

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

CAIO QUARESMA SANTOS

**Avaliação da hidratação de pastas e argamassas formuladas com Aditivo  
Estabilizador de Hidratação**

São Paulo  
2024

CAIO QUARESMA SANTOS

**Avaliação da hidratação de pastas e argamassas formuladas com Aditivo  
Estabilizador de Hidratação**

**Versão Corrigida**

Dissertação apresentada à Escola Politécnica  
da Universidade de São Paulo para obtenção do  
título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração Engenharia de  
Construção Civil e Urbana.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi.

São Paulo  
2024



Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

#### Catálogo-na-publicação

Santos, Caio

Avaliação da hidratação de pastas e argamassas formuladas com Aditivo Estabilizador de Hidratação / C. Santos -- São Paulo, 2024.

125 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Materiais de Construção 2.Aditivos Químicos 3.Hidratação do Cimento Portland I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

## AGRADECIMENTOS

Estar tão longe da Mata, do Rio, de meus pais, da minha família, tão longe de mim – pois isso é o que sou – me fez experimentar o deserto de Anfion para entender que a flauta precisa secar para dar vida à canção; e a secura de Drão para compreender que a semente tem que morrer para germinar.

Quanto tenho a agradecer... Laroyê Exu, pelos caminhos abertos e aplainados! Odofiaba Iemanjá, pelos abraços na angústia! Atotô Obaluaê, pela saúde e a cura! Epa Babá, meu Pai Oxalá, pelas glórias depois de tanta luta!

Pai, Mãe, minha vida não tem o menor sentido sem vocês! Tia Andréa, quem senão a senhora para nos acolher em sua casa?! Danilo, Ana, Arthur, Amanda, André sois o que me motiva a ser cada vez mais eu e, assim, mais forte.

Vó Maria José, Vô Adelino, minha Madrinha, vocês estiveram comigo no aroma dos almoços mais festivos, especialmente os de sábado. Vó Juquita, Vô Sabarico, meu Padrinho, nos passos que dou, busco seguir o exemplo de humildade e persistência que são vocês. Jô, Claus, vocês sempre me inspiraram a cuidar e a lutar.

Lucas, Aninha, eu não teria sequer iniciado esse trajeto sem a preocupação de vocês comigo no começo de tudo. Vanna, amiga, obrigado por estar sempre junto a mim! Eve, Marques, Lucas Cássio, Clara, obrigado por serem mais que o básico, por me motivarem a ir adiante! Gab, amor, obrigado por nós!

Maria Alba, Rafael, César, obrigado pelo privilégio de ter sido orientado por nomes tão importantes da engenharia deste país! Ao LME, a todas as empresas e grupos parceiros, aos amigos da Poli e da EESC, obrigado pela trajetória de construção do conhecimento que trilhamos!

Amigos todos de minha vida, obrigado pelo amor e as trocas fundamentais. Amigos da FFLCH, do teatro e a toda a arte que me é vital e me define, obrigado pelos meus mais verdadeiros sorrisos. São Paulo, querida, não sois o que mal falam de ti, é preciso ter muito amor para acolher tanta diversidade. Obrigado por teu colorido!

Mais uma remada conluo, certo de que sem as águas eu não me moveria, sem o horizonte eu não sonharia, sem os remos eu não remaria e sem a canoa e os tantos calafetos eu afundaria. Avante, Caio! Muito Axé! Muito Amor! Amém! Saravá! Evoé! Ora lê lê, Ôh! Axé, Babá!

### ***Inconcebível***

*Quando de lá me despedi  
Eu vislumbrei o infinito  
Conforme outrora ouvira  
Imensidão inconcebível*

*Eu venho da terra que inunda  
Calor que não é mensurável  
Distante, do trópico longe  
Coloração incomparável*

*O tempo não mais aquele  
O espaço com outra forma  
Mas sempre o estranho enredo  
Do filho de arte engenhosa*

*O fosco espelhado  
Lá antes esguio  
Aqui vejo erguido  
Orvalho febril*

*E meus cumprimentos  
Na rua, na esquina  
Ficaram de lado  
Não cabe um bom-dia*

*Frenética onda  
Deveras mutante  
Tal qual esta vida  
Do verso amante*

*(Autor, acervo pessoal)*

## RESUMO

SANTOS, C. Q. **Avaliação da hidratação de pastas e argamassas formuladas com Aditivo Estabilizador de Hidratação**. 2024. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Construção Civil e Urbana – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), São Paulo, 2024.

As argamassas estabilizadas têm ganhado espaço, há algum tempo, no Brasil, devido à promessa de aumento da produtividade. No entanto, muitos ainda são os desafios em torno dessa tecnologia tanto do ponto de vista científico, quanto técnico, especialmente, por se tratar de um sistema muito sensível. Sendo assim, a fim de contribuir para o melhor entendimento do processo de estabilização, a presente pesquisa buscou analisar a hidratação de pastas de cimentos Portland produzidas com diferentes Aditivos Estabilizadores de Hidratação (AEH). Também buscou-se comparar o processo de estabilização de pastas com o das argamassas de formulação equivalente. O acompanhamento da reação química foi feito por calorimetria de condução isotérmica. A densidade de massa e o volume de ar incorporado também foram medidos. Foram avaliados 6 tipos de cimento brasileiros e dois tipos de AEH disponíveis no mercado nacional. Para o cimento CP V foram avaliados os seguintes aspectos da mistura: tempo, intensidade, ordem de inserção do AEH e influência do agregado miúdo. Os resultados indicaram que os aditivos garantiram a estabilização química, sendo possível chegar a estabilizações superiores a 72h, como de costume nos canteiros de obra. O tempo de estabilização foi influenciado pelo tipo de aditivo e de cimento, sendo diretamente proporcional ao aumento do teor de AEH. Para todos os cimentos, o uso dos AEH afetou não apenas o período de indução, como era esperado. O período de aceleração também foi impactado, acarretando a diminuição do pico de liberação de calor e da taxa de reação neste período, em função do aumento do teor de aditivo, sobretudo para o AEH T. O aumento da intensidade de mistura fez diminuir o tempo de estabilização, devido à maior dispersão das partículas; e o cisalhamento, intensificado com a presença do agregado miúdo, promoveu redução do tempo de estabilização, pela maior formação de núcleos de dissolução envenenáveis. Isso mostrou que o estudo de dosagem de argamassas estabilizadas não deve ser feito em pastas, mas na própria argamassa.

Palavras-chave: Aditivo Estabilizador de Hidratação, argamassa estabilizada, hidratação, cimento, calorimetria.

## ABSTRACT

SANTOS, C. Q. **Evaluation of hydration of pastes and mortars formulated with Hydration Stabilizing Admixtures**. 2024. Dissertation (Master's in Civil and Urban Construction Engineering – Polytechnic School of the University of São Paulo), São Paulo, 2024.

Stabilized mortars have been gaining visibility in Brazil, due to the promise of increased productivity. However, there are still many challenges around this technology, both from a scientific and technical points of view, especially because it is a very sensitive system. Therefore, in order to contribute to a better understanding of the stabilization process, this research sought to analyze the hydration of Portland cement pastes produced with different Hydration Stabilizing Admixtures (HSA). It also sought to compare the paste stabilization process with that of mortars of equivalent formulation. The chemical reaction was monitored using isothermal conduction calorimetry. The mass density and volume of entrained air were also measured. Six types of Brazilian cements and two types of HSA available on the national market were evaluated. For CP V cement, the following aspects of the mixture were evaluated: time, intensity, HSA addition order, and influence of the aggregate. The results indicated that the admixtures ensured chemical stabilization, making it possible to achieve stabilization for more than 72 hours, as it is usual on construction sites. The stabilization time was influenced by the type of admixture and cement, being directly proportional to the increase in HSA content. For all cements, the use of HSA affected not only the induction period, as expected. The acceleration period was also impacted, resulting in a decrease in the heat release peak and reaction rate in this period, due to the increase in admixture content, especially for HSA T. The increase in mixing intensity reduced the stabilization time, due to greater particle dispersion; and shear, intensified with the presence of sand, promoted a reduction in stabilization time, due to the greater formation of *poisonable* dissolution nuclei. This showed that the dosage study of stabilized mortars should not be done on pastes, but on mortar itself.

Key-words: Hydration Stabilizer Admixtures, stabilized mortar, hydration, cement, calorimetry.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>9</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>10</b>
<b>3.1</b>	<b>Argamassas</b> .....	<b>10</b>
<b>3.2</b>	<b>Argamassas estabilizadas</b> .....	<b>13</b>
<b>3.2.1</b>	<b>Benefícios</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Desafios</b> .....	<b>16</b>
	3.2.2.1 <i>Conhecimento científico no cenário nacional</i> .....	17
	3.2.2.2 <i>Instrumentos normativos</i> .....	20
<b>3.3</b>	<b>Componentes das argamassas estabilizadas</b> .....	<b>21</b>
<b>3.3.1</b>	<b>Cimento</b> .....	<b>21</b>
	3.3.1.1 <i>Fases do cimento anidro</i> .....	23
	3.3.1.2 <i>Hidratação do cimento</i> .....	25
	3.3.1.3 <i>Principais produtos de hidratação do cimento</i> .....	33
<b>3.3.2</b>	<b>Agregado miúdo</b> .....	<b>35</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Aditivo estabilizador de hidratação</b> .....	<b>36</b>
	3.3.3.1 <i>Mecanismo de ação do aditivo estabilizador de hidratação</i> .....	42
	3.3.3.2 <i>Efeitos associados ao uso do aditivo estabilizador de hidratação</i> ....	45
<b>3.3.4</b>	<b>Aditivo Incorporador de Ar</b> .....	<b>46</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS</b> .....	<b>49</b>
<b>4.1</b>	<b>Cimentos</b> .....	<b>49</b>
<b>4.2</b>	<b>Areia</b> .....	<b>49</b>
<b>4.3</b>	<b>Aditivos</b> .....	<b>49</b>
<b>5</b>	<b>MÉTODOS</b> .....	<b>51</b>
<b>5.1</b>	<b>1ª Etapa: Caracterização das matérias primas</b> .....	<b>51</b>
<b>5.1.1</b>	<b>Caracterização física das matérias primas sólidas</b> .....	<b>51</b>
	5.1.1.1 <i>Distribuição granulométrica dos cimentos</i> .....	51
	5.1.1.2 <i>Distribuição granulométrica da areia</i> .....	52
	5.1.1.3 <i>Densidade Real</i> .....	53
	5.1.1.4 <i>Área Superficial Específica</i> .....	54

5.1.2	<b>Caracterização química e mineralógica das matérias primas sólidas</b>	<b>55</b>
5.1.2.1	<i>Análise química por via seca (FRX)</i>	55
5.1.2.2	<i>Análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX)</i>	56
5.1.2.3	<i>Análise termogravimétrica</i>	57
5.1.3	<b>Caracterização dos aditivos</b>	<b>58</b>
5.1.3.1	<i>pH</i>	58
5.1.3.2	<i>Teor de sólidos</i>	58
5.2	<b>2ª Etapa: Avaliação da pasta cimentícia</b>	<b>59</b>
5.2.1	<b>Calorimetria de condução isotérmica</b>	<b>59</b>
5.3	<b>3ª, 4ª e 5ª Etapas: Avaliação das argamassas</b>	<b>60</b>
5.3.1	<b>Densidade e volume de ar incorporado</b>	<b>60</b>
6	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>61</b>
6.1	<b>Hipóteses levantadas a partir da revisão bibliográfica</b>	<b>61</b>
6.2	<b>1ª Etapa: Caracterização das matérias primas</b>	<b>66</b>
6.2.1	<b>Materiais sólidos</b>	<b>66</b>
6.2.2	<b>Aditivos</b>	<b>70</b>
6.3	<b>2ª Etapa: Avaliação das pastas cimentícias de diferentes cimentos e AEH</b>	<b>70</b>
6.3.1	<b>Estabilização química do CP V ARI</b>	<b>71</b>
6.3.2	<b>Avaliação comparativa dos demais cimentos</b>	<b>77</b>
6.3.3	<b>Teores dos AEH para 36h de estabilização da hidratação</b>	<b>84</b>
6.4	<b>3ª Etapa: Comparação da estabilização entre pastas e argamassas</b>	<b>84</b>
6.4.1	<b>Avaliação do método de armazenamento</b>	<b>85</b>
6.4.2	<b>Divergências entre pastas e argamassas</b>	<b>87</b>
6.5	<b>4ª Etapa: Hipóteses para as divergências na estabilização entre pasta e argamassa</b>	<b>91</b>
6.5.1.1	<i>Absorção do aditivo pelo agregado miúdo</i>	91
6.5.1.2	<i>Adsorção do aditivo sobre o agregado miúdo</i>	92
6.5.1.3	<i>Danos à molécula de gluconato de sódio</i>	92
6.5.1.4	<i>Influência da sequência de mistura</i>	92
6.5.1.5	<i>Interação com íons e moléculas em solução</i>	98
6.5.1.6	<i>Tempo e intensidade de mistura e atrito entre as partículas</i>	100

6.5.1.6.1	Variação no tempo e intensidade de mistura da pasta .....	101
6.5.1.6.2	Influência da presença do agregado miúdo na argamassa .....	104
6.5.1.7	<i>Resumo da hipótese para o limite de eficiência do AEH.....</i>	<i>105</i>
<b>6.6</b>	<b>5ª Etapa: Avaliação do Volume de Ar Incorporado (VAI) nas argamassas .....</b>	<b>106</b>
<b>6.7</b>	<b>Resumo das observações feitas .....</b>	<b>108</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>110</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>114</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>121</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A Construção Civil, no Brasil, utiliza grande volume de argamassa, especialmente para fins de revestimento interno e externo. Por essa razão, há algum tempo, tem-se buscado otimizar a produção dessas misturas, com o intuito principal de aumentar a produtividade e, conseqüentemente, o lucro. Nesse cenário, as chamadas argamassas estabilizadas têm ganhado espaço.

O adjetivo “estabilizadas” foi atribuído às argamassas produzidas em Central Dosadora e que possuem na composição um Aditivo Estabilizador de Hidratação (AEH), responsável por controlar as reações de hidratação do cimento, prolongando a permanência da mistura no estado fresco. Dessa forma, possibilita-se o transporte e o armazenamento por longos intervalos de tempo, além do controle da dosagem e do processo de mistura, aumentando a produtividade, diminuindo a demanda por espaço para estocagem dos materiais no canteiro e perdas durante a produção.

Em teoria, a estabilização das reações de hidratação não deveria afetar as etapas subsequentes ao período de indução. No entanto, em muitos casos, um único aditivo pode atuar tanto como retardador de pega quanto como estabilizador, dependendo da dosagem e do tempo de adição durante a mistura da composição cimentícia (Benini, 2005; Cheung *et al.*, 2011).

Dessa maneira, é importante salientar que neste trabalho está sendo realizada uma diferenciação entre estabilização química e retardo da reação química. Para uma finalidade didática, a estabilização química foi definida como o tempo final de indução e o retardo, como a diminuição da taxa de reação no período de aceleração, após ter cessado o período de estabilização.

Há algum tempo, o gluconato de sódio (agente quelante) tem sido o principal agente retardador utilizado nas misturas cimentícias. Este composto químico, associado a carboidratos e outras moléculas, compõe os Aditivos Estabilizadores da Hidratação (Benini, 2005; Garraut *et al.*, 2011; Cheung *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2017). Pesquisas mostram que a temporária redução da intensidade da hidratação não ocorre apenas, e nem preferencialmente, pela complexação de cálcio, que inibiria a precipitação da portlandita (Garraut *et al.*, 2011; Cheung *et al.*, 2011). Na verdade, ocorre a adsorção do quelante diretamente nos locais de dissolução, sobretudo do C<sub>3</sub>S, e o possível envenenamento da nucleação e do crescimento do C-S-H.

Além disso em muitos casos os AEH contêm outros tipos de carboidratos como sacarose, frutose, glicose, melaça que são rapidamente e permanentemente destinadas para recobrir o C<sub>3</sub>A com uma camada estável de hidratos que diminuem a velocidade da hidratação. A sinergia dessas moléculas potencializa o efeito de estabilização química e prolonga o período de indução (Garraut *et al.*, 2011; Cheung *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2015).

Apesar das muitas vantagens de aplicação das argamassas estabilizadas em comparação com as argamassas convencionais produzidas no canteiro e as industrializadas ensacadas, muitos também são os desafios técnico-científicos em torno dessa tecnologia, a começar pelos parâmetros de controle da produção nas Centrais Dosadoras que, na maioria das vezes, são centrais produtoras de concreto.

Em se tratando de argamassas estabilizadas, como reforçará a presente pesquisa, o sistema é particularmente sensível a aspectos como o tipo de aditivo, o tipo de cimento, o grau de pré-hidratação do ligante, a interação entre aditivos, o tempo de mistura, a intensidade de mistura, o tipo de misturador, a ordem de inserção do AEH, o cisalhamento provocado pelo agregado miúdo, a quantidade de água de amassamento e a proporção cimento:agregado.

Do ponto de vista prático, a questão fica ainda mais complexa, pois não existem instrumentos normativos oficiais que regulamentem a produção e o uso dessas argamassas, considerando suas peculiaridades. A maior parte das recomendações é fruto de observações das práticas desenvolvidas por empresas fornecedoras e pesquisadores (Bauer *et al.*, 2015; Oliveira, 2017; Neto *et al.*, 2019). No entanto, isso provoca grande falta de padronização e controle das características e propriedades do material e, assim, do desempenho dos sistemas em que está inserido.

No caso específico do Brasil, tem-se outro agravante: a extensão territorial do país, que possui dimensões continentais. Acontece que a viabilidade econômica das obras de construção civil está atrelada à disponibilidade local dos materiais (Agopyan *et al.*, 2011). Isso significa dizer que os agregados, cimentos e adições minerais utilizados em cada região podem ser muito diferentes entre si, influenciando o comportamento dos produtos feitos a partir deles.

Em todos os casos, não se deve negligenciar as características e propriedades de nenhum material constituinte das argamassas estabilizadas (Oliveira, 2017).

Entretanto, por se tratar de uma tecnologia cujo principal efeito se dá sobre a hidratação do cimento, este ligante ganha destaque. Ainda assim, são escassos os trabalhos que descrevem e/ou comparam o processo de estabilização em diferentes cimentos, mesmo sabendo-se que existe mais de um tipo disponível no mercado e que a hidratação é particular para cada um deles.

Outra questão pouco discutida pela academia é a diferença de comportamento entre pastas e argamassas. Sabe-se que grande parte dos estudos sobre misturas cimentícias são feitos em sistemas menos complexos, ou seja, em pastas, e extrapolados para os sistemas mais complexos, como argamassas e concretos. No entanto, como as argamassas estabilizadas ainda possuem muitas questões a serem investigadas, é necessário avaliar se é coerente fazer tais extrapolações, de modo a garantir melhores recomendações de produção e aplicação.

É importante destacar que o conceito de estabilização da hidratação é amplo e corresponde a pelo menos três efeitos:

- a) controle das reações químicas e, conseqüentemente, impedimento temporário da hidratação e do ganho de resistência;
- b) manutenção das propriedades reológicas adequadas para aplicação (trabalhabilidade) após o tempo de estabilização;
- c) controle da umidade da mistura, de modo a garantir o endurecimento adequado (ganho de resistência mecânica) após o tempo de estabilização.

Logo, este processo não se restringe às reações químicas, estendendo-se também aos aspectos físicos e reológicos. Aqui reside mais um desafio, pois já se comprovou que os AEH conseguem controlar apenas o aspecto químico do processo de hidratação, isto é, mantém impedida momentaneamente a formação dos hidratos. Os demais aspectos – reológico e umidade – não são garantidos.

Assim sendo, esta pesquisa apresenta discussões que podem contribuir para futuras revisões das normas vigentes quanto à terminologia e aos requisitos, além de mostrar a necessidade que se tem da elaboração de normas próprias para argamassas estabilizadas. Este trabalho contribui para o entendimento do processo de estabilização da hidratação, com o fornecimento de informações técnico-científicas que colaborem com a padronização da produção e o controle de propriedades, de modo a efetivar as vantagens do uso dos AEH em argamassas.

## 2 OBJETIVOS

Nesta Dissertação de Mestrado será dada ênfase à avaliação da estabilização das reações de hidratação. Portanto, o objetivo principal deste trabalho é *analisar a hidratação de pastas de diferentes cimentos produzidas com diferentes AEH, e comparar o processo de estabilização das reações de hidratação das pastas de cimento CP V com as argamassas de formulação equivalente*. São objetivos específicos deste trabalho:

- a) fazer uma revisão bibliográfica das hipóteses levantadas até aqui pela literatura quanto ao processo de estabilização da hidratação do cimento;
- b) avaliar as influências do tempo e da intensidade de mistura da pasta no processo de estabilização;
- c) avaliar as influências da presença do agregado miúdo;
- d) avaliar as influências da ordem de inserção do AEH em argamassas com diferentes formulações, variando a quantidade de água e a proporção cimento:areia;
- e) contribuir com as discussões sobre a compreensão do mecanismo de estabilização das reações de hidratação do cimento.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Argamassas

Argamassas são misturas cimentícias formadas por três fases principais: a pasta, o agregado e a zona de transição. A fase pasta é formada por ligante(s)<sup>1</sup>, água e ar, podendo conter também adições minerais e aditivos químicos, enquanto a fase agregado é, na maioria das vezes, formada por areia(s). Entre a pasta e o agregado forma-se a chamada zona de transição, que se constitui no estado fresco, tanto pelo molhamento dos agregados quanto pela disposição dos finos na interface com os agregados. Devido à maior quantidade de água nessa região, nela são formados hidratos menos resistentes e há maior volume de vazios e microfissuras (Mehta e Monteiro, 2014).

Por conta dessa composição multifásica as argamassas são classificadas como materiais compósitos, ou seja, compostos por diferentes materiais que juntos resultam em um novo material (Mehta e Monteiro, 2014). De maneira geral, a escolha das matérias primas e o proporcionamento entre elas variam de acordo com a finalidade de uso, a trabalhabilidade desejada durante a execução, as condições ambientais de aplicação e ao longo do tempo, e a disponibilidade local desses materiais. Assim, podem ser produzidas inúmeras argamassas com características e propriedades distintas entre si.

No Brasil, a *ABNT NBR 13281 (2005) – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Requisitos* considera duas famílias de argamassas: as de assentamento e as de revestimento de paredes e tetos, portanto uma subdivisão de acordo com a finalidade de uso. Porém, grande parte dos ensaios de avaliação e acompanhamento propostos pelas normas brasileiras podem ser aplicados aos dois grupos, sem distinção.

Essa Norma ainda subdivide as argamassas de assentamento em: argamassas de alvenaria de vedação, de alvenaria estrutural, e para complementação da alvenaria (encunhamento). Já as de revestimento são subdivididas em revestimento interno,

---

<sup>1</sup> Atualmente, a terminologia ligante é considerada mais apropriada para denominar materiais que têm essa propriedade. Até algum tempo utilizava-se o termo aglomerante, por isso algumas normas brasileiras ainda usam essa denominação.

revestimento externo, uso geral, reboco, decorativa em camada fina, e decorativa em monocamada. Por outro lado, a *ABNT NBR 13529 (2013) – Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas – Terminologia* propõe outras classificações para as argamassas de revestimento, considerando características relacionadas à natureza dos ligantes, finalidade de uso da mistura, produção, entre outras.

Quanto mais automatizadas as etapas do preparo de um material cimentício, maior o ganho de produtividade devido a tendência à diminuição do desperdício (precisão na dosagem), ao controle da origem dos materiais, à ordem de colocação no misturador, ao tempo de preparo e à energia de mistura. Isso acaba refletindo na qualidade, pois reduz-se a variabilidade das propriedades do produto. Então, a discriminação relativa às condições de fornecimento e preparo merece destaque, pois tem relevância para a análise de produtividade e controle da qualidade das argamassas. A norma *ABNT NBR 13529* considera quatro modelos de preparo: preparadas em obra, industrializadas, mistura pronta, e dosadas em Central.

Dos quatro modelos, as argamassas preparadas em obra apresentam menor produtividade, pois demandam seleção dos materiais, recebimento, descarregamento, transporte e estocagem, além da confecção em pequeno volume dos produtos manualmente ou em misturadores. Para a execução desse processo é necessário maior espaço no canteiro de obras para armazenamento das matérias primas e maior quantidade de mão-de-obra, energia de trabalho e tempo de produção. A falta de automatização na dosagem também propicia maiores falhas de controle de desperdício e da qualidade.

No caso das argamassas industrializadas e misturas prontas melhora-se um pouco mais a produtividade (Romano *et al.*, 2009; Rodrigues Filho, 2013). A logística no canteiro de obras é beneficiada, haja vista que se reduz o volume de material a ser manipulado e estocado, pois o agregado já vem misturado ao(s) ligante(s). Com a dosagem feita industrialmente, diminui-se o desperdício e o tempo gasto com as etapas da produção no canteiro. Contudo, as argamassas industrializadas e misturas prontas exigem controle extra, sobretudo quanto aos teores de água e ar incorporado.

Quanto às argamassas dosadas em central, dentre as quais estão as argamassas estabilizadas, estas apresentam uma produtividade ainda mais elevada. A necessidade de estocagem dos materiais é reduzida, diminuindo a demanda por

espaço no canteiro. A argamassa é recebida pronta para o uso, precisando apenas ser descarregada pelo próprio caminhão transportador, em um recipiente. Com esse modelo de produção garante-se maior controle dos materiais e, conseqüentemente, menor perda e menor variabilidade das propriedades. Reduz-se também a quantidade de mão-de-obra e o tempo para as etapas de produção no canteiro. É importante, porém, destacar a necessidade de controle adequado de armazenamento, especialmente quando for necessário maior tempo de estabilização.

Independentemente do modelo de preparo, todas as argamassas destinadas ao assentamento de paredes ou revestimento de paredes e tetos são classificadas de acordo com a ABNT NBR 13281 (2005) em termos de características e propriedades. No entanto, essas classificações não estão associadas a recomendações de aplicação, por exemplo condições ambientais, como salinidade, contato com o solo, se uso interno ou externo, etc. Na verdade, essa falta de correlação entre classificação e aplicação é uma lacuna normativa (Oliveira, 2017). Desse modo, não há especificações dos requisitos para os projetos de sistemas que possuem argamassa, ficando essas propriedades muitas vezes, definidas de forma arbitrária pelo projetista.

Assim sendo, o que se observa é a execução de variadas proporções dos materiais para uma mesma finalidade de uso (Salomão, 2016; Braga *et al.*, 2018; Santos, 2019). Isso também pode ser considerado como um reflexo da ampla faixa de proporções estabelecida para emboços de argamassa mista, variando de 1:0,5:2,5 a 1:2:8 (cimento: cal hidratada: areia média úmida).

Essa especificação está na *ABNT NBR 13755 (2017) – Revestimentos cerâmicos de fachadas e paredes externas com utilização de argamassa colante – Projeto, execução, inspeção e aceitação – Procedimento*. Logo, a variação dos consumos de ligantes e agregados é bastante distinta e, mais uma vez, não há especificação que defina quais propriedades e/ou características esses traços devem representar, de modo que as argamassas resultantes sejam adequadas a determinado uso.

Vale destacar também que a ABNT NBR 13281 (2005) não estipula requisitos quanto ao teor de ar incorporado para as argamassas, ainda que esse fator seja extremamente relevante para a trabalhabilidade. Internacionalmente, a ASTM C270:12a (2012) define um intervalo de valores de teor de ar incorporado entre 12%

e 14% para argamassas mistas e de cimento produzidas com aditivo incorporador de ar e valores inferiores a 8% para argamassas sem emprego deste aditivo.

Portanto, em termos de normatização de argamassas em geral, o Brasil ainda possui lacunas, são elas: a falta de especificação entre classificação e finalidade de uso, e a falta de requisitos quanto à incorporação de ar, que afeta diretamente o comportamento reológico e o desempenho mecânico. Isso influencia o controle da produção e execução do material. No caso específico das argamassas estabilizadas, o cenário é ainda menos favorável, pois, como será mostrado mais adiante, não existem especificações que regulamentem a produção, o recebimento, o armazenamento, as propriedades e a aplicação dessas argamassas no Brasil.

### **3.2 Argamassas estabilizadas**

Pelas normas vigentes, apresentadas anteriormente, o que diferencia, fundamentalmente, as estabilizadas das demais argamassas é o uso do Aditivo Estabilizador de Hidratação (AEH). Em princípio, esse produto pode ser aplicado seja na produção convencional, seja em centrais dosadoras. No entanto, o que mais se observa é a segunda opção. No Brasil, o cimento utilizado varia de região para região, podendo ser CP V ARI, CII F e CP II Z, e outros a depender da disponibilidade do mercado; e a areia, na maioria das vezes, é fina (Oliveira, 2017).

Essas argamassas já vêm sendo utilizadas desde a segunda metade do século XX. Na Alemanha (Occidental) na década de 1970, a técnica, tida como revolucionária, tratava-se do fornecimento às obras, em grandes recipientes abertos, de misturas com consistência desejada, que permaneciam de forma estável por períodos de 2 a 3 dias, prontas para a utilização. Contudo, apesar de todos os estudos e pesquisas realizados nas duas décadas subsequentes, poucos foram os registros deixados sobre o tema (Martins, 1999).

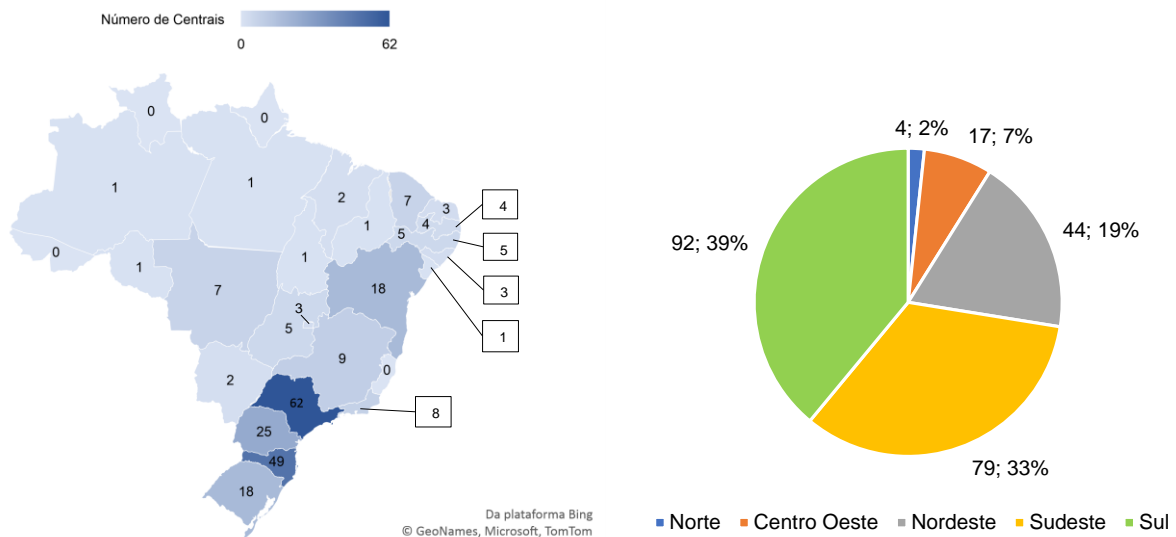
No ano de 2007, a Europa já contava com mais de 500 fábricas de argamassa estabilizada, as quais produziam anualmente cerca de 6000 m<sup>3</sup> deste material, enquanto o Brasil dispunha de apenas 12 fabricantes, com uma produção de aproximadamente 400 m<sup>3</sup>/ano (Jantsch, 2015). Entretanto, é importante destacar que o continente europeu pouco utiliza argamassa para revestimento, mas sim para assentamento; porém, ainda assim, pode-se considerar como um avanço tecnológico em relação ao Brasil (Martins, 1999).



De 2007 para cá o cenário brasileiro mudou em relação ao uso deste aditivo. Jantsch (2015) mostrou que no ano de 2014, só na cidade de Santa Maria (RS), a produção de argamassa estabilizada chegou a 2000 m<sup>3</sup>. Atualmente, essa expressividade se estende às demais regiões brasileiras, com destaque para Sudeste e Nordeste, porém não há registros formais desses valores, por isso, como parte da presente pesquisa, foi feito um levantamento junto a empresas parceiras do Laboratório de Materiais e Estruturas da Universidade de São Paulo (LME - USP) sobre o número de centrais dosadoras de argamassa.

Verificou-se que o Brasil conta hoje com cerca 236 centrais dosadoras de argamassa. Desse total, como apresenta a Figura 1, a maior parte encontra-se nos estados das regiões Sudeste e Sul, que concentram 72% das unidades do país, com destaque para os estados de São Paulo (62 unidades), Santa Catarina (49 unidades) e Paraná (25 unidades). A região Norte é a que possui menor número de centrais dosadoras, apenas 4 unidades, seguida da região Centro Oeste, com 17 unidades. A região Nordeste possui um total de 44 unidades, sendo 18 delas no estado da Bahia, seguida do Ceará, com 7 unidades.

Figura 1 – Centrais dosadoras de argamassa no Brasil.

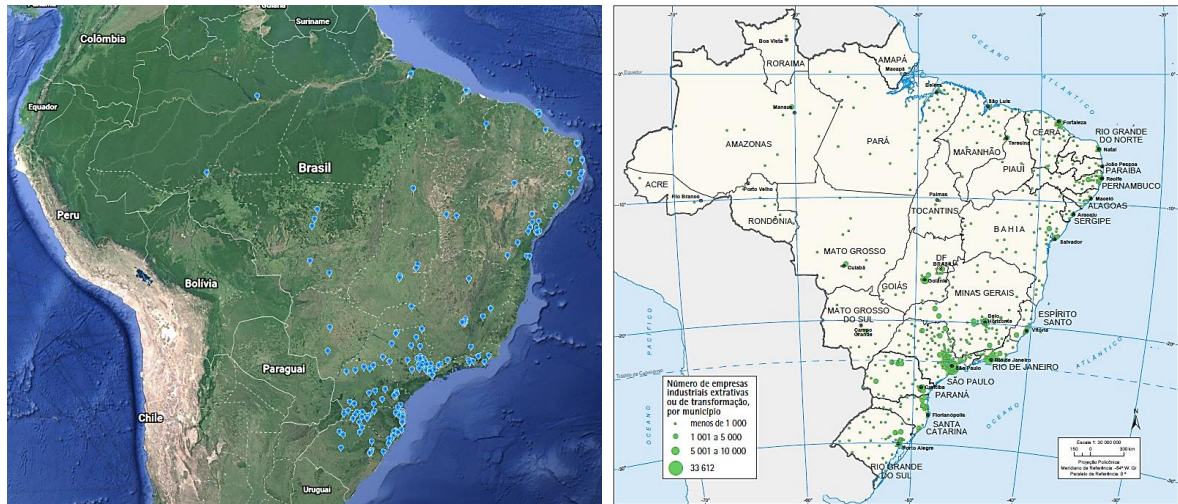


Fonte: Autor.

A Figura 2 abaixo mostra a distribuição espacial das centrais dosadoras por município (à esquerda). Nota-se, que essa distribuição acompanha a intensidade de urbanização e industrialização no Brasil, que está representada na mesma figura, à direita. Isso porque, misturas à base de cimento, como concretos e argamassas, são

os principais materiais de construção utilizados no processo de urbanização. Sendo assim, nas localidades em que há maior volume de obras de construção civil, há também maior demanda por estes materiais.

Figura 2 – À esquerda: distribuição das centrais dosadoras de argamassa por município. À direita: distribuição espacial da indústria no Brasil em 2016 (empresas extrativas ou de transformação).



Fonte: Autor e Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE).

Em 2016 o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) fez o levantamento apresentado na Figura 2 a partir do Cadastro Central de Empresas e mostrou que as regiões Sudeste e Sul ainda concentram o maior número de empresas industriais extrativas ou de transformação do país, dentre as quais estão as indústrias metalúrgicas, têxteis, máquinas e equipamentos, farmacêuticas e as indústrias cimenteiras e centrais dosadoras de concreto e argamassa.

É possível, portanto, estabelecer uma relação entre o grau de industrialização e o número de centrais dosadoras de argamassas estabilizadas em cada região do Brasil. Isso ocorre porque o ganho de espaço no mercado de países como o Brasil, por essa tecnologia, se dá, especialmente, em função do ganho de produtividade, haja vista que esse benefício tem reflexos significativos em aspectos socioeconômicos.

### 3.2.1 Benefícios

A possibilidade de aumento da produtividade nos canteiros de obra é o principal benefício das argamassas estabilizadas, visto que, com esse produto, não é mais necessário esperar, diariamente, pelo trabalho de preparo em betoneiras. Com a mistura já pronta podendo ser estocada, reduz-se a demanda por espaço para

armazenamento individualizado dos materiais constituintes. Isso favorece a diminuição do tempo necessário para a produção no ambiente da obra, além de reduzir a quantidade de mão-de-obra, tanto na operação dos misturadores quanto no estoque e transporte das matérias-primas no canteiro.

Outro benefício, que também impacta positivamente a produtividade, é a diminuição do desperdício. Com a produção nas centrais dosadoras, garante-se o maior controle de perdas, diminuindo-se o custo da obra e favorecendo as questões ambientais, devido à menor necessidade de extração das matérias primas (Agopyan *et al.*, 2011). Além disso, é possível se chegar, com maior confiabilidade, em misturas com homogeneidade adequada e menor variabilidade entre os lotes, por conta da padronização da produção.

Contudo, a inexistência de referências normativas que orientem de maneira adequada esses processos e a falta de conhecimento científico sobre o tema têm se mostrado dois grandes desafios. Como resultado disso, já se observam manifestações patológicas de fissuração, eflorescência e deslocamento (Bauer *et al.*, 2015).

### **3.2.2 Desafios**

Antes de tudo, é válido ressaltar que as argamassas de revestimento em geral, não apenas as estabilizadas, ainda apresentam problemas de fissuração, responsáveis, direta ou indiretamente, por defeitos como deslocamento e eflorescência. Muitos são os fatores que podem provocar esses problemas, desde aqueles intrínsecos à pasta cimentícia, como a retração por secagem, até os que estão associados aos erros de projeto, dosagem e execução, e da falta de manutenção adequada (Mehta e Monteiro, 2014). No entanto, aditivos e adições, se utilizados de maneira inadequada, podem provocar impactos negativos no desempenho dos sistemas em que estão inseridos.

Em se tratando de argamassas estabilizadas, uma das questões mais problemáticas é a dos métodos de controle de dosagem e mistura aplicados nas centrais, que costumam ser os mesmos adotados para o concreto. Isto porque, na maioria das vezes, as centrais dosadoras são, primeiramente, produtoras de concreto. Este é um grave problema, pois as argamassas são muito mais sensíveis a variações na composição, na mistura e na aplicação; e é consequência da falta de conhecimento científico no cenário nacional e da falta de normas específicas para as estabilizadas ou de seções que considerem suas particularidades nas normas vigentes.

### 3.2.2.1 *Conhecimento científico no cenário nacional*

A falta de conhecimento científico é o maior desafio associado às argamassas estabilizadas. Ainda há dúvidas na comunidade científica nacional e internacional sobre os mecanismos de controle da hidratação que promovem o retardo do endurecimento (Berodier *et al.*, 2019). Muitas das pesquisas já realizadas estudam compostos químicos que atuam no retardo da pega, mas estes compostos constituem tanto os aditivos retardadores quanto os estabilizadores, conseqüentemente, não há consenso, em termos técnicos e mercadológicos, sobre as diferenças entre esses aditivos quanto à função e aos impactos na hidratação.

No cenário nacional, teses de doutorado, dissertações de mestrado e outros trabalhos já foram publicados com temas voltados às argamassas estabilizadas. Contudo, todas estas pesquisas avaliaram apenas os efeitos do uso do AEH nas propriedades do estado fresco e endurecido das argamassas. Nenhuma delas, como será visto adiante, se debruçou em descrever como se dá o processo de estabilização, os vínculos desse processo e suas implicações na hidratação com os impactos nas referidas propriedades.

Jantsh (2015) avaliou o uso de tratamentos cristalizantes de superfície em argamassas estabilizadas com dois tempos de estabilização. Foram avaliados no estado fresco: densidade de massa, teor de ar incorporado e consistência; e no estado endurecido: resistência à compressão e resistência à tração na flexão, dentre outras. Concluiu-se que o tratamento cristalizante não tornou as argamassas impermeáveis e que misturas com estabilização de 36h apresentaram melhores resultados que as de 72h, devido à maior quantidade de cimento no traço da argamassa de 36h e a maior quantidade de aditivo incorporador de ar na argamassa de 72h. Isso mostra que poucos eram os parâmetros comparáveis entre as misturas e que a influência do aditivo estabilizador no comportamento do sistema foi desconsiderada.

Oliveira (2017) estudou o comportamento das argamassas estabilizadas avaliando a formulação, os requisitos e as propriedades. Um extenso programa experimental foi desenvolvido para verificar a influência dos materiais constituintes, a granulometria da areia, bem como do teor de estabilizador utilizado e das condições de armazenamento (com e sem lâmina de água). Concluiu-se que o aditivo estabilizador de hidratação isolado reduziu as resistências mecânicas e aumentou o coeficiente de capilaridade; quando associado ao aditivo incorporador de ar, o uso do AEH contribuiu para a

redução do teor de água, contribuindo de forma positiva para as propriedades mecânicas e absorção capilar das argamassas estabilizadas.

A autora mostrou que o aumento no tempo de estabilização foi proporcional ao aumento do teor de estabilizador. Já a lâmina de água, quanto maior o teor de aditivo, mais efetivo foi o uso da lâmina, retirada após o tempo de estabilização. Na maior parte das séries estudadas, a mistura apresentou maior fluidez do que o esperado. As argamassas foram classificadas como de média susceptibilidade à fissuração e, no geral, o tempo de estabilização não afetou as propriedades mecânicas. Não houve influência da granulometria da areia (média e fina) e nem da variação da marca do aditivo (dois fabricantes diferentes). Os impactos do uso do aditivo nas reações químicas de hidratação do cimento não foram avaliados.

Machado (2018) empenhou-se em caracterizar e analisar propriedades no estado fresco e endurecido de argamassas estabilizadas para revestimento segundo alguns requisitos da NBR 13281 (ABNT, 2005). Foram realizados ensaios de consistência, densidade (nos estados fresco e endurecido), absorção por capilaridade, tração na flexão e compressão axial, assim como a avaliação dos níveis de retração, sendo as argamassas fornecidas por dois fabricantes. Os resultados foram comparados entre si e com os requisitos da norma referida. Não foram feitas correlações entre os resultados e a presença do aditivo estabilizador e nem da classificação feita com a finalidade de uso, lacuna presente na norma utilizada como parâmetro.

No último Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas foram apresentados 15 artigos relacionados ao tema “argamassas estabilizadas”, cerca de 13% do total de 108 trabalhos (SBTA, 2019). Um exemplo é o artigo de Antoniazzi *et al.* (2019) que avaliou os efeitos do uso conjunto de aditivos incorporador de ar (AIA) e estabilizador de hidratação (AEH) nas propriedades do estado fresco e endurecido de pastas cimentícias.

Os resultados apontaram que o AEH proporcionou maior fluxo de água por capilares, contrariamente ao AIA. A resistência mecânica das pastas com altos teores de aditivo estabilizador de hidratação foi comprometida. Atribuiu-se esses resultados à variação na dosagem do aditivo: quanto maior o teor do estabilizador, maior a influência sobre o processo de hidratação do cimento, podendo ter retardado também as propriedades no estado endurecido das pastas, porém não foram feitas maiores investigações que

comprovassem essa suposição. Também se observou que o AEH é responsável por uma parcela de incorporação de ar nas pastas, mas quando combinado ao AIA, o efeito observado não foi proporcionalmente cumulativo. A variação da viscosidade ao longo do tempo de estabilização foi justificada com a hipótese da variação da estabilidade das bolhas de ar.

No trabalho de Antoniazzi *et al.* (2020), avaliou-se a influência do aditivo incorporador de ar (AIA), do aditivo estabilizador de hidratação (AEH), do tipo de agregado e o tempo de mistura na incorporação de ar das argamassas. Foram estudadas duas granulometrias de areias, empregando-se os teores do AEH de 0%, 0,6% e 0,9%, e do AIA de 0% a 0,5% (aumentando a cada 0,1%), ambos em relação à massa de cimento; traço padrão para revestimentos (1:6,5) e proporção água/aglomerante de 1,0. Os resultados apontaram para uma estabilização da incorporação de ar com tempo de mistura de 270s e teor do AIA entre 0,3% e 0,4%, enquanto o AEH não contribuiu significativamente para a incorporação de ar. O tempo de mistura influenciou a incorporação de ar das argamassas apenas para teores de AIA a partir de 0,3%, já a granulometria do agregado influenciou apenas nas argamassas sem AIA ou com AIA até 0,2%.

Esses resultados (Antoniazzi *et al.*, 2019; Antoniazzi *et al.*, 2020), no entanto, não corroboram o que fora observado por Bauer (2014) que verificou maiores teores de ar incorporado em argamassas estabilizadas, entre 10% e 13%. Assim como Jantsh (2015), que verificou que as argamassas formuladas para 36h e 72h de estabilização pertenciam à classe C definida pela NBR 13281/2001, isto é, com valores superiores a 18% de volume de ar incorporado.

Casali *et al.* (2020) avaliaram as propriedades do estado fresco e endurecido e o grau de hidratação de argamassas estabilizadas ao longo do tempo, com três teores de AEH: 0%, 0,4% e 0,8%, em dois tempos de armazenamento: 0h e 48h. Os resultados obtidos demonstraram influência do teor de aditivo estabilizador nas propriedades avaliadas: aumento do teor de ar incorporado, aumento da fluidez, aumento da retenção de água e retardo do tempo de início de pega. Também foi observado que os maiores valores de resistência à compressão foram obtidos para a argamassa F4, aquela com 0,4% de AEH, moldada logo após a mistura e as menores resistências à compressão para a argamassa F8, aquela com 0,8% de aditivo, também logo após a mistura, sem passar pelo armazenamento.

Os autores mostraram ainda que o grau de hidratação foi influenciado pelo teor de AEH: os maiores graus de hidratação foram obtidos para a argamassa FR (referência), seguidos da argamassa F4 e finalmente da argamassa F8. No entanto, não foi possível correlacionar grau de hidratação com a resistência à compressão. Os autores suspeitaram que a resistência à compressão foi influenciada mais pelo teor de ar incorporado e fluidez no estado fresco, facilitando a movimentação das partículas e consequentemente modificando a compactação no estado endurecido.

Notadamente, não há consenso sobre os efeitos do uso do aditivo estabilizador de hidratação. Além disso, os pesquisadores brasileiros estão seguindo uma tendência de análise baseada apenas na avaliação desses efeitos associados unicamente ao uso do aditivo, quando na verdade ainda se carece de domínio do entendimento das causas e de como essas causas se procedem. Em outras palavras, há uma lacuna científica quanto à ação dos aditivos estabilizadores de hidratação em misturas cimentícias, com destaque para as argamassas estabilizadas.

### 3.2.2.2 *Instrumentos normativos*

Outro desafio está na falta de instrumentos normativos que padronizem os processos de produção, transporte, recebimento, armazenamento, re-mistura e aplicação das argamassas estabilizadas. Isso é um reflexo da falta de pesquisas na área, visto que a elaboração de normas parte da exaustiva pesquisa e experimentação científica e prática. Em todo caso, é um desafio não haver, no Brasil, nenhuma norma técnica que trate de argamassas estabilizadas especificamente.

Nesse cenário, o processo de armazenamento e re-mistura merecem destaque. Fabricantes de argamassas estabilizadas recomendam que as misturas prontas sejam armazenadas em um recipiente e recobertas com uma película de água de cerca de 2 cm, com a justificativa de que só assim se garante a paralização das reações de hidratação e com a finalidade de se manter as condições de trabalhabilidade e das propriedades exigidas do material (Bauer, 2015).

Recomenda-se também, que a película seja retirada antes da re-mistura, porém muitas vezes este procedimento é ignorado, por negligência e facilidade ou como forma de obter a trabalhabilidade desejada no momento da aplicação. Entretanto, sabe-se que quaisquer mudanças não controladas no proporcionamento resultam em impactos negativos nas propriedades. Logo, se após a estabilização a trabalhabilidade

não é a requerida e a água da película precisa ser usada, então o AEH não está garantindo a estabilização física e isso se configura como objeto de estudo.

Como visto até aqui, são muitas as questões ligadas ao processo de estabilização nas argamassas a serem discutidas. Todas elas estão reunidas na “Tabela 5 – Hipóteses levantadas”, mais adiante no item “6 Resultados e discussão”.

### **3.3 Componentes das argamassas estabilizadas**

Atualmente, no Brasil, os componentes que costumam ser utilizados em formulações de argamassas estabilizadas são cimento Portland, areia, água e aditivo estabilizador de hidratação. Mantém-se o uso do aditivo incorporador de ar, comum na maioria das argamassas. Também podem ser usadas adições minerais, lembrando que o uso de materiais cimentícios suplementares (sigla em inglês SCM – *Supplementary Cementitious Materials*) tem sido cada vez maior, porém estes componentes (SCM) não serão discutidos neste trabalho.

#### **3.3.1 Cimento**

O cimento é um ligante inorgânico, produzido através de transformações térmicas de matérias primas minerais. As espécies químicas constituintes desse material reagem com a água ou na presença de água resultando em produtos que possuem resistência mecânica. A propriedade ligante do cimento se dá devido a essas transformações durante o processo de hidratação (Jackson, 2004).

Em comparação com outros ligantes como a cal e o gesso, o cimento, tem elevada resistência mecânica, rápido tempo de endurecimento e, por conta da necessidade de garantia do tempo adequado para o preparo e a aplicação das misturas, o controle do tempo de pega tem grande importância (Lawrence, 2004).

Durante o processo de hidratação ocorrem fenômenos químicos (reações) e físico-químicos (interação de partículas por forças de atração), os quais interferem nas propriedades dos estados fresco e endurecido (Jackson, 2004). No estado fresco o conjunto deve ser coeso (consistente) e ter a capacidade de ser trabalhado e moldado. Já no estado endurecido, deve apresentar resistência mecânica. Esses fenômenos são análogos na pasta e na argamassa (Odler, 2004).

Três características fundamentais governam a hidratação do cimento: a solubilidade em água, a reatividade e a área de contato (Odler, 2004, Costoya Fernández, 2008).



Elas estão vinculadas à origem, à composição e ao processo produtivo do material e impactam diretamente as propriedades físico-mecânicas e os parâmetros que influenciam a velocidade com que os fenômenos se procedem.

O clínquer Portland junto com a gipsita formam o cimento Portland, que é produzido em alta temperatura, o que confere a este material alta reatividade. Vale ressaltar que outras formas de sulfato de cálcio podem estar presentes, tais como hemidrato (por desidratação da gipsita) e anidrita (adição voluntária de anidrita natural ou por decomposição de gipsita e hemidrato). Mesmo após o endurecimento o cimento continua reativo, sobretudo devido às interações com o ambiente (Odler, 2004).

Quanto maior a reatividade, mais rapidamente ocorrem os fenômenos de interação e formação dos hidratos. Quanto maior a área superficial, maior também é o contato dos grãos de cimento com a água, favorecendo a reação (Costoya Fernández, 2008). A suspensão formada pelo cimento e a água de amassamento vai ganhando consistência e trabalhabilidade durante um intervalo de tempo até que a mistura não é mais trabalhável. Este intervalo de tempo é chamado de tempos de início e fim de pega, a partir de então há a consolidação e o endurecimento (Lawrence, 2004).

A classificação quanto ao tipo de cimento, no Brasil, baseia-se nas características de composição e quanto à resistência à compressão. A composição do cimento em cada região varia de acordo com as matérias primas disponíveis no local, considerando tanto as jazidas de calcário quanto outras indústrias produtoras de adições minerais, com destaque para as indústrias de azeiteira (produtoras de escória de alto forno) e as termelétricas (produtoras de cinza volante). O Quadro 1, apresentado mais adiante, mostra essa classificação, conforme consta na ABNT NBR 16697 (2018). Os percentuais de clínquer + sulfatos de cálcio correspondem ao equivalente restante em todos os tipos de cimentos.

É possível notar que todos os tipos de cimento Portland possuem uma parcela de clínquer na composição, cujas fases anidras principais são o C3S ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), C2S ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ), C3A ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e C4AF ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). A proporção entre essas fases varia de acordo com o tipo do cimento e tanto elas quanto as demais espécies químicas, que podem ser adicionadas em substituição ao clínquer ou ao cimento, não apresentam as mesmas solubilidades e reatividades. Dessa forma, as reações ocorrem por mecanismos e cinéticas diferentes.

Quadro 1 – Classificação dos cimentos brasileiros

Designação	Subtipo	Sigla (tipo)	Classe de Resistência (MPa)	Sufixo	Escória de Alto Forno	Material Pozolânico	Material Carbonático		
Cimento Portland Comum	Sem adição	CP I	25 <sup>***</sup> , 32 <sup>***</sup> ou 40 <sup>***</sup>	RS* ou BC** ou —	0 – 5				
	Com adição	CP I - S			0	0	6 – 10		
Cimento Portland Composto	Com escória granulada de alto forno (EAF)	CP II - E			6 – 34	0	0 – 15		
	Com material pozolânico (MP)	CP II - Z			0	6 – 14	0 – 15		
	Com material carbonático (MC)	CP II - F			0	0	11 – 25		
Cimento Portland de Alto-forno	—	CP III			35 – 75	0	0 – 10		
Cimento Portland Pozolânico	—	CP IV			0	15 – 50	0 – 10		
Cimento Portland de Alta Resistência Inicial	—	CP V			ARI****	0	0	0 – 10	
Cimento Portland Branco	Estrutural	CPB			25, 32 ou 40	—	—	—	0 – 25
	Não Estrutural	CPB			—	—	—	—	26 – 50

\*Resistente a sulfatos. \*\*Baixo calor de hidratação. \*\*\*Valores mínimos de resistência à compressão aos 28 dias de idade. \*\*\*\*Atende aos requisitos estabelecidos na ABNT NBR 7215.

Fonte: Autor, adaptado da ABNT NBR 16697 (2018).

### 3.3.1.1 Fases do cimento anidro

Os compostos do clínquer Portland são divididos em três grandes grupos: os silicatos cálcicos (C3S e C2S), a fase intersticial (C3A e C4AF) e os compostos menos frequentes (Gobbo, 2003). Essas espécies químicas, naturalmente, também compõem os cimentos, porém, além do clínquer, o cimento também é constituído por sulfato de cálcio e pode conter outras adições minerais (Jackson, 2004).

As espécies químicas C3S e C2S são os silicatos cálcicos. O C3S (silicato tricálcico) é formado em temperaturas entre 1200 e 1500°C, e é muito solúvel e reativo (Gobbo, 2003). O teor de C3S varia entre 50 e 70% em volume. Já o C2S (silicato dicálcico) é uma fase menos solúvel e menos reativa nas primeiras idades, formada em uma faixa

de temperatura entre 700 e 1200°C (Gobbo, 2003). O teor de C2S está entre 15 e 30% em volume. A dissolução dessas espécies é pouco afetada pela alcalinidade do meio e é mais afetada pela saturação em íons  $\text{Ca}^{2+}$  (Scrivener *et al.*, 2016).

Já o C3A e o C4AF, chamados aluminato tricálcico e ferro aluminato tetracálcico respectivamente, também são conhecidos como fase aluminata ou líquida (Gobbo, 2003). Os teores de C3A e C4AF variam, geralmente, entre 5 e 10% cada, em volume, sendo que juntos eles não ultrapassam mais que 15% do total. Essas espécies químicas constituem a fase intersticial, ou seja, aquelas que se fundem durante a clinquerização, entre 900 e 1200°C (Gobbo, 2003). São fases muito reativas, cuja dissolução é fortemente influenciada pela alcalinidade do meio e pouco influenciada pela saturação em íons  $\text{Ca}^{2+}$  (Bullard *et al.*, 2011).

Existem também os constituintes em baixo teor, cuja quantidade depende das matérias-primas e do processo de clinquerização. No entanto, mesmo em teores bem baixos influenciam a hidratação; é o caso dos álcalis, espécies muito solúveis e que elevam a alcalinidade do meio quando dissolvem. Há também a cal livre (CaO), que não combinou com outros óxidos durante a produção do clínquer, e o periclásio (MgO), proveniente de calcários dolomíticos (Gobbo, 2003). Essas duas espécies químicas podem apresentar reatividade e expandir quando em contato com a água (Taylor, 1997).

Por fim, tem-se os sulfatos, que podem advir de duas fontes. A primeira é do tipo de combustível usado no forno de clinquerização. A indústria brasileira de cimento utiliza bastante o coque de petróleo como combustível principal, podendo, assim, haver a formação de sulfatos alcalinos como arcanita –  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e tenardita –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Gobbo, 2003). A segunda fonte é a inserção, na etapa de moagem do clínquer, de sulfatos de cálcio, utilizados para o controle da pega do cimento, mais comumente na forma de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou anidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Na maioria das vezes a forma hemidrato está presente em decorrência do processo de moagem, porém deve haver controle dessa fase ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), pois o hemidrato atrapalha o controle da pega e a formação da microestrutura (Hooton e Popoff, 2011).

O cimento Portland é, pois, um material polifásico e cada uma dessas fases, possuindo características e propriedades específicas, impacta a hidratação e torna este processo complexo do ponto de vista da simultaneidade e/ou da consecutividade

das reações. A seguir, são apresentados os mecanismos que descrevem os fenômenos que ocorrem ao longo da hidratação.

### 3.3.1.2 *Hidratação do cimento*

De antemão, cabe ressaltar que este item dispense maior aprofundamento ao período de indução da hidratação do cimento. Isto porque, como será visto no item “3.3.3 Aditivo estabilizador de hidratação”, este aditivo atua no prolongamento da etapa de indução. Assim, quanto aos outros estágios será feita uma abordagem mais sucinta.

A hidratação do cimento se dá por um conjunto de reações de dissolução e precipitação (Scrivener *et al.*, 2019). As fases ligantes inicialmente dissolvem-se e, ao reagir com a água, formam compostos insolúveis responsáveis pelo aumento da consistência e o endurecimento. Quanto maior a reatividade, mais rapidamente se inicia a interação para a formação dos produtos, bem como quanto maior a área superficial, maior o contato entre as partículas do cimento e a água, favorecendo a cinética da reação (Cincotto, 2020).

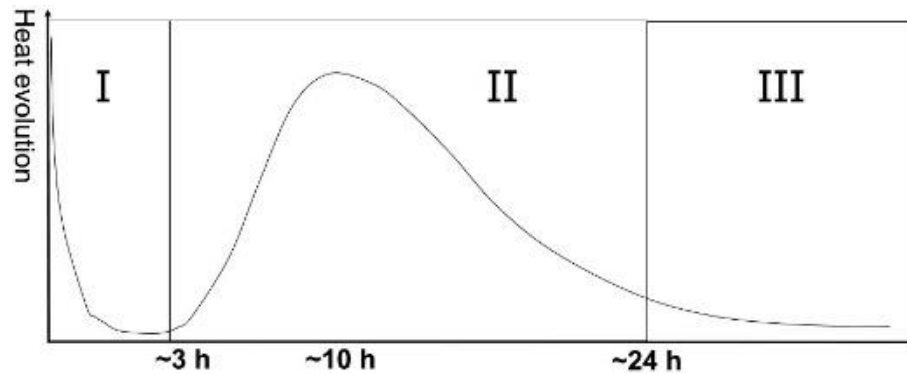
A dissolução é influenciada pela solubilidade de cada uma das fases constituintes do cimento e promove a geração de íons, a partir dos quais vão se formar os produtos hidratados. Gradativamente, a suspensão vai ganhando consistência pela tendência natural de aglomeração. Já o enrijecimento inicial e o ganho de resistência pelo endurecimento resultam da formação dos produtos hidratados (Odler, 2004).

Esses hidratos são formados por diferentes reações, estando a cada uma delas associado um mecanismo e uma cinética de reação, ambos vinculados à reatividade das fases e a condições de pressão e temperatura (Bullard *et al.*, 2011). A temperatura influencia durante a mistura e a cura. Elevadas temperaturas aceleram as reações e, dependendo da aplicação, é um parâmetro importante a ser considerado, pois favorece as reações iniciais, mas não as finais (Cincotto, 2020).

A depender da composição do cimento, ou seja, do tipo de cimento, os fenômenos de hidratação procedem de maneiras diferentes em termos de cinética, intensidade de liberação de calor e formação da microestrutura, uma vez que cada constituinte tem uma participação particular na interação ligante-água (Scrivener *et al.*, 2016). Cabe destacar que as reações de hidratação se mantêm mesmo depois que a mistura já está endurecida, devido à interação com a umidade ambiente.

Atualmente, define-se que o processo de hidratação ocorre em pelo menos três períodos: I - até o final do período de indução; II - o principal pico de hidratação; III - hidratação após o pico principal, conforme ilustra a Figura 3 (Scrivener *et al.*, 2019).

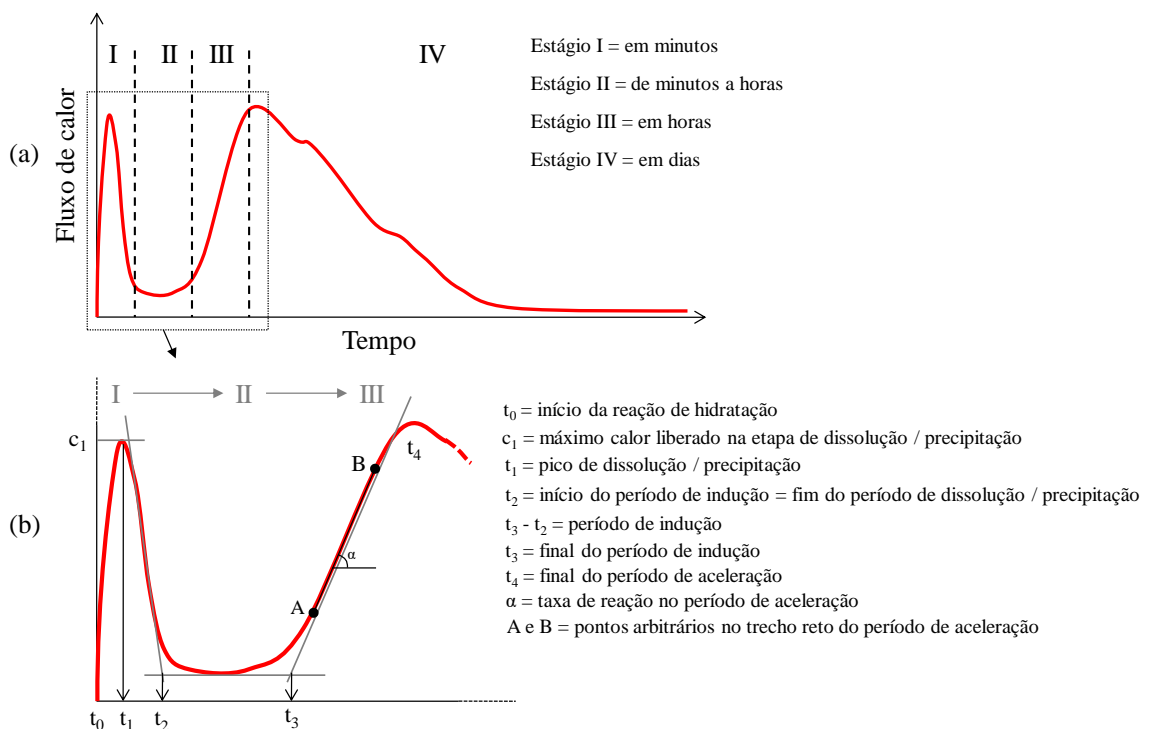
Figura 3 – Períodos da hidratação típica do cimento Portland.



Fonte: Scrivener *et al.* (2019).

O período I, no entanto, costuma ser subdividido em dois estágios. Dessa forma, são identificados quatro estágios, respectivamente: pré-indução, indução, aceleração e desaceleração, os quais serão abordados a seguir. A Figura 4 mostra esses quatro estágios (Fujii *et al.*, 2015).

Figura 4 – Estágios da evolução típica da hidratação do cimento Portland comum.



Fonte: Fujii *et al.* (2015).

No estágio de pré-indução (Estágio I), que vai do começo da hidratação até cerca de 1h depois, dá-se a molhagem dos grãos de cimento anidro. Ocorre o efeito físico da floculação, isto é, as partículas anidras aprisionam água de amassamento. Devido às cargas superficiais essas partículas, naturalmente, tendem a se aglomerar. No entanto, para a garantia da adequada hidratação é fundamental a formação de uma suspensão dispersa e homoganeamente molhada. Por isso, costuma-se utilizar aditivos dispersantes e tensoativos (Romano, 2013).

A rápida e intensa liberação de calor que ocorre neste primeiro estágio se dá devido à neutralização das cargas eletrostáticas superficiais das partículas, à dissolução dos sulfatos alcalinos e sulfatos de cálcio e ao início da dissolução das fases C3S e C3A (Minard *et al.*, 2007; Kirchheim *et al.*, 2009; Scrivener *et al.*, 2019). Esses eventos promovem a liberação de íons  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $(SO_4)^{2-}$  e  $Ca^{2+}$ , bem como a formação superficial de cristais de etringita (AFt), monossulfoaluminato (AFm) e o início da formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (Hooton e Popoff, 2011).

Em primeiro plano, o sulfato de cálcio tem a função de controlar a reação do C3A e conseqüentemente a pega do cimento. A fase C3A dissolve desde o início do contato do cimento com a água e, ao reagir com o sulfato, forma etringita (AFt). A reação da etringita com o C3A forma ainda monossulfoaluminato (AFm). Todavia, com a adsorção de íons sulfato sobre as partículas de C3A a atividade desta fase é reduzida no período de indução (Minard *et al.*, 2007).

A adsorção de íons sulfatos também pode ocorrer nos grãos de C3S, mas apenas quando a quantidade disponível é elevada, geralmente acima do comum. Quando de uma situação como esta, se dá a mudança na polaridade superficial, que passa a ter carga negativa. Esta conversão para uma superfície carregada negativamente provoca retardo na dissolução do C3S (Nicoleau *et al.*, 2014).

Após o primeiro pico de calor, a taxa de hidratação cai bruscamente. A solução, antes muito insaturada, se aproxima do equilíbrio e a dissolução diminui drasticamente. Com isso, em torno de 1h a 2h de hidratação, o fluxo de calor atinge um valor baixo e se mantém contínuo. Inicia-se, pois, o período de indução (Estágio II).

Para explicar esse acontecimento, muitos estudos já foram realizados, dos quais grande parte estão voltados para as reações da fase C3S (chamada alita quando com algum substituinte), pois é o constituinte de maior porcentagem no clínquer (entre 50

e 70%) e domina o desenvolvimento das propriedades. Outro dado importante é que, nos cimentos, com a devida quantidade de sulfato de cálcio solúvel, os aluminatos têm pouco impacto na hidratação do C3S. Além disso, a reação do C2S só é realmente significativa após 7 dias (Scrivener *et al.*, 2015).

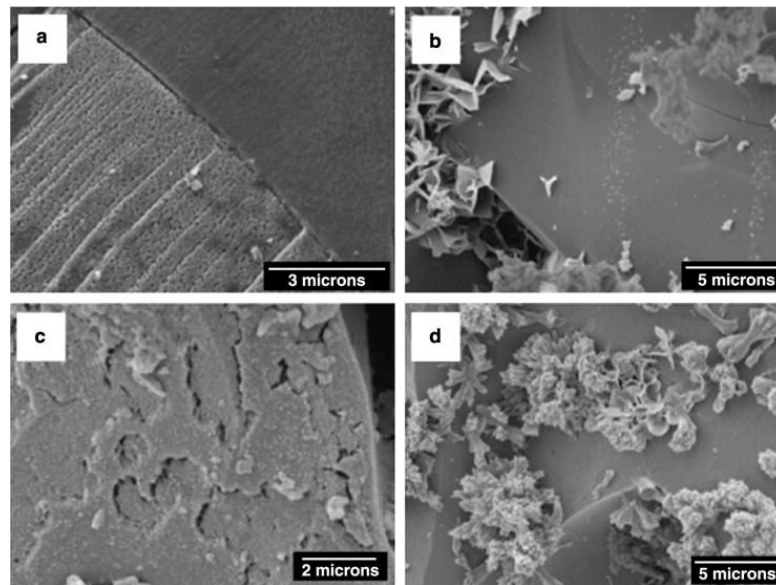
Até a Conferência de Madrid, em 2011, era amplamente aceita a teoria da membrana protetora, que consiste na formação de uma camada protetora na superfície dos grãos de cimento inibindo a hidratação posterior. O principal argumento em apoio a esta teoria sugere que a baixa reatividade observada durante o período de indução estaria vinculada à alta solubilidade do C3S, que ao entrar em contato com água formaria um hidrato de C-S-H metaestável, capaz de recobrir a superfície reagente, evitando a dissolução rápida. Quando da conversão para um produto mais estável ou com maior permeabilidade, estaria encerrado o período de indução (Scrivener *et al.*, 2019).

Contudo, outros estudos já mostravam que tal teoria não estava de acordo com as evidências experimentais (Scrivener *et al.*, 2015). Questionava-se a eficácia deste filme de hidrato, inclusive nunca observado experimentalmente. Seria necessária uma cobertura suficiente para funcionar como barreira de difusão e, assim, reduzir a taxa de reação do C3S. Além disso, a camada de hidrato também precisaria ser fortemente ligada ao grão reativo (Julliard *et al.*, 2010; Scrivener *et al.*, 2019).

Nesse sentido, ganhou força a teoria geoquímica da dissolução e essa hipótese de mecanismo responsável pelo período de indução permanece válida ainda hoje (Scrivener *et al.*, 2019). Esta teoria está pautada no papel dos defeitos cristalográficos e na saturação da solução (Julliard *et al.*, 2010). Em outras palavras, quando uma partícula sólida solúvel é colocada em água, a insaturação do meio provoca a dissolução do grão, sendo esta influenciada pela densidade de defeitos cristalográficos de superfície, os quais favorecem a nucleação dos pontos de dissolução.

No caso de misturas cimentícias existem dois mecanismos que regem a ativação desses pontos de dissolução: a formação de pites de lixiviação (*etch pits*) em deslocamentos (defeitos cristalográficos) e o recuo gradual (Julliard *et al.*, 2010). O primeiro ocorre quando a solução está muito distante do equilíbrio, já o segundo acontece bem próximo do equilíbrio (quase saturação). Portanto, a saturação da solução influencia fortemente a dissolução, como mostra a Figura 5.

Figura 5 – Micrografias SEM de alita imersa durante 2min em (a) água deionizada, (b) solução saturada de cal e 30min em (c) água deionizada e (d) solução saturada de cal.



Fonte: Julliand *et al.* (2010).

Claramente, a alita imersa em água deionizada (solução altamente insaturada) sofre lixiviação (Figura 5 a e c). Isso ocorre em locais com elevada reatividade, constituindo-se em pites de lixiviação. Em contrapartida, na solução saturada de cal (Figura 5 b e d) a superfície da alita não sofre uma dissolução tão intensa e observa-se a precipitação de portlandita e C-S-H. A aparência lisa e não atacada da maior parte da superfície sugere que, em condições de saturação, o regime predominante de dissolução é o recuo gradual, uma vez que a formação de pites de lixiviação não é observada para essas amostras (Julliand *et al.*, 2010).

Somado a isso deve-se pontuar que a dissolução inicial é fortemente afetada pela densidade de defeitos dos cristais e isso afeta o tempo de indução. Os defeitos são pontos preferenciais para a nucleação de pites de lixiviação, por conta da menor energia de ativação decorrente da menor ordenação cristalográfica. Desse modo, uma baixa densidade de defeitos cristalográficos leva a um baixo número de pites de lixiviação, aumentando, conseqüentemente, o tempo de indução (Julliand *et al.*, 2010).

À medida em que o sistema evolui para o equilíbrio, a dissolução de C3S diminui e, durante todo o período de indução, a taxa de hidratação é muito baixa. Durante este período continua a precipitação de etringita, ainda que reduzida, inicia-se a



precipitação de portlandita ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) e já se observa alguma precipitação de C-S-H, mas ainda em menor grau (Goñi, 2010; Bullard *et al.*, 2011).

Embora essa visão geoquímica da dissolução do C3S explique muitas características do período de indução, ela não explica seu fim. Isso permanece uma questão a ser respondida, mas a explicação mais provável parece ser o início do rápido crescimento de C-S-H (Julliard *et al.*, 2010; Scrivener *et al.*, 2019).

Com o aumento da nucleação do C-S-H e da precipitação da portlandita a solução entra em desequilíbrio, levando a uma nova dissolução intensa de C3S e dando início ao período de aceleração (estágio III). A maior parte do C3S é hidratada nesse período, com elevada liberação de calor (Bishnoi e Scrivener, 2009). Ressalte-se que a precipitação da portlandita é simultânea à do C-S-H, logo, o período de aceleração é dominado pelo crescimento destes hidratos (Scrivener *et al.*, 2019). Ocorre também, neste estágio, a adsorção dos íons sulfatos sobre os núcleos de C-S-H formados.

Deve-se lembrar que as reações prosseguem de fora para dentro, portanto, a água difunde através dos produtos hidratados formados ao redor das partículas do clínquer, e dá continuidade à hidratação da fração interior ainda anidra (Hadley e Diamond, 2000). O estágio da aceleração se prolonga por algum tempo após o pico principal de liberação de calor.

Em seguida, a reação entra em desaceleração (estágio IV). Cerca de 2h após o pico principal, observa-se a formação de um ombro na curva. Devido à insaturação da solução, todo o sulfato volta para a solução e é consumido pela reação com o C3A, formando etringita (Sandberg, 2004). Na continuação da reação do C3A, ele interage com a etringita e forma monossulfoaluminato, responsável pelo efeito térmico que ocorre entre 15 e 30 horas de hidratação (Bonavetti *et al.*, 2001).

O período de desaceleração corresponde a uma redução drástica da taxa de crescimento do C-S-H. Aqui as partículas se ligam formando uma rede tridimensional resistente. As partículas menores já se hidrataram completamente, o C-S-H preencheu os espaços vazios, a água disponível para a hidratação diminuiu e o contato com a parte mais interna das partículas maiores, região ainda anidra, é dificultado devido ao recobrimento por C-S-H. A hidratação prossegue formando uma camada interna densa. (Hadley e Diamond, 2000; Bullard *et al.*, 2011; Scrivener *et al.*, 2019). Contudo, ainda não há um mecanismo que explique essa acentuada

desaceleração e a continuidade das reações em idades posteriores (Bullard *et al.*, 2011, Scrivener *et al.*, 2019).

Vê-se que a hidratação é dinâmica e, até que se complete, a composição dos produtos hidratados modifica-se no sentido de atingir a forma mais estável. O endurecimento continua após a consolidação da pasta, pela formação dos mesmos produtos, depositados nos vazios ou resultantes de interações, por exemplo, com os materiais cimentícios suplementares (SCM) em cimentos compostos ou misturas com substituição parcial do ligante por adições minerais (Thomas, 2013).

A maioria dos cimentos brasileiros possui pelo menos um desses SCM: filler calcário, pozolana e escória de alto forno. Isso leva à constituição de sistemas mais complexos no estudo dos fenômenos de hidratação e de formação da microestrutura, uma vez que cada constituinte tem uma participação particular nessa interação.

A presença do filler calcário promove o aumento da dissolução, pois sendo um material de preenchimento, ele ocupa melhor os vazios e favorece o cisalhamento entre as partículas, contribuindo, assim, com a aceleração da hidratação. Pelo efeito filler (preenchimento) e o aumento do volume de produtos hidratados também se observa o refinamento da microestrutura e o aumento da resistência à compressão (Thomas, 2013; Berodier e Scrivener, 2014; Maciel *et al.*, 2018).

Como visto anteriormente, no cimento Portland, o C3A em reação com o sulfato de cálcio forma a etringita (AFt), não estável, que entre 15 e 30 horas se transforma no monossulfoaluminato (AFm) (Bonavetti *et al.*, 2001). Essa conversão leva à redução de volume de produto hidratado de  $707\text{cm}^3/\text{mol}$  para  $309\text{cm}^3/\text{mol}$ . Já com a adição do filler calcário, o carbonato de cálcio também reage com o C3A formando o hemicarboaluminato de cálcio e o monocarboaluminato, que impedem a transformação da etringita; ambos contribuem para o aumento de volume de hidratos, respectivamente de  $285\text{cm}^3/\text{mol}$  e  $262\text{cm}^3/\text{mol}$  (Bonavetti *et al.*, 2001; Berodier e Scrivener, 2014). Vale ressaltar que a quantidade formada de etringita e de carboaluminatos depende do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e de  $\text{SO}_3$  no sistema, bem como da reatividade dos compostos de alumínio do clínquer ( $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$ ) e das fases reativas das adições.

Os materiais pozolânicos, por sua vez, consomem a portlandita formando C-S-H com relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  mais baixa do que o cimento, levando ao aumento da resistência

mecânica do sistema, ainda com vantagem em termos de volume, uma vez que nessa reação o aumento é de  $33 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para  $59 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Quando da adição de pozolanas, três efeitos sobre a hidratação do cimento devem ser considerados: efeito de diluição, efeito físico e efeito químico (Deschner *et al.*, 2012; Quarcioni *et al.*, 2014).

O primeiro é o efeito de diluição, devido à diminuição do teor de fase ativa representado pelo cimento, ou pelo fator de clínquer (Deschner *et al.*, 2012; Thomas, 2013). O segundo é relacionado à distribuição granulométrica, forma da partícula, área específica e teor de substituição do clínquer (Rahhal, 2007). O terceiro é o efeito químico, que varia de acordo com as características de cada material pozzolânico como: teor de fase vítrea, composição dessa fase (teores de silício e alumínio), solubilidade na solução da pasta de cimento, reação com a portlandita, formando compostos hidráulicos (reação pozzolânica), intensidade da reação, isto é, consumo de portlandita por grama de fase vítrea ou amorfa (grau de reatividade), pH da solução da pasta de cimento e temperatura ambiente (Deschner *et al.*, 2012; Abrão, 2019).

Com relação à escória de alto forno, ela é quase totalmente vítrea e reativa. Esse material reage também nas primeiras idades, mas tem teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inferior a 13%, portanto menor que algumas pozolanas, como a cinza volante e o metacaulim (Thomas, 2013; Abrão, 2019). A escória de alto-forno tem maior contribuição na formação da hidrotalcita, por conter teor de óxido de magnésio maior do que em outros suplementos e no cimento Portland, cerca de  $220 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

A hidratação da escória é influenciada pela liberação de portlandita (Deschner *et al.*, 2012; Thomas, 2013). Logo, só inicia posteriormente à hidratação inicial das fases do clínquer. Na precipitação do C-S-H, a partir da escória, a relação  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  é menor, uma vez que o teor de CaO é menor do que nos silicatos do clínquer. O teor de água combinada também é mais baixo. O desenvolvimento da resistência não está simplesmente relacionado com os resultados das primeiras idades. A escória que apresenta um aumento relativamente rápido inicialmente, pode mostrar aumento lento nas idades posteriores (Wyrzykowski e Lura, 2016).

Portanto, a hidratação do cimento está diretamente relacionada à composição química e mineralógica dos ligantes, ao proporcionamento entre as fases e às características físicas. A depender, pois, desses fatores e de outros como a dosagem e a execução das misturas cimentícias, dá-se a hidratação e forma-se uma complexa microestrutura

de produtos hidratados. Além disso, compõem essa microestrutura uma rede de vazios, pois nem toda a água é consumida na hidratação. O excesso é evaporado, deixando poros e capilares. A classificação da água existente na pasta hidratada é feita a partir da dificuldade de remoção (Mehta e Monteiro, 2014; Wyrzykowski e Lura, 2016):

- a) água quimicamente combinada: faz parte da estrutura molecular dos hidratos, pode ser liberada por aquecimento relativamente elevado e, quando retirada da estrutura molecular, pode causar retração;
- b) água interlamelar: está entre as estruturas lamelares do C-S-H, tem forte retenção por pontes de hidrogênio; só é perdida por forte secagem, portanto quando a umidade relativa do sistema (dentro da estrutura) chega na ordem de 11%, levando à retração significativa do material;
- c) água fisicamente adsorvida na superfície dos produtos de hidratação (principalmente C-S-H): pode ficar em até seis camadas moleculares retidas por pontes de hidrogênio. Essa água pode ser perdida significativamente quando a umidade relativa do sistema (dentro da estrutura) fica abaixo de 30%; a perda da água adsorvida pode causar retração;
- d) água capilar aprisionada: a água é considerada aprisionada nos capilares, quando estes têm diâmetros menores, na faixa entre 0,005 $\mu\text{m}$  e 0,05 $\mu\text{m}$ . A perda dessa água pode provocar retração;
- e) água capilar livre: a água é considerada livre quando ela está presente em capilares que possuem diâmetros maiores que 0,05 $\mu\text{m}$ . Essa água, quando perdida, não tem efeito no volume, ou seja, não provoca retração.

### 3.3.1.3 Principais produtos de hidratação do cimento

A partir das reações das fases anidras do cimento com a água são formados os produtos de hidratação, como mostra a Tabela 1, dos quais os principais são o silicato de cálcio hidratado ( $x\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ ), representado pela sigla C-S-H, o hidróxido de cálcio ou portlandita ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), representado por CH, o trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou etringita ( $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SO}_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ), representada por  $\text{C}_6(\text{A},\text{F})\text{S}_3\text{H}_{32}$  ou apenas AFt, o monossulfoaluminato de cálcio hidratado ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), representado por  $\text{C}_4(\text{A},\text{F})\text{S}\text{H}_{12}$  ou simplesmente AFm. Outros hidratos também costumam ser formados, a depender da composição do cimento, como brucita

(Mg(OH)<sub>2</sub>), hidrotalcita ([Mg<sub>0,75</sub>Al<sub>0,25</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>0,125</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>0,5</sub>), singenita (CaSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O), além do C-A-S-H (sílico aluminato de cálcio hidratado), que está presente em todos os sistemas com pozolanas ou escoria, entre outros.

Tabela 1 – Fases reagentes e produtos de hidratação (as reações ocorrem na presença de água)

Fases do clínquer	Outras fases reagentes	Produtos (representação)
C3S	-	C-S-H (silicato de cálcio hidratado) CH (portlandita)
C2S	-	C-S-H CH
C3A	Sulfatos de cálcio AFt	C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> (aluminato tetracálcico hidratado) C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> (aluminato dicálcico octahidratado) C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (hidrogranada) AFt (etringita) AFm (monossulfoaluminato)
C4AF	Sulfatos de cálcio	CH FH <sub>3</sub> (ferridrita) C <sub>4</sub> (A,F)H <sub>13</sub> (aluminato tetracálcico hidratado) C <sub>2</sub> (A,F)H <sub>8</sub> (aluminato dicálcico octahidratado) C <sub>3</sub> (A,F)H <sub>6</sub> (hidrogranada) AFt
MgO	-	MH (brucita) [Mg <sub>0,75</sub> A <sub>0,25</sub> (OH) <sub>2</sub> ]( $\bar{C}$ ) <sub>0,125</sub> (H) <sub>0,5</sub> (hidrotalcita)
K <sub>2</sub> O	Sulfatos de cálcio	KC $\bar{S}$ <sub>2</sub> H (singenita)

Fonte: Autor, adaptado de Cincotto (2020).

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é formado a partir da hidratação das fases silicatas (C3S e C2S) ou de reações pozolânicas e ocupa grande volume dos sólidos da pasta de cimento hidratada (em torno de 50% a 60%) (Mehta e Monteiro, 2014). É a fase mais importante em termos de resistência e permeabilidade. Tem organização lamelar da estrutura e arranjo irregular, com espaço muito pequeno entre as camadas (Scrivener *et al.*, 2016). As lamelas possuem dimensões coloidais (entre 1nm e 1,5nm e o diâmetro dos aglomerados até cerca de 1µm) e elevada área superficial (100 a 700m<sup>2</sup>/g). Nessas estruturas predominam as forças de Van der Waals conectando os sólidos (principal mecanismo de resistência e adesão entre as partículas sólidas) (Mehta e Monteiro, 2014).

O hidróxido de cálcio (CH), por outro lado, não contribui para a resistência. Os cristais de portlandita são placas de formato hexagonal, portanto morfologia prismática (Scrivener *et al.*, 2016). Ocupa em torno de 20% a 25% do volume de sólidos na pasta

endurecida. São sólidos muito maiores (dimensões entre 0,5 µm a 1,5 µm) e, por isso, têm baixa área superficial (Mehta e Monteiro, 2014).

Os sulfoaluminatos (AFt e AFm) ocupam de 15% a 20% do volume de sólidos da pasta hidratada. Esses produtos têm um papel secundário nas relações entre microestrutura e propriedades (Mehta e Monteiro, 2014). A quantidade de etringita e monossulfoaluminato depende da disponibilidade de sulfato de cálcio solúvel (CaSO<sub>4</sub>) e aluminato tricálcico (C3A) (Bonavetti *et al.*, 2001). A etringita tem forma de agulhas, enquanto o monossulfoaluminato tem formato relativamente circular. Altos teores de sulfoaluminatos tornam os compósitos cimentícios vulneráveis ao ataque por sulfatos, por conta da facilidade dessas fases de reagirem novamente (Scrivener *et al.*, 2016).

### **3.3.2 Agregado miúdo**

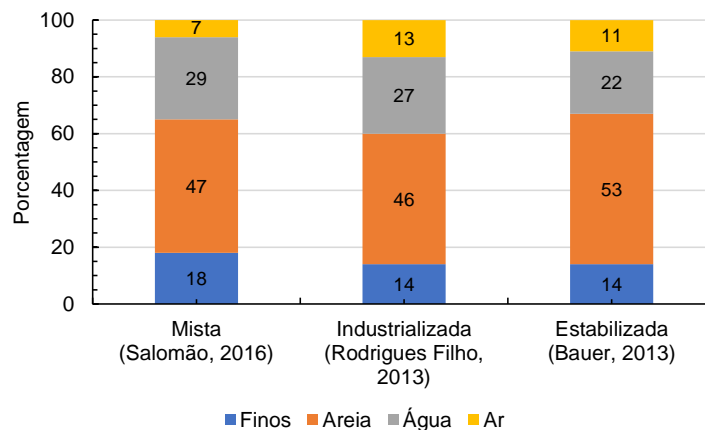
Por conta das exigências de menor viscosidade e acabamento mais aperfeiçoado, as argamassas de revestimento costumam ser produzidas com areias finas e de maior esfericidade. Além disso, outras características influenciam o comportamento da mistura, como a rugosidade superficial e a relação de aspecto. Nesse sentido, areias naturais, por exemplo, por serem genericamente mais esféricas em comparação a areias de brita, fornecem à argamassa maior fluidez (Tokudome, 2020). A maior demanda de água em argamassas com areia de brita, como estratégia para afastar os grãos do agregado e reduzir o coeficiente de atrito entre eles, não traz benefícios no estado endurecido (Tokudome, 2020).

No caso das argamassas estabilizadas essa ideia se mantém. Oliveira (2017) fez uma comparação da literatura entre composições de três tipos de argamassas – mista, industrializada e estabilizada – e mostrou que há variações na quantidade de finos, areia e água, muitas vezes relacionadas aos ligantes presentes na mistura, à origem do agregado e à incorporação de ar, como mostra a Figura 6.

A argamassa mista (cimento e cal) demandou maior quantidade de água (29%) devido à maior quantidade de finos (18%) e apresentou menor incorporação de ar (7%), já que não se utilizou aditivos incorporadores de ar (Oliveira, 2017). Vale comentar que se tem abandonado o uso da cal em composições de argamassas estabilizadas por razões ambientais de extração da matéria-prima e por conta do espaço nas centrais para mais um silo de armazenamento de material.

Já a argamassa industrializada, apesar de ter menos finos (14%), teve demanda de água parecida (27%), o que foi atribuído ao fato de a possibilidade da areia dessa argamassa ser uma areia de brita, reforçando o entendimento de que a morfologia menos arredondada exige maior quantidade de água para se alcançar maior fluidez (Tokudome, 2020). A quantidade de ar foi quase o dobro da mista (13%), reflexo do uso de aditivo incorporador de ar, em detrimento à cal.

Figura 6 – Comparação entre porcentagens de componentes de diferentes argamassas



Fonte: Autor, adaptado de Oliveira (2017).

Por fim, a argamassa estabilizada foi a que apresentou maior quantidade de areia (53%) e menor demanda de água (22%), ainda que tenha tido a mesma quantidade de finos que a industrializada (14%). Esse fato também foi associado à areia, que na estabilizada era natural e fina, e ao uso de incorporadores de ar na própria fabricação dos aditivos estabilizadores, o que garantiu uma incorporação de ar de 11%.

Nota-se que, assim como os demais componentes, a areia também pode influenciar no comportamento de misturas cimentícias. Contudo, no caso específico das argamassas estabilizadas, os estudos que abordam esse tipo de investigação ainda são escassos e mesmo nesta dissertação não serão aprofundados. Isso reforça a longa estrada que ainda se tem no curso do entendimento do complexo sistema que são as argamassas produzidas com aditivos estabilizadores de hidratação.

### 3.3.3 Aditivo estabilizador de hidratação

As informações presentes neste item e seus subitens são uma apresentação do que se tem na literatura. Como será visto, não existe consenso entre os pesquisadores.

Com os resultados que serão apresentados busca-se analisar tais afirmações. Logo, este item não necessariamente corresponde às proposições do presente trabalho.

Antes de tudo, deve-se esclarecer que, até então, os aditivos comercializados com a finalidade de manter a hidratação eram/são chamados de Estabilizadores de Hidratação (AEH) e as argamassas formuladas com esses produtos, fornecidas com o jargão “estabilizadas”. Porém, já se sabe que os AEH não são capazes de garantir a manutenção dos aspectos reológicos e a umidade, por isso outras estratégias são utilizadas com essa finalidade, como é o caso da película de água para o armazenamento.

Nesta Dissertação, os aditivos ainda estão sendo tratados como AEH, seguindo a convenção de mercado. Porém, deve-se pontuar que esta questão já está sendo discutida pela academia, a fim de tornar a terminologia mais adequada às funções e à finalidade destes produtos químicos.

Os Aditivos Estabilizadores de Hidratação (AEH) são produtos orgânicos da indústria química que têm sido utilizados na construção civil com o objetivo de controlar a hidratação do cimento e, assim, tentar manter, por mais tempo, concretos e argamassas no estado fresco. Considerando que, na prática, uma das principais exigências de uma mistura no estado fresco é a trabalhabilidade, também se espera que, quando do uso desses produtos, as misturas se encontrem, após a estabilização, ainda aptas para a operação e aplicação para a qual foram produzidas.

Aditivos com a função de postergar a pega do cimento começaram a ser utilizados pelas concreteiras para corrigir atrasos causados por contratemplos na entrega dos concretos. Muitas vezes, quando o caminhão betoneira, por alguma razão não conseguia chegar à obra a tempo da entrega, o material era perdido, porque não tinha como ser reutilizado no dia seguinte. Então, passou-se a adicionar produtos com a finalidade de paralisar temporariamente o processo de hidratação. Entretanto, nos últimos anos essa estratégia vem sendo usada não somente para reutilização de concretos, mas também para a produção de argamassas denominadas estabilizadas.

Este nome, como visto no item “3.2 Argamassas estabilizadas”, é atribuído às argamassas produzidas em centrais dosadoras e que utilizam na composição um aditivo específico, chamado aditivo estabilizador de hidratação, também conhecido como inibidor ou controlador de hidratação, capaz de postergar o endurecimento por



muito mais tempo que os retardadores convencionais. Há, dessa forma, uma dúvida sobre as diferenças entre esses produtos. Certamente, o efeito provocado por ambos é o de retardo da pega, porém os mecanismos pelos quais esse efeito se procede ainda não foram bem descritos na literatura (Berodier *et al.*, 2019).

Outrossim, há a hipótese da diferença de concentração das moléculas que compõem esses aditivos, ou seja, os estabilizadores são mais concentrados que os retardadores. No entanto, na maioria das vezes essas informações não são divulgadas pelas indústrias químicas de fabricação de aditivos.

As moléculas orgânicas mais comuns que constituem esses aditivos, sejam estabilizadores ou retardadores, são as de sais de ácido lignosulfônico, ácidos carboxílicos hidroxilados, e carboidratos como sacarose, glicose, polímeros de glicose e gluconato de sódio (Benini, 2005; Cheung *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2017). Além disso, outros compostos como o ácido cítrico, são usados para aplicações mais especializadas (Cheung *et al.*, 2011; Zou, 2020). Vale lembrar que também é possível um mix desses compostos em um mesmo aditivo, a depender da demanda de vendas, do tipo de cimento disponível no mercado, além das condições de fornecimento das matérias primas (custo e disponibilidade).

Berodier *et al.* (2019) fizeram uma revisão sobre os mecanismos de ação dos aditivos retardadores de pega são propostos. Para tal, os autores definem retardadores como:

Aditivos químicos cuja função principal é aumentar o tempo disponível para que os empreiteiros transportem, apliquem e acabem com segurança um determinado sistema de concreto antes que o material endureça. Esses aditivos agem na interface das fases aluminato, silicato e aluminossilicato de partículas de cimento, adiando o período de aceleração que ocorre durante a hidratação sem afetar adversamente o desenvolvimento de resistência a longo prazo do sistema. (Berodier *et al.*, 2019)

Eles apontam que os açúcares são uma classe de produtos químicos que estão prontamente disponíveis e são relativamente baratos. Esses produtos foram estudados por várias décadas, e vários grupos de pesquisa determinaram que o desempenho é fortemente dependente da estrutura química. Além disso, devido à alta basicidade do meio, a estabilidade dos açúcares redutores é muito pobre, podendo alguns produtos de degradação serem os responsáveis pelo retardo da pega (Berodier *et al.*, 2019).

Nas pesquisas desenvolvidas com retardadores a base de açúcares, verificou-se que o retardo se dá por mudanças de energia livre na superfície (reduzindo a reatividade) ou bloqueio do acesso à água. A sacarose, nesse sentido, é adsorvida em multicamadas que não podem ser removidas da superfície, enquanto os produtos de degradação da glicose são facilmente deslocados. A forte interação entre a sacarose e o C3A pode inibir a dissolução dessa fase em um mecanismo semelhante àquele descrito da interação do sulfato com o C3A e o C3S (Berodier *et al.*, 2019).

Além da sacarose, o ácido fosfônico e os fosfonatos são retardadores extraordinários bem conhecidos que até foram descritos como super-retardadores. Contudo, o mecanismo de ação que promove o retardo é diferente entre esses compostos químicos. A sacarose adsorve preferencialmente em silanol e hidratos de silicato por meio de ligações de hidrogênio, enquanto os fosfonatos adsorvem inespecificamente, principalmente por interações eletrostáticas (Berodier *et al.*, 2019). Esse é o principal desafio em relação aos retardadores: compreender a ampla gama de possíveis comportamentos de adsorção, por exemplo, ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas, ao projetar compostos mais eficazes que inibem a hidratação do cimento (Berodier *et al.*, 2019).

O retardo da hidratação consiste em dois efeitos, podendo ocorrer os dois ou um deles: o aumento da duração do período de indução e a redução da taxa de hidratação após o período de aceleração. Em alguns casos, pode haver também o aumento da taxa de hidratação após a aceleração (Cheung *et al.*, 2011).

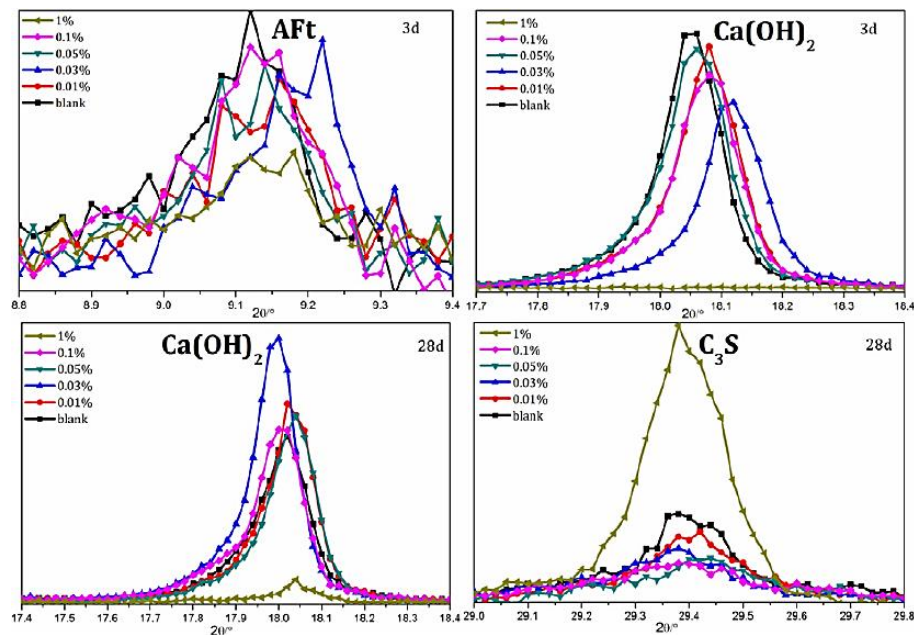
Quando do uso dos estabilizadores, observa-se que a estabilização e o consequente retardo da pega do cimento se dá pelo controle das reações de hidratação. Benini (2005), entretanto, defendeu que haveria diferenças entre retardadores e estabilizadores. O autor apontou que os retardadores, quando utilizados em altos teores, provocavam atraso imprevisível da pega, podendo ocorrer a inibição permanente da hidratação ou mesmo pega instantânea em ligantes deficientes em sulfato. Contudo, não foram descritos quais aspectos provocavam tais efeitos.

O uso de gluconato de sódio tornou-se cada vez mais recorrente. No estudo feito por Garraut *et al.*, 2011, observou-se a formação de um complexo com os íons aluminato provenientes do C3A, que se depositou sobre o C3S, impedindo a hidratação dessa fase (Garraut *et al.*, 2011). Em outro estudo, Ma *et al.*, 2015, ao avaliarem argamassas

produzidas com diferentes teores dessa molécula, entre 0,01% e 0,1% em relação à massa de cimento Portland e uma composição com 1% de gluconato, verificaram que o retardo na hidratação se deu proporcionalmente ao aumento do teor de gluconato utilizado (Ma *et al.*, 2015). Vale destacar que a principal variação entre as curvas de liberação de calor estava na duração do período de indução.

Verificou-se também que, para um teor de 1,0% de gluconato, para o tempo de acompanhamento da reação de 72h, não foi registrado nenhum evento de liberação de calor, ou seja, possivelmente as reações se mantiveram estabilizadas (Ma *et al.*, 2015). Não foi apontado se as reações de hidratação, nesta composição, procederam ou não após algum tempo. Entretanto, os resultados de difratometria aos 28 dias apontaram forte intensidade do pico de C<sub>3</sub>S, indicando que essa fase não teria hidratado muito bem até esse momento, como mostra a Figura 7 abaixo.

Figura 7 – Difratograma\* da hidratação do cimento nas idades de 3 e 28 dias.



Fonte: Ma *et al.* (2015). \*teores de gluconato de sódio puro em relação à massa de cimento.

Esses estudos, que buscam descrever a ação do gluconato de sódio serão abordados com maior aprofundamento no item “3.3.3.1 Mecanismos de ação do aditivo estabilizador de hidratação” que segue. No entanto, desde já, vale enfatizar que os aditivos comercializados são, na maioria das vezes, polifuncionais e possuem composições mistas que podem interferir no processo de hidratação. Logo, esse entendimento, na prática, ou seja, quando do uso de um aditivo e não apenas de um dos componentes dele, se torna muito mais complexo.

Aliado a isso, tem-se a precária clareza e padronização de definições técnicas sobre aditivos estabilizadores no Brasil e em outros países. O termo “aditivo estabilizador de hidratação” não está registrado em instrumentos normativos nacionais nem internacionais que discriminem os requisitos, as funções e outras informações deste produto para uso na construção civil. Também não estão registrados nas normas que tratam de aditivos para concretos e argamassas. Existem, em algumas dessas normas, atribuições que se aproximam das características e dos efeitos dos estabilizadores, mas que não descrevem especificamente esses produtos. E no caso particular das argamassas isso é ainda mais escasso.

A *ABNT NBR 11768 (2011) – Aditivos químicos para concreto de cimento Portland* considerava como “retardadores de pega” os aditivos que aumentavam o tempo de transição do estado plástico para o estado endurecido do concreto. A mesma norma, quando atualizada em 2019 (*ABNT NBR 11768 parte 1, 2019*), abandonou essa terminologia e instaurou a categoria de “aditivos controladores de hidratação do concreto”, a qual, porém, não tem uma descrição como a anterior, mas que, pelos requisitos, sobretudo o abatimento medido após 24h de mistura, seriam os retardadores de pega da versão anterior dessa norma.

Em nota de rodapé da Tabela 3 desta norma consta a ressalva “controladores de hidratação são conhecidos comercialmente como estabilizadores, inibidores, entre outros termos”. Enquanto isso, a *ABNT NBR 16826 (2020) – Aditivos para argamassas inorgânicas – Definição, classificação e métodos de ensaio*, específica de aditivos para argamassas, não cita nenhum produto relacionado a retardo de pega ou controle de hidratação.

Internacionalmente tem-se normas como a *ASTM C 494 (2019)*, que considera como “retardadores de pega de longa duração (tipo D)” os aditivos capazes de promover um retardo da pega do concreto superior a 4h. Já a norma *BS EN 934-2 (2012)* se assemelha à antiga *NBR 11768* e trata de retardadores de pega, mas também de conjuntos identificados como retardador/redutor de água/plastificante e retardador/super-redutor de água/superplastificante, produtos capazes de promover essas combinações de efeitos; a redução de água e a plastificação são descritas como função primária, enquanto o retardo da pega, como função secundária. Note-se que, outra vez, não se alude ao termo “estabilizador de hidratação”, que é frequentemente utilizado, no Brasil, entre pesquisadores e no mercado em geral.

Em síntese, não há um consenso sobre o que distingue, de fato, os aditivos retardadores de pega dos aditivos estabilizadores de hidratação: se o teor utilizado, a composição, a concentração, o mecanismo de ação ou ainda uma combinação desses fatores. Entretanto, essa falta de consenso, aliada ao caráter inovador da tecnologia de argamassas estabilizadas no Brasil, se configura como um objeto de estudo.

Do ponto de vista técnico, como apresentado, não existem normas específicas para argamassas estabilizadas e o termo “aditivo estabilizador de hidratação” não é assumido pelas normas vigentes que tratam de argamassas e concretos. E do ponto de vista científico, as poucas pesquisas que já foram feitas mostram que misturas produzidas com esses aditivos apresentam características e propriedades que exigem controle adequado.

### 3.3.3.1 *Mecanismo de ação do aditivo estabilizador de hidratação*

Atualmente, um composto muito utilizado como retardador da pega do cimento e que, portanto, é o principal componente dos estabilizadores de hidratação, é o gluconato de sódio. Existem outros gluconatos (como os de potássio, de magnésio e de cálcio) que apresentam ação menos eficiente no controle da hidratação das fases típicas do cimento Portland (Singh, 1976). De maneira geral, os gluconatos são agentes quelantes, isto é, têm como propriedade a capacidade de atrair íons metálicos em determinados meios.

Os gluconatos são formados a partir de uma sequência de processos químicos, a começar pela oxidação da molécula de glicose ( $C_6H_{12}O_6$ ), oriunda, por vezes, da hidrólise da molécula de sacarose ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ). A oxidação da glicose se dá pela inserção de um átomo de oxigênio no radical alcoxi (-COH), resultando em uma molécula de ácido glucônico ( $C_6H_{12}O_7$ ), com radical carboxila (-COOH). No entanto, esta molécula é instável, pois no meio alcalino da pasta de cimento é neutralizado formando gluconato de sódio ( $C_6H_{11}NaO_7$ ).

O gluconato de sódio é o principal agente responsável pelo processo de estabilização da hidratação. Nesse sentido, importantes pesquisas desenvolvidas com compostos quelantes em misturas cimentícias têm mostrado que a temporária redução da intensidade da hidratação não ocorre apenas, e nem preferencialmente, pela complexação de cálcio, que inibiria a precipitação da portlandita (Garrault *et al.*, 2011; Cheung *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2015). Na verdade, essas pesquisas apontam que

ocorre, preferencialmente, a adsorção do quelante diretamente nos locais de dissolução, sobretudo do C3S, e o possível envenenamento da nucleação e do crescimento do C-S-H (Garrault *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2015).

Uma das primeiras propostas de mecanismos de retardo da hidratação, quando do uso de aditivos retardadores, foi a de Juenger e Jennings (2002). Os autores estudaram a utilização de açúcares e sugeriram que a adsorção dessas moléculas em núcleos de hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) envenenam o crescimento desses hidratos. Verificou-se que uma vez consumida toda a sacarose, seguiu-se um período de crescimento heterogêneo, produzindo maiores áreas superficiais devido ao maior número de núcleos, induzindo assim o comportamento do produto químico de “acelerador retardado”. No entanto, o mecanismo exato de interação da sacarose com os íons e superfícies produzidos durante a hidratação do cimento, bem como a estrutura dos complexos formados a partir dessa interação, não foi discutido pelos autores.

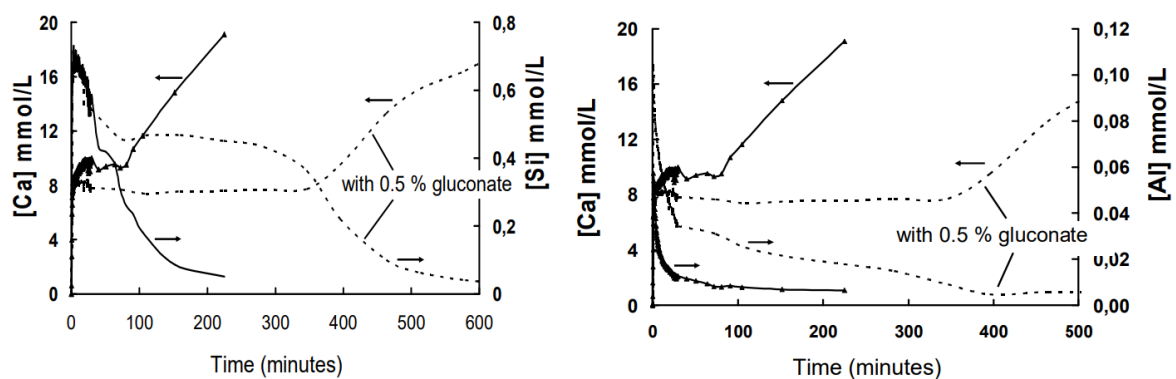
Mais tarde, Garrault *et al.* (2011) utilizaram gluconato de sódio como agente retardador em pastas de C3S puro e de cimento. Verificou-se que quanto maior o teor de gluconato, maior o período de indução da pasta de C3S, mas também menor o calor dissipado no pico de aceleração. Nessa pasta houve aumento na concentração inicial dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Atribuiu-se este efeito à formação de gluconato de cálcio, que consome parte dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ , promovendo insaturação e maior dissolução do C3S.

Depois dessa dissolução inicial, constatou-se que a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  se manteve constante; ocorreu uma espécie de reposição cíclica, ou seja, todo o cálcio capturado pelo gluconato era repostado por dissolução. A aceleração foi retardada pela adsorção de gluconato de cálcio nos núcleos de C-S-H. Apenas quando o gluconato chegou no limite de sua eficiência é que a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  subiu e o C-S-H foi precipitado, e os demais hidratos.

Na hidratação do cimento com gluconato aconteceu parecido, como mostra a Figura 8. No entanto, observou-se uma diminuição nas concentrações de alumínio e silicato, enquanto a de cálcio permaneceu constante. Deu-se, pois, o mesmo processo de reposição de cálcio pela dissolução dos complexos formados com o gluconato e adsorvidos sobre os núcleos de C-S-H. Porém, a formação de gluconato de alumínio foi mais efetiva no retardo da hidratação. Depois que a quantidade de alumínio ficou

bem baixa é que a concentração de cálcio aumentou e os núcleos começaram a crescer (precipitação de C-S-H), provocando maior dissolução do C3S. O gluconato de alumínio depois foi consumido para formação de novos núcleos de C-S-H. O período de indução durou enquanto a concentração de gluconato (limite de sua eficiência) permaneceu superior a um valor limite para o qual os núcleos de C-S-H recém precipitado não eram mais envenenados por adsorção (Garrault *et al.*, 2011).

Figura 8 – Concentração de cálcio, silicato e alumínio na hidratação do cimento sem gluconato puro e com 0,5% de gluconato puro.



Fonte: Garrault *et al.* (2011).

Ma *et al.* (2015) também mostraram que o retardo na pega do cimento é atribuído principalmente ao retardo da hidratação do C3S, mas também pode envolver o retardo da hidratação do C3A. Sustentou-se a hipótese de que o gluconato de sódio prefere adsorver diretamente nos locais de dissolução do C3S do que quelar íons para bloquear sua hidratação. Propôs-se que o mecanismo de ação do aditivo envolve dois regimes de dosagem distintos. Em doses mais baixas, o gluconato não é capaz de neutralizar completamente os sítios ativos de dissolução do C3S; assim, não há ácido glucônico disponível para adsorver na superfície de C3A. Em dosagens mais altas, o gluconato de sódio residual, após adsorver completamente na superfície de C3S retardando sua hidratação, hidrolisa para aumentar as concentrações de  $\text{Na}^+$  e ácido glucônico. O ácido glucônico remanescente impede a dissolução do sulfato de cálcio, além de adsorver na superfície do C3A, após se complexar com o  $\text{Ca}^{2+}$ , retardando também a hidratação do C3A.

Recentemente, Wang *et al.* (2020) estudaram a ação quelante de um aditivo chamado “quelante de íons”. Este produto é capaz de quelar  $\text{Ca}^{2+}$  livre e migrar na matriz de cimento e reagir com  $[\text{SiO}_3]^{2-}$  ou  $[\text{CO}_3]^{2-}$  em rachaduras e poros, produzindo algum

crystal para reparar rachaduras. Este agente quelante de íons é à base de anidrido maleico ( $C_4H_2O_3$ ), água deionizada, solução de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) com uma concentração de volume de 30% e solução de hidróxido de sódio (NaOH) com uma concentração de 0,10 mol/L a 90-95°C (proporção de 1:1:0,3:1), para uma quantidade de íons cálcio quelados de 813 mg/g.

Os autores constataram que o pico principal de liberação de calor da pasta de cimento com quelante iônico foi superior ao da pasta de cimento sem quelante iônico. A taxa de hidratação foi aumentada, respectivamente em 0,10 mW/g, 0,33 mW/g e 0,29 mW/g, para os teores em massa de 0,25%, 0,5% e 0,75%. Isso mostra que o quelante de íons acelerou a hidratação do C3S, sendo que o efeito de 0,5% do aditivo foi o maior. A taxa exotérmica da pasta de cimento com 0,75% do quelante iônico foi reduzida, ou seja, o uso excessivo pode inibir a hidratação de C3S. O aumento na taxa de hidratação ocorreu devido à ação do produto de quelar íons  $Ca^{2+}$  e acelerar a dissolução do C3S, promovendo a geração de produtos de hidratação. O excesso de aditivo quelará uma quantidade de  $Ca^{2+}$  que pode reduzir a formação de C-S-H, levando à diminuição da taxa de hidratação (Wang *et al.*, 2020).

Este estudo reforça a proposição de que um quelante que tenha preferência apenas por quelar  $Ca^{2+}$  e não por adsorver sobre as partículas do cimento ou dos núcleos de hidratos, na verdade acelera a hidratação e não a retarda, devido à insaturação do meio em íons  $Ca^{2+}$ , provocada pelo quelante, e a consequente maior dissolução das partículas de cimento. No entanto, como visto, não há consenso sobre o mecanismo de ação do gluconato de sódio, e isso fica ainda mais complexo, pois na composição do AEH não está presente apenas este componente, existem outros compostos que podem levar a efeitos secundários, além de diferentes interações a depender do tipo de cimento e de adição mineral utilizada.

### 3.3.3.2 *Efeitos associados ao uso do aditivo estabilizador de hidratação*

O primeiro efeito observado em grande parte dos estudos sobre argamassas estabilizadas é o da redução de água. O estabilizador de hidratação pode reduzir significativamente a quantidade de água necessária para se alcançar uma mesma consistência que a de uma argamassa convencional, aumentando assim a fluidez da mistura (Ma *et al.*, 2015; Neto *et al.*, 2019).



Para alguns autores isso ocorre devido à maior incorporação de ar, promovida pelo próprio aditivo estabilizador, pois ele possui na composição um percentual de aditivo incorporador de ar, responsável pela garantia da sua eficácia (Bauer *et al.*, 2015). Bauer (2014) verificou maiores teores de ar incorporado em argamassas estabilizadas, entre 10% e 13%. Assim como Jantsh (2015), que verificou que as argamassas formuladas para 36h e 72h de estabilização pertenciam à classe C da *NBR 13281/2001*, isto é, com valores superiores a 18% de volume de ar incorporado. Essa associação entre aditivos é comum e, neste caso, se dá ao fato de os aditivos estabilizadores de hidratação não atuarem muito bem apenas na presença de água. Assim, com o uso de um tensoativo, como o incorporador de ar, as partículas anidras são neutralizadas e a capacidade de molhamento aumenta, favorecendo a reação de hidratação e tornando a ação do estabilizador mais eficiente (Romano, 2013).

A tendência à maior incorporação de ar favorece o aumento do volume e a diminuição do consumo de cimento, bem como a diminuição da densidade e, com isso a argamassa se torna mais leve, o que é bom para a melhoria da produtividade, visto que a aplicação fica menos exaustiva. Contudo, aumenta-se a porosidade e, conseqüentemente, a mistura tenderia a apresentar resultados mais favoráveis à permeabilidade e menos satisfatórios para os parâmetros de resistência mecânica.

Por outro lado, Ma *et al.* (2015), quando do uso de gluconato de sódio puro, verificaram ganho de resistência mecânica. No entanto, o mecanismo por trás desse aumento da resistência à compressão não foi descrito pelos autores, que levantaram a hipótese de que o gluconato de sódio altera a energia de superfície do C-S-H devido à adsorção, aumentando assim as forças coesivas entre os C-S-H.

### **3.3.4 Aditivo Incorporador de Ar**

Argamassas em geral possuem em sua composição aditivos que tem a função de facilitar a aplicação, como os incorporadores de ar (AIA). No caso das estabilizadas, muitas vezes são utilizados em conjunto AEH e AIA, pois ainda que a contribuição do AEH para a incorporação de ar seja considerável, não é suficiente. O ar incorporado influencia o sistema globalmente em diversos aspectos, nos estados fresco e endurecido: mobilidade de partículas, densidade, porosidade, permeabilidade, módulo de elasticidade, resistência de aderência e resistência mecânica (Ferraz *et al.*, 2019).

A geração das bolhas se dá na fase contínua (pasta). As bolhas se formam a partir da agitação mecânica da solução com água e o incorporador de ar. O aditivo, então, é responsável pela formação de uma película na superfície água-ar, que mantém a bolha estável por mais tempo. Isso se dá por conta da modificação da tensão superficial do meio líquido e consequente aumento da capacidade de molhamento do pó. Assim, são criadas pontes entre as partículas de cimento e as bolhas de ar.

De um lado das moléculas do aditivo há um grupamento polar que se afina à água ou a outras espécies químicas polares e, do outro, um grupamento apolar que não tem essa afinidade. O cisalhamento imposto durante a mistura faz com que as várias moléculas do aditivo se aproximem e formem as bolhas de ar. Nesse processo, tanto o volume quanto a estabilidade das bolhas dependem do teor de água, tipo e característica do ligante, temperatura, tipo e teor de aditivo (Romano, 2013).

De maneira geral, aditivos tensoativos, como é o caso dos incorporadores de ar, modificam a capacidade de molhamento do meio, reduzindo a quantidade de água para o amassamento. Romano (2013) fez um resumo dos efeitos no teor de ar incorporado em misturas cimentícias dos tipos de materiais e práticas de produção em obra. Essas observações estão apresentadas resumidamente na Tabela 2, logo adiante.

Quando formadas a partir de meios mecânicos (agitação), as bolhas se deformam à medida em que ocorre o cisalhamento e tendem a se dividir em bolhas menores. Assim, a pressão interna aumenta, tornando as esferas mais instáveis. Essa instabilidade faz com que as bolhas menores tendam se unir (menor energia), formando bolhas maiores. Esse processo é chamado coalescência e é inversamente proporcional à viscosidade do meio aquoso. Logo, maior estabilidade das bolhas pode ser conseguida com meios aquosos com maior viscosidade (Romano, 2013; Ferraz *et al.*, 2019).

Em síntese, a ação do aditivo estabilizador se dá, primordialmente, no processo de hidratação do cimento. Caso as adições minerais também sejam reativas (por exemplo escórias e pozolanas) e dependendo das condições do meio para a ocorrência dessas reações, o produto pode também atuar junto a esses materiais. Contudo, o aditivo estabilizador também possui um agente incorporador de ar na composição, influenciando os estados fresco e endurecido.

Tabela 2 – Efeitos dos tipos de materiais e práticas de produção em obra no teor de ar incorporado em misturas cimentícias

Material / Prática de obra	Alteração	Efeito no teor de ar
Cimento	Aumento do teor	↓
	Aumento da finura	↓
	Aumento no teor de álcalis	↑
Adições minerais	Cinza volante	↓↓
	Sílica ativa	↓↓
	Escória de alto forno	↓
	Metacaulim	↔
Agregados	Aumento da extensão granulométrica	↓
	Aumento da quantidade de areia	↑
Aditivos químicos	Superplastificantes	↑
	Retardadores	↑
	Aceleradores	↔
Relação água/cimento	Aumento	↑
Abatimento	> 150mm	↓
	Até 150mm	↑
	< 75mm	↓
Produção/Misturador	Batelada	↑↓
	Misturador de alta capacidade	↑
	Alta rotação	↑
	Maior tempo de mistura	↑
Transporte	Longo tempo	↓
	Remistura	↑
Aplicação e acabamento	Bombeamento	↓
	Projeção	↓
	Vibração	↓
	Excesso de acabamento	↓

Fonte: Romano (2013). Aumento no teor ( ↑ ); Alteração insignificante ( ↔ ); Diminuição no teor ( ↓ ).

## 4 MATERIAIS

### 4.1 Cimentos

Foram escolhidos seis diferentes tipos de cimento, comumente comercializados no mercado brasileiro. Optou-se por fazer um estudo com esta variedade de cimentos, de modo a identificar as diferenças na interação entre os aditivos estabilizadores de hidratação e os ligantes, relacionadas estritamente ao tipo. A Tabela 3 apresenta os tipos de cimento utilizados e suas respectivas características de fabricação.

Tabela 3 – Características de fabricação dos cimentos utilizados

Cimento	Tipo	Adição	Fornecimento	Classe de Resistência (MPa)
CP II E	Composto	Escória de Alto Forno	Granel	40
CP II F	Composto	Filler Calcário	Granel	40
CP II Z	Composto	Pozolana	Granel	40
CP III	Alto Forno	Escória de Alto Forno	Granel	40
CP IV	Pozolânico	Pozolana	Granel	40
CP V	Alta Resistência Inicial	Filler Calcário	Granel	ARI

Fonte: Autor.

### 4.2 Areia

Considerando a revisão bibliográfica feita nesta pesquisa, que mostrou a necessidade de areias finas ou médias na composição das estabilizadas, optou-se por não utilizar as frações de areias do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), sugeridas pela *ABNT NBR 7215 (2019) – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos*. Foi utilizada uma areia da região metropolitana de São Paulo, cuja caracterização está apresentada mais adiante.

### 4.3 Aditivos

Foram escolhidos dois diferentes aditivos estabilizadores de hidratação (AEH) utilizados pelas centrais dosadoras, ambos fornecidos líquidos. Como aditivo incorporador de ar (AIA) optou-se por um que fosse compatível com ambos os estabilizadores. Para tal, os fornecedores foram consultados. A Tabela 4, a seguir, mostra algumas características destes aditivos.

A escolha de um aditivo com finalidade de uso para concreto deu-se em função do panorama que se tem no mercado. A maioria das centrais dosadoras de argamassas foram, anteriormente, concreteiras e costumam aplicar os mesmos métodos de controle de dosagem de concreto para a produção das argamassas. Algumas delas

ainda permanecem fornecendo concretos. Logo, viu-se a necessidade de identificar possíveis divergências quando do uso, em argamassas, de um aditivo estabilizador de hidratação para concreto.

Tabela 4 – Características dos aditivos estabilizadores e incorporador de ar de acordo com a ficha dos produtos

Aditivo	Cor	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Finalidade de uso	Dosagem indicada
AEH - M	Marrom Claro	1,100 – 1,140	Argamassa	Teor de 0,2% a 0,8% em função da quantidade de ligantes totais (cimento + adição)
AEH - T	Marrom	1,100 – 1,140	Concreto e Argamassa	Teor de 0,2% a 1,0% em função da quantidade de ligantes totais (cimento + adição)
AIA	Castanho avermelhado	0,990 – 1,030	Argamassa	50 a 300 ml a cada 100 kg de cimento

Fonte: Fichas técnicas dos fornecedores.

## 5 MÉTODOS

O objetivo, inicialmente, foi identificar as diferenças na reação química quando variados o tipo de cimento e o tipo e teor de AEH. Buscou-se definir um teor ótimo do aditivo para a produção das argamassas, correspondente a uma estabilização de 36h – comum nas obras. Contudo, constatando-se que o comportamento na argamassa não foi como na pasta, decidiu-se avaliar os impactos de aspectos da mistura no processo de estabilização. Assim, o programa experimental teve 5 etapas.

**1ª ETAPA:** escolha e caracterização das matérias primas;

**2ª ETAPA:** avaliação da hidratação de pastas de 6 diferentes cimentos da *ABNT NBR 16697 (2018) – Cimento Portland – Requisitos*, e 2 diferentes AEH – um próprio para argamassas e outro destinado a concretos e argamassas, com 7 teores de cada um deles e mais as referências sem AEH. Assim, foi possível definir o teor ótimo de aditivo a ser utilizado para o tempo de estabilização pretendido de 36h.

**3ª ETAPA:** comparação da estabilização entre pastas e argamassas de cimento CP V e aditivo AEH – T, com os teores do aditivo definidos na etapa anterior. Além disso foi ensaiada também a argamassa de referência, sem AEH.

**4ª ETAPA:** levantamento e avaliação de hipóteses para as divergências na estabilização entre pastas e argamassas;

**5ª ETAPA:** avaliação do volume de ar incorporado nas argamassas.

Com exceção das pastas da primeira etapa, todas as misturas (pastas e argamassas) foram produzidas com AIA na composição, dosado em função da massa de cimento. Os teores de AIA foram definidos de modo que, em associação ao AEH ou não, as argamassas tivessem um volume de ar incorporado (VAI) de  $20\% \pm 2\%$ . As composições ensaiadas no presente trabalho estão detalhadas ao longo da discussão dos resultados.

### 5.1 1ª Etapa: Caracterização das matérias primas

#### 5.1.1 Caracterização física das matérias primas sólidas

##### 5.1.1.1 Distribuição granulométrica dos cimentos

A distribuição granulométrica dos cimentos foi quantificada em um granulômetro a laser Helos KR, Sympatec ilustrado na Figura 9, com range de análise é de 0,1 a

350 $\mu$ m. O ensaio se dá por meio da dispersão do laser em meio aquoso. Neste sistema ocorrem três fenômenos: reflexão (retorno da luz ao atingir anteparo), refração (desvio da luz ao atravessar dois meios com diferentes velocidades de propagação) e difração (desvio da luz após passagem próxima a um anteparo). Assim, a lente do equipamento detecta o desvio do laser por difração ao atingir a borda das partículas, permitindo a medida do tamanho das partículas.

Figura 9 – Granulômetro a laser Helos KR, Sympatec.



Fonte: Romano (2018).

Foi utilizada água como solvente, uma vez que, devido à rapidez da totalidade do ensaio (menos de 5 minutos), não ocorrem alterações morfológicas relevantes na análise. Em todos os casos a quantidade de material utilizada foi entre 14mg e 16mg. Além disso, o pó foi previamente disperso com uma quantidade fixa de água (50mL) em um recipiente de metal utilizando-se um misturador IKA Labortechnik RW 20, a 1000 rpm, durante 1 minuto.

#### 5.1.1.2 *Distribuição granulométrica da areia*

A distribuição granulométrica da areia foi determinada em um equipamento Qicpic, Sympatec (Figura 10), com lente de resolução mínima de 10 micra e dispersão via seca por ação de queda (Gradis). Utilizou-se 500g de areia seca que foi adicionado na calha vibratória com frequência de vibração constante em 40% da potência do equipamento, resultando em vazão constante de queda.

Figura 10 – Equipamento Qicpic, Sympatec.

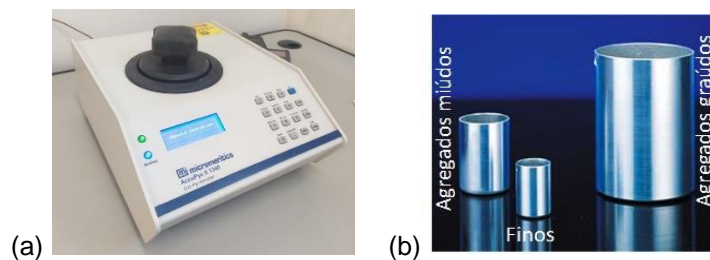


Fonte: Romano (2018).

#### 5.1.1.3 Densidade Real

Para a aferição da densidade real foi utilizada a técnica de picnometria de gás. O picnômetro é um equipamento que determina o volume verdadeiro do sólido, independente da porosidade, considerando a variação da pressão dentro de uma câmara de volume conhecido. Costuma-se utilizar o gás Hélio, pois além de inerte, este o gás penetra facilmente nos poros do sólido, devido ao pequeno tamanho de seus átomos. Nesta pesquisa foi utilizado um equipamento Multipicnômetro, da marca Quantachrome MVP 5DC, ilustrado na Figura 11, e o resultado quantificado por uma média de 5 determinações para cada matéria-prima.

Figura 11 – Picnômetro de gás Hélio, Quantachrome MVP 5DC (a) e opções de porta-amostra (b).



Fonte: Autor.

O equipamento possui duas câmaras de volume conhecido, equivalendo uma ao porta-amostra e a outra a uma câmara de expansão (referência), as quais são ligadas por uma válvula (válvula de expansão), inicialmente sem comunicação. Cada uma das amostras foi pesada em uma balança analítica e colocada no equipamento. Em seguida, injetou-se o gás He na câmara de referência. Com a abertura da válvula de expansão houve transferência do gás Hélio para a câmara na qual encontrava-se a

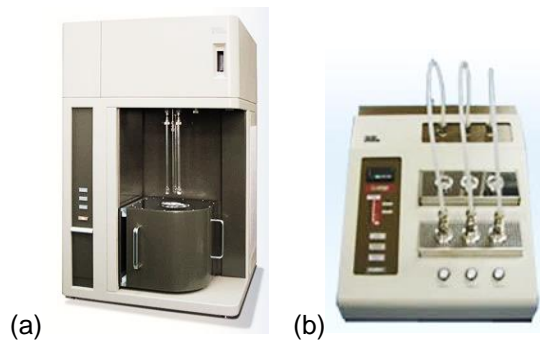


amostra. Admitindo-se um comportamento ideal do gás He e conhecendo-se o seu número de mols, o volume do sólido presente no porta-amostra pode ser calculado. Como a massa era conhecida e o volume ocupado foi calculado, a densidade real foi obtida a partir da relação massa/volume.

#### 5.1.1.4 Área Superficial Específica

As medidas de área superficial específica foram realizadas em um equipamento Belsorp Max (Figura 12 a), com pré-tratamento das amostras em temperatura de 40°C e pressão de  $10^{-2}$  psi por 16 horas em fluxo de N<sub>2</sub> em um equipamento Belprep vac-II (Figura 12 b). Tomou-se como base, para execução deste ensaio, a técnica conhecida como BET (desenvolvida por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmet e Edward Teller), também chamada de teoria de adsorção multimolecular.

Figura 12 – Equipamentos Belsorp Max (a) e Belprep vac-II (b).



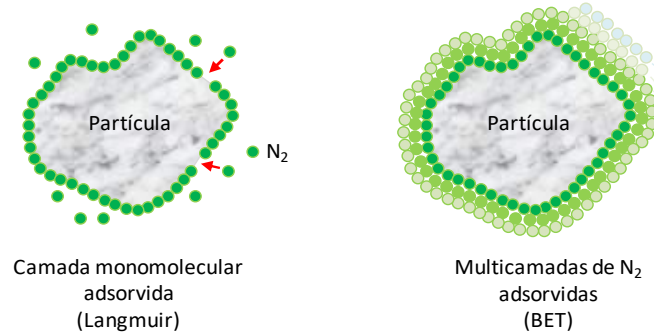
Fonte: Romano (2018).

Trata-se de um método de adsorção física de gás aperfeiçoado da teoria monomolecular de Langmuir, baseando-se no conceito de multicamadas. A adsorção é um fenômeno de concentração de uma substância (adsorbato ou soluto) sobre a superfície de um sólido, ou líquido (adsorvente) e ocorre devido à presença de forças intermoleculares desbalanceadas nas moléculas que se encontram na interface, as quais são responsáveis pela atração de moléculas de outras substâncias, equilibrando as forças atrativas e diminuindo a energia superficial.

Nesse sentido, a adsorção de multicamadas é obtida a partir do aumento gradativo da pressão de nitrogênio à amostra que permanece na temperatura criogênica. A primeira camada de N<sub>2</sub> adsorvida ocorre à baixíssima pressão, o que torna inviável e imprecisa sua mensuração. No entanto, de acordo com a hipótese adotada por Brunauer, Emmett e Teller, a adsorção da segunda camada do gás somente ocorre após o completo e ordenado preenchimento da superfície da partícula na primeira

camada, visando preencher todos os poros, a assim ocorre sucessivamente nas camadas seguintes. A Figura 13 ilustrada a diferença entre os métodos de adsorção propostos por Langmuir e de BET.

Figura 13 – Diferenças conceituais dos métodos de adsorção propostos por Langmuir (esquerda) e de BET (direita).



Fonte: Romano (2013).

## 5.1.2 Caracterização química e mineralógica das matérias primas sólidas

### 5.1.2.1 Análise química por via seca (FRX)

A análise química por via seca se dá por Fluorescência de Raios X (FRX), um método baseado na contagem das intensidades (número de raios X por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos constituintes da amostra excitada. Quando o feixe de raios X colide com a amostra, o elétron é excitado para um nível de energia mais elevado e, ao mesmo tempo, os elétrons desses níveis mais altos de energia realizam um salto quântico para preencher a vacância deixada. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, que é emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica e bem definida para cada espécie química, cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Neste trabalho, a análise química dos cimentos, a partir da fluorescência de raios X, foi realizada seguindo as diretrizes gerais da *ISO/FDIS 29581 – Parte 2 (2009) (E) "Cement – Test Methods – Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence"*. Para tal, utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca PANalytical, modelo Minipal Cement, ilustrado na Figura 14, com pastilhas fundidas em máquina de fusão marca Claisse modelo M4, utilizando-se fundentes à base de mistura de tetraborato de lítio/metaborato de lítio, com proporção de 1,0g de amostra para 6,75g

de fundente. O espectrômetro foi calibrado utilizando-se padrões internos e verificado com padrões NIST 638, IPT 35 e IPT 48.

Figura 14 – Espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado no trabalho.



Fonte: Romano (2018).

#### 5.1.2.2 *Análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX)*

Na análise por Difração de Raios-X (DRX), os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada, e o método mais comum é fazer com que um elétron de alta energia (gerado no cátodo do tubo catódico) colida com um alvo metálico (ânodo).

Após a colisão o elétron é excitado para um nível de energia mais distante do núcleo, fazendo com que haja uma vacância em seu nível de energia original. Este vazio é ocupado instantaneamente por outro elétron de uma camada mais externa, liberando um fóton de raio X que corresponde à diferença de energia entre as duas camadas.

Para cada transição de níveis de energia, um comprimento de onda distinto é emitido. Como a energia de cada nível varia em função da espécie química, cada tipo de elemento produz radiações características em diferentes comprimentos de onda. As amostras foram preparadas conforme mostra a Figura 15.

Figura 15 – Etapas para a preparação da amostra para o ensaio de difração de raios X.



Fonte: Romano (2018).

Nesta pesquisa, os ensaios foram realizados em um equipamento Empyrean, Panalytical, com detector PIXcel3D ilustrado na Figura 16, com radiação de cobre, utilizando uma fenda automática de 0,5°, filtro de Níquel e frequência de *spinning* de 2 s por rotação. As medidas foram feitas com passo de 0,013°, permanecendo em cada passo por 60 s, no intervalo de  $5^\circ < 2\theta < 70^\circ$ . Optou-se por esta configuração visando a obtenção da contagem do pico máximo em torno de 30.000.

Figura 16 – Difratorômetro de raios X Empyrean, Panalytical utilizado para caracterização mineralógica.

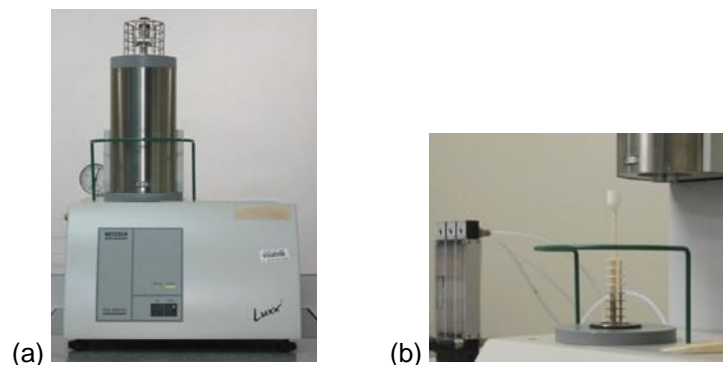


Fonte: Romano (2018).

#### 5.1.2.3 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica determina a perda de massa da amostra em função da temperatura. As subseqüentes perdas de massa registradas ao longo do ensaio são atribuídas à decomