença de diferentes grupos funcionais encontrados na macromolécula. Em geral, podem ser usadas como produtos de energia, combustível e gás de síntese, compostos aromáticos ou fenólicos de baixo peso molecular, macromoléculas e agentes tensoativos (HOLLADAY et al., 2007; STEWART, 2008; GLASSER, 2001). Os tensoativos são compostos que se distinguem por sua estrutura anfifílica. Cada molécula contém porções hidrofílicas e hidrofóbicas, que lhes conferem o fenômeno de atividade superficial. Esses compostos, em soluções aquosas, se apresentam na forma de monômeros e micelas capazes de dispersar partículas (REIS, 2004).

Lignossulfonatos são exemplos macromoléculas tensoativas de lignina. Eles são obtidos como subprodutos da produção da celulose, através do processo de polpação sulfito da madeira. São solúveis em água, devido à fragmentação e a introdução de grupos sulfonatos (FREDHEIM et al., 2002; FREDHEIM & CHRISTENSE, 2003). Os lignossulfonatos são utilizados em diversos campos industriais como dispersantes e aglutinantes. Um exemplo é sua larga utilização como plastificantes para partículas de cimento na preparação de concreto, que ajudam a aumentar a trabalhabilidade do concreto e permitem uma redução na quantidade de água necessária para a mistura e manipulação adequadas (STERN & SCHWARZBAUER, 2008).

As ligninas Kraft, por sua vez, requerem hidrofiliabilidade aumentada para serem aplicadas como dispersantes de partículas de cimento (aditivo plastificante). Sua cadeia carbônica possui grupos hidroxílicos que permitem a modificação de sua superfície, garantindo a produção de uma molécula com maior propriedade tensoativa. Um dos métodos de modificação é a oxidação, em que o O_2 é um oxidante atraente por ser barato, abundante e não tóxico (KANGAS et al., 2014). A oxidação alcalina da lignina com O_2 é um método conhecido na indústria de celulose e papel, por fazer parte dos processos de deslignificação e branqueamento da celulose (MANCERA et al, 2010). Durante a reação da lignina com o oxigênio, pode ocorrer abertura do anel aromático, formação de estruturas de oxirano ou a eliminação da cadeia lateral. Essas reações podem conduzir à formação de ácidos orgânicos, como ácidos carboxílicos, aumentando a hidrofiliabilidade da molécula (LJUNGGREN e JOHANSSON, 1987).

Dentre os diferentes tipos de aditivos existentes – plastificantes, retardadores, aceleradores, incorporadores de ar, superplastificantes (ABNT NBR 11768: 2011), entre

outros – os mais consumidos no mundo são os aditivos redutores de água, nos quais se incluem os aditivos plastificantes, superplastificantes e polifuncionais. Cerca de 800.000 toneladas desta classe de produto são consumidas anualmente (AÏTCIN & FLATT, 2016). Seu grande sucesso deve-se à versatilidade que promovem às misturas em que são inseridos. Os aditivos superplastificantes possibilitam grandes reduções nos teores de água adicionados (até 30%) e/ou, no consumo de cimento Portland, quando dosados corretamente, conferindo a estes materiais um importante papel em relação à sustentabilidade e economia na produção dos concretos.

Diversos fatores devem ser levados em consideração para aplicação dos aditivos de forma a proporcionar os efeitos desejados, uma vez que entendimento das interações entre cimento e aditivo ainda são objeto de estudos devido à complexidade dos mecanismos químicos envolvidos durante a hidratação do cimento na presença de aditivos (FLATT et al., 1998; NEVILLE, 1970). Qualquer mudança no traço e no tipo de material utilizado na produção dos concretos muda completamente o resultado do uso de um aditivo, podendo existir incompatibilidade entre os aditivos e certos sistemas cimentícios, gerando problemas de retardo ou aceleração exagerada da pega, segregação do concreto, incorporação excessiva de ar na mistura, entre outros (HARTMANN, 2002).

O caminho experimental é a melhor forma para conhecer o comportamento de um aditivo, uma vez que não tem como prever teoricamente o comportamento de um aditivo em certas circunstâncias, devido à complexidade das reações químicas, à possibilidade de entrada de impurezas ao sistema e ao mecanismo físico-químico do concreto.

2 O CONCRETO

2.1 Matéria-prima do concreto

Tradicionalmente, o concreto é obtido pela mistura de um ou mais aglomerantes com água, agregados miúdos e agregados graúdos. Porém, existe uma infinidade de concretos especiais obtidos a partir da adição de aditivos na mistura e/ou pela substituição dos materiais tradicionais, a fim de proporcionar características diferenciadas (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Os materiais que constituem o concreto estão listados a seguir (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

2.1.1 Aglomerante

O principal aglomerante utilizado nos concretos atuais é o cimento Portland. De acordo com a ASTM C 150, o cimento Portland é um cimento hidráulico (ou seja, resistente à água) composto, sobretudo, por clínquer. O clínquer é produzido pela mistura de calcário e argila moídos, levados a um forno para calcinação a aproximadamente 1450°C, que em seguida é bruscamente resfriada para posteriormente ser transformado em pó.

Além desse principal componente, os cimentos Portland possuem diferentes adições que garantem características únicas, que devem ser levadas em conta para sua utilização. Por isso existem classificações pré-determinadas a fim de facilitar a escolha e caracterizar a função de cada um dos tipos de cimento Portland produzidos.

O cimento Portland composto (CP II) é um tipo de cimento modificado para atender situações que necessitam de um moderado calor de hidratação e em ambientes onde pode ocorrer ataque de sulfatos. Suas nomenclaturas definem os tipos de adições usadas CP II-E (6 a 34% de escoria de alto forno originada de resíduos de fabricação de ferro-gusa) possui baixo calor de hidratação, CP II-Z (6 a 14% de material pozolânico) utilizado em obras marítimas e CP II-F (11 a 25% de Material Carbonático) utilizado em ambientes agressivos (ABNT NBR 16697:2018).

2.1.2 Agregados

Os agregados compõem aproximadamente 60 a 80% da massa de concreto. Os agregados são classificados pela ABNT NBR 7211: 2009 quanto a sua granulometria a fim de determinar a distribuição de suas dimensões e sua graduação. Os agregados são separados em miúdos e graúdos, sendo a separação feita pela dimensão dos grãos. Os agregados miúdos são os grãos que passam pela peneira com abertura 4,75mm (>95%) e ficam retidos na peneira 0,075mm. Nesse grupo estão presentes as areias que tem sua origem natural proveniente de rios, cavas (depósitos profundos cobertos por solo) e de praias e dunas, e sua origem artificial da britagem e de escoria de alto forno. O agregado graúdo são os grãos que passam pela peneira de 152 mm (>95%), ficam retidos na peneira 4,75 mm, e nesses grupos estão presentes cascalho, arenito, basalto, entre outros (HAGEMANN, 2011; BAUER, 2000).

2.1.3 Água

A princípio, considera-se toda água potável como apropriada para uso em concreto. Águas não potável devem atender aos requisitos da norma ABNT NBR 6118:2014 para serem utilizadas como água de amassamento e cura.

2.2 Aditivos

Os aditivos de um modo geral são produtos capazes de modificar o comportamento de concretos e argamassas. O uso de aditivos sempre teve o objetivo de ampliar as propriedades dos aglomerantes, adequando concretos e argamassas às mais diversas exigências de projeto e necessidades de canteiro de obras, como a melhora da trabalhabilidade, o aumento da resistência final e da impermeabilidade devido ao refinamento dos poros, a intensificação da resistência à ação do congelamento, a melhora da resistência à fissuração térmica devido ao baixo calor de hidratação, à resistência ao ataque por sulfato, à minimização da reação álcali-agregado e da corrosão das armaduras (ISAIA, 2005)

A ABNT NBR 11768:2011 (Aditivos químicos para Concreto de Cimento Portland - Requisitos) divide os aditivos em sete tipos.

2.2.1 Aditivos redutores de água

Segundo Collepardi (1984) e Mehta e Monteiro (2008), os aditivos redutores de água podem ser empregados em concreto visando três objetivos distintos: economizar o cimento, aumentar a fluidez ou aumentar a resistência. De maneira geral, os aditivos redutores de água, também chamados de plastificantes, são produtos constituídos por moléculas tensoativas (com cadeia apolar e extremidade polar). Devido à capacidade de dispersar as partículas de cimento, que se mantêm em suspensão, exige menos água para conservar a consistência (SOUZA, 2007).

Tecnicamente a ligação entre as moléculas do aditivo e o grão de cimento é chamada de adsorção química. As cargas positivas do cimento passam a combinar quimicamente com as cargas negativas do aditivo, formando ligações covalentes. A repulsão entre essas partículas e também entre esses grãos e a água ocorrem enquanto houver combinações químicas entre o aditivo e o cimento. Parte das moléculas do aditivo se dissocia e afeta as reações químicas entre os compostos do cimento e a água, desde os primeiros minutos até várias horas após a sua adição. Quando as reações de combinação destas cargas negativas do

aditivo com as cargas positivas do cimento são esgotadas, termina o efeito dispersante do aditivo e inicia o processo de hidratação (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

As quantidades de aditivo maiores do que o normalmente necessário para o efeito plastificante ou redutor de água e a presença de elementos tais como os açúcares, fósforo e outros, pode retardar o tempo de pega evitando a formação de ligações dos produtos de hidratação. Assim, a maioria dos surfactantes pode servir, simultaneamente, como redutores de água e retardadores de pega (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

A ABNT NBR 11768: 2011 divide os aditivos redutores de água em três categorias: Plastificante, Superplastificante tipo I e Superplastificante tipo II. Cada categoria pode apresentar função de modificador do tempo de pega, se tornando polifuncionais - podendo ser Retardador (R), aditivo que aumenta os tempos de início e fim de pega do concreto; Acelerador (A), aditivo que diminui o tempo de início e fim de pega, bem como, acelera o desenvolvimento da resistência inicial do concreto; e de pega Normal (N), aditivo que mantém os tempos de início e fim de pega do concreto.

2.2.1.1 Aditivo redutor de água – plastificante (PR, PA, PN)

Aditivo que, sem modificar a consistência do concreto no estado fresco, permite reduzir o conteúdo de água de um concreto: ou que, sem alterar a quantidade de água, modifica a consistência do concreto, aumentando o abatimento e a fluidez; ou, ainda, aditivo que produz esses dois efeitos simultaneamente. Nesta classificação o aditivo não apresenta função secundária sobre a pega. Essa classe é comumente chamada de aditivo de primeira geração, onde estão presentes os lignossulfonatos.

2.2.1.2 Aditivo de alta redução de água – superplastificante tipo I (SP-I R, SP-I A, SP-I N)

Aditivo que, sem modificar a consistência do concreto no estado fresco, permite elevada redução no conteúdo de água de um concreto; ou que, sem alterar a quantidade de água, aumenta consideravelmente o abatimento e a fluidez do concreto; ou, ainda, aditivo que produz esses dois efeitos simultaneamente. Essa classe é comumente chamada de aditivo de segunda geração, onde estão presentes os condensados sulfonados de naftaleno-formaldeído e malamina-formaldeído.

2.2.1.3 Aditivo de alta redução de água – superplastificante tipo II (SP-II R, SP-II A, SP-II N)

Aditivo que, sem modificar a consistência do concreto no estado fresco, permite uma elevadíssima redução no conteúdo de água de um concreto; ou que, sem alterar a quantidade de água, aumenta consideravelmente o abatimento e a fluidez do concreto; ou, ainda aditivo que produz esses dois efeitos simultaneamente. Essa classe é comumente chamada de aditivo de terceira geração, onde estão presentes os aditivos policarboxilatos - com cadeias de éter carboxílico.

2.2.2 Aditivo incorporador de ar (IA)

Segundo a ABNT NBR 11768: 2011, o aditivo incorporador de ar permite incorporar durante o amassamento do concreto, uma quantidade controlada de pequenas bolhas de ar, uniformemente distribuídas, que permanecem no estado endurecido. Os incorporadores de ar são espécies químicas que apresentam na mesma molécula uma extremidade hidrofóbica (apolar) e outra hidrofílica (polar), sendo conhecidos como compostos anfifílicos (SALAGER, 1992; ROMANO, 2005).

O advento dos aditivos incorporadores de ar e sua utilização em materiais cimentícios representou um importante avanço tecnológico do setor de construção civil no último século, já que possibilita: Melhorar a trabalhabilidade, melhorar a coesão dos sistemas, reduzir a tendência à exsudação, facilitar o espalhamento manual, facilitar o manuseio e aumentar a produtividade, utilizar formas que suportem menores pressões, reduzir as cargas sobre as estruturas, reduzir a dimensão das fundações, reduzir o módulo de elasticidade, aumentar a resistência a ciclos de gelo-degelo, reduzir o consumo de cimento nas composições (DU & FOLLIARD, 2005; NEVILLE & BROOKS, 2013).

2.2.3 Aditivo acelerador de pega (AP)

Segundo a ABNT NBR 11768: 2011, o aditivo acelerador de pega diminui o tempo de transição do estado plástico para o estado endurecido do concreto.

Os aditivos aceleradores de pega têm por objetivo de acelerar as reações de hidratação, proporcionando a desforma das peças em menor espaço de tempo (VARGAS, 2002). Em geral os aditivos aceleradores de pega afetam ou modificam as reações de hidratação do cimento, atuando de uma maneira especial a hidratação do cimento, atuando de uma maneira especial a hidratação das fases à base de aluminatos. A eficiência desse aditivo está

relacionada com as características do cimento e do aditivo, sendo que, as suas dosagens podem variar conforme a natureza do cimento empregado (GUERREIRO, 2007).

2.2.4 Aditivo retardador de pega (RP)

Segundo a ABNT NBR 11768: 2011, o aditivo retardador de pega aumenta o tempo de transição do estado plástico para o estado endurecido do concreto. Ou seja, prolonga o tempo fluido do concreto.

O aditivo retardador de pega atua retardando a dissolução dos cátions e ânions do cimento, especialmente aqueles com alta velocidade de dissolução inicial. Suas substâncias mais comuns são: carboidratos (açúcares), ácidos hidróxi-carboxílicos e dicarboxílicos, fosfatos e sais de chumbo e de zinco (NEVILLE 1997).

Vários mecanismos têm sido propostos para explicar como aditivos retardadores afetam a hidratação do cimento Portland. As teorias desenvolvidas em: adsorção dos compostos orgânicos sobre os grãos de cimento impedindo a hidratação, formação de precipitados salinos insolúveis sobre os grãos de cimento, complexação, controle sobre a nucleação dos hidratos (JOLICOEUR e SIMARD, 1998).

2.2.5 Aditivo acelerador de resistência (AR)

Segundo a ABNT NBR 11768: 2011, o aditivo acelerador de resistência aumenta a taxa de desenvolvimento das resistências iniciais do concreto, com ou sem modificação do tempo de pega.

3 USOS DA LIGNINA COMO ADITIVOS EM CONCRETOS

O comportamento químico da lignina é governado pelos diferentes grupos funcionais da macromolécula, tipo de lignina, processo de polpação utilizado e método de extração da lignina do licor negro. Essa rede de possibilidades faz da lignina um polímero com grande potencial de uso, que pode ser notado por diversos trabalhos, entre eles: produção de dispersantes e aditivos de concreto (JOHNSON et al., 2005); produção de surfactantes (SOUZA, 2006); coque metalúrgico (NASCIMENTO; SCHUCHARDT, 1987; SAMPAIO, 2008); quelação de metais (LABAT, 2008); briquetes (GOUVEA, 2012; NASCIMENTO;

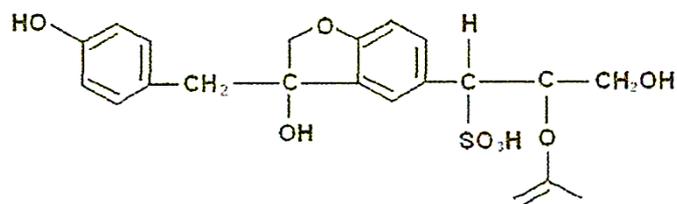
SCHUCHARDT, 1987), e síntese de adesivos para madeira (EL MANSOURI; PIZZI; SALVADO, 2007a; 2007b; PIZZI; MITTAL, 2003).

Em geral, as ligninas poliméricas / macromoleculares podem ser usadas como agentes tensoativos devido a sua estrutura (STEWART, 2008). Tensoativos são substâncias que possuem em sua estrutura porções hidrofílicas e hidrofóbicas, que lhes conferem o fenômeno de atividade superficial. As partes polares são absorvidas (incorporadas à superfície) pelas partículas, ficando expostas as extremidades com cargas elétricas negativas iguais e provocando conseqüentemente a repulsão dessas partículas. (SOUZA, 2007).

O uso da lignina como aditivo dispersantes/plastificantes de concreto teve início com o lignossulfonato, primeiro precursor de plastificantes de base orgânica da indústria de construção civil. Outros plastificantes de base polinaftaleno, melamina e policarboxilato éster foram desenvolvidos, porém o aditivo de base lignina não deixou de ser utilizado (AÏTCIN e FLATT, 2016).

A estrutura molecular do lignossulfonato é muito complexa e desorganizada, e por ser um composto natural não há um controle sobre sua unidade química (Figura 1). Sua massa molecular é relacionada ao processo de refinamento na fabricação de lignossulfonato; esta característica indica o desempenho do aditivo e sua ação, pois interfere na distância de repulsão das partículas de cimento. Desta forma, aditivos com menor massa molecular apresentam menor eficiência, por serem facilmente incorporados pelos hidratos formados no início do processo de hidratação (ODLER, 1998).

Figura 1 - Unidade estrutural de uma molécula de lignossulfonato



Fonte: SOUZA, 2007.

Os lignosulfônicos comercialmente usados são compostos por aproximadamente 70% de sais lignosulfônicos e 30% de açúcares (MILESTONE, 1979; JOLICOEUR et al., 2003). Segundo Collepardi (1984), o açúcar, responsável pelo retardamento de pega do concreto, pode ser removido ao ser submetido a um processo de fermentação. Após este tratamento, o composto passa por um processo de sulfonatação através da adição de sulfito ou ácido

sulfúrico, para que haja a incorporação do grupo sulfônico. Na aplicação para concretos dosados em central que necessitam retardamento adequado aos tempos de transporte do concreto até a obra, a presença de açúcar favorece o desempenho do aditivo (CORRÊA, 2010).

O mecanismo de ação dos lignossulfonatos é baseado na redução da tensão superficial da água e na repulsão eletrostática instalada entre o cimento e a água em função da característica bipolar negativa do aditivo. Essas características conferem ao produto uma alta capacidade de dispersão dos grãos e aumento da plasticidade favorecendo o processo de hidratação do cimento e a trabalhabilidade do concreto (CORRÊA, 2010).

Ao contato do aditivo com o grão de cimento, iniciam as reações de dissolução de cargas positivas. A hidroxila (OH^-) ligada à cadeia carbônica torna o meio mais ácido provocando retardamento de pega sem relação com a plasticidade; os grupos OCH_3^- podem gerar incorporação de ar e plasticidade; os sulfatos (SO_3^-) são mais atraídos pela carga positiva do cimento, mantendo a repulsão eletrostática. Enquanto houver predominância de cargas negativas haverá repulsão eletrostática. A ação do aditivo termina quando toda a sua carga negativa é combinada com os íons do cimento (CORRÊA, 2010).

As ligninas Kraft possuem potencial de se tornarem dispersante de partículas de cimento, após a introdução de grupamentos hidrofílicos ionizáveis em sua estrutura. A oxidação alcalina com O_2 é capaz de incorporar grupamentos carboxílicos (LJUNGGREN E JOHANSSON, 1987; GELLERSTEDT et al., 1999), deixando a molécula com maiores propriedades tensoativas.

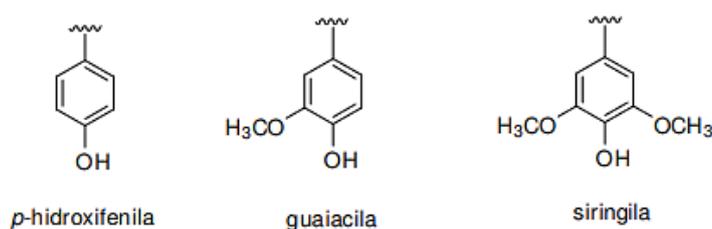
4 A LIGNINA

A lignina é um polímero de natureza aromática, amorfa e muito complexa que tem a função de aderir as fibras da lamela média e as fibrilas da parede celular juntas, além de fornecer à biomassa lenhosa rigidez, hidrofobicidade e resistência à degradação bacteriana (HENRIKSSON et al., 2009; MARABEZI, 2009). A biossíntese da lignina nas plantas é realizada pela rota do ácido chiquímico, sendo este convertido em ácido prefênico e, posteriormente, transformado nos aminoácidos tirosina e fenilalanina. Esses dois aminoácidos são os pontos de partida para a produção dos álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico nas vesículas de Golgi (SJÖSTRÖM, 1993).

Esses precursores entram em contato com enzimas desidrogenases (peroxidases e lacases), conduzindo a abstração inicial de um hidrogênio radicalar no fenol, o que dá início a todo o processo de polimerização nos sítios de lignificação (FREUDENBERG e NEICH, 1968), passando pela formação das unidades monoméricas da lignina p-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) demonstradas na Figura 2.

As proporções de cada unidade monomérica (H, S, G) variam de acordo com a espécie, a localização no vegetal e até mesmo com a localização geográfica onde a árvore é cultivada (RODRIGUES et al., 2001). As ligninas de angiospermas, como as dos *Eucalyptus* spp., geralmente consistem de unidades de siringila e guaiacila, enquanto nas gimnospermas predominam unidades guaiacila e pequenas quantidades de p-hidroxifenila. As ligninas de gramíneas incluem as três unidades citadas anteriormente (SARKANEN E HERGERT, 1971).

Figura 2 - Unidades aromáticas constituintes da lignina



Fonte: Adaptado de SJÖSTROM (1993).

4.1 Lignina kraft

A lignina kraft é obtida do processo químico mais utilizado no mundo: a polpação kraft (SMOOK, 1990). Os principais agentes ativos desse processo de são os ânions hidroxilas (OH^-) e hidrossulfeto (HS^-) que estão presentes no licor kraft de cozimento em uma solução aquosa de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, denominado de licor branco (SIXTA, 2006).

Ao final do processo de polpação é obtido o licor negro, uma solução constituída de água, matéria inorgânica e matéria orgânica (GULLICHSEN et al., 2000). A lignina está presente na parte da matéria orgânica do licor negro (SRICHAROENCHAikul et. al., 2003), podendo ser levada para a etapa de recuperação dos reagentes químicos ou extraída para produção de derivados com potencial de mercado.

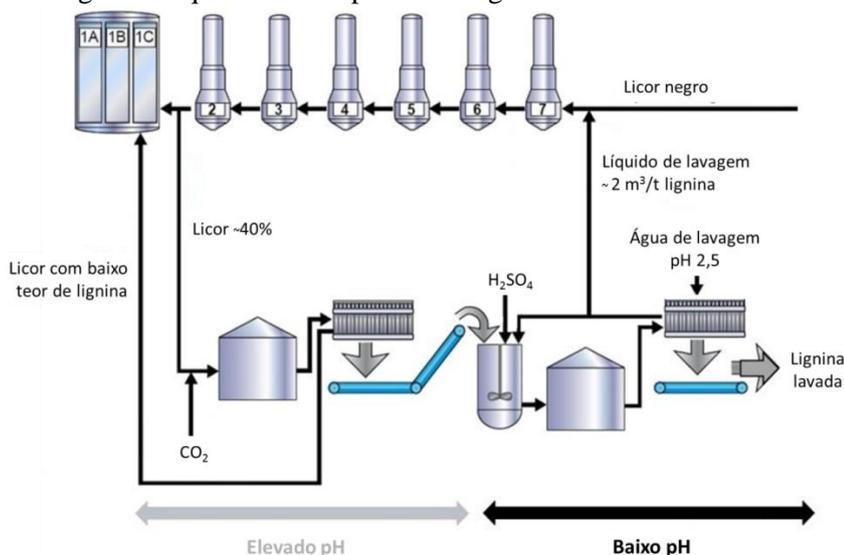
4.2 Extração da lignina

A separação da lignina do licor negro pode ser feita através de várias tecnologias, sendo que as mais comuns têm como método principal a acidificação do meio utilizando dióxido de carbono e/ou ácidos minerais (ácido sulfúrico, por exemplo). O processo mais utilizado para extrair a lignina do licor negro é o LignoBoost, desenvolvido na Suécia (AXEGÅRD, 2007), cujo princípio básico pode ser visualizado na Figura 3.

Parte do licor negro, com teor de sólidos entre 30 e 45%, é retirada da planta de evaporação, e a lignina é precipitada reduzindo o pH para cerca de 9 a 10,5, através da injeção de dióxido de carbono. Durante a precipitação é formado um sistema coloidal, que passa por um tratamento de nucleação seguido de cristalização, a fim de aumentar o tamanho da partícula de lignina e formar um material que possa ser facilmente filtrável (ÖHMAN, 2006).

Após a filtração da lignina precipitada, é realizada uma lavagem para recuperar o sódio, etapa essencial para manter o balanço de reagentes químicos da fábrica e reduzir o teor de cinzas na lignina. Em seguida, a lignina precipitada é purificada por ressuspensão e diluição, seguida de filtração e lavagem. A ressuspensão da lignina é realizada por licor de lavagem acidificado a pH de 2,5 a 4 e a concentração de sólidos na suspensão é mantida em torno de 10 a 20%. Essa suspensão é, então, filtrada em filtro pressurizado e a manta de lignina é lavada com 2 m³/tonelada de licor de lavagem ácido. Após secagem com ar comprimido este produto final apresenta de 60 a 70% de sólido seco (ÖHMAN, 2006).

Figura 3 - Diagrama esquemático do processo LignoBoost



Fonte: Adaptado de AXEGÅRD, 2011

4.3 Oxidação da lignina kraft

Muitas pesquisas investigaram as interações fundamentais do oxigênio em álcalis aquosos com vários compostos-modelo de lignina (LJUNGGREN, 1990; LJUNGGREN and JOHANSSON, 1990; LJUNGGREN, 1986; KRATZL et al., 1966; GELLERSTEDT et al., 1986; JOHANSSON and LJUNGGREN, 1994; LJUNGGREN et al., 1991). Pela ação de álcali, os grupos fenólicos das ligninas são ionizados, fornecendo a alta densidade de elétrons necessária para iniciar a reação com o oxidante relativamente fraco, o oxigênio molecular (DENCE E REEVE, 1996).

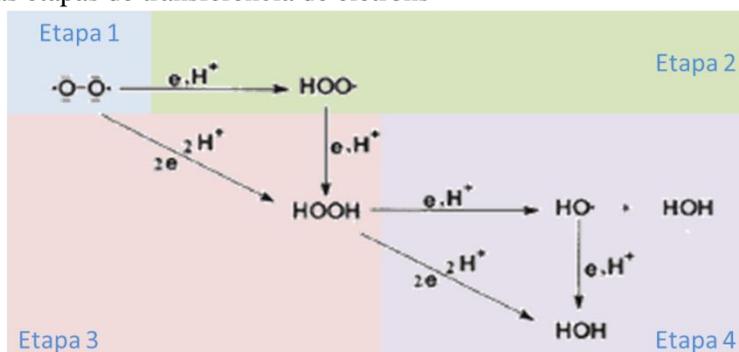
No processo de oxidação da lignina, o oxigênio molecular é submetido a uma redução por etapas, podendo ser transformado em uma variedade de espécies que possuem reatividades diferentes com diferentes grupos funcionais de lignina. A redução gradual do oxigênio molecular pode prosseguir através de quatro etapas de transferência de um elétron ou duas etapas de transferências de dois elétrons (Figura 4) (KRATZL et al., 1966). No curso dessas transformações algumas espécies extremamente reativas são formadas, incluindo radicais hidroxila, ânion hidroperóxido e peróxido de hidrogênio (KRATZL et al., 1974).

A Etapa 1 consiste na conversão do grupo fenólico ionizado para um radical fenoxi, com a perda de um elétron, convertendo o oxigênio em um radical ânion superóxido $O_2^{\cdot-}$ (KRATZL et al., 1966). Ao mesmo tempo ocorre a Etapa 2, onde o radical ânion superóxido é protonado e forma o radical hidroxila, $HO\cdot$. Tanto o radical ânion superóxido e o radical hidroxila são conhecidos como oxidantes mais fortes que o oxigênio molecular (KRATZL et al., 1974), ou seja, reagem mais rápido com as unidades de lignina. O radical fenoxi resultante é um híbrido de ressonância de estruturas no qual o elétron reside em um dos vários átomos diferentes no anel aromático ou no átomo de β -carbono da cadeia lateral. Todas essas posições são sítios potenciais para o próximo passo da reação (Etapa 3), a conversão para ânion hidroperóxido (MCDONOUGH, 1996).

Tanto o radical ânion superóxido quanto o radical hidroxila pode facilmente adquirir outro elétron para formar o ânion hidroperóxido (HOO^-), forma dissociada do peróxido de hidrogênio (DENCE E REEVE, 1996). Os radicais fenoxi são atacados por ânion hidroperóxido nos centros de alta densidades de elétron como mostrado na Figura 5.

A Etapa 4 ocorre quando o peróxido de hidrogênio aceita um elétron para formar um íon hidróxido e radical hidroxila, OH^- e $HO\cdot$. Os radicais hidroxilas são extremamente reativos, atacando a celulose e a lignina (DENCE E REEVE, 1996).

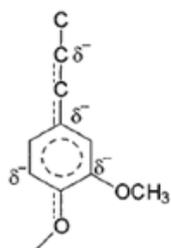
Figura 4 - Redução gradual do oxigênio molecular via quatro etapas de transferência de um elétron e/ou duas etapas de transferência de elétrons



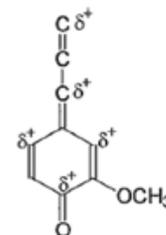
Fonte: Adaptado de KRATZL et al., 1966.

Gierer classificou os radicais hidroxila e o oxigênio birradical como espécies eletrofílicas, enquanto os ânions hidroperóxidos e os radicais ânions superóxidos são classificados como espécies nucleofílicas (GIERER, 1987). Conseqüentemente, os eletrófilos reagirão com o centros de alta densidade de elétrons na lignina, enquanto a nucleófilas reagirão com os centros de baixa densidade eletrônica, mostrado no Figura 5.

Figura 5 - Centros de alta e baixa densidade de elétrons, locais para ataques de eletrófilos ou nucleófilo, respectivamente.



Centro de alta densidade eletrônica

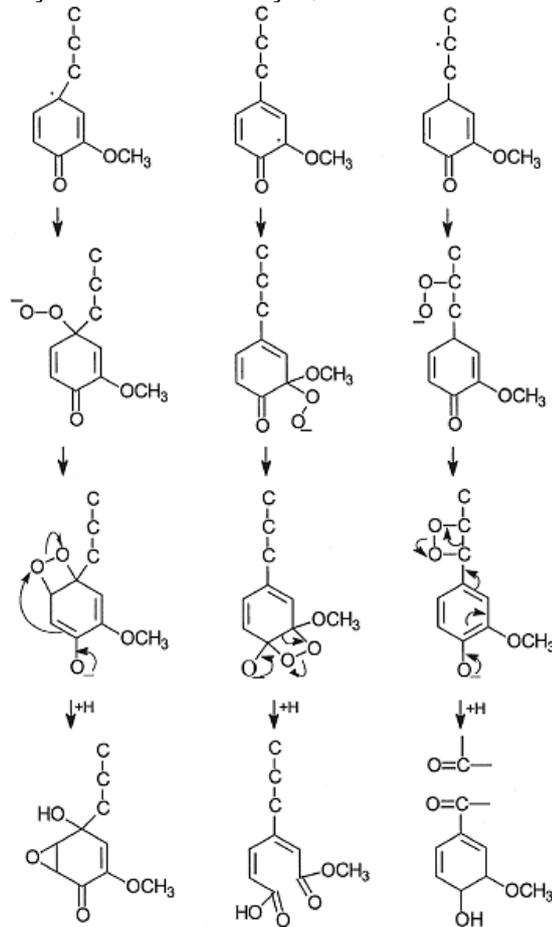


Centro de baixa densidade eletrônica

Fonte: Asgari and Argyropoulos, 1998.

Os produtos da reação são os intermediários de hidroperóxido de ciclohexadienona relativamente instáveis (GIERER, 1987; GIERER ; IMSGARD, 1977), levando a reações de desmetoxilação, abertura de anel e eliminação de cadeia lateral (Figura 6).

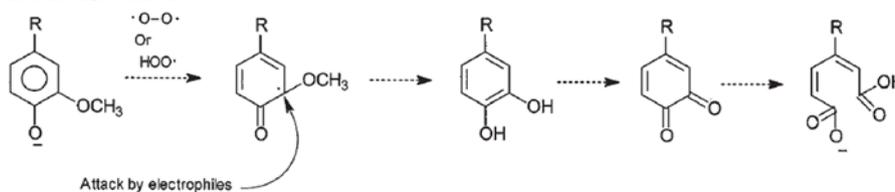
Figura 6 - Reações de desmetoxilação, abertura de anel e eliminação de cadeia lateral



Fonte: GIERER, 1987.

A desmetilação e reações de abertura do anel originam catecóis (estruturas fenólicas) e vários ácidos mono e dicarboxílicos, como os ácidos maleico e mucônico (Figura 7), enquanto as reações de eliminação da cadeia lateral causam a formação de outros ácidos orgânicos e p-quinonas, despolimerizando a lignina.

Figura 7 - Possíveis reações em unidades fenólicas durante a oxidação da lignina kraft a temperaturas e alcalinidades elevadas.



Fonte: KRATZL et al., 1974

5 CONCLUSÕES

As ligninas, oriundas dos processos de produção de polpa celulósica, possuem grande potencial de utilização como aditivo plastificante de concreto.

O efeito tensoativo pode ser obtido a partir da geração de grupos carboxílicos através da oxidação alcalina com oxigênio molecular, uma transformação de baixo custo e já conhecida no setor, por fazer parte dos processos de deslignificação e branqueamento da celulose.

Além de ter uma produção de baixo custo, o produto fará parte do grande mercado consumidor da indústria de construção civil. Sendo, portanto, ainda mais atrativo para as indústrias de celulose e papel.

As características fornecidas pelo aditivo ao concreto podem sofrer variações, que dependem das complexas interações entre cimento e aditivo, da entrada de impurezas e/ou das modificações no traço ou no tipo de material utilizado. A realização de ensaios experimentais é essencial para conhecer o comportamento de um aditivo.

REFERÊNCIAS

AÏTCIN, P. C.; FLATT, J. R., Science and Technology of Concrete admixtures. Cambridge, **Woodhead Publishing**, 2016.

ASGARI F.; ARGYROPOULOS. D.S. Fundamentals of oxygen delignification. Part II. Functional group formation/elimination in residual kraft lignin. **Canadian Journal of Chemistry**. 76: 1606–1615. 1998.

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

_____. **ABNT NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

_____. **ABNT NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto — Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

_____. **ABNT NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

AXEGÅRD, P. **The Lignin Biorefinery** (Kraft pulp mill biorefinery). Mini-symposium Wageningen UR Lignin Platfom. 2011. Disponível em: https://www.wur.nl/upload_mm/e/4/b/b6ac70f8-85e4-4f56-b2fc-efd351fb8612_Mini-symp%206-12-2011%20Axegard_The%20Lignin%20Biorefinery.pdf. Acesso em: 09 mai. 2018. 15:27.

AXEGÅRD, P.; BACKLUND, B.; TOMANI, P. The pulp mill based biorefinery. Pulp Paper 2007 Conference. Biomass conversions, Helsinki, Finland. **Proceedings...** pp. 19-26. 2007.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. V.1. 5ª Ed. revisada. LTC Editora S.A. 2000.

COLLEPARDI, M. **Concrete admixtures handbook** – properties, science and technology. In: RAMACHANDRAN, V. S. Concrete Admixtures Handbook. 2nd ed. Ottawa: Kindle, 1984.

CORRÊA, A. C. A. **Estudo do desempenho dos aditivos plastificantes e polifuncionais em concretos de cimento Portland tipo CPIII-40**. Dissertação. Universidade Federal Fluminense.Tecnologia da Construção. Niterói. 2010.

DENCE, C.W.; REEVE, D.W. Pulp bleaching: Principles and Practice. Atlanta: **Tappi Press**, p. 125-159. 1996.

DU, L.; FOLLIARD, K. J. Mechanisms of Air Entrainment in Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 8, p. 1463-1471, 2005.

EL MANSOURI, N. E.; PIZZI, A.; SALVADO, J. Lignin-based polycondensation resins for wood adhesives. **Journal of Applied Polymer Science**, New York, v. 103, n. 3, p. 1690-1699, Feb. 2007a.

EL MANSOURI, N. E.; PIZZI, A.; SALVADO, J. Lignin-based wood panel adhesives without formaldehyde. **Holz-als Roh-bund Werkstoff**, Berlin, v. 65, p. 65-70, 2007b.

FLATT, R. J.; HOUST, Y. F.; OESCH, R.; BOWEN, P.; HOFMANN, H.; WIDMER, J.; SULSER, U.; MAEDER, U.; BURGE, T. A. Analysis of superplasticizers used in concrete. **Analysis Magazine**. EDP Sciences, Wiley-VCH, N° 2, pp. 28-35, 1998.

FREDHEIM, G. E.; BRAATEN, S. M.; CHRISTENSE B. E. Molecular weight determination of lignosulfonates by size-exclusion chromatography and multi-angle laser light scattering. **Journal of Chromatography A**. 942: 191-199. 2002.

FREDHEIM, G. E.; CHRISTENSE B. E. Polyelectrolyte Complexes: Interactions between Lignosulfonate and Chitosan. **Biomacromolecules**. 4, 232. 2003.

FREUDENBERG, K.; NEICH, A. C. **Constitution and biosynthesis of lignin**. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag, 129 p. 1968.

GELLERSTEDT, G.; GUSTAFSSON, K.; LINDFORS, E.L. Structural changes in lignin during oxygen bleaching. **Nord Pulp Paper Res J** 1:14–17. 1986.

GELLERSTEDT, G. Section III: The chemistry of bleaching and brightness reversion. Chapter 1: Chemical structure of pulp components. In. DENCE, C. W.; REEVE, D. W. Pulp bleaching: Principles and Practice. Atlanta: **Tappi Press**, cap. 1, p. 91- 111. 1996.

GELLERSTEDT, G.; HEUTS, L.; ROBERT, D. Structural changes in lignin during a totally chlorine free bleaching sequence. Part II: An NMR study. **Journal of pulp and paper science**, v. 25, n. 4, p. 111-117, 1999.

GIERER, J.; IMSGARD, F. The reactions of lignins with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media. **Svensk papperstidning** v. 80. 16, 510. 1977.

GIERER. J. Mechanisms of bleaching with oxygen containing species. International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, **Proceeding** v. 1. Paris. p. 279 - 288. 1987.

GLASSER, W.G. Lignin-based Polymers, in: Buschow, K.H.J., Cahn, R.W., Flemings, F.W., Ilschner, R., Kramer, E.J., Mahajan, S., Veysiere, P. (Eds.), *The Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. **Elsevier Science**, Oxford, pp. 4504–4508. 2001.

GOUVÊA, A. F. G. **Produção de briquete a partir da adição da lignina kraft com resíduo da indústria moveleira**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Viçosa. 2012.

GUERREIRO, M. R. F. **Utilização de aditivo estabilizador de hidratação (AEH) como proposta de reciclagem dos resíduos de concreto usado**. Dissertação [Mestrado em Qualidade Ambiental, Centro Universitário Feevale. 106p.]. Novo Hamburgo, RS: Feevale, 2007.

GULLICHSEN, J.; PAULAPURO, H.; FOGELHOLM, C.J. **Papermaking Science and Technology**, Book 6B. Chemical Pulping. Jyväskylä : Fapet Oy. 497 p. 2000.

HAGEMANN, S.E. **Apostila de Materiais de Construção Básicos**. Universidade Aberta do Brasil, 145 p. v. 2. 2011.

HARTMANN, C., JEKNAVORIAN, A., SILVA, D., BENINI, H. Aditivos químicos para concretos e cimentos. **In: Concreto: Ciência e Tecnologia**. Ed. G. C. Isaia. –São Paulo: IBRACON. v. 1. 2002.

HENRIKSSON, G., BRÄNNVALL, E.; LENNHOLM, H. The trees. In: Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. (eds.) **The Pulp and Paper Chemistry and Technology**, V. 1 Wood Chemistry and Wood Biotechnology. Berlin, Germany: De Gruyter. 2009.

HOLLADAY, J.E., BOZELL, J.J., WHITE, J.F., JOHNSON, D. **Top value added chemicals from biomass, volume II** – results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. Pacific Northwest National Laboratory and the National Renewable Energy Laboratory. Prepared for the US Department of Energy under contract number DE-ACOS-76RL01830. 2007.

ISAIA, G. C. **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. v. 2. 1ª ed., São Paulo: IBRACON, 2005.

JOHANSSON, E.; S.J. LJUNGGREN.. The kinetics of lignin reactions during oxygen bleaching, Part 4. The reactivities of different ligninmodel compounds and the influence of metal ions on the rate of degradation. **J. Wood Chem. Technol.** 14, 507–525. 1994.

JÖHNSON, D. K., BOZELL, J., HOLLADAY, J. E.; WHITE, J. F. Use of lignin in the biorefinery. Barcelona. **In: International Lignin Institute Forum**, p. 31-34. 2005.

JOLICOEUR, C.; MIKANOVIC, N.; SIMARD, M.-A.; SHARMAN; J. Chemical admixtures: essential components of quality concrete. In: New Spiratos Symposium on Superplasticizers. **Proceedings** of a Symposium Honouring... Bucharest, Romania: CANMET/ACI, 2003.

JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. A. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, 1998.

KANGAS, P.; KAIJALUOTO, S.; MÄÄTTÄNEN, M. Evaluation of future pulp mill concepts – Reference model of a modern Nordic kraft pulp mill. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**. 29, 620–634. 2014.

KRATZL, K.; CLAUS, P.; LONSKY, W.; GRATZL, J. Model studies on reactions occurring in oxidations of lignin with molecular oxygen in alkaline media. **J. Wood Sci. Technol.** 8, 35. 1974.

KRATZL, K.; GRATZL, J.; CLAUS, P. Formation and Degradation of Biphenyl Structures During Alkaline Oxidation of Phenols with Oxygen. **Advances in Chemistry**. V. 59, 157, 1966.

LABAT, G. A. A. **Estudo cinético da oxidação de ligninas obtidas da palha e do bagaço de cana e aplicações de lignina de bagaço em resinas à base de materiais naturais**. 2008.

96 p. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

LJUNGGREN, S.; JOHANSSON, E. The kinetics of lignin reactions during oxygen bleaching. Part 1. The reactivity of p,p'-dihydroxystilbene. **Nordic Pulp & Paper Research Journal**. 5:38-43, 1990.

LJUNGGREN, S. Kinetic aspects of some lignin reactions in oxygen bleaching: **J Pulp Pap Sci** 12(2):J54-J57. 1986.

LJUNGGREN, S. The kinetics of lignin reactions during oxygen bleaching. Part 1. The reactivity of p,p'-dihydroxystilbene. **Nord Pulp Pap Res J** 5(1):38-43, 1990.

LJUNGGREN, S.; GELLERSTEDT, G.; PETTERSON, M. Chemical Aspects of the Degradation of Lignin During Oxygen Bleaching. 6th Int. Symp. **Wood and Pulping Chem.** 1, 229, 1991.

LJUNGGREN, S. C.; JOHANSSON, E.C. Reaction kinetics of lignin structures during oxygen bleaching – effects of solvents, oxygen pressure and pH. International Oxygen Delignification Conference. **Proceedings**... San Diego, California, USA. p. 125-132, 1987.

MANCERA, A.; FIERRO, V.; PIZZI, A.; DUMARÇAY, S.; GÉRARDIN, P.; VELÁSQUEZ, J.; QUINTANA, G.; CELZARD, A. Physicochemical characterization of sugarcane bagasse lignin oxidized by hydrogen peroxide. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p.470- 476, 2010.

MARABEZI, K. **Estudo sistemático das reações envolvidas na determinação dos teores de Lignina e Holocelulose em amostras de Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. Dissertação de mestrado. Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2009.

MCDONOUGH, T.J. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 1: Oxygen delignification. In. DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching: Principles and Practice**. Atlanta: Tappi Press, p. 213-239. 1996.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 3ª ed., IBRACON, São Paulo: Brasil, 2008.

MILESTONE, N. B. Hydration of tricalcium silicate in the presence of lignosulfonates, glucose and sodium gluconate. **Journal of American Ceramic Society**, v.62, n.7-8, p.321-324, jul.-aug. 1979.

NASCIMENTO, E. A.; SCHUCHARDT, U. Coquificação da lignina proveniente da hidrólise ácida de Eucalipto em um forno cilíndrico de bancada. **Química Nova**, São Paulo, v. 10, n. 2, p. 93-98, 1987.

NEVILLE, A. M. **Creep of concrete: plain, reinforced and prestressed**. 1st Edition. Amsterdam-Holland: North-Holland Publishing Company, 1970.

NEVILLE, A. M.; BROOKS J. J. **Tecnologia do concreto**. 2. Ed. Porto Alegre. Bookman, 2013.

NEVILLE, A. M. - **Propriedades do Concreto**, 2^a ed. rev. atual. – São Paulo: Pini, 828 p. 1997.

ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. **In: Lea's chemistry of cement and concrete**. 4th ed. New York: Ed. Peter C. Hewlett, p.241-271. 1998.

ÖHMAN, F.; THELIANDER, H. Washing lignin precipitated from kraft black liquor. **Paperi ja Puu**, 88, 287- 292. 2006.

PIZZI, A.; MITTAL, K. L. **Handbook of adhesives technology**. New York: M. Dekker, 1024 p. 2003.

REIS, M. J. **Estudo da adsorção de tensoativos aniônicos sulfonados em hidróxidos duplos lamelares**. Dissertação. Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo. Área Química. Ribeirão Preto. 2004.

RODRIGUES, J.; GRAÇA, J.; PEREIRA, H. Influence of tree eccentric growth on syringyl:guaiacyl ratio in *Eucalyptus globules* wood lignin assessed by analytical pyrolysis. **Jornal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v.58-59, p.481-489, 2001.

ROMANO, R. C. O. **Produção e caracterização de materiais porosos obtidos pelo método de incorporação de espumas**, Dissertação. Universidade Federal de São Carlos – São Carlos, 171 páginas. 2005.

SALAGER, J. L. **El mundo de los surfactantes**. Cuaderno FIRP, S311-A, p. 3 – 4, Universidad de los Andes. Merida-Venezuela, 1992.

SAMPAIO, S. R. **Conversão da biomassa em carvão vegetal: situação atual com tendências 2025**. Belo Horizonte: Centro Gestão e estudos Estratégicos. Nota técnica. 2008.

SARKANEN, K.V; HERGERT, H.L. **Lignins**: occurrence, formation, structure and reaction. New York: Wiley, 1971.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 1. ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 1316p. 2006.

SJÖSTRÖM, E. **Wood Chemistry: Fundamentals and Applications**, Gulf Professional Publishing. (Online Textbook). 2. ed. San Diego: Elsevier, 289 p. 1993.

SOUZA, A. F. **Otimização do uso de aditivo estabilizador de hidratação do cimento em água de lavagem dos caminhões-betoneira para produção de concreto**. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. 182p.]. Florianópolis: UFSC, 2007.

SOUZA, C. S. **Derivação química e caracterização de uma lignina de bagaço de cana de açúcar**. 2006. 79 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

SRICHAROENCHAIKUL, V.; FREDERICK, W .J.; AGRAWAL, P. Carbon distribution in char residue from gasification of Kraft black liquor. **Biomass and Bioenergy** 25, pags 209-220. 2003.

STERN, T.; SCHWARZBAUER, P. Wood-based lignosulfonate versus synthetic polycarboxylate in concrete admixture systems: the perspective of a traditional pulping by-product competing with an oil-based substitute in a business-to-business market in Central Europe. **Forest Prod. J.** 58(1/2): 81–86. 2008.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products.** 27(2):202-207. 2008.

VARGAS, A. S. de. **Estudo da Viabilidade do Uso do Pó de Aciaria Elétrica a Arco na Confecção de Blocos de Concreto para Pavimentação**. 2002. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

CAPÍTULO 2

CARACTERIZAÇÃO E OXIDAÇÃO DA LIGNINA DE EUCALIPTO

RESUMO

A utilização da lignina kraft para produção de subprodutos com maior valor agregado tem sido alvo de estudos e deslocá-la para uma nova linha de produção pode garantir o aumento da produtividade das fábricas sem prejudicar o abastecimento de químicos, energia e vapor. Estudos da modificação química de ligninas kraft através da oxidação alcalina com oxigênio molecular para sua valorização são recentes e escassos. A instalação de uma linha de produção com a tecnologia de oxidação alcalina da lignina com oxigênio molecular em fábricas de polpa celulósica kraft torna-se atrativa, uma vez que os produtos químicos necessários são compatíveis com os já utilizados em sua produção tradicional (O₂, NaOH). Além disso, é um método utilizado nas fábricas de polpa celulósica, uma vez que faz parte dos processos de produção de polpa celulósica branqueada. Considerando o potencial de utilização da lignina kraft de eucalipto e o potencial do processo oxidativo para transformação de sua estrutura, o presente estudo teve como objetivo realizar a oxidação de lignina kraft de *Eucalyptus* spp. com oxigênio molecular e avaliar as modificações obtidas na sua estrutura variando a concentração de lignina, a dosagem de oxigênio, o tempo de reação e a temperatura de reação. Para produção dos aditivos, as ligninas foram submetidas ao processo de oxidação em um reator PARR 4555-85, série 5G & 10L, com capacidade de 20 litros. A concentração de lignina, a concentração de oxigênio, a temperatura e o tempo de reação foram variados para estudo de otimização. Esses parâmetros foram avaliados segundo a determinação do pH e da quantidade de grupos carboxílicos formados. A oxidação alcalina com oxigênio molecular de lignina kraft de eucalipto se mostrou uma alternativa viável para a transformação da estrutura do polímero, proporcionando um aumento de grupos carboxílicos e fenólicos na estrutura do polímero. As condições ideais para a oxidação alcalina com oxigênio molecular de ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. foram: amostra com concentração de 20% de lignina em peso, tratamento a 90°C com 40% de oxigênio em peso de lignina, durante 60 min de reação.

Palavras-chave: Lignina kraft, eucalipto, oxidação alcalina, ácidos carboxílicos.

CHARACTERIZATION AND OXIDATION OF EUCALYPTUS LIGNIN

ABSTRACT

The use of kraft lignin for the production of by-products with higher value has been the subject of studies. A novel production line can guarantee a productivity increase of the mills without jeopardizing the energy and steam supply. Studies about the chemical modification of kraft lignin using molecular oxygen for alkaline oxidation are recent and scarce. The installation of a production line with an alkaline oxidation technology of lignin in Kraft pulp mills seems to be attractive, since the necessary chemicals are compatible with those already used in their production (O_2 , NaOH). In addition, it is a common method used in bleached pulp production processes. Considering the potential use of the *Eucalyptus* spp. kraft lignin and the potential of the oxidative process to transform its structure, the present study aimed to perform the oxidation of Eucalyptus spp. kraft lignin of. with molecular oxygen and evaluate the structure modifications obtained by varying the lignin concentration, the oxygen dosage, the reaction time and the reaction temperature. For the production of additives, the lignin was subjected to oxidation process in a Parr 4555-85 reactor, 5g & 10L series, with a volume capacity of 20 liters. Lignin concentration, oxygen concentration, temperature and reaction time were varied in order to find the best conditions. These parameters were evaluated according to the determination of pH and the amount of carboxylic groups formed. The alkaline oxidation with molecular oxygen of lignin Kraft of Eucalyptus spp. showed to be a viable alternative for the transformation of the polymer structure, providing an increase of carboxylic and phenolic groups in the polymer structure. The ideal conditions for alkaline oxidation with molecular oxygen of kraft Eucalyptus spp. lignin were: sample with concentration of 20% lignin in weight, treatment at 90°C with 40% of oxygen in lignin weight, during 60 min of reaction time.

Keywords: Kraft lignin, Eucalyptus, alkaline oxidation, carboxylic acids.

1 INTRODUÇÃO

Devido às pressões enfrentadas pelo crescimento do setor de celulose e papel, no que tange a implantação de novas fábricas com alta produtividade e aos limites do aumento da capacidade da produção de plantas já instaladas, as empresas buscam encontrar alternativas e tecnologias avançadas de produção que permitam mantê-las competitivas no mercado (FOELKEL, 2016). A estratégia ambicionada é aproveitar toda a matéria-prima para fabricação de subprodutos de alto valor agregado (LONGUE JÚNIOR & COLODETTE, 2013). A utilização da lignina para produção destes subprodutos com maior valor agregado tem sido alvo de estudos. Deslocá-la para uma nova linha de produção permitiria o aumento da produtividade das fábricas sem prejudicar o abastecimento de energia e vapor para as fábricas, uma vez que há um excedente energético da ordem de 7 GJ por tonelada de celulose seca ao ar (WALLBERG et al., 2006; STEWART, 2008).

A modificação química de ligninas pode resultar em produtos que atendam diferentes segmentos industriais (MAZIERO et al, 2012). Uma possível utilização é como dispersante de partículas de cimento, que confere maior fluidez ao concreto (JOHNSON et al., 2005). Cerca de 800.000 toneladas plastificantes são consumidas anualmente no mundo, nos quais se incluem os aditivos plastificantes, superplastificantes e polifuncionais. (AÏTCIN E FLATT, 2016). Os lignossulfonatos são os derivados de lignina mais utilizados na indústria de construção civil para melhorar a fluidez dos concretos (PLANK, 2004). Lignossulfonatos, obtidos no processo de polpação sulfito e pela sulfonação de ligninas kraft (RODRÍGUEZ, 2005), possuem grupos sulfônicos que conferem à molécula a capacidade de dispersar partículas (TEJADO et al., 2007).

Um tipo de transformação ainda pouco estudada para a valoração da lignina foi proposto pela VTT (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus - Centro de Pesquisa Técnica da Finlândia) onde se estudou a transformação da estrutura da lignina através da oxidação alcalina com oxigênio molecular. Os estudos apontaram que houve um aumento de grupamentos hidrofílicos na cadeia molecular desse composto e consequente aumento do efeito dispersante (KALLIOLA, 2015).

A modificação da estrutura da lignina a partir de um processo de oxidação é um método já utilizado nas fabricas de polpa celulósica, uma vez que faz parte dos processos de produção de polpa celulósica branqueada (AGARWAL et. al., 1999; MCDONOUGH, 1996). A instalação de uma linha de produção com a tecnologia de oxidação alcalina da lignina com

oxigênio molecular em fábricas de polpa celulósica kraft torna-se atrativa, uma vez que os produtos químicos necessários são compatíveis com os já utilizados em sua produção tradicional (O₂, NaOH).

Apesar das reações da lignina com oxigênio serem conhecidas, os estudos sobre o uso da oxidação alcalina da lignina com oxigênio molecular voltado para a valorização da lignina kraft são recentes e escassos. Considerando o potencial de utilização da lignina kraft de eucalipto e o potencial do processo oxidativo para transformação de sua estrutura, o presente estudo teve como objetivo realizar a oxidação de lignina kraft de *Eucalyptus* spp. com oxigênio molecular e avaliar as modificações obtidas na sua estrutura variando a concentração de lignina, a dosagem de oxigênio, o tempo de reação e a temperatura de reação.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Material

Foi utilizada uma amostra de lignina oriunda do processamento da madeira de eucalipto pela tecnologia kraft, fornecida por uma empresa brasileira do setor de Celulose e Papel. Os demais reagentes empregados nesse estudo - NaOH, água desmineralizada e oxigênio - com grau de pureza analítica, para evitar interferências oriundas de impurezas.

2.2 Métodos

Para a condução desse estudo a amostra de lignina foi caracterizada seguindo os procedimentos analíticos incluídos na Tabela 1. As análises foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Tabela 1 - Procedimentos para análises químicas

Análise	Procedimento
Caracterização elementar*	TAPPI 266 om-94
Teor de cinzas	TAPPI 211 om 85
Metais**	TAPPI 266 om-88

*Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio.

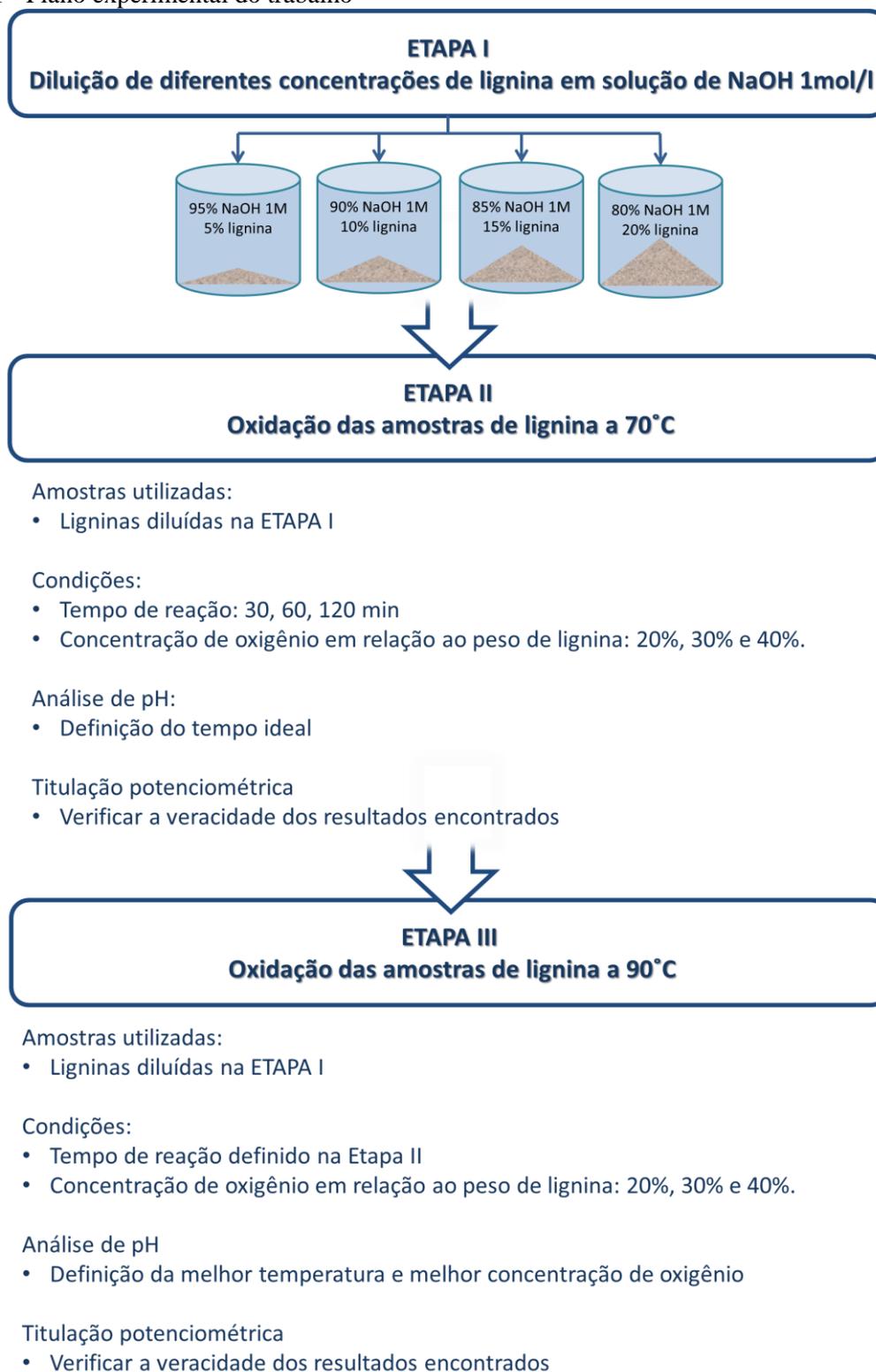
** Cálcio, Cobre, Ferro, Magnésio, Manganês, Potássio e Sódio

Fonte: A autora.

Após a etapa de caracterização da lignina a mesma foi submetida ao estudo de oxidação, o qual foi realizado no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa. O tempo e temperatura foram monitorados por meio de controladores eletrônicos.

O plano experimental seguiu as etapas descritas na Figura 1. Em seguida serão descritas as etapas adotadas para a realização desse estudo.

Figura 1 - Plano experimental do trabalho



Fonte: A autora.

2.2.1 ETAPA I: Diluição da lignina

A lignina kraft de Eucalyptus spp. em forma de pó foi solubilizada em uma solução de NaOH 1M em diferentes proporções: 5%, 10%, 15% e 20% de lignina, em peso seco. A solução de NaOH 1M foi utilizada para manter o pH inicial acima de 11.

2.2.2 ETAPA II: Oxidação alcalina com oxigênio molecular da lignina kraft de eucalipto a 70°C

As soluções de lignina foram levadas ao reator PARR 4555-85 e aquecidas até 70°C e oxidadas com oxigênio molecular em concentrações de 20, 30 e 40% de oxigênio em relação ao peso de lignina. A reação foi mantida por 30, 60 e 120 min sob uma eficiente mistura com o objetivo de se escolher o tempo ideal para a completa reação. A quantidade de solução de lignina no reator (175 - 400 g) e a pressão parcial de O₂ (2,0 - 8,3 bar) foram variadas para controlar a carga de O₂ (20, 30 e 40% em peso) na lignina.

As análises de pH e titulação potenciométrica estão descritas no item 2.2.3.

2.2.3 ETAPA III: Oxidação alcalina com oxigênio molecular da lignina kraft de eucalipto a 90°C.

A oxidação das amostras de lignina diluídas foi feita a 90°C com o tempo ideal escolhido na Etapa II. Foram utilizadas as mesmas concentrações de oxigênio molecular: 20, 30 e 40% de oxigênio (em relação ao peso de lignina).

A quantidade de solução de lignina no reator (175 - 400 g) e a pressão parcial de O₂ (2,0 - 8,3 bar) foram variadas para controlar a carga de O₂ (20, 30 e 40% em peso) na lignina.

- **Análise de pH**

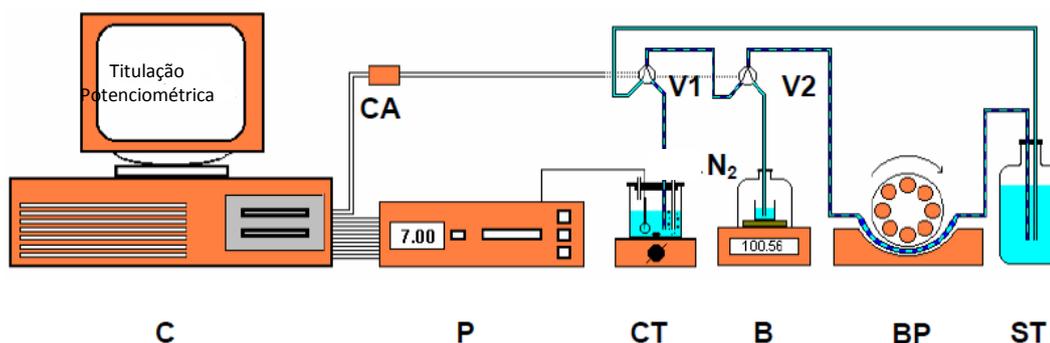
Foram realizadas análises de pH das amostras segundo as normas da TAPPI T211 om-93, com pHmetro da marca Digimed, modelo DM-23.

- **Titulação potenciométrica**

Foram realizadas titulações potenciométricas com o objetivo de verificar a veracidade dos resultados encontrado nas ETAPAS II e III, com relação à concentração de O₂, massa e a temperatura ideais.

A titulação potenciométrica seguiu a metodologia descrita por Gonzaga et al. (1998), utilizando um programa de ajuste multiparamétrico de curvas de titulação potenciométrica desenvolvido por Reis et. al. (2010). As amostras foram tituladas em um sistema automatizado baseado no potenciômetro ORION, Modelo 901, equipado com eletrodos combinados de vidro e de referência de Ag / AgCl (Figura 2).

Figura 2 - Representação esquemática do aparelho de titulação potenciométrica



Sendo: C (microcomputador PC-486), P (potenciômetro), CT (célula de titulação), B (balança semi-analítica), PB (bomba peristáltica), ST (solução de titulante), CA (circuito auxiliar para as válvulas de controle), V1 e V2 (válvulas solenóides de Teflon).

Fonte: CAZAL (2006).

As amostras foram diluídas 10 vezes em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl para diminuir a produção de espuma causada pela agitação da solução. Em seguida, 25 ml da solução diluída foram transferidas para uma célula de titulação onde foi adicionado HCl concentrado para atingir o pH de aproximadamente 2. Manteve-se a mistura sob agitação magnética até a dispersão completa. A titulação foi realizada em duplicata, utilizando-se solução padronizada de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl.

Durante a titulação potenciométrica, a quantidade de volume de titulante adicionado e o pH da solução foram registrados após cada adição. A solução de titulante foi lentamente adicionada (0,11 mL por adição), permitindo que as curvas de titulação fossem plotadas com mais de 100 pontos.

Após a titulação, foi produzido um gráfico de pH versus Volume de NaOH. Os dados de volumes de NaOH adicionados e os valores de pH correspondentes foram submetidos ao programa de ajuste por regressão multiparamétrica, para a determinação dos valores de pKa de cada grupo titulável e dos volumes de equivalência parciais, por sucessivas iterações.

Obtendo-se o volume no ponto de equivalência, foi determinado o conteúdo dos grupos titulados (mmol / 100 g) para cada pKa de acordo com a seguinte expressão:

$$C_0 = \frac{c \cdot V \cdot 100}{M}$$

Onde,

C_0 : conteúdo dos grupos titulados (mmol / 100 g),

c: concentração de titulante (mol/l),

V: volume no ponto de equivalência (mL), e

M: massa seca (g).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da lignina kraft de eucalipto

A análise elementar foi realizada com o objetivo de verificar a diferença entre os aditivos. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Observa-se que há predominância de oxigênio e carbono nas composições das amostras estudadas, uma vez que são compostas basicamente por substâncias orgânicas (lignina). O nitrogênio está presente na proporção de apenas 0,120% para as amostras, e ele é proveniente de resíduos de proteína originária do crescimento inicial das células da madeira (CAMARGO, 2013; COLODETTE et al., 2015), permanecendo nas amostras de lignina em pequenas quantidades.

O conteúdo de enxofre foi de 2,60%. O enxofre pode ser proveniente de resíduos de proteínas (CAMARGO, 2013; COLODETTE et al., 2015) ou do processo de produção. A lignina é obtida do processo kraft, que faz uso de NaOH (hidróxido de sódio) e Na₂S (sulfeto de sódio) no processo.

O teor de cinzas representa o conteúdo inorgânico da amostra de maneira indireta (SIXTA, 2006). Para as amostras de lignina estudadas, os valores observados de cinzas foram inferiores a 1%.

Tabela 2 - Análise Elementar e cinzas da lignina

Lignina	Análise Elementar, %					Cinzas, %
	C	H	N	S	O	
	62,8	5,19	0,101	2,50	28,6	0,832
	62,8	5,27	0,138	2,70	28,3	0,839
Média	62,8	5,23	0,120	2,60	28,4	0,836

Fonte: A autora.

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise de metais da amostra de lignina kraft de eucalipto e do lignossulfonato comercial.

O cálcio, sódio, magnésio e potássio foram os principais metais encontrados nas amostras, e esses também são os minerais mais encontrados nas madeiras de pinus e eucalipto (FENGEL & WEGENER, 1989), evidenciando a influência das características da madeira no teor de elementos presentes no produto final.

A análise elementar fornece resultados importantes para identificar algumas propriedades dos licores. Licores com alto poder calorífico tendem a apresentar um alto percentual de carbono e baixos teores de oxigênio e de sódio (CARDOSO, 1998).

Tabela 3 - Quantificação de metais e cloreto da lignina

	Fe	Ca	Cu	Mn	Mg	Na	K
Lignina, ppm	219	923	3,27	19,1	178	2734	228
	202	889	2,16	18,7	180	2224	157
Média	210	906	2,72	18,9	179	2479	193

Fonte: A autora.

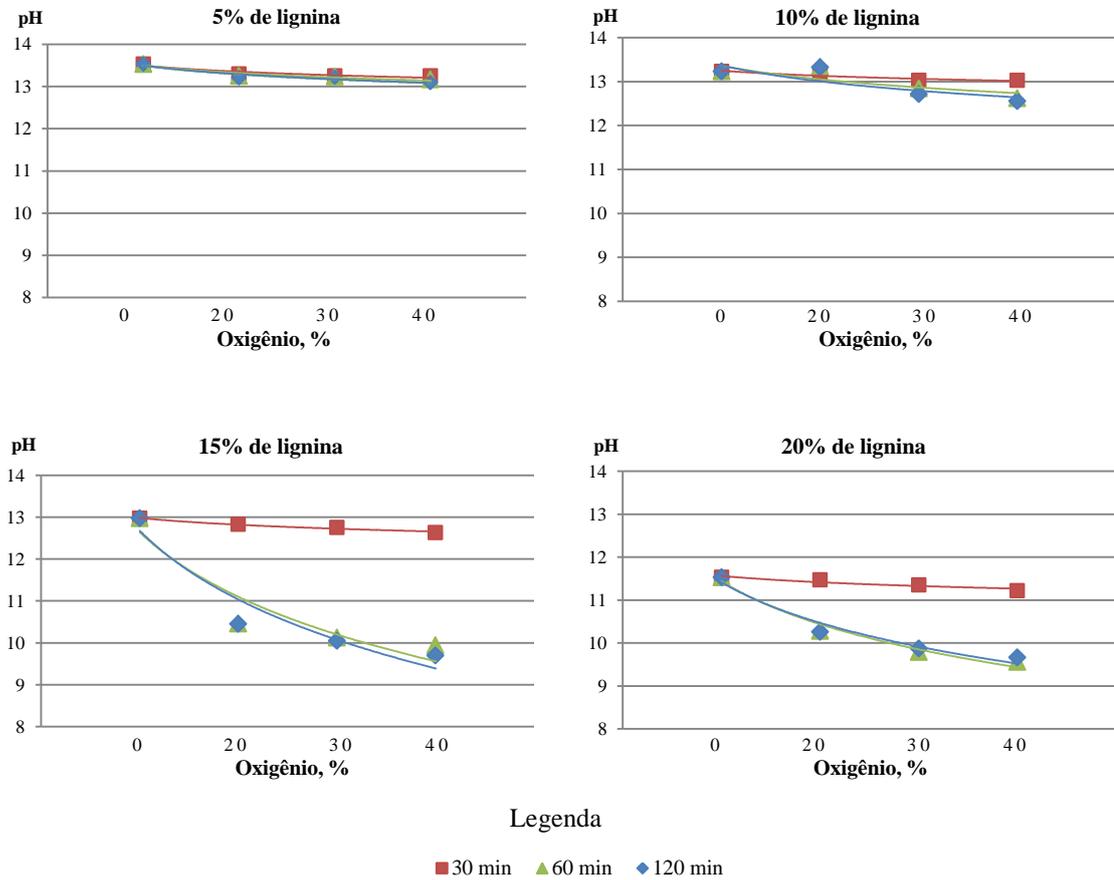
3.2 Definição do tempo de reação

Com o objetivo de definir o melhor tempo de oxidação das amostras de lignina tratadas a 70°C, foram realizadas análises de pH e os resultados podem ser observados no Gráfico 1. Analisando a interferência do tempo de reação nas oxidações de lignina, observa-se que há queda do pH com o aumento do tempo. Esses resultados estão de acordo com o esperado. GELLERSTEDT et al. (1999), estudando a reação da lignina com oxigênio durante a etapa de pré-O₂ de polpas celulósicas, evidenciou a formação de ácidos orgânicos (como grupos carboxílicos conjugados, do tipo ácido mucônico) e dióxido de carbono. Além disso, ARGYROPOULOS e LIU (2000) observaram em seus estudos aumento de lignina fenólica total na etapa de pré-O₂. Essas mudanças tornam a lignina e o meio reacional mais ácidos, comprovando a queda do pH.

Os 30 min de reação não foram suficientes para permitir que todas as reações ocorressem, uma vez que ao se duplicar o tempo para 60 min, o pH diminuiu consideravelmente. Essa mudança foi mais pronunciada para as amostras com 15 e 20% de lignina. A amostra com 15% de lignina diminuiu o pH de 12,63 para 9,94, uma queda de 21,30%. Já a amostra com 20% de lignina diminuiu o pH de 11,22 para 9,56, o que representa uma queda de 14,80%. Além disso, foi possível observar que 120 min de reação não proporcionou grandes mudanças no pH comparado aos valores obtidos em 60 min. Portanto, o

tempo médio de 60 min foi considerado como ideal para que todas as reações ocorressem, no cenário estudado.

Gráfico 1 - Variação do pH com o tempo de reação, quantidade de lignina e de oxigênio

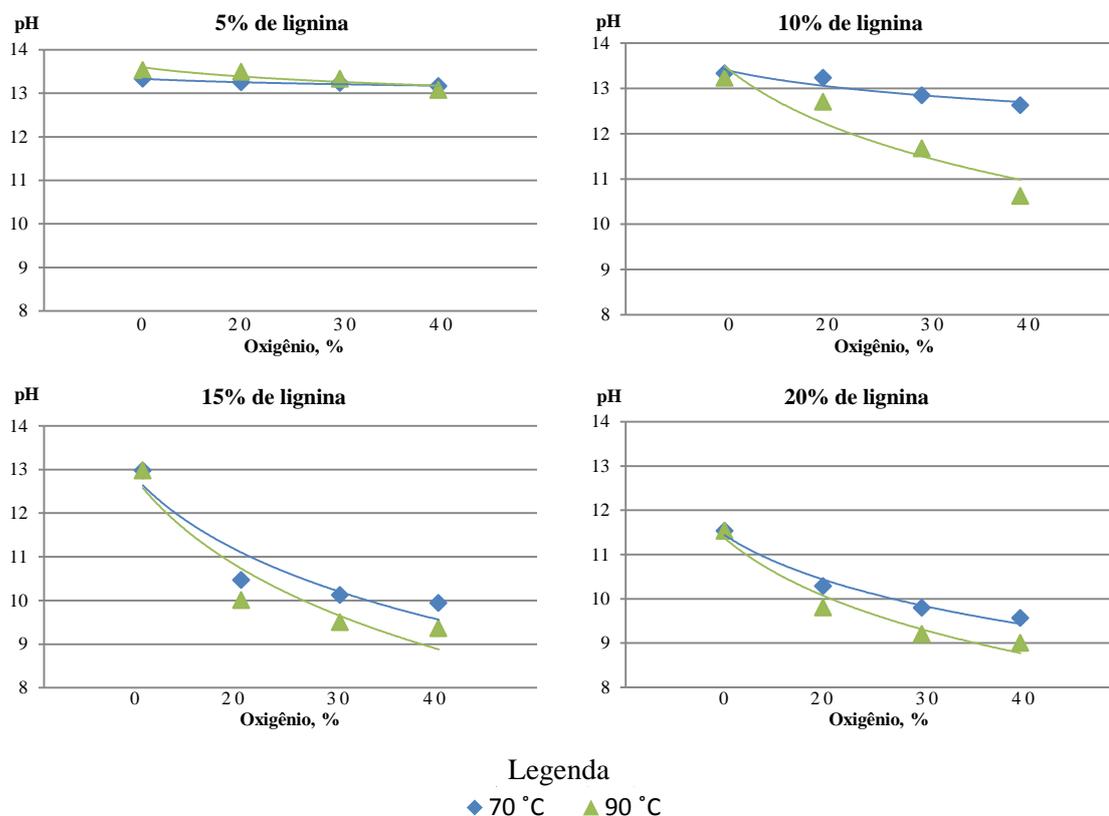


Fonte: A autora.

3.3 Interferência da quantidade de oxigênio, temperatura e quantidade de lignina no tratamento

Com o tempo de reação definido, foram realizadas oxidações de lignina com temperatura de 90°C e os resultados foram comparados com as amostras tratadas a 70°C. O Gráfico 2 apresenta os resultados obtidos. Todos os parâmetros utilizados no tratamento (quantidade de oxigênio, temperatura e quantidade de lignina) interferiram nos resultados de análise do pH, e conseqüentemente, na transformação da molécula.

Gráfico 2 - Efeito da quantidade de lignina e quantidade de oxigênio no pH, para amostras tratadas a 70 e 90°C durante 60 min



Fonte: A autora.

• Quantidade de oxigênio

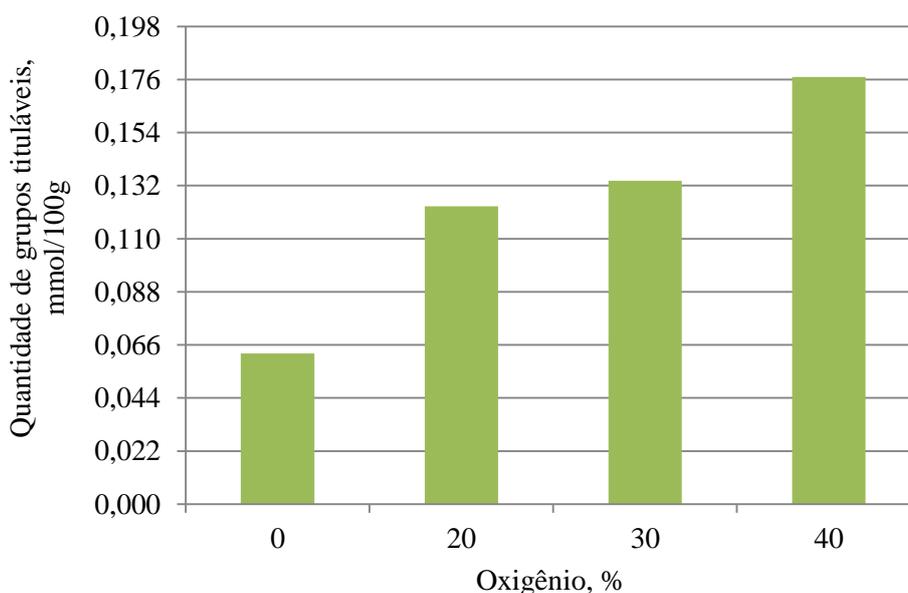
Observou-se que o aumento da quantidade de oxigênio utilizado para oxidação da lignina reduziu o pH final da solução para todos os casos estudados. Essa queda do pH indica a possibilidade da intensificação das reações oxidação da lignina que tendem a formar grupos carboxílicos e fenólicos no polímero, como verificado nas pesquisas de LJUNGGREN E JOHANSSON (1987) e GELLERSTEDT et al. (1999).

Para verificar essa tendência de aumento de grupos presentes na lignina oxidada realizou-se um estudo de titulação potenciométrica. A titulação potenciométrica é utilizada para determinação do conteúdo total de grupos carboxílicos e fenólicos e dos valores de pKa (FRAS et al., 2005).

Dessa forma, foi possível relacionar a queda do pH das amostras a partir da análise de titulação potenciométrica de amostras com 5% de lignina em peso produzidas a 90°C quantificando os grupos carboxílicos e fenólicos e hidrofílicos inseridos na amostra durante a sua oxidação. Os resultados estão apresentados no Gráfico 3 e no APÊNDICE A.

Foi possível observar que o incremento de oxigênio em amostras com a mesma massa de lignina (5% em peso) tratadas a 90°C proporcionou aumento na quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos e hidrofílicos (grupos carboxílicos e fenólicos) produzidos. Isso nos mostra que, no cenário estudado neste trabalho, quanto maior os valores de oxigênio injetados no reator, maior é a transformação da estrutura da lignina.

Gráfico 3 - Quantidade de grupos tituláveis (mmol/100g) em amostras com 5% de lignina em peso, diferenciadas pela quantidade de oxigênio utilizada no tratamento a 90°C



Fonte: A autora.

As amostras produzidas com 40% de oxigênio apresentaram menor pH e maior transformação após a oxidação com oxigênio molecular. A amostra com 5% de lignina em peso, transformada com 40% de oxigênio a 90°C apresentou um aumento de 185,5% de grupos carboxílicos e fenólicos em sua estrutura, comparado com a lignina que não passou pelo processo de oxidação, aumentando de 0,062 mmol para 177 mmol de grupos carboxílicos e fenólicos a cada 100g de lignina.

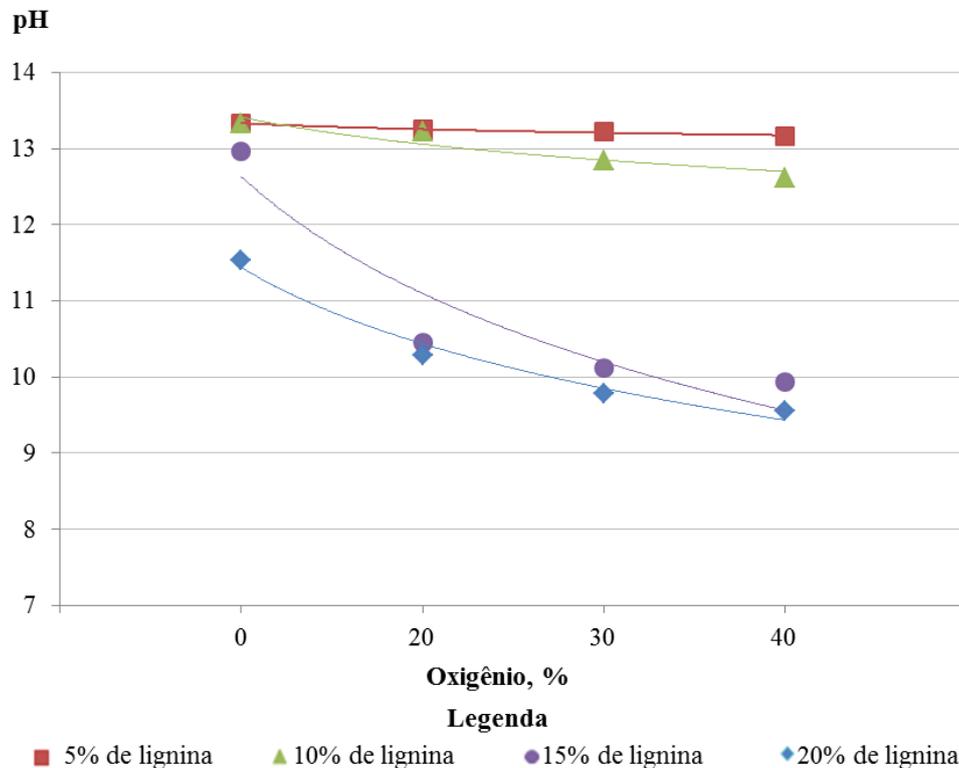
Para aumentar a quantidade de oxigênio injetado no reator, é necessário utilizar maior pressão no sistema. Segundo MYERS & EDWARDS (1989) e MCDONOUGH (1996), estudando as reações de lignina/oxigênio na pré-O₂ de polpas celulósicas, verificou que a dissolução do oxigênio gasoso para a fase líquida aumenta com o aumento da pressão do sistema. Portanto, o acréscimo da concentração de oxigênio permitiu maior interação das moléculas de oxigênio com a estrutura da lignina, garantindo aumento das reações e aumento da formação dos grupos carboxílicos e fenólicos em sua estrutura.

- **Quantidade de lignina**

A interferência da quantidade de lignina presente na solução pode ser observada no Gráfico 4 e no Gráfico 5, referente ao tratamento a 70 e 90°C, respectivamente.

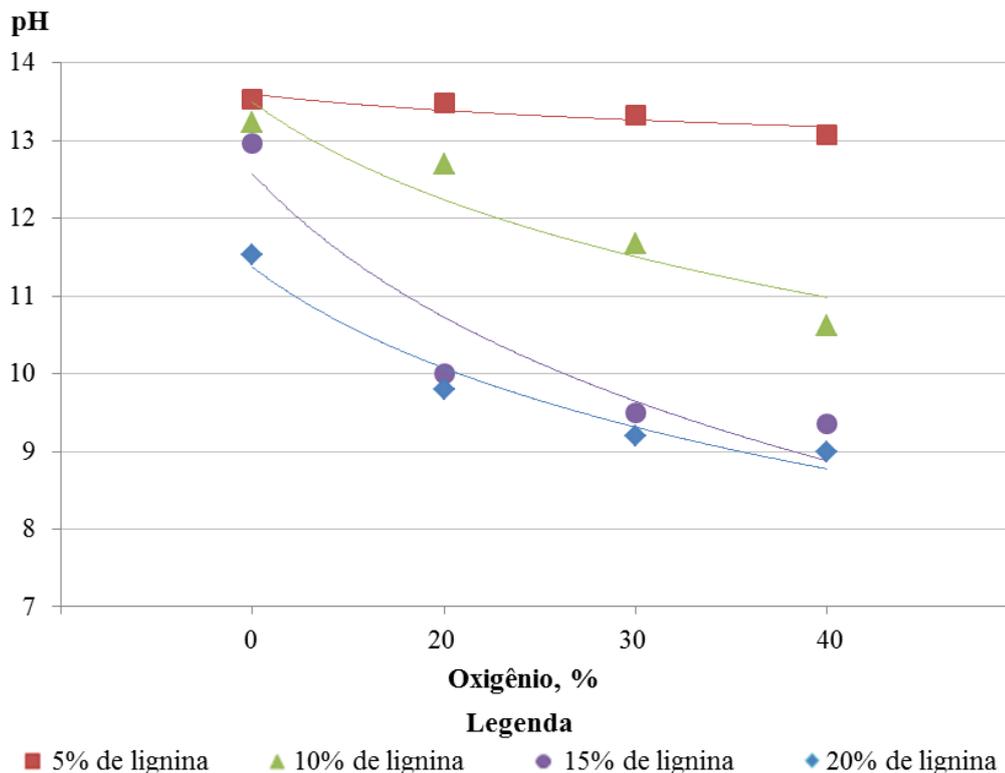
É possível inferir que o uso de soluções com maiores quantidades de lignina permite maior queda do valor do pH. Além disso, as soluções sem tratamento, com maiores quantidades de lignina, apresentaram menor pH, devido à natureza ácida do polímero (pH = 13,46 para a solução de NaOH, para pH = 13,33 na amostra de 5% de lignina na solução e pH = 11,53 para a amostra de 20% de lignina na solução).

Gráfico 4 - Mudança de pH com o aumento da concentração de oxigênio em diferentes soluções de lignina, referente ao tratamento a 70°C



Fonte: A autora.

Gráfico 5 - Mudança de pH com o aumento da concentração de oxigênio em diferentes soluções de lignina, referente ao tratamento a 90°C



Fonte: A autora.

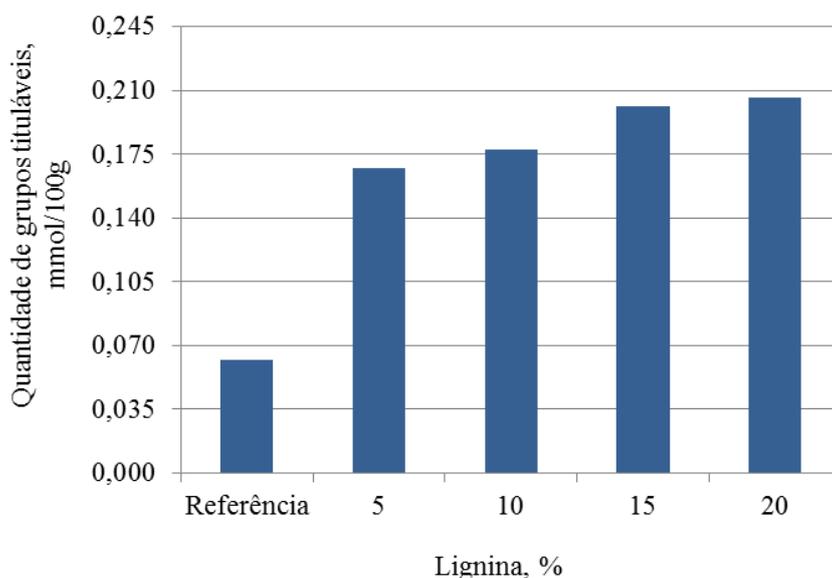
Sabendo da maior transformação da estrutura da lignina com a oxidação realizada com 40% de oxigênio molecular em peso de lignina, foram realizadas titulações potenciométricas com esse padrão fixado, em amostras com diferentes quantidades de lignina, a fim de avaliar a interferência da massa no tratamento oxidativo. O Gráfico 6 apresenta os resultados da titulação potenciométrica para as amostras oxidadas a 70°C, e o Gráfico 7 apresenta os resultados da titulação potenciométrica para as amostras oxidadas a 90°C. Todos os resultados da análise de titulação potenciométrica estão apresentados no APÊNDICE A.

O total de grupos carboxílicos e fenólicos aumentou com o incremento da quantidade de lignina utilizada nas amostras: a amostra referência apresentou um total de grupamentos tituláveis de 0,062 mmol/100g de lignina; oxidação a 70°C da amostra com 20% de lignina promoveu um aumento de 232,3% (0,206 mmol/100g); já oxidação a 90°C da amostra com 20% de lignina promoveu um aumento de 290,3% (0,242 mmol/100g).

Estudos mostram que no branqueamento de polpas celulósicas com oxigênio é possível observar o mesmo padrão encontrado nesse trabalho: quando maior a quantidade de lignina inicial, maior a quantidade de lignina removida devido à ação do oxigênio. Segundo AGARWAL et al. (1999), isso ocorre devido a maior fração de lignina “facilmente

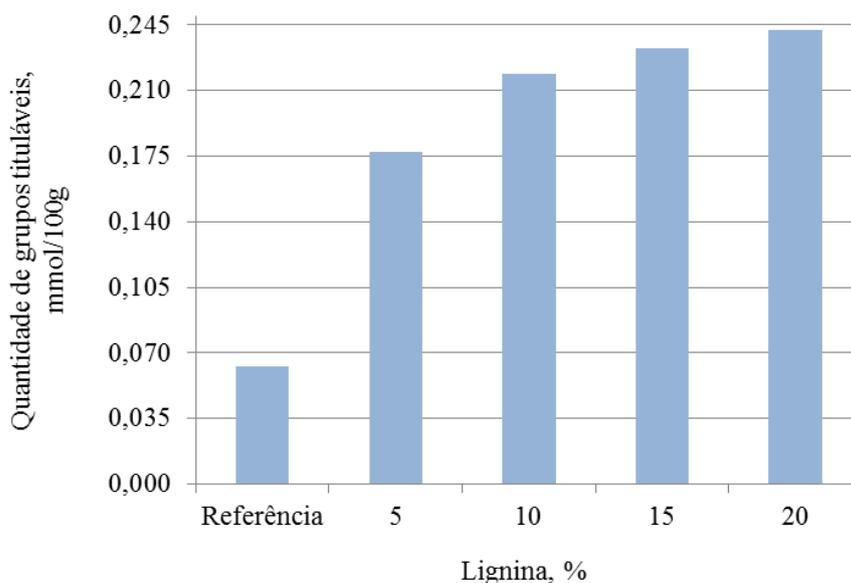
removível” (estruturas fenólicas livres) em amostras com maiores quantidades do polímero. A maior quantidade de meios reacionais disponíveis torna mais fácil o encontro do oxidante com o grupamento funcional do polímero a ser oxidado, permitindo que a amostra mais concentrada tenha maiores valores de grupamentos carboxílicos e fenólicos encontrados após a titulação.

Gráfico 6 - Quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos (mmol/100g) presentes nas amostras tratadas a 70°C com 40% oxigênio em peso de lignina



Fonte: A autora.

Gráfico 7 - Quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos (mmol/100g) presente nas amostras tratadas a 90°C com 40% oxigênio em peso de lignina



Fonte: A autora.

- **Temperatura**

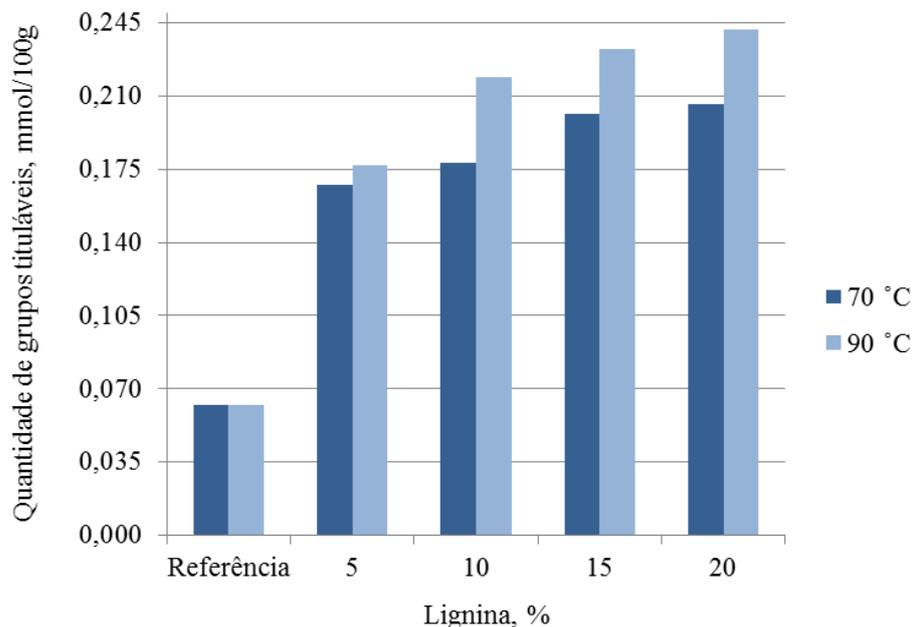
Outro aspecto observado durante o desenvolvimento desse estudo é que o aumento da temperatura intensificou a queda do pH (Gráfico 2). Para evidenciar a interferência da temperatura no processo de oxidação das ligninas, foram realizadas titulações potenciométricas em amostras tratadas com 40% de oxigênio, conforme demonstrado no

Gráfico 8. Os resultados da análise de titulação potenciométrica estão no APÊNDICE A.

Avaliando-se o incremento de grupamentos polares (grupos carboxílicos e fenólicos) nas amostras avaliadas, observa-se o mesmo padrão apresentado pela análise de pH: o aumento da temperatura favorece a formação de grupos carboxílicos e fenólicos. Segundo MCDONOUGH (1996), estudando a reação do oxigênio com a lignina na etapa de pré-O₂ da celulose, esse resultado pode ser explicado pelo aumento da energia de ativação, aumentando a área superficial de contato do oxigênio com o polímero (atuando como um catalizador), permitindo a transferência de massa da reação. Além disso, segundo ARGYROPOULOS e LIU (2000), a elevada energia aplicada pela temperatura faz com que ocorra maior reação do oxigênio com as estruturas fenólicas não condensadas e algumas condensadas, tais como as bifenilas, aumentando ainda mais a formação de ácidos.

As amostras produzidas com 40% de oxigênio a 90°C apresentaram maior transformação após a oxidação com oxigênio molecular do que a tratada a 70°C. Em especial a amostra produzida com 20% de lignina.

Gráfico 8 - Comparação das amostras tratadas a 70 e 90°C com 40% oxigênio em peso de lignina



Fonte: A autora.

4 CONCLUSÕES

A oxidação alcalina com oxigênio molecular de lignina kraft de *Eucalyptus* spp. se mostrou uma alternativa viável para a transformação da estrutura do polímero, proporcionando um aumento de grupos carboxílicos e fenólicos na estrutura do polímero.

O tempo de reação influenciou a oxidação, sendo que o tempo de 60 min foi considerado ideal para a completa oxidação das amostras a 70°C.

O aumento do oxigênio, da lignina e da temperatura proporcionaram um aumento na quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos encontrados e redução do pH.

As condições ideais para a oxidação alcalina com oxigênio molecular de ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. foram: amostra com concentração de 20% de lignina em peso, tratamento a 90°C com 40% de oxigênio em peso de lignina, durante 60 min de reação.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, S.B.; GENCO, J.M.; COLE, B.J.W.; MILLER, W. Kinetics of oxygen delignification. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 10, p. 361-366, 1999.
- ARGYROPOULOS, D. S.; LIU, Y. The role and fate of lignin's condensed structures during oxygen delignification. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 26, n. 3, p. 107-113, 2000.
- CARDOSO, M. **Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo "kraft", avaliando alternativas de processamento**. Tese de Doutorado. Engenharia Química. UNICAMP. Campinas, SP. 1998.
- FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. New York: Gruyter, 613p, 1989.
- FRAS, L.; JOHANSSON, L.; STENIUS, P.; LAINE, J.; STANA-KLEINSCHEK, K.; RIBITSCH, V. Analysis of the oxidation of cellulose fibres by titration and XPS. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** 260, p 101, 2005.
- ANDRADE, M.; MINHONI, M.; SANSÍGOLO, C.; ZIED, D.; CAMPOS, C. Estudo comparativo da constituição nutricional da madeira e casca de espécies e clones de eucalipto visando o cultivo de shiitake em toras. **Revista Árvore**, v.35, n.2, p.183-192, 2011.
- SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 1. ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1316p. 2006.
- CAMARGO, E. **Influência do nitrogênio na formação e qualidade da madeira de eucalipto**. Tese (Doutorado em Bioquímica), UNICAMP, Campinas, 2013.
- COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, D. M. Composição química de materiais lignocelulósicos. **In: Branqueamento de Polpa Celulósica: Da produção da polpa marrom ao produto acabado**. 1ed: Viçosa, UFV, v. 1, p. 269-312, 2015.
- AİTCIN, P. C.; FLATT, J. R., Science and Technology of Concrete admixtures. Cambridge, **Woodhead Publishing**, 2016.
- CAZAL, C. M. **Métodos de quantificação de grupos carboxílicos e carbonílicos em polpa de celulose kraft branqueada**. Dissertação. Universidade Federal de Viçosa, Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Viçosa - Minas Gerais – Brasil. 2006.
- FOELKEL, C. As Biorrefinarias Integradas no Setor Brasileiro de Fabricação de Celulose e Papel de Eucalipto. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**. Revisão nº 07. 2016.
- GELLERSTEDT G.; HEUTS, H.; ROBERT, D. Structural changes in lignin during a totally chlorine free bleaching sequence. Part II: An NMR study. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 4, p. 111-117, 1999.
- JOHNSON, D. K.; BOZELL, J.; HOLLADAY, J.; WHITE, J. F. Use of lignin in the biorefinery. **In: International Lignin Institute Forum**. Barcelona. p. 31-34. 2005.

KALLIOLA, A. **Chemical and enzymatic oxidation using molecular oxygen as a means to valorize technical lignins for material applications.** Doctor of Science (Technology). School of Chemical Technology, Aalto University. 2015.

LJUNGGREN, S.C.; JOHANSSON, E.C. Reaction kinetics of lignin structures during oxygen bleaching – effects of solvents, oxygen pressure and pH. International Oxygen Delignification Conference. **Proceedings**... San Diego, California, USA. p. 125-132, 1987.

LONGUE JÚNIOR D.; COLODETTE J. L. Importância e versatilidade da madeira de eucalipto para a indústria de base florestal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 33, n. 76, p. 429-438, out./dez. 2013.

MAZIERO, P.; NETO, M. O.; MACHADO, D.; BATISTA, T.; CARVALHO, C. C. S.; NEUMANN, M. G.; CRAIEVICH, A. F.; ROCHA, G. J. M.; POLIKARPOV, I. GONÇALVES, A. R.. Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 61- 69, 2012.

MCDONOUGH, T.J. Section IV: The technology of chemical pulp bleaching. Chapter 1: Oxygen delignification. In. DENCE, C.W.; REEVE, D.W. **Pulp bleaching: Principles and Practice**. Atlanta: **Tappi Press**, p. 213-239. 1996.

MYERS, M. R.; EDWARDS, Lois L. Development and verification of a predictive oxygen delignification model for hardwood and softwood kraft pulp. **TAPPI Journal**, v. 72 n.9. set. 1989.

PLANK, J. Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 66, n. 1, p. 1-9, 2004.

RODRÍGUEZ, J. M. P. **Estudio del curado de resinas ligno-novolacas. Propiedades termomecánicas de los productos curados.** 327f. Tese (Doctorado em Ciências Químicas) – Facultad de Ciencias Químicas – Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2005.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Ind. Crops Prod.** 27(2):202-207. 2008.

TEJADO, A.; PENA, C.; LABIDI, J.; ECHEVERRIA, J. M.; MONDRAGON, I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1655-1663, 2007.

WALLBERG, O.; LINDE, M.; JONSON, A. Extraction of lignin and hemicelluloses from black liquor. **Desalination**, p. 413-414, 2006.

CAPÍTULO 3

APLICAÇÃO DA LIGNINA KRAFT DE EUCALIPTO MODIFICADA COMO ADITIVO PLASTIFICANTE NO CONCRETO

RESUMO

Concretos especiais possuem além dos componentes tradicionais (água, agregados miúdos e graúdos), aditivos e/ou materiais que substituem os tradicionais, a fim de proporcionar características semelhantes ao produto acabado. Os aditivos mais consumidos no mundo são os dispersantes, também chamados de redutores de água, nos quais se incluem os aditivos plastificantes, superplastificantes e polifuncionais. Eles podem ser empregados em concreto visando três objetivos distintos: economizar o cimento, aumentar a fluidez ou aumentar a resistência. Ao longo dos anos, diferentes fórmulas foram desenvolvidas para esta família de aditivos, sendo que todos possuem estrutura molecular tensoativa, ou seja, são constituídos por moléculas com cadeia apolar e extremidade polar. A modificação química de ligninas por oxidação alcalina com oxigênio molecular permite a introdução de grupamentos hidrofílicos em sua estrutura (grupamentos carboxílicos e fenólicos), aumentando suas propriedades tensoativas. O presente estudo teve como objetivo principal aplicar ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. modificadas e não modificadas por oxidação alcalina com oxigênio molecular e um lignossulfonato comercial como aditivos plastificantes no concreto. Para análise da performance plastificante, foram produzidos concretos e pastas com e sem aditivos plastificantes. Os concretos frescos foram analisados segundo a consistência inicial e o teor de ar incorporado. Os concretos endurecidos foram analisados quanto à resistência à compressão axial e à difratometria de raios-X. As pastas foram avaliadas quanto ao tempo de pega e vida-útil. De forma geral, o aditivo que obteve melhores resultados para utilização como plastificante no concreto foi o produzido com 20% de lignina, tratado a 90°C com 40% de oxigênio em peso de lignina, durante 60 min de reação. Esse aditivo apresentou o maior resultado de abatimento do tronco de cone, o menor tempo de pega (não afetando essa propriedade) e baixa incorporação de ar. Apesar de diminuir a resistência à compressão axial, há grande potencial em utilizá-lo para redução de água na produção do concreto.

Palavras-chave: Lignina oxidada, eucalipto, concreto, plastificante, trabalhabilidade.

APPLICATION OF MODIFIED EUCALYPTUS LIGNIN KRAFT AS CONCRETE PLASTICIZER ADDITIVE

ABSTRACT

The special concretes have in addition to the traditional components (water, fine and coarse aggregates), additives and/or materials that replace the traditional ones, in order to provide differentiated characteristics to the finished product. The most consumed additives in the world are dispersants, also called water reducers, in which class the plasticizers, superplasticizers and polyfunctional additives are included. They can be employed in concrete aiming at three distinct objectives: to minimize the cement use, to increase fluidity and resistance. Over the years, different formulations have been developed for this family of additives, all of which have a surfactant molecular structure, consisting of molecules with apolar chains and polar ending. The chemical modification of lignin by alkaline oxidation with molecular oxygen allows the introduction of hydrophilic groups in its structure (carboxylic and phenolic clusters), increasing its surfactant properties. The main objective of this study was to apply kraft Lignin of Eucalyptus spp. that were modified or not by alkaline molecular oxygen oxidation and compared to a commercial lignosulfonate as concrete plasticizer. The analysis for the plasticizer's performance was carried out in concrete and pastes with and without plasticizers. Fresh concrete was analyzed according to the initial consistency and the incorporated air content. The hardened concretes were analyzed for resistance to axial compression and X-ray diffractometry. The cement paste was evaluated for the time period and the life span. In general, the best results were obtained in concrete that was produced with 20% lignin, treated at 90°C with 40% of oxygen in lignin weight, during 60 min of reaction time. This additive presented the highest value for reduction of the cone trunk, the shortest time of grip (not affecting this property) and low incorporation of air. Despite of the decreasing of the resistance to axial compression, there was a good potential to use it to reduce water in the concrete production.

Keywords: Oxidized lignin, Eucalyptus, concrete, plasticising, workability.

1 INTRODUÇÃO

Concretos especiais possuem além dos componentes tradicionais (água, agregados miúdos e agregados graúdos), aditivos e/ou materiais que substituem os tradicionais, a fim de proporcionar características diferenciadas ao produto acabado (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Os aditivos mais consumidos no mundo são os dispersantes, também chamados de redutores de água, nos quais se incluem os aditivos plastificantes, superplastificantes e polifuncionais. Cerca de 800.000 toneladas desta classe de produto são consumidas anualmente no mundo (AİTCIN E FLATT, 2016).

Os aditivos redutores de água podem ser empregados em concreto visando três objetivos distintos: economizar o cimento, aumentar a fluidez ou aumentar a resistência (Collepari, 1984; MEHTA e MONTEIRO, 2008). Ao longo dos anos, diferentes fórmulas foram desenvolvidas para esta família de aditivos: a primeira geração foi composta por plastificantes de base orgânica, os lignossulfonatos; a segunda geração foi composta por superplastificantes de base polinaftaleno e melamina; a terceira geração foi composta por superplastificantes com base policarboxilato éster (AİTCIN e FLATT, 2016).

Plastificantes são produtos constituídos por moléculas com cadeia apolar e extremidade polar (moléculas tensoativas). As partes polares são absorvidas (incorporadas à superfície) pelas partículas de cimentos, ficando expostas as extremidades com cargas elétricas negativas iguais e provocando, conseqüentemente, a repulsão dessas partículas (Figura 1). Assim não há aglutinação de partículas, que se mantêm em suspensão, exigindo menos água para conservar a consistência. Esses aditivos têm ação físico-química, portanto, pouco ou nada influenciada pela natureza do cimento (SOUZA, 2007).

Figura 1 - Ação do aditivo plastificante sobre as partículas de cimento



Fonte: SOUZA, 2007.

A modificação química de ligninas pode resultar em produtos com características que podem atender diferentes segmentos industriais (MAZIERO et al, 2012). Para se tornarem um aditivo dispersante de partículas de cimento sua molécula é necessária a sua transformação,

objetivando a inserção de propriedades tensoativas (JOHNSON et al., 2005). Essa transformação deve ser realizada com a introdução de grupamentos hidrofílicos em sua amostra.

A modificação da estrutura da lignina por oxidação alcalina com oxigênio molecular permite a introdução de grupamentos hidrofílicos em sua estrutura (grupamentos carboxílicos e fenólicos) (LJUNGGREN E JOHANSSON, 1987; GELLERSTEDT et al., 1999). Considerando a grande produção de lignina na indústria de celulose kraft, há um potencial de transformação de sua estrutura e utilização como aditivo plastificante no concreto, dentro de um contexto moderno de biorrefinaria.

O presente estudo teve como objetivo principal aplicar ligninas kraft de *Eucalyptus* spp. modificadas e não modificadas por oxidação alcalina com oxigênio molecular e um lignossulfonato comercial como aditivos plastificantes no concreto. Avaliou-se e comparou-se o desempenho de concretos e pastas confeccionados com e sem aditivo plastificante. Analisou-se a durabilidade/deterioração do concreto pela análise de óxidos formados após a cura e por sua caracterização química.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Características dos materiais

Para a produção dos concretos e pastas utilizados nesse trabalho foram adquiridos materiais com o mesmo lote e/ou entregas, com suas características dentro das especificações recomendadas, a fim de evitar problemas de incompatibilidade entre os aditivos e os componentes do concreto.

A incompatibilidade depende das interações que acontecem entre os aditivos e os materiais que compõem o concreto, com destaque para o cimento e adições, podendo gerar perda rápida de trabalhabilidade, aceleração ou retardo de pega excessivos, incorporação excessiva de ar, alteração nas propriedades de resistências mecânicas, entre outros (IBI, 2018).

Porém, mesmo com todos os cuidados laboratoriais, pode haver contaminações na água utilizada, agregados e até mesmo dentro do mesmo lote do cimento. Além disso, durante a fase plástica e nas primeiras idades, o concreto tem suas características e propriedades fortemente alteradas por condições climáticas adversas, nas quais o frio, o calor, o vento e a umidade do ar podem produzir efeitos indesejáveis, como alterações de tempo de pega,

evolução da resistência superficial e taxa de evaporação de água, além do aumento do potencial de fissuração por retração. Por isso, o efeito desejado do aditivo pode ser alterado não por falta de eficiência do produto, mas por variações de temperatura, umidade e vento, que interferem fortemente nas características do concreto (IBI, 2018).

2.1.1 Cimento

Foi utilizado o cimento Portland CP II-E-32, cujas propriedades foram determinadas a partir de ensaios de caracterização, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 - Características físicas e mecânicas do Cimento Portland CII-E 32

Característica	Valor	Método de ensaio
Massa específica (g/cm^3)	2,956	ABNT NBR 16605:2017
Área específica (m^2/kg)	474	ABNT NBR 16372:2015
Finura (%)	1,6	ABNT NBR 11579:2013
Teor de água para consistência normal (%)	27	ABNT NBR 16606:2018
Tempo de pega (hh:mm)	Início	02:12
	Fim	03:57
Expansibilidade (mm)	Frio	0,1 0,0 0,0 0,0
	Quente	0,0 0,0 0,0 0,0
Resistência à compressão (MPa)	3	23,9
	7	34,2
	28	39,6

Fonte: A autora.

2.2.2 Agregado Graúdo

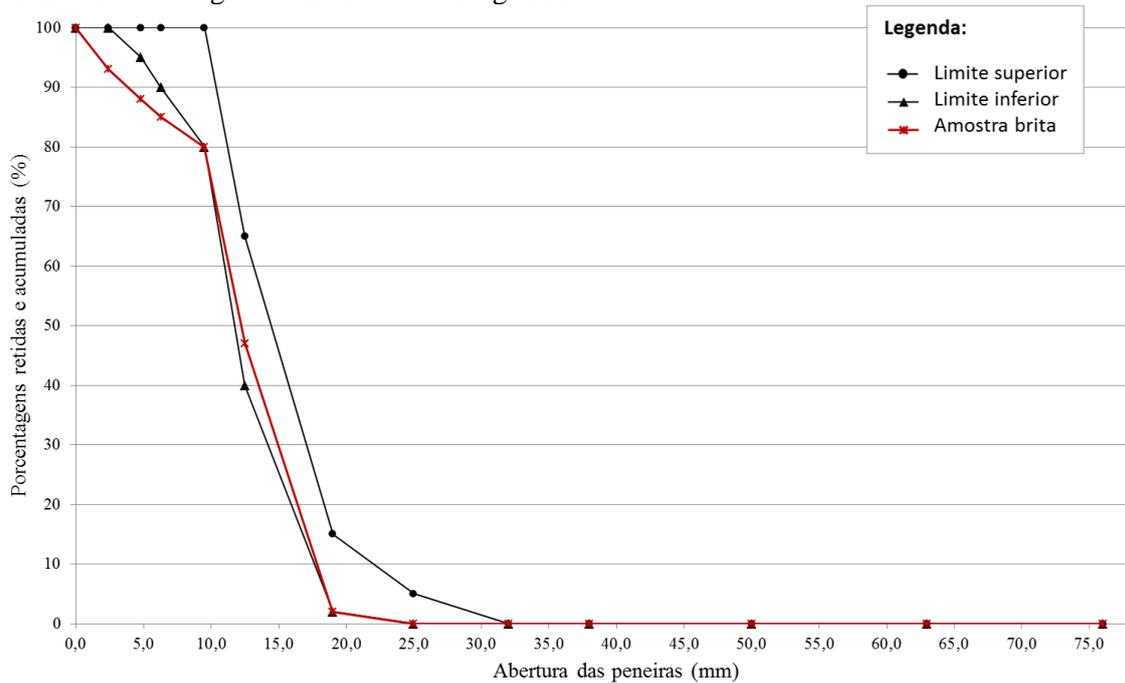
O agregado graúdo utilizado no trabalho foi a brita granítica, fornecida pela pedreira MBC de São Geraldo, Minas Gerais. Na Tabela 2 são apresentadas as características do material e no Gráfico 1 é apresentada a curva granulométrica do agregado graúdo.

Tabela 2 - Caracterização da brita granítica utilizada nos concretos

Característica	Valor	Método de ensaio
Dimensão máxima característica (mm)	19,0	ABNT NBR NM 248:2003
Módulo de finura	6,35	ABNT NBR NM 248:2003
Massa específica (g/cm^3)	2,790	ABNT NBR NM 53:2009
Absorção de água (%)	0,6	ABNT NBR NM 53:2009
Massa unitária seca e solta (g/cm^3)	1,488	ABNT NBR NM 45:2006
Material pulverulento (%)	1,7	ABNT NBR NM 46:2003

Fonte: A autora.

Gráfico 1 - Curva granulométrica da brita granítica



Fonte: A autora.

A brita utilizada é do tipo 1, por ter dimensão máxima característica de 19 mm e atende aos requisitos da ABNT NBR 7211: 2009 – Agregados para concreto. A maior parte de suas partículas está no limite inferior aceitável para utilização da análise granulométrica.

2.2.3 Agregado Miúdo

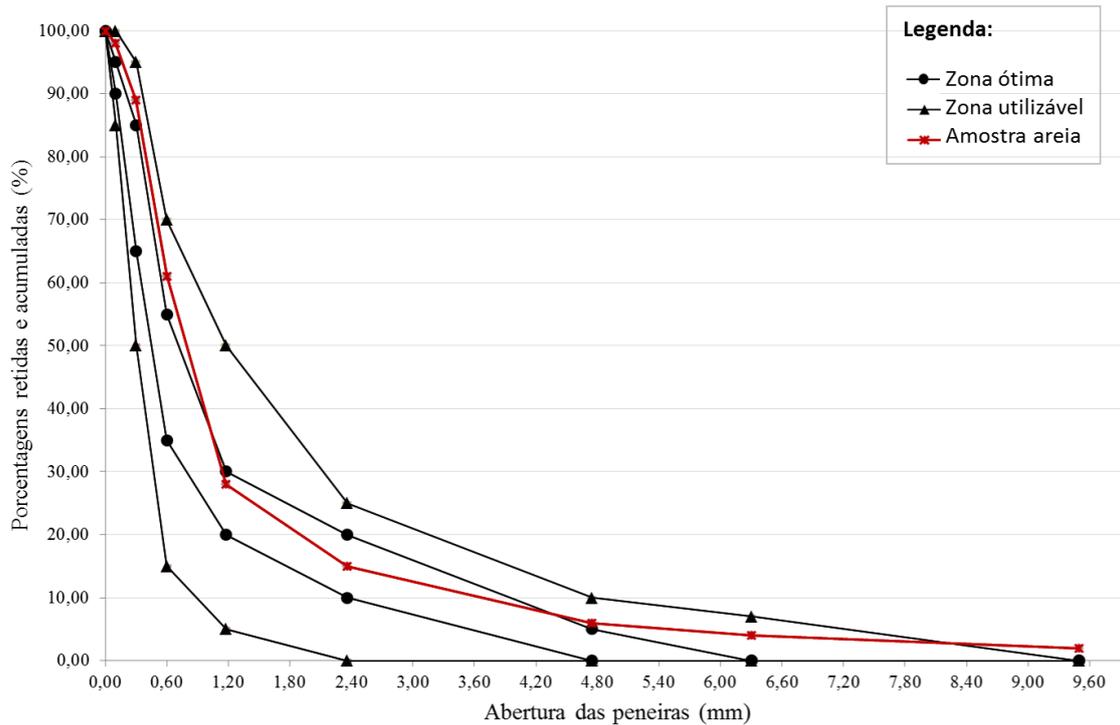
O agregado miúdo utilizado na produção de concreto foi a areia natural quartzosa, proveniente da região de Porto Firme - MG. A Tabela 3 apresenta as características do material utilizado e o Gráfico 2 apresenta a curva granulométrica do agregado miúdo.

Tabela 3 - Caracterização da areia natural quartzizada utilizada nos concretos

Característica		Método de ensaio
Dimensão máxima característica (mm)	6,3	ABNT NBR NM 248:2003
Módulo de finura	2,98	ABNT NBR NM 248:2003
Massa específica (g/cm ³)	2,615	ABNT NBR NM 52:2009
Absorção de água (%)	1,1	ABNT NBR NM 30:2001
Massa unitária seca e solta (g/cm ³)	1,486	ABNT NBR NM 53:2009
Material pulverulento (%)	1,2	ABNT NBR NM 46:2003
Matéria orgânica (ppm)	< 300	ABNT NBR NM 49:2001

Fonte: A autora.

Gráfico 2 - Curva granulométrica da areia utilizada na produção de concreto



Fonte: A autora.

A areia utilizada atende aos requisitos da ABNT NBR 7211: 2009 – Agregados para concreto. A maior parte de suas partículas possui granulometria dentro da zona utilizável.

2.2.4 Água

Para produção do concreto foi utilizada água potável, isenta de impurezas e materiais em suspensão, distribuída pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE) de Viçosa, Minas Gerais.

2.2.5 Aditivos

Foram utilizados um lignossulfonato comercial e doze aditivos produzidos a partir de lignina kraft de *Eucalyptus* spp. na primeira etapa do trabalho (CAPÍTULO 2). A dosagem dos plastificantes foi de 0,2% de matéria seca sobre o peso do cimento.

O aditivo lignossulfonato utilizado no projeto atende aos critérios da norma ABNT NBR 11768:2011 e suas características estão apresentadas na Tabela 4. As características dos doze aditivos produzidos no Capítulo 2 estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 4 - Características do lignossulfonato fornecidas pelo fabricante

Característica	Valor
Densidade (g/cm ³)	1,18
Dosagem - Sobre o peso do cimento (%)	0,2 a 1,0
Estado	Líquido
Cor	Marrom

Fonte: A autora.

Tabela 5 - Aditivos produzidos a partir de lignina kraft de *Eucalyptus* spp.

Tratamento oxidativo	pH	Grupos carboxílicos e fenólicos (mmol/100g)	Densidade (g/cm³)	Estado	Cor	
Temperatura (°C)	Lignina (%)	Nomenclatura	-			
Sem tratamento	5	Aditivo 05/00	13,5	0,062	1,06	Líquido Marrom
	10	Aditivo 10/00	13,2	0,062	1,06	Líquido Marrom
	15	Aditivo 15/00	13,0	0,062	1,07	Líquido Marrom
	20	Aditivo 20/00	11,5	0,062	1,07	Líquido Marrom
70 °C	5	Aditivo 05/70	13,2	0,167	1,06	Líquido Marrom
	10	Aditivo 10/70	12,6	0,178	1,07	Líquido Marrom
	15	Aditivo 15/70	9,9	0,202	1,07	Líquido Marrom
	20	Aditivo 20/70	9,6	0,206	1,07	Líquido Marrom
90 °C	5	Aditivo 05/90	13,1	0,177	1,06	Líquido Marrom
	10	Aditivo 10/90	10,6	0,219	1,07	Líquido Marrom
	15	Aditivo 15/90	9,4	0,233	1,07	Líquido Marrom
	20	Aditivo 20/90	9,2	0,242	1,07	Líquido Marrom

Fonte: A autora.

2.2 Características dos concretos

Os concretos foram produzidos segundo a norma da ABNT NBR 12655:2015. Na Tabela 6 é apresentado o traço adotado para a produção dos concretos e na Tabela 7 é apresentada a evolução da resistência à compressão do concreto-referência (sem aditivos).

Tabela 6 - Traço adotado (kg/m³)

Cimento	Areia	Brita	Água	Traço
300	774	1145,56	192	1,00 : 2,58 : 3,82 : 0,64

Fonte: A autora.

Tabela 7 - Evolução da resistência à compressão do concreto-referência

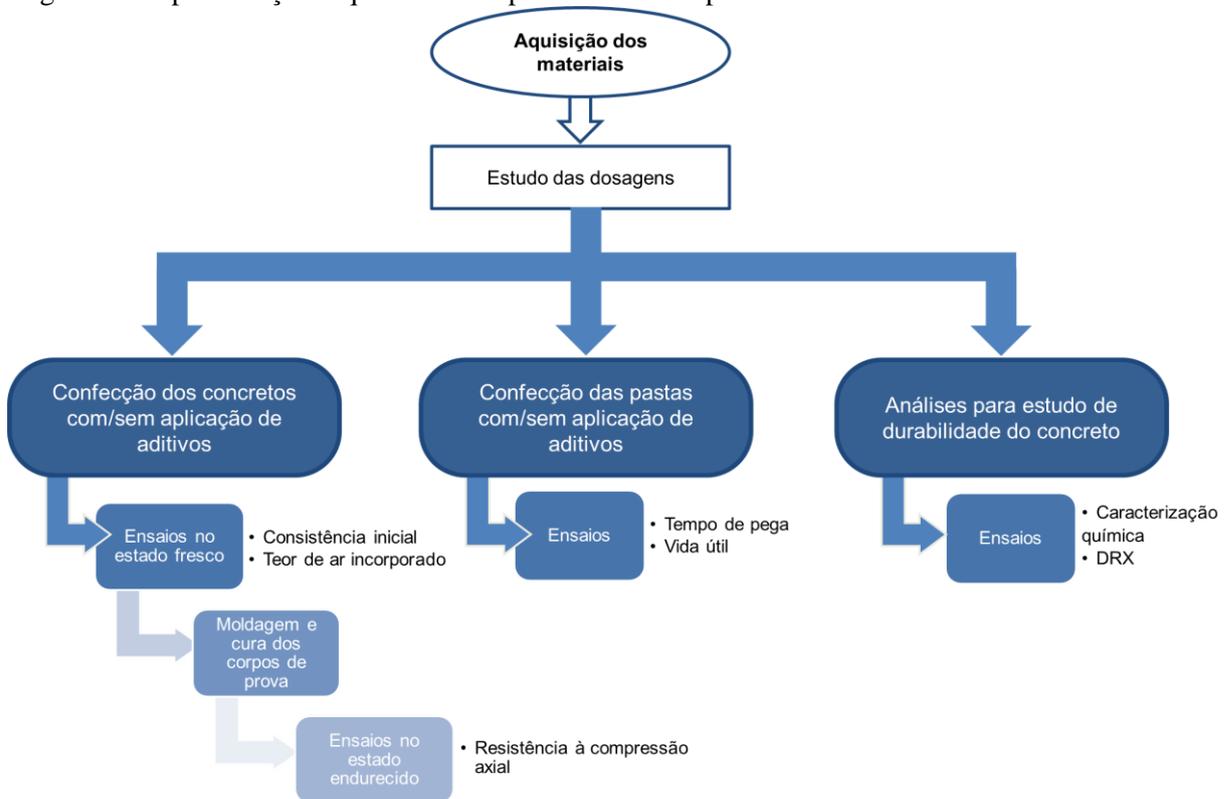
Idade (dias)	Resistencia à compressão axial			Abatimento do tronco cônico (mm)
	f_c (MPa)	DP (MPa)	CV (%)	
3	6,1	0,12	1,97	56
7	10,7	0,28	2,66	
28	18,8	0,44	2,33	
56	20,2	0,22	1,09	

Fonte: A autora.

3 MÉTODOS

Após a etapa de caracterização dos materiais e cálculo de dosagem, foram realizadas as confecções dos concretos e pastas com o objetivo de avaliar a performance plastificante dos aditivos. As análises das amostras foram realizadas no Laboratório de Materiais de Construção, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (UFV). O plano experimental seguiu as etapas descritas na Figura 2. Em seguida serão descritas as etapas adotadas para a realização desse estudo.

Figura 2 - Representação esquemática do procedimento experimental



Fonte: A autora.

3.1 Confecção dos concretos

O material utilizado para a produção dos concretos foi pesado em balanças eletrônicas e lançado na betoneira de eixo inclinado na seguinte sequência: brita, areia, cimento, água e aditivos. A dosagem dos plastificantes foi de 0,2% de matéria seca sobre o peso do cimento, totalizando quatorze tipos de concretos: concreto-referência - sem o uso de aditivo

plastificante, concreto com aditivo lignossulfonato comercial e doze concretos com aditivos produzidos a partir de lignina kraft de *Eucalyptus* spp.

O tempo de homogeneização foi estipulado em 10 minutos, considerado suficiente para a verificação da consistência e incorporação de ar (descritas no item 3.1.1 Propriedades do concreto fresco), seguida da moldagem dos corpos-de-prova.

Em seguida, foram moldados 12 corpos-de-prova cilíndricos de concreto para cada uma das 14 dosagens executadas, conforme prescrito pela ABNT NBR 5738:2015 (Versão Corrigida: 2016). Foram utilizadas formas de 10,0 cm de diâmetro e 20,0 cm de altura moldadas em duas camadas iguais, adensadas e regularizadas em seu topo com haste de aço.

Após 48 horas, os corpos-de-prova moldados em laboratório foram desformados e encaminhados ao processo de cura, como prescrito pela ABNT NBR 5738:2015 (Versão Corrigida: 2016).

Os corpos-de-prova somente foram retirados do ambiente de cura no dia de realização do ensaio de resistência à compressão axial. A difratometria de raios-X foi realizada em concretos com mais de 100 dias de idade. Essas análises estão descritas no item 3.1.2 Propriedades do concreto endurecido.

3.1.1 Propriedades do concreto fresco

Para caracterizar o concreto em seu estado fresco foram feitas as análises de consistência inicial e teor de ar incorporado, descritas abaixo.

3.1.1.1 Consistência inicial (Slump test)

Após a homogeneização inicial em rotação constante da betoneira de eixo vertical, todas as 14 dosagens realizadas em laboratório tiveram sua consistência inicial determinada por meio do abatimento do tronco de cone (*slump test*), de acordo com a norma ABNT NBR NM 67:1998. O método empregado mede o abatimento de um determinado volume de concreto, devidamente adensado por 25 golpes em 3 camadas de volumes iguais em um tronco de cone, comumente chamado de Cone de Abrams (Figura 3).

Após o adensamento da última camada, o tronco é retirado em um tempo pré-estipulado (5s a 10s) quando então se faz a medição do abatimento do concreto denominado em inglês por *Slump Test*.

Figura 3 - Materiais utilizados para medição do abatimento do concreto



Fonte: A autora

3.1.1.2 Teor de ar incorporado

O ensaio foi realizado de acordo com ABNT NBR NM 47:2002, utilizando-se o medidor de ar do tipo pressométrico, o qual consiste em um recipiente hermeticamente fechado, que é preenchido com concreto fresco. Através de orifícios, é injetada a água no recipiente fechado, de forma a expulsar o ar do concreto. Na saída do ar, manômetros detectam o teor liberado e indicam o percentual de ar na mistura.

3.1.2 Propriedades do concreto endurecido

Para caracterizar o concreto em seu estado endurecido foram feitas as análises de resistência à compressão axial e DRX, descritas abaixo.

3.1.2.1 Ensaio de resistência à compressão axial

Depois de retirar os corpos-de-prova do processo de cura, os mesmos foram retificados conforme a ABNT NBR 5738:2015.

Os ensaios de resistência à compressão axial foram executados de acordo com a ABNT NBR 5739:2018 em máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL60000, com capacidade de carga de 2000 KN, disponível no LMC / DEC da UFV. Os rompimentos foram realizados em amostras com idades de 3, 7, 28 e 56 dias.

3.2 Confeção e propriedades das pastas

Para a realização dos ensaios de tempo de pega e vida útil, foram produzidas pastas com relações água/cimento diferentes. As metodologias utilizadas e as características de produção das pastas com e sem o uso de aditivos plastificantes estão descritas a seguir.

3.2.1 Tempo de pega

Os ensaios de determinação dos tempos de início e fim de pega dos concretos produzidos por meio de resistência à penetração foram realizados conforme o prescrito pela ABNT NBR NM 9:2003. Foram utilizados aditivos plastificantes produzidos nesse trabalho e aditivo plastificante comercial com dosagem de 0,2% sob o peso de cimento.

3.2.2 Vida útil – funil de Marsh

Os ensaios de determinação da vida útil das caldas de cimento com e sem aditivos plastificantes foram realizados conforme o prescrito pela ABNT NBR 7681-2:2013. Foram utilizados aditivos plastificantes produzidos nesse trabalho e aditivo plastificante comercial com dosagem de 0,5% de aditivo em peso de cimento.

Figura 4 - Funil de Marsh utilizado para realização do ensaio de vida útil do concreto



Fonte: A autora

3.3 Análise de durabilidade do concreto

Para avaliar a durabilidade do concreto foram realizadas a caracterização da lignina kraft de eucalipto e do plastificante comercial e a análise de difratometria de raios-X (DRX).

3.3.1 Caracterização da lignina kraft de eucalipto e do plastificante comercial

A caracterização química realizada em amostras de lignina e do lignossulfonato seguiu os procedimentos analíticos incluídos na Tabela 8. As análises foram realizadas no Laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

Tabela 8 - Procedimentos para análises químicas

Análise	Procedimento
Caracterização elementar*	TAPPI 266 om-94
Teor de cinzas	TAPPI 211 om 85
Metais**	TAPPI 266 om-88
Cloreto	Standard Methods 4500 Cl-D

*Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Enxofre e Oxigênio.

** Cálcio, Cobre, Ferro, Magnésio, Manganês, Potássio e Sódio

Fonte: A autora.

3.3.2 Difratometria de raios-X (DRX)

A análise por DRX foi realizada no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física, da Universidade Federal de Viçosa, no equipamento Bruker, modelo *D8 - Discover*. A análise foi feita com um goniômetro de cobre, com ângulo de incidência do feixe (2ϕ) variando de 10 a 70°.

Para realização do ensaio cada amostra foi fragmentada e totalmente macerada, para serem peneiradas em peneira de 200 mesh. Os picos de reflexão das várias fases apresentadas nos difratogramas foram identificados a partir de fichas do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

4 ESTATÍSTICA

De posse dos resultados obtidos de resistência à compressão axial, realizou-se a análise estatística, com auxílio do software R. O experimento foi instalado segundo o delineamento inteiramente casualizado no esquema fatorial. Foi realizado o teste de Tukey a 20% de significância para estudar as interações significativas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

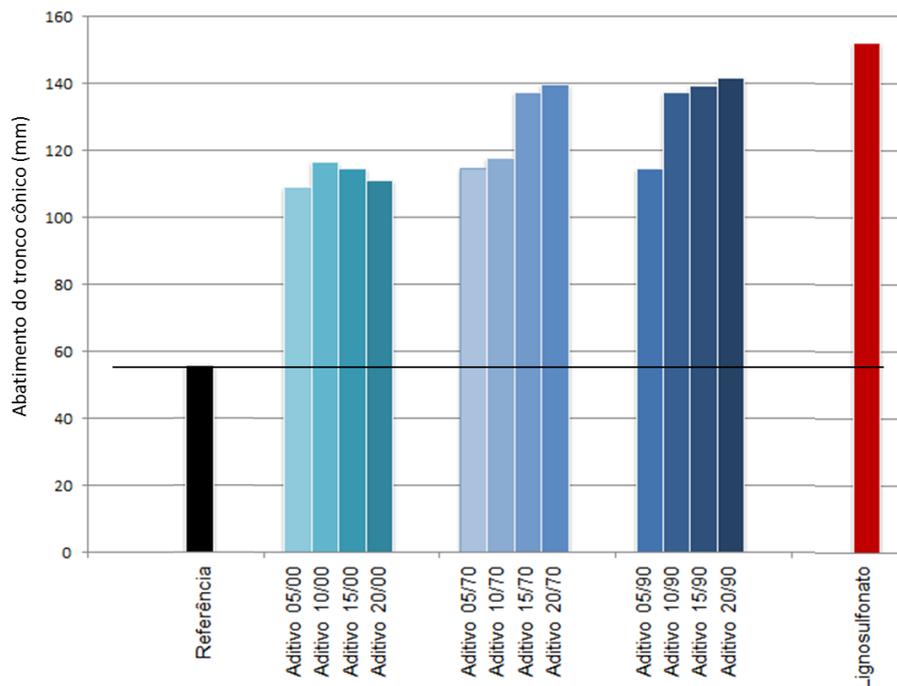
5.1 Propriedades do concreto fresco

5.1.1 Consistência inicial (Slump test)

A trabalhabilidade adequada em cada situação de concretagem é fundamental para a obtenção de um produto final de qualidade. Essa propriedade consiste na facilidade e homogeneidade com a qual o concreto recém obtido pode ser misturado, lançado, adensado e acabado (ACI 116R-90, 1994).

O Gráfico 3 apresenta o resultado da determinação da consistência avaliada pelo ensaio de abatimento do tronco de cone (*slump test*) dos concretos sem aditivo (referência), com aditivos produzidos neste trabalho e o lignossulfonato comercial. Todos os resultados da análise de consistência inicial (*slump test*) estão apresentados no APÊNDICE B.

Gráfico 3 - Resultados do slump test das amostras de concreto fresco estudadas



Fonte: A autora.

É possível observar que o concreto-referência apresentou o menor abatimento (56 mm), e os demais apresentaram abatimentos superiores a 100 mm (ganhos maiores que 100%). De acordo com a ABNT NBR 8953:2015, os concretos produzidos podem ser classificados como S100 – concretos para elementos estruturais com lançamento convencional, já que apresentaram abatimento de 100 a 160 mm. Vale ressaltar que o

concreto pode apresentar valores mais altos de abatimento com o uso do mesmo aditivo se mudar as proporções dos materiais usados na produção do concreto, como por exemplo aumentar o consumo de cimento.

O grupo dos concretos produzidos com lignina sem tratamento oxidativo apresentou abatimento do tronco de cone em torno de 113,12 mm. Esse resultado foi 102% maior do que o abatimento do concreto-referência, indicando que a estrutura da lignina, mesmo sem modificação, apresenta efeito dispersante sob as partículas de cimento. Também se percebe que as diferentes concentrações de lignina presentes nas soluções sem tratamento não causaram grandes diferenças no efeito plastificante, uma vez que as dosagens são feitas a partir da quantidade de matéria ativa, ou seja, há a mesma quantidade de lignina em cada concreto produzido.

Os resultados dos abatimentos dos concretos produzidos com ligninas oxidadas a 70 e 90°C aumentaram à medida que se utilizou aditivo produzido com maior concentração de lignina. Além disso, pode-se observar que quanto maior a temperatura utilizada, maior o abatimento do concreto. Esses resultados podem ser correlacionados com o estudo desenvolvido no CAPÍTULO 2, reportados na Tabela 5, que evidenciou que o uso de maior quantidade de lignina e de maior temperatura durante o tratamento oxidativo proporciona maior incremento de grupos carboxílicos e fenólicos na molécula de lignina. O incremento de grupos carboxílicos e fenólicos na estrutura do polímero permite obter uma cadeia hidrocarbônica apolar com extremidade polar, aumentando as propriedades tensoativas (dispersora de partículas). Com isso, fica evidente que o tratamento com oxigênio foi favorável para modificar a estrutura da lignina e para aumentar o seu efeito plastificante.

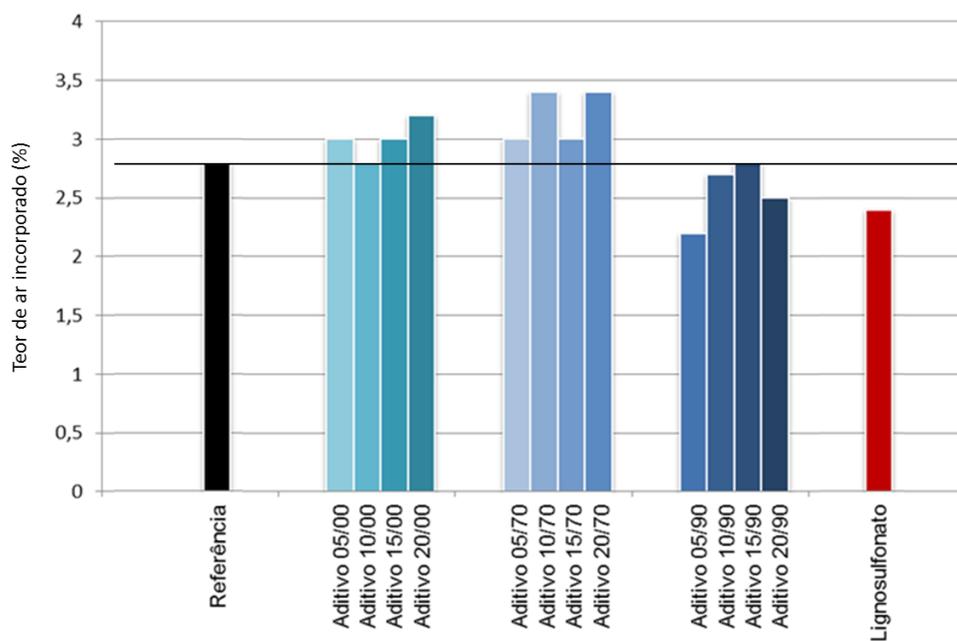
O maior ganho de trabalhabilidade do concreto foi de 153,57%, com o uso do aditivo 20/90 (abatimento de 142 mm). Esse valor foi o valor que mais se aproximou do incremento proporcionado pelo lignossulfonato comercial – aumento de 172,32% em relação ao concreto-referência, com o abatimento de 152,5 mm. Vale ressaltar que os aditivos 10/90, 15/90, 15/70 e 20/70 proporcionaram ao concreto uma consistência semelhante (abatimentos de 137,5 mm, 139,5mm, 137,5 mm e 140 mm, respectivamente).

5.1.2 Teor de ar incorporado

Visando uma melhor avaliação da influência dos diferentes aditivos produzidos, foram realizados ensaios de teor de ar incorporado das amostras de concreto fresco, visto que tanto

as moléculas de aditivos plastificantes e de aditivos incorporadores de ar são tensoativas. Os resultados estão apresentados no Gráfico 4. Todos os resultados da análise de teor de ar incorporado estão apresentados no APÊNDICE B.

Gráfico 4 - Teor de ar incorporado médio das amostras de concreto fresco



Fonte: A autora.

Os teores de ar incorporado tiveram variações de acordo com o aditivo utilizado. Quando um aditivo tem a característica de incorporar ar no concreto, deve ser utilizado de forma muito cuidadosa, já que diversos fatores podem interferir na incorporação de ar, como a temperatura da água e do concreto, a velocidade e o tempo de agitação na betoneira, a viscosidade do aditivo, tipo de aditivo e tamanho da cadeia do aditivo (MARTINÉZ et al, 2000; JACQUIER e DESBÈNE, 1995; LIN et al, 1999).

Observa-se que o incremento do teor de ar incorporado para os concretos com uso de aditivos se manteve entre 2,2% a 3,4%. Esses valores estão abaixo do limite permitido. Incorporações acima de 6% resultam em perdas de resistência quando comparado com o concreto sem ar incorporado (FAUSTO; MOSER, 2011), além de afetar a permeabilidade deixando o concreto suscetível à percolação de fluidos agressivos (Mehta e Monteiro, 2008).

O ar incorporado pode ser benéfico até um determinado limite, uma vez que melhora a trabalhabilidade, a coesão dos sistemas, reduz a tendência à exsudação, facilita o espalhamento manual, facilita o manuseio e aumentar a produtividade, utiliza formas que suportem menores pressões, reduz as cargas sobre as estruturas, reduz a dimensão das

fundações, reduz o módulo de elasticidade, aumenta a resistência a ciclos de gelo-degelo, reduz o consumo de cimento nas composições (DU e FOLLIARD, 2005).

O teor de ar incorporado influencia diretamente a resistência mecânica e trabalhabilidade do composto, porém, os valores de ar incorporado das amostras de concreto estudadas não se correlacionaram com os valores de consistência e de resistência à compressão axial.

5.2 Propriedades do concreto endurecido

5.2.1 Resistência à compressão axial

Os resultados da análise de resistência à compressão axial dos corpos-de-prova estão apresentados na Tabela 11. Todos os resultados da análise de resistência à compressão axial estão apresentados no APÊNDICE C.

Tabela 9 - Resultado médio da análise de resistência à compressão axial

Tratamento oxidativo		Nomenclatura	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias
Lignina, %	Temperatura, °C					
05	sem tratamento	Aditivo 05/00	6,4	9,9	16,1	17,4
10	sem tratamento	Aditivo 10/00	6,6	11,2	16,6	16,7
15	sem tratamento	Aditivo 15/00	5,4	9,9	15,9	17,1
20	sem tratamento	Aditivo 20/00	6,0	8,7	16,4	18,0
-	-	Lignossulfonato	6,6	9,0	15,7	17,4
-	-	Referência	6,1	10,7	18,8	20,2
05	70	Aditivo 05/70	6,7	11,7	17,2	17,6
10	70	Aditivo 10/70	6,9	11,3	18,3	19,7
15	70	Aditivo 15/70	6,0	10,0	14,9	17,7
20	70	Aditivo 20/70	6,5	10,0	16,4	18,3
-	-	Lignossulfonato	6,6	9,0	15,7	17,4
-	-	Referência	6,1	10,7	18,8	20,2
05	90	Aditivo 05/90	6,7	10,7	18,0	19,6
10	90	Aditivo 10/90	6,5	11,0	16,9	17,6
15	90	Aditivo 15/90	5,8	9,6	16,4	17,1
20	90	Aditivo 20/90	5,7	10,6	16,9	18,4
-	-	Lignossulfonato	6,6	9,0	15,7	17,4
-	-	Referência	6,1	10,7	18,8	20,2

Fonte: A autora.

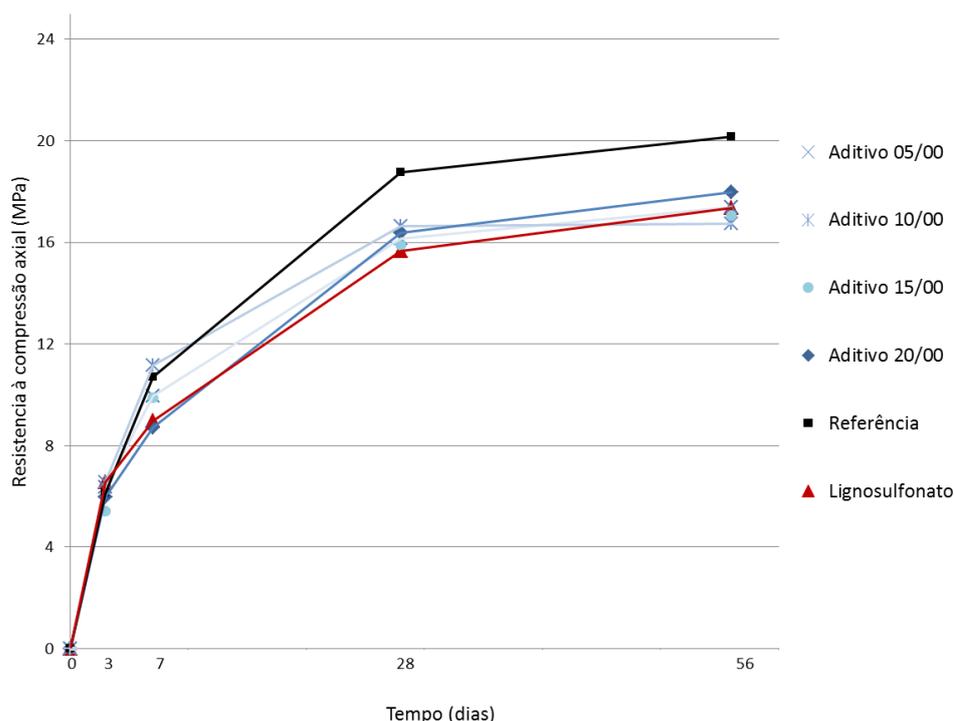
A resistência mecânica à compressão é a principal propriedade do concreto no seu estado endurecido e mais valorizada por projetistas e engenheiros de controle de qualidade

(Mehta e Monteiro, 2008). Qualquer modificação na uniformidade, natureza e dosagem de seus materiais poderá acarretar em uma variação de resultados nos ensaios (Helene e Terzian, 1995).

As figuras a seguir apresentam a evolução da resistência à compressão axial dos corpos-de-prova produzidos com aditivos sem tratamento de oxidação (Gráfico 5), com aditivos tratados a 70°C (Gráfico 6) e com aditivos tratados a 90°C (Gráfico 7).

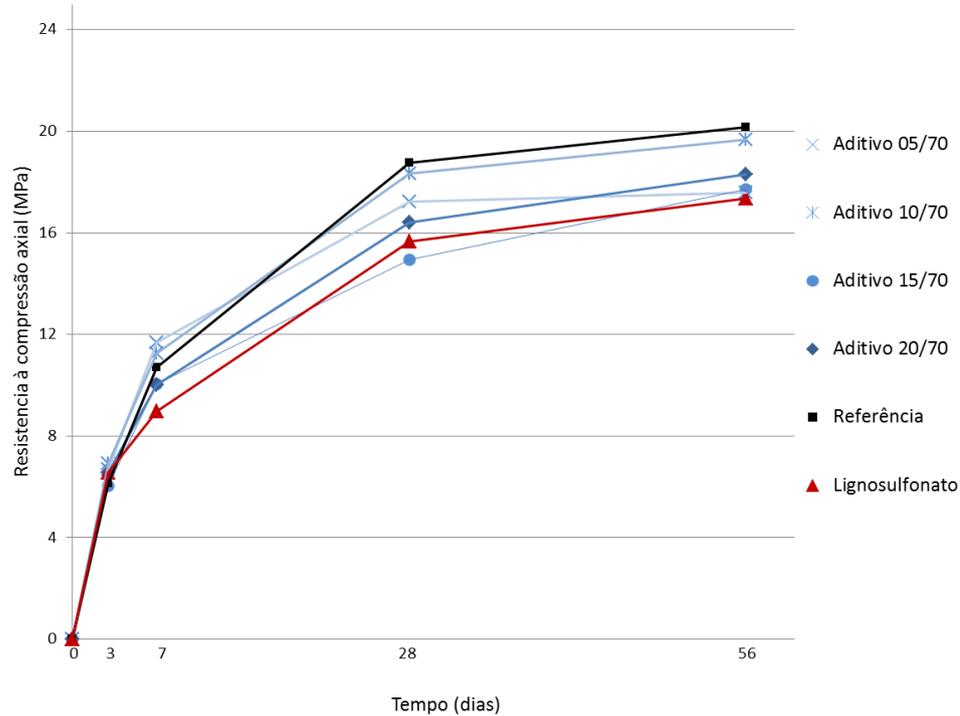
Para todos os concretos produzidos, observa-se que a resistência é crescente com o aumento da idade. Isso se deve às constantes reações químicas entre o cimento Portland e a água, que ao passar do tempo gera produtos com características de pega e endurecimento (MEHTA e MONTEIRO, 2008). A hidratação dos aluminatos determina o enrijecimento (perda de consistência) e a pega (solidificação). Já a hidratação de silicatos, que correspondem a aproximadamente 75% do cimento Portland, determina o endurecimento (taxa de desenvolvimento da resistência). Os silicatos alita (C_3S) e belita (C_2S), compostos responsáveis pela resistência da pasta de cimento hidratada (NEVILLE e BROOKS, 2013), reagem com velocidades diferentes. O C_3S é o responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica nos primeiros 28 dias e o C_2S desenvolve a resistência ao longo do tempo (REBOLLEDO, 2010).

Gráfico 5 - Evolução da resistência à compressão axial dos corpos-de-prova produzidos com aditivos sem tratamento oxidativo



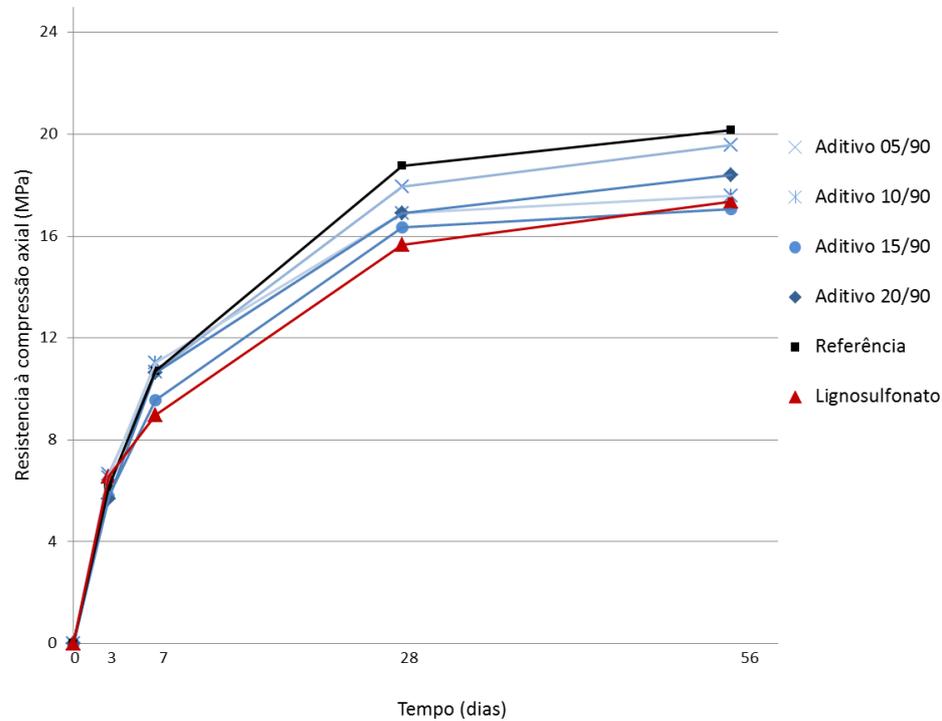
Fonte: A autora.

Gráfico 6 - Evolução da resistência à compressão axial dos corpos-de-prova produzidos com aditivos tratados com 40% de oxigênio em relação ao peso de lignina a 70°C



Fonte: A autora.

Gráfico 7 - Evolução da resistência à compressão axial dos corpos-de-prova produzidos com aditivos tratados com 40% de oxigênio em relação ao peso de lignina a 90°C



Fonte: A autora.

Com o objetivo de comparar a resistência dos corpos-de-prova preparados com aditivos tratados em diferentes quantidades de lignina e diferentes temperaturas, foram realizadas análises estatísticas dos dados para 56 dias de idade. Os resultados estão apresentados na Tabela 10.

É possível observar que a temperatura dos tratamentos oxidativos na produção dos aditivos não influenciou a propriedade de resistência à compressão axial para as amostras com 15 e 20 % de lignina, apresentando valores estatisticamente iguais a 95% de significância, pelo teste de Tukey. Já a resistência dos corpos-de-prova com aditivos produzidos com 5% de lignina foi maior quando tratados a 90°C e com aditivos produzidos com 10% de lignina foi maior quando tratados a 70°C, não apresentando padrão para essa propriedade.

A maioria dos concretos produzidos com uso de aditivos apresentou resistência à compressão axial menor que o concreto-referência (< 20,2 MPa). Apenas os corpos-de-prova com aditivos produzidos com 10% de lignina a 70°C e com 5% de lignina a 90°C apresentaram valores de resistência estatisticamente iguais a 95% de significância, pelo teste de Tukey. Os menores resultados foram apresentados pelas amostras de concreto com aditivos produzidos com 15 e 20% de lignina tratados a 70 e 90°C, estatisticamente igual à apresentada pelo lignossulfonato.

O uso de diferentes aditivos sem tratamentos de oxidação proporcionou aos corpos-de-prova valores de resistência estatisticamente iguais aos 56 dias de idades. Esse resultado está de acordo com o esperado, uma vez que a dosagem de aditivo foi realizada de acordo com a quantidade de matéria ativa presente na solução, ou seja, há a mesma quantidade de lignina em cada concreto produzido.

Também é possível observar que os valores encontrados para a resistência dos concretos com aditivos sem tratamento de oxidação foram menores do que os apresentados pelo concreto referência.

Tabela 10 - Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova com 56 dias de idade

Lignina	Temperatura					
	Sem tratamento		Tratamento 70°C		Tratamento 90°C	
5%	17,4	b B	17,6	c B	19,6	ab A
10%	16,7	b B	19,7	ab A	17,6	c B
15%	17,1	b A	17,7	c A	17,1	c A
20%	18,0	b A	18,3	bc A	18,4	bc A
Lignossulfonato	17,4	b A	17,4	c A	17,4	c A
Referência	20,2	a A	20,2	a A	20,2	a A

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si a 20% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte: A autora.

A queda de resistência com o uso de aditivos pode ser explicada pela segregação e exsudação apresentadas pelas amostras, como mostrado na Figura 5. A segregação e a exsudação promoveram distribuição não uniforme dos componentes do concreto e elevação da água da mistura à superfície. Essa característica enfraquece a aderência pasta-agregado, o que resulta em uma camada de concreto de baixa resistência.

Segundo Isaia (2011), a utilização de aditivos plastificantes sem redução da quantidade de água durante a produção do concreto pode causar segregação e exsudação devido a falta de partículas finas na mistura para garantir uma retenção apropriada de água.

Figura 5 - Slump test de amostra de concreto com plastificante



Legenda: (A) segregação; (B) exsudação

Fonte: A autora.

5.3. Propriedades da pasta

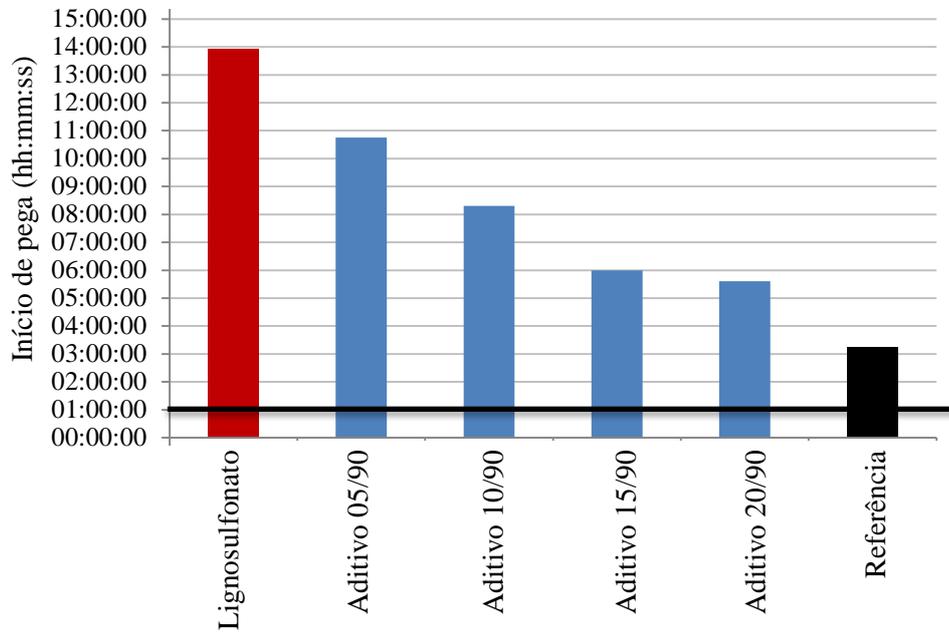
5.3.1 Tempo de início e fim de pega

Para estudar o efeito dos aditivos nos tempos de início e fim de pega foram utilizadas pasta de cimento sem aditivo, com lignossulfonato comercial e com aditivos oxidados a uma temperatura de 90°C produzidos com todas as concentrações de lignina (5, 10, 15 e 20%). Os resultados obtidos são apresentados nos Gráficos 9 e 10, com os limites especificados pela ABNT NBR 16607:2018 para cimento Portland CII-E 32. Todos os resultados da análise de tempo de pega estão apresentados no APÊNDICE D.

Da análise dos gráficos, percebe-se que reações indesejáveis de retardamento excessivo do início e fim de pega aumentam de acordo com o decréscimo da concentração da

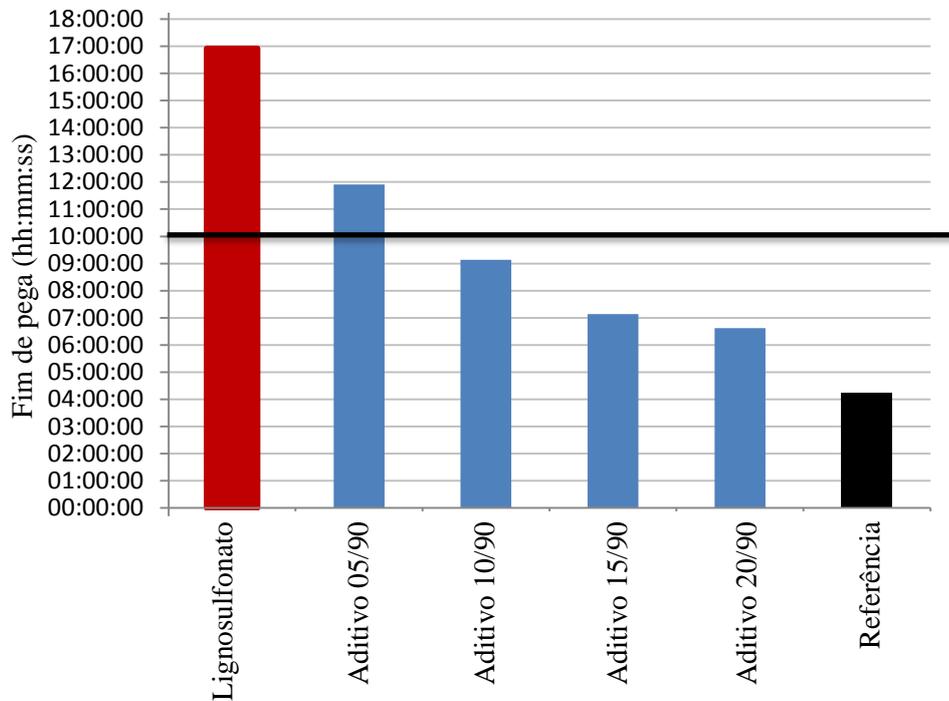
lignina nos aditivos produzidos. Além disso, os dados mostram que o tempo de início de pega são diferentes para todas as misturas.

Gráfico 8 - Tempo de início de pega com pastas feitas com 0,2% de aditivo



Fonte: A autora.

Gráfico 9 - Tempo de fim de pega com pastas feitas com 0,2% de aditivo



Fonte: A autora.

Ao compararmos os extremos verifica-se uma enorme discrepância dos resultados. O maior tempo de início de pega encontrado foi para a pasta produzida com lignossulfonato comercial, chegando a 13:55 (treze horas e cinquenta e cinco minutos). O aditivo de lignina kraft que proporcionou maior tempo de início de pega foi o produzido com 5% de lignina, atingindo 10:45. Esses valores são 330,16% e 231,75% maiores que o apresentado pela pasta-referência, com tempo de início de pega 3:15 (três horas e quinze minutos). As mesmas amostras obtiveram os maiores tempos de fim de pega, sendo que o lignossulfonato comercial apresentou 16:55 e o aditivo com 5% de lignina apresentou 11:55, valores 298,79% e 178,31% superiores ao apresentado pela pasta-referência, com tempo de fim de pega de 4:15.

A ação dispersante de aditivos plastificantes envolve a formação de impedimento estérico, e ou eletroestérico ao redor das partículas, impedindo assim a aproximação das mesmas e, conseqüente agregação, retardando a hidratação por dificultar a aproximação das moléculas de água, retardando o tempo de pega do cimento. Além disso, o retardo no tempo de início de pega pode decorrer da variação na composição desses aditivos. Os lignossulfonatos apresentam maior teor de enxofre do que a lignina (como será visto no item 5.4) retardando o tempo de pega do cimento (Regourd e Boikova, 1992). Os açúcares também podem estar presentes em maior quantidade nessa amostra devido ao menor controle de contaminantes (como será visto no item 5.4), interferindo no processo de hidratação do cimento, inibindo a nucleação e o crescimento dos produtos de hidratação (JOLICOEUR et al., 2003).

Os aditivos que obtiveram os maiores valores de slump test (aditivos 15/90 e 20/90), foram os que menos influenciaram no tempo de pega do concreto.

5.3.2 Vida útil - funil de Marsh

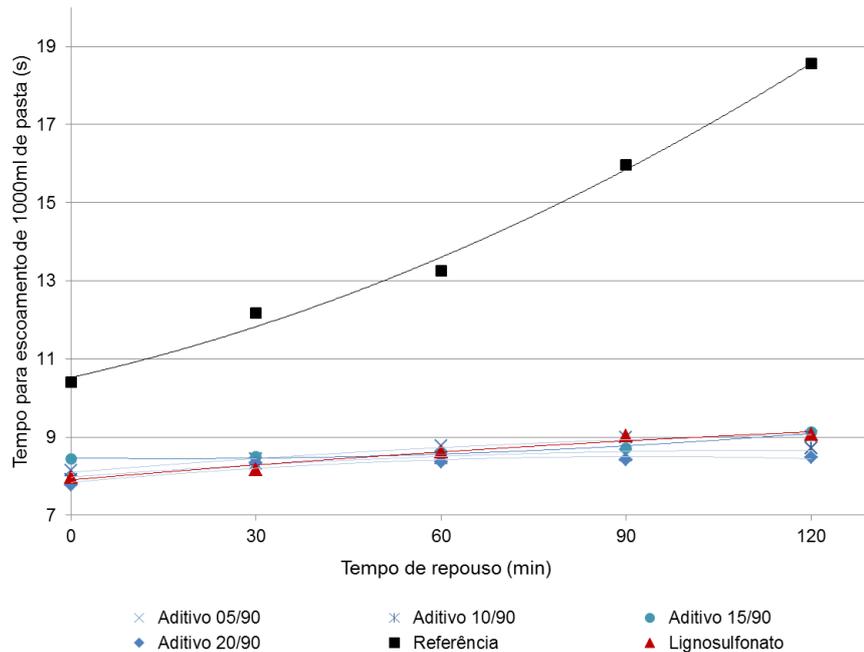
Os resultados de tempo de escoamento obtidos com o funil de Marsh estão apresentados no Gráfico 10. Todos os resultados da análise de vida útil estão apresentados no APÊNDICE D.

O ensaio de funil Marsh é um método simples e prático para se avaliar a fluidez de misturas (GOMES, 2002). As curvas obtidas com os resultados do funil de Marsh foram muito semelhantes para todas as amostras de pastas com aditivos plastificantes. Não foi possível diferenciar o efeito dos diferentes tipos de aditivos utilizados. Apenas é possível

observar que o comportamento das pastas com aditivos foi semelhante ao do plastificante comercial, indicando boas propriedades plásticas.

Ao final dos ensaios a calda referência (sem aditivos) apresentou um escoamento 108,98% mais lento (18,6 segundos) comparado ao valor médio das pastas com aditivos (8,9 segundos).

Gráfico 10 - Análise de vida útil das pastas com e sem presença de aditivos plastificantes



Fonte: A autora.

5.4 Estudo de durabilidade do concreto

5.4.1 Caracterização da lignina kraft de eucalipto e plastificante comercial

A análise elementar foi realizada com o objetivo de verificar a diferença entre os aditivos. Os resultados estão apresentados na Tabela 11.

É possível observar que há predominância de oxigênio e carbono nas composições das amostras estudadas, uma vez que são compostas basicamente por substâncias orgânicas (lignina). O nitrogênio está presente na proporção de apenas 0,1% para todas as amostras, proveniente de resíduos de proteína originária do crescimento inicial das células da madeira (CAMARGO, 2013; COLODETTE et al., 2015), permanecendo nas amostras de lignina e lignossulfonato em pequenas quantidades.

As amostras possuem grande diferença no teor de cinzas, que representa o conteúdo inorgânico da amostra de maneira indireta (SIXTA, 2006). Silva (2010), analisando uma

massa de lignina kraft obtida pelo processo LignoBoost, encontrou percentuais de cinzas de 0,5%. O baixo teor de cinzas é importante por garantir a pureza da matéria prima e, conseqüentemente, possibilitar maior controle dos resultados dos processos subseqüentes. A amostra de lignossulfonato apresentou o maior teor de cinzas, o que pode representar um baixo controle de impurezas durante seu processo de produção, permitindo a permanência de sais, óxidos e metais na amostra, por exemplo.

O conteúdo de enxofre foi diferente para as amostras estudadas, sendo em média 2,6% para a lignina e 5,92% para o lignossulfonato. O enxofre pode ser proveniente de resíduos de proteínas (CAMARGO, 2013; COLODETTE et al., 2015) ou do processo de produção. A lignina é obtida do processo kraft, que faz uso de NaOH e Na₂S (sulfeto de sódio) no processo, sendo que o segundo é utilizado em menor quantidade. Já o lignossulfonato é obtido do processo de polpação sulfito ou pela sulfonação de ligninas obtidas por processos Kraft, em que ambos promovem aumento de enxofre na estrutura do polímero, explicando seu maior percentual (RODRÍGUEZ, 2005).

A presença de enxofre no meio cimentício possibilita a formação de sulfatos, como por exemplo os sulfatos de Sódio (Na₂SO₄), de Magnésio (MgSO₄), de Amônia (NH₄SO₄), de Potássio (K₂SO₄) e de Cálcio (CaSO₄). Os sulfatos podem atacar a estrutura de concreto através de reação com os produtos de hidratação do aluminato tricálcico não hidratado (C₃A) produzindo etringita; e através da reação com o hidróxido de cálcio produzindo gipsita. No concreto endurecido, a formação da etringita resultante do ataque de sulfato pode levar à expansão, exercendo tensões capazes de fissurar a peça (COSTA, 2004).

Além disso, segundo Regourd e Boikova (1992), o enxofre presente nas fases do clínquer reduz o tempo de pega, enquanto o enxofre presente na forma de sulfatos alcalinos retarda o tempo de pega do cimento.

Tabela 11 - Análise Elementar e Cinzas da lignina e do lignossulfonato comercial

Amostra	Análise Elementar, %					Cinzas, %
	C	H	N	S	O	
Lignina	62,8	5,19	0,101	2,50	28,6	0,832
	62,8	5,27	0,138	2,70	28,3	0,839
Média	62,8	5,23	0,120	2,60	28,4	0,836
Lignossulfonato	47,0	4,52	0,163	5,86	24,3	18,2
	47,1	4,51	0,167	5,98	24,0	18,2
Média	47,1	4,52	0,165	5,92	24,2	18,2

Fonte: A autora.

A Tabela 12 trás os resultados da análise de metais e cloreto da amostra de lignina kraft de eucalipto e do lignossulfonato comercial. É possível verificar grande diferença no conteúdo de metais e cloreto entre os materiais avaliados, explicando a disparidade no teor de cinzas mencionado anteriormente. Todos os elementos quantificados nesse estudo foram superiores para as amostras de lignossulfonato comercial quando comparado com a lignina. Sabe-se que a lignina utilizada neste trabalho passou por um processo de purificação a fim de diminuir a quantidade de contaminantes, o que pode ter influenciado na diferença dos teores encontrados.

Vale ressaltar que o cálcio, sódio, magnésio e potássio foram os principais metais encontrados nas amostras, e esses também são os minerais mais encontrados nas madeiras de pinus e eucalipto (FENGEL & WEGENER, 1989). A presença de cálcio no meio cimentício possibilita a formação de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), que pode desencadear o fenômeno da carbonatação do concreto quando ao reagir com ácido carbônico (H_2CO_3), formando carbonato de cálcio (CaCO_3). O carbonato de cálcio não deteriora o concreto, porém durante a sua formação consome os álcalis da pasta (ex: Ca(OH)_2 e C-S-H) e reduz o pH para menos de 9. Com o pH reduzido, a carbonatação inicia-se na superfície da estrutura e forma a “frente de carbonatação”, que avança em direção ao interior do concreto e quando alcança a armadura ocorre a despassivação do aço, deixando-o vulnerável à corrosão e causando manifestações patológicas, como rachaduras e quebras na estrutura (MEHTA; MONTEIRO, 2014; POSSAN, 2010; KHUNTHONGKEAW; TANGTERMSIRIKUL; LEELAWAT, 2006; AHMED, BENHARZALLAH, 2017), diminuindo a força da estrutura (YOON et al., 2000) e a perda de união entre o aço e o concreto (GRASSL e DAVIES, 2011).

Com relação ao sódio presente no concreto, vários fatores devem ser levados em conta. Na forma de hidróxido, pode apresentar nenhum dano quando em baixa concentração ou pode causar desintegração do concreto quando em alta concentração (KERKHOFF, 2007). Porém, ele permite manter o pH do meio cimentícios elevado, permitindo a contínua deposição de óxidos ao redor do aço, formando a camada protetora ao redor da armadura (POURBAIX, 1987).

Certos agregados, como algumas formas reativas de sílica, reagem com o potássio, sódio e hidróxido de cálcio do cimento, e formam um gel em volta dos agregados reativos. Quando o gel é exposto à umidade ele expande-se, criando tensões internas que causam fissuras em torno dos agregados (umidade interna do concreto em torno de 80%) (ANDRADE, 2005).

CHINDAPRASIRT e CHALEE (2004) estudaram o efeito das concentrações de hidróxido de sódio na penetração de cloretos e na corrosão do aço de concretos geopoliméricos à base de cinzas volantes em ambiente marinho. Esses pesquisadores concluíram que a penetração de cloretos e a corrosão do aço incorporado diminuíram com o aumento da concentração de Na(OH), já que o aumento da concentração de Na (OH) no concreto geopolimérico resultou em uma diminuição na capacidade de ligação do cloreto.

A presença de magnésio, por sua vez, juntamente com o hidróxido de cálcio da pasta de cimento Portland, pode formar sais solúveis de cálcio que podem ser lixiviados, causando degradação do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2014). A hidratação do MgO e CaO cristalinos quando presentes em grandes quantidades no cimento, podem causar expansão e fissuração no concreto (ALI e MULLICK, 1998).

Com relação à quantidade de cloro presente na amostra, pode-se observar que o lignossulfonato apresentou maior conteúdo do que a lignina. A concentração de cloretos necessária para promover a corrosão é fortemente afetada pelo pH do concreto. Foi demonstrado que é necessário um nível de 8.000 ppm de íons cloretos para iniciar o processo quando o pH é de 13,2, mas quando o pH cai para um patamar de 11,6, a corrosão se inicia com somente 71 ppm de íons cloretos (EMMONS, 1993).

No estudo de aplicação dos aditivos produzidos no concreto, realizado no Capítulo 3 dessa dissertação, utilizou-se 0,2% de aditivo plastificante com relação ao peso de cimento. A exposição dos elementos estudados no concreto podem trazer prejuízos quando estão presentes em grandes quantidades. Porém, vale ressaltar que as quantidades de lignina e de lignossulfonato dosadas no concreto foram muito baixas, fazendo com que os danos à estrutura sejam anulados.

Tabela 12 - Quantificação de metais e cloreto da lignina e do lignossulfonato comercial

Amostra	mg/Kg							
	Fe	Ca	Cu	Mn	Mg	Na	K	Cl
Lignina	218,8	923,1	3,27	19,1	178,3	2733,8	227,8	4912,4
	201,8	889,4	2,16	18,7	180	2223,5	157,4	4869,2
Média	210,3	906,3	2,72	18,9	179,2	2478,6	192,6	4890,8
Lignossulfonato	391,4	29251,4	44,2	57,9	1985	15010,9	1068,5	6643
	302,6	29427,5	47,6	57,1	1990,9	14560,2	1091,5	6598,9
Média	347	29339,5	45,9	57,5	1987,9	14785,5	1080	6621

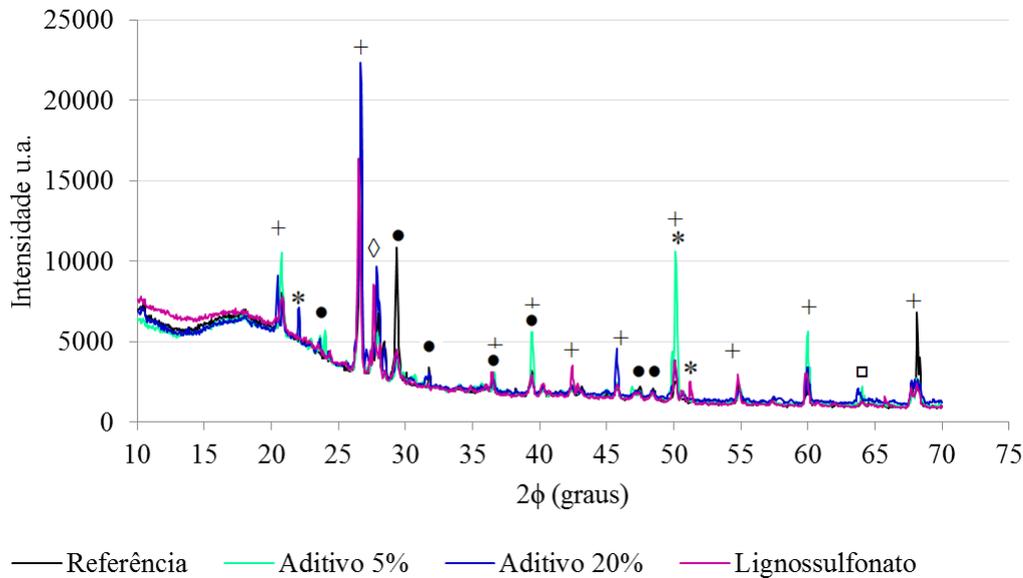
Fonte: A autora.

5.4.2 Difractometria de Raios-X (DRX)

O ensaio de difração de raios X (DRX) permite identificar sólidos cristalinos, através dos picos gerados na difração dos raios produzidos pelos átomos característicos do mineral. O Gráfico 11 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras de concreto estudadas.

Observa-se que os difratogramas de raios X referentes às amostras de concreto apresentam cinco fases: Quartzo (SiO_2): JPCDS 46-1045, Portlandita Ca(OH)_2 : JPCDS 4-0733, Calcita (CaCO_3): JCPDS 01-072-1651, Dolomita ($\text{CaMg(CO}_3)_2$): JCPDS 01-071-1662 e Óxido de Cálcio (CaO): JCPDS 01-082-1690. Essas fases são encontradas com bastante frequência em amostras de concreto, sendo típicas de materiais cimentícios e a adição de plastificantes não alterou significativamente a presença/quantidade dessas fases.

Gráfico 11 - Difratograma de raios-X referentes às amostras de concreto



Legenda:

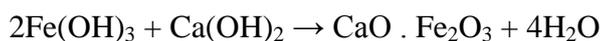
- + Quartzo (SiO_2): JPCDS 46-1045
- ◇ Portlandita Ca(OH)_2 : JPCDS 4-0733
- Calcita (CaCO_3): JCPDS 01-072-1651
- * Dolomita ($\text{CaMg(CO}_3)_2$): JCPDS 01-071-1662
- Óxido de Cálcio (CaO): JCPDS 01-082-1690

Fonte: A autora.

O principal componente presente no concreto é a portlandita, ou hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 . Ela refere-se a aproximadamente 20% do peso total e juntamente com outros álcalis presentes no fluido dos poros de cimentos Portland hidratados permitem manter o pH acima de 12. Sob condições alcalinas, uma película de óxidos de caráter protetor é depositada sobre a superfície da armadura, chamada película de passivação (METHA e MONTEIRO, 2014;

CASCUDO, 1997). Segundo SILVA (1995), esta película se caracteriza por ter espessura da ordem de 0,4Å, baixa condutividade iônica, baixa solubilidade, boa aderência ao aço a largo espectro de potenciais no qual permanece estável, funcionando como uma barreira a agentes agressivos.

Segundo HELENE (1986), a película de passivação pode ser resultante da combinação da ferrugem superficial (Fe(OH)₃) com o hidróxido de cálcio Ca(OH)₂, formando o ferrato de cálcio, segundo as reações:



Este filme protetor é estável enquanto o pH do concreto permanecer acima de 11,5, se não existir cloreto na composição METHA e MONTEIRO (2014).

6 CONCLUSÕES

A lignina utilizada possui maior controle de impurezas durante seu processo de produção do que o lignossulfonato comercial. O teor de cloro aplicado no concreto é classificado como de baixa concentração para todos os aditivos utilizados, tendo baixo risco de induzir a corrosão.

A modificação da estrutura da lignina kraft de eucalipto a partir de oxidação alcalina com oxigênio molecular proporcionou aumento das propriedades plásticas da molécula e mudança do tempo de pega. Quanto maior a transformação da estrutura da lignina, maior o abatimento do tronco de cone, demonstrando maior o efeito plástico. Pastas produzidas com aditivos de menor teor de lignina e com lignossulfonato comercial apresentaram maior tempo para iniciar e finalizar a pega.

Os concretos produzidos não apresentaram ganho excessivo de ar incorporando, contendo valores inferiores ao limite dado na literatura.

A resistência à compressão axial dos corpos-de-prova produzidos com aditivos foi inferior ao concreto-referência, devido à segregação e exsudação no concreto pela falta de agregado miúdo. Aditivos produzidos com maior teor de lignina e maior temperatura, produzem concretos com maior abatimento e menor resistência à compressão axial.

A análise de difratometria de Raios-X (DRX) apresentou espectros comuns, não existindo óxidos que possam interferir na qualidade do concreto.

Com relação à análise de vida útil, os aditivos produzidos neste trabalho se comportaram de forma semelhante ao lignossulfonato comercial e apresentaram escoamento muito mais rápido do que a pasta referência.

De forma geral, o aditivo que obteve melhores resultados para utilização como plastificante no concreto foi o produzido com 20% de lignina, tratado a 90°C. Esse aditivo apresentou o maior resultado de abatimento do tronco de cone, o menor tempo de pega (não afetando essa propriedade) e diminuiu a incorporação de ar. Apesar de diminuir a resistência à compressão axial, há grande potencial em utilizá-lo para redução de água na produção do concreto.

REFERÊNCIAS

- AHMED, M.; BENHARZALLAH, K. Effect of the carbonation and the type of cement (cem I, cem II) on the ductility and the compressive strength of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 874-886, 2017. **Materials**, v. 20, n. 9, p. 744–753, 2006.
- AÏTCIN, P. C.; FLATT, J. R., Science and Technology of Concrete admixtures. Cambridge, **Woodhead Publishing**, 2016.
- ALI, M. M.; MULLICK, A. K.; Volume Stabilisation of High MgO Cement: effect of curing conditions and fly ash addition. **Cement and Concrete Research**, V. 28, No. 11, pp. 1585–1594, 1998.
- ANDRADE, J. J. O. Vida Útil das Estruturas de Concreto. In: ISAIA, Geraldo Cechella (Ed.) **Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações**. São Paulo: IBRACON, 2. v, cap. 31, p. 923- 951. ISBN 85- 98576- 05- 0. 2005.
- ANDRADE, M.; MINHONI, M.; SANSÍGOLO, C.; ZIED, D.; CAMPOS, C. Estudo comparativo da constituição nutricional da madeira e casca de espécies e clones de eucalipto visando o cultivo de shiitake em toras. **Revista Árvore**, v.35, n.2, p.183-192, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR NM 67**: Concreto - Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone. Rio de Janeiro: ABNT, 1998.
- _____. **ABNT NBR NM 30**: Agregado miúdo - Determinação da absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.
- _____. **ABNT NBR NM 49** (Versão corrigida: 2001): Agregado miúdo - Determinação de impurezas orgânicas. Rio de Janeiro: ABNT, 2001.
- _____. **ABNT NBR NM 47**: Concreto - Determinação do teor de ar em concreto fresco - Método pressométrico. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.
- _____. **ABNT NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- _____. **ABNT NBR NM 46**: Agregados - Determinação do material fino que passa através da peneira 75 um, por lavagem. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- _____. **ABNT NBR NM 9**: Concreto e argamassa - Determinação dos tempos de pega por meio de resistência à penetração. Rio de Janeiro: ABNT, 2003.
- _____. **ABNT NBR NM 45**: Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro: ABNT, 2006.
- _____. **ABNT NBR 7211**: Agregados para concreto - Especificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

_____. **ABNT NBR NM 52:** Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

_____. **ABNT NBR NM 53:** Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.

_____. **ABNT NBR 11768:** Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

_____. **ABNT NBR 11579** (Versão Corrigida: 2013): Cimento Portland - Determinação do índice de finura por meio da peneira 75 μm (nº 200). Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

_____. **ABNT NBR 7681-2:** Calda de cimento para injeção. Parte 2: Determinação do índice de fluidez e da vida útil - Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

_____. **ABNT NBR 12655** (Versão Corrigida: 2015): Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____. **ABNT NBR 12655:** Concreto de cimento Portland - Preparo, controle, recebimento e aceitação - Procedimento. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____. **ABNT NBR 16372:** Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine). Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____. **ABNT NBR 8953:** Concreto para fins estruturais - Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____. **ABNT NBR 11582:** Cimento Portland - Determinação da expansibilidade Le Chatelier. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

_____. **ABNT NBR 5738** (Versão Corrigida: 2016): Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

_____. **ABNT NBR 16605:** Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2017.

_____. **ABNT NBR 16606:** Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

_____. **ABNT NBR 16607:** Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

_____. **ABNT NBR 5739:** Concreto - Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.

_____. **ABNT NBR 7215:** Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão axial de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2019.

CAMARGO, E. **Influência do nitrogênio na formação e qualidade da madeira de eucalipto**. Tese (Doutorado em Bioquímica), UNICAMP, Campinas, 2013.

CASCUDO, O. **O controle da Corrosão de Armaduras em Concreto**: inspeção e técnicas eletroquímicas. 1. Ed. Goiânia, GO. Editora UFG, 1997.

CHINDAPRASIRT, P.; CHALEE, W. Effect of sodium hydroxide concentration on chloride penetration and steel corrosion of fly ash-based geopolymer concrete under marine site. *Construction and Building Materials*. 63. 303–310. 2014.

COLODETTE, J. L.; GOMIDE, J. L.; CARVALHO, D. M. Composição química de materiais lignocelulósicos. **In: Branqueamento de Polpa Celulósica: Da produção da polpa marrom ao produto acabado**. 1ed: Viçosa, UFV, v. 1, p. 269-312, 2015.

COSTA, R. M. **Análise de propriedades mecânicas do concreto deteriorado pela ação de sulfato mediante utilização do UPV**. Belo Horizonte, 246 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Estruturas) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. 2004.

DU, L.; FOLLIARD, K. J. Mechanisms of Air Entrainment in Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 8, p. 1463-1471, 2005.

EMMONS, P. H. **Concrete Repair and Maintenance**. Kingston: R. S. Means Company, 295 p. ISBN 0- 87629- 286- 4. 1993.

FAUSTO, A. P.; MOSER, D. E. Concreto com ar incorporado: Efeitos na resistência mecânica. In: 53o Congresso Brasileiro do Concreto CBC 2011, Florianópolis. **Anais...**, Florianópolis, 2011.

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood**: chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Gruyter, 613p, 1989.

GELLERSTEDT G.; HEUTS, H.; ROBERT, D. Structural changes in lignin during a totally chlorine free bleaching sequence. Part II: An NMR study. **Journal of Pulp and Paper Science**, v. 25, n. 4, p. 111-117, 1999.

GOMES, P. C. C. **Optimization and characterization of high-strength selfcompacting concrete**. 150 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona. 2002.

GRASSL, P., DAVIES, T. Lattice modelling of corrosion induced cracking and bond in reinforced concrete. **Cement and Concrete Composites**, v.33, n. 9, p.918-924, 2011.

HELENE, P.R.L.; TERZIAN, P. **Manual de dosagem e controle de concreto**. São Paulo: PINI, 1995.

HELENE, Paulo R. L. **Corrosão em Armaduras para Concreto Armado**. 1. Ed. São Paulo: Editora Pini Ltda., 1986.

IBI – INSTITUTO BRASILEIRO DE IMPERMEABILIZAÇÃO. **Manual de utilização de aditivos para concreto dosado em central**. 1 ed. 32 pgs. 2018.

ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Editora Arte Interativa, v. 1. 2011.

JACQUIER, J. C.; DESBÈNE, P. L. Determination of critical micelle concentration by capillary electrophoresis - Theoretical approach and validation. **Journal of Chromatography A**. 718. pag. 167-175. 1995.

JOHNSON, D. K.; BOZELL, J.; HOLLADAY, J.; WHITE, J. F. Use of lignin in the biorefinery. **In: International Lignin Institute Forum**. Barcelona. p. 31-34. 2005.

JOLICOEUR, C.; MIKANOVIC, N.; SIMARD, M.-A.; SHARMAN, J. Chemical admixtures: essential components of quality concrete. In: New Spiratos Symposium on Superplasticizers. **Proceedings of a Symposium Honouring...** Bucharest, Romania: CANMET/ACI, 2003.

KERKHOFF, B. **Effects of Substances on Concrete and Guide to Protective Treatments Portland Cement Association**. Skokie. 36 pgs. 2007.

KHUNTHONGKEAW, J.; TANGTERMSIRIKUL, S.; LEELAWAT, T. A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. **Construction and Building Materials**. V. 20, Issue 9, Pages 744-753. 2006.

LIN, C. E.; WANG, T. Z.; CHIU, T.C.; HSUCH, C. C. Determination of the Critical Micelle Concentration of Cationic Surfactants by Capillary Electrophoresis. **Journal of High Resolution Chromatography**. v. 22, n. 5 pag. 265-270. 1999.

LJUNGGREN, S.C.; JOHANSSON, E.C. Reaction kinetics of lignin structures during oxygen bleaching – effects of solvents, oxygen pressure and pH. International Oxygen Delignification Conference. **Proceedings...** San Diego, California, USA. p. 125-132, 1987.

MARTINÉZ, R. C.; GONZALO, E. R.; CORDERO, B. M.; PAVÓN, J. L.; PINTO, C. G.; LESPADA, E. F. Surfactant cloud point extraction and preconcentration of organic compounds prior to chromatography and capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography A**. 902, pag. 251-265. 2000.

MAZIERO, P.; NETO, M. O.; MACHADO, D.; BATISTA, T.; CARVALHO, C. C. S.; NEUMANN, M. G.; CRAIEVICH, A. F.; ROCHA, G. J. M.; POLIKARPOV, I. GONÇALVES, A. R.. Structural features of lignin obtained at different alkaline oxidation conditions from sugarcane bagasse. **Industrial Crops and Products**, v. 35, p. 61- 69, 2012.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties, and materials**. (4th ed.). AccessEngineering, 2014.

MEHTA, P.K.; MONTEIRO, P.J.M. **Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais**. 3ª ed. IBRACON, São Paulo: Brasil, 2008.

NEVILLE, A. M.; BROOKS J. J. **Tecnologia do concreto**. 2. Ed. Porto Alegre. Bookman, 2013.

POSSAN, E. **Modelagem da carbonatação e previsão de vida útil de estruturas de concreto em ambiente urbano**. Porto Alegre: Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 265p. (Tese de Doutorado em Engenharia). 2010.

POURBAIX, M. **Lecciones de Corrosion Electroquímica**. Editora Instituto Español de corrosión y Protección. p. 139-140. 1987.

REBOLLEDO. **Aplicación de técnicas no destructivas al estudio de hormigón fresco**. Universidad Politécnica de Madrid, 2010.

REGOURD, M. M.; BOIKOVA, A. I. Chemistry, Structure, properties and quality of clinker. In: **International Congress On The Chemistry Of Cement**, IX, 1992, Índia. Anais, Nova Délhi:ICCC, p. 3-45. 1992.

RODRÍGUEZ, J. M. P. **Estudio del curado de resinas ligno-novolacas. Propiedades termomecânicas de los produtos curados**. 327f. Tese (Doctorado em Ciências Químicas) – Facultad de Ciencias Químicas – Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2005.

SILVA, F. A.. **Alternativa para redução do consumo de combustível fóssil em fábrica de celulose Kraft de eucalipto**. 2010. 37 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência Florestal, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

SILVA, P. F. A.. **Durabilidade das estruturas de concreto aparente em atmosfera urbana**. 1º ed. São Paulo: Editora Pini – Serrana, 152p. 1995.

SIXTA, H. **Handbook of Pulp**. 1. ed., Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH &Co. KGaA, Weinheim, 1316p 2006.

SOUZA, A. F. **Otimização do uso de aditivo estabilizador de hidratação do cimento em água de lavagem dos caminhões-betoneira para produção de concreto**. Dissertação [Mestrado em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. 182p.]. Florianópolis: UFSC, 2007.

YOON, D.J.; WEISS, W. J.; SHAH S. P. Assessing Damage in Corroded Reinforced Concrete Using Acoustic Emission. **Journal of Engineering Mechanics**. p. 126(3). 2000.

CONCLUSÕES GERAIS

A oxidação alcalina com oxigênio molecular de lignina kraft de eucalipto se mostrou uma alternativa viável para a transformação da estrutura do polímero, proporcionando um aumento de grupos carboxílicos e fenólicos na sua estrutura. É uma fabricação atrativa para as indústrias de celulose e papel, por ser simples, de baixo custo, utilizar produtos químicos compatíveis com os já utilizados em sua produção tradicional (O_2 e NaOH) e por produzir um insumo com grande mercado consumidor.

De forma geral, o aditivo que obteve melhores resultados para utilização como plastificante no concreto foi o produzido com 20% de lignina, tratado a $90^\circ C$ com 40% de oxigênio em peso de lignina, durante 60 min de reação. Esse aditivo apresentou o maior aumento de grupamentos ácidos, maior resultado de abatimento do tronco de cone, menor tempo de pega (não afetando essa propriedade) e baixa incorporação de ar. Apesar de diminuir a resistência à compressão axial, há grande potencial em utilizá-lo para redução de água na produção do concreto.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Resultados da titulação potenciométrica

Tabela 1 - Quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos (mmol/100g) presente nas amostras com 5% de lignina em peso, com tratamento a 90°C

% de oxigênio	HA ₁		HA ₂		HA ₃		Total (mmol/100g)
	pK ₁	q.m.	pK ₂	q.m.	pK ₃	q.m.	
0	4,085	0,062					0,062
20	4,140	0,044	6,900	0,019	10,500	0,060	0,123
30	4,170	0,044	7,380	0,017	10,500	0,073	0,134
40	4,420	0,039	8,130	0,017	11,090	0,120	0,177

Fonte: A autora. q.m.: Quantidade de matéria em mmol/100g

Tabela 2 - Quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos (mmol/100g) presente nas amostras tratadas a 70°C com 40% oxigênio em peso de lignina

% de lignina	HA ₁		HA ₂		HA ₃		HA ₄		Total (mmol/100g)
	pK ₁	q.m.	pK ₂	q.m.	pK ₃	q.m.	pK ₄	q.m.	
Referência	4,085	0,062							0,062
5	3,590	0,079	5,760	0,036	9,010	0,052			0,167
10	3,640	0,089	5,650	0,043	8,610	0,045			0,178
15	4,050	0,061	7,590	0,020	10,740	0,121			0,202
20	3,420	0,061	5,060	0,056	7,030	0,025	9,250	0,065	0,206

Fonte: A autora. q.m.: Quantidade de matéria em mmol/100g

Tabela 3 - Quantidade de grupos carboxílicos e fenólicos (mmol/100g) presente nas amostras tratadas a 90°C com 40% oxigênio em peso de lignina

% de lignina	HA ₁		HA ₂		HA ₃		HA ₄		Total (mmol/100g)
	pK ₁	q.m.	pK ₂	q.m.	pK ₃	q.m.	pK ₄	q.m.	
Referência	4,085	0,062							0,062
5	4,420	0,039	8,130	0,017	11,090	0,120			0,177
10	2,290	0,089	4,465	0,058	6,560	0,022	9,050	0,050	0,219
15	3,320	0,108	5,335	0,071	8,315	0,054			0,233
20	3,240	0,071	5,060	0,066	7,060	0,028	9,330	0,077	0,242

Fonte: A autora. q.m.: Quantidade de matéria em mmol/100g

APÊNDICE B – Resultados das propriedades do concreto fresco

Tabela 1 – Consistência inicial (Slump test) e teor de ar incorporado das amostras estudadas

Amostra	Tratamento	Slump test (mm)	Incorporação de ar (%)	Temperatura (°C)
Referência	-	56	2,8	21
Lignossulfonato	-	152,5	2,4	24
5%	Sem tratamento	115	3	23
	70°C	109,5	3	23
	90°C	115	2,2	22
10%	Sem tratamento	118	2,8	22
	70°C	116,7	3,4	22
	90°C	137,5	2,7	22
15%	Sem tratamento	115	3	22,5
	70°C	139,5	3	23
	90°C	137,5	2,8	22
20%	Sem tratamento	111,3	3,2	23
	70°C	140	3,4	22
	90°C	142	2,5	22

Fonte: A autora.

APÊNDICE C – Resultados das propriedades do concreto endurecido

Tabela 1 - Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova referência e com lignossulfonato

Referência					Lignossulfonato				
IDADE	TENSÃO	Média	DP	CV	IDADE	TENSÃO	Média	DP	CV
dias	Mpa	Mpa	Mpa	%	dias	Mpa	Mpa	Mpa	%
3	6,3				3	5,8			
3	6,0	6,1	0,1	2,0	3	6,8	6,6	0,6	8,4
3	6,1				3	7,1			
7	10,6				7	7,9			
7	10,4	10,7	0,3	2,7	7	9,4	9,0	0,8	8,5
7	11,1				7	9,6			
28	18,4				28	14,3			
28	18,6	18,8	0,4	2,3	28	15,8	15,7	1,1	6,9
28	19,4				28	16,9			
56	20,5				56	17,9			
56	19,9	20,2	0,2	1,1	56	17,2	17,4	0,4	2,3
56	20,1				56	16,9			

Fonte: A autora.

Tabela 2 - Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova com aditivos produzidos com 5% de lignina com e sem tratamento oxidativo

5% de lignina sem tratamento					5% de lignina tratada a 70°C					5% de lignina tratada a 90°C				
IDADE	TENSÃO	Média	DP	CV	IDADE	TENSÃO	Média	DP	CV	IDADE	TENSÃO	Média	DP	CV
dias	Mpa	Mpa	Mpa	%	dias	Mpa	Mpa	Mpa	%	dias	Mpa	Mpa	Mpa	%
3	6,4					6,6					6,5			
3	6,5	6,4	0,1	1,6		6,9	6,7	0,1	2,2		6,8	6,7	0,1	2,1
3	6,2					6,6					6,6			
7	10,2					11,2					10,7			
7	9,8	9,9	0,2	1,7		12,3	11,7	0,4	3,7		11,2	10,7	0,5	4,6
7	9,9					11,5					10,1			
28	16,8					17,9					19,8			
28	15,9	16,1	0,5	2,9		17,0	17,2	0,5	2,6		16,3	18,0	1,4	7,9
28	15,7					16,8					17,7			
56	17,6					16,6					19,8			
56	17,2	17,4	0,1	0,8		18,0	17,6	0,7	4,0		18,7	19,6	0,6	3,2
56	17,4					18,2					20,2			

Fonte: A autora.

Tabela 3 - Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova com aditivos produzidos com 10% de lignina com e sem tratamento oxidativo

10% de lignina sem tratamento					10% de lignina tratada a 70°C					10% de lignina tratada a 90°C				
IDADE dias	TENSÃO Mpa	Média Mpa	DP Mpa	CV %	IDADE dias	TENSÃO Mpa	Média Mpa	DP Mpa	CV %	IDADE dias	TENSÃO Mpa	Média Mpa	DP Mpa	CV %
3	6,6				3	6,8				3	6,6			
3	6,7	6,6	0,1	1,2	3	6,8	6,9	0,2	2,4	3	6,6	6,5	0,1	1,5
3	6,5				3	7,1				3	6,4			
7	11,6				7	11,3				7	10,9			
7	10,6	11,2	0,4	4,0	7	10,9	11,3	0,3	2,5	7	11,2	11,0	0,1	0,9
7	11,3				7	11,6				7	11,0			
28	17,3				28	18,0				28	16,4			
28	16,6	16,6	0,5	2,8	28	19,4	18,3	0,8	4,3	28	17,3	16,9	0,4	2,2
28	16,1				28	17,6				28	17,0			
56	16,1				56	18,8				56	17,0			
56	17,2	16,7	0,5	2,7	56	20,1	19,7	0,6	3,1	56	18,5	17,6	0,7	3,9
56	16,8				56	20,1				56	17,2			

Fonte: A autora.

Tabela 4 - Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova com aditivos produzidos com 15% de lignina com e sem tratamento oxidativo

15% de lignina sem tratamento					15% de lignina tratada a 70°C					15% de lignina tratada a 90°C				
IDADE dias	TENSÃO Mpa	Média Mpa	DP Mpa	CV %	IDADE dias	TENSÃO Mpa	Média Mpa	DP Mpa	CV %	IDADE dias	TENSÃO Mpa	Média Mpa	DP Mpa	CV %
3	5,1				3	6,3				3	5,7			
3	5,6	5,4	0,2	4,2	3	5,8	6,0	0,2	3,3	3	5,7	5,8	0,1	1,9
3	5,5				3	6,0				3	5,9			
7	9,3				7	9,8				7	9,8			
7	10,5	9,9	0,5	5,0	7	10,3	10,0	0,2	2,0	7	9,4	9,6	0,2	1,9
7	9,9				7	9,9				7	9,4			
28	15,9				28	15,2				28	16,6			
28	16,0	15,9	0,1	0,4	28	15,0	14,9	0,3	1,9	28	15,3	16,4	0,8	5,0
28	15,8				28	14,6				28	17,2			
56	17,6				56	18,4				56	15,9			
56	17,2	17,1	0,4	2,6	56	17,7	17,7	0,5	3,1	56	17,4	17,1	0,9	5,1
56	16,5				56	17,1				56	17,9			

Fonte: A autora.

Tabela 5 - Resistência à compressão axial dos corpos-de-prova com aditivos produzidos com 20% de lignina com e sem tratamento oxidativo

20% de lignina sem tratamento					20% de lignina tratada a 70°C					20% de lignina tratada a 90°C				
IDADE	TENSÃO	Média	DP	CV	IDADE	TENSÃO	Média	DP	CV	IDADE	TENSÃO	Média	DP	CV
dias	Mpa	Mpa	Mpa	%	dias	Mpa	Mpa	Mpa	%	dias	Mpa	Mpa	Mpa	%
3	5,6				3	6,4				3	5,9			
3	6,0	6,0	0,3	4,5	3	6,7	6,5	0,1	2,1	3	5,4	5,7	0,2	3,6
3	6,3				3	6,6				3	5,7			
7	9,2				7	10,1				7	10,5			
7	8,4	8,7	0,3	3,8	7	9,9	10,0	0,1	1,0	7	10,6	10,6	0,1	1,1
7	8,6				7	10,1				7	10,8			
28	16,5				28	16,8				28	16,8			
28	15,7	16,4	0,5	3,2	28	15,6	16,4	0,5	3,3	28	16,6	16,9	0,3	1,6
28	16,9				28	16,7				28	17,3			
56	16,7				56	18,7				56	17,7			
56	17,7	18,0	1,1	6,2	56	18,6	18,3	0,5	2,8	56	19,6	18,4	0,9	4,7
56	19,5				56	17,6				56	17,9			

Fonte: A autora.

Tabela 6 – Resultados das análises estatísticas dos dados de resistência à compressão axial

3 dias					7 dias				
Lignina	Tratamento oxidativo			Média	Lignina, %	Tratamento oxidativo			
	-	70°C	90°C			-	70°C	90°C	
5%	6,4	6,7	6,7	6,6 a	5%	9,9 bc B	11,7 a A	10,7 a B	
10%	6,6	6,9	6,5	6,7 a	10%	11,2 a A	11,3 a A	11,0 a A	
15%	5,4	6,0	5,8	5,7 c	15%	9,9 bc A	10,0 b A	9,6 b A	
20%	6,0	6,5	5,7	6,1 bc	20%	8,7 d B	10,0 b A	10,6 a B	
Lignossulfonato	6,6	6,6	6,6	6,6 a	Lignossulfonato	9,0 cd A	9,0 c A	9,0 b A	
Referência	6,1	6,1	6,1	6,1 b	Referência	10,7 ab A	10,7 ab A	10,7 a A	
Média	6,2 b	6,5 a	6,2 b						

28 dias					56 dias				
Lignina, %	Tratamento oxidativo				Lignina, %	Tratamento oxidativo			
	-	70°C	90°C			-	70°C	90°C	
5%	16,1 b B	17,2 ab AB	18,0 ab A		5%	17,4 b B	17,6 c B	19,6 ab A	
10%	16,6 b B	18,3 a A	16,9 bc B		10%	16,7 b B	19,7 ab A	17,6 c B	
15%	15,9 b AB	14,9 c B	16,4 bc A		15%	17,1 b A	17,7 c A	17,1 c A	
20%	16,4 b A	16,4 bc A	16,9 bc A		20%	18,0 b A	18,3 bc A	18,4 bc A	
Lignossulfonato	15,7 b A	15,7 bc A	15,7 c A		Lignossulfonato	17,4 b A	17,4 c A	17,4 c A	
Referência	18,8 a A	18,8 a A	18,8 a A		Referência	20,2 a A	20,2 a A	20,2 a A	

Médias seguidas da mesma letra maiúscula na linha e minúscula na coluna, não diferem entre si a 20% de probabilidade pelo teste de Tukey.

Fonte: A autora.

APÊNDICE D – Resultados das propriedades da pasta

Tabela 1 - Tempo de início de fim de pega das amostras de aditivos (hh:mm:ss)

Amostra	Lignossulfonato	5% de lignina	10% de lignina	15% de lignina	20% de lignina	Referência
Início de pega	13:55:00	10:45:00	08:18:00	06:00:00	05:36:00	03:15:00
Final de pega	16:55:00	11:55:00	09:08:00	07:08:00	06:37:00	04:15:00

Fonte: A autora.

Tabela 2 – Análise de vida útil - funil de Marsh: Tempo para as pastas preencherem o volume de 1 litro (s)

Repouso (min)	Referência	Lignossulfonato	5% de lignina	10% de lignina	15% de lignina	20% de lignina
0	10,41	7,97	8,15	7,91	8,44	7,78
30	12,18	8,16	8,33	8,44	8,51	8,34
60	13,25	8,62	8,78	8,46	8,58	8,37
90	15,97	9,03	8,99	8,54	8,71	8,43
120	18,57	9,07	9,02	8,72	9,13	8,49

Fonte: A autora.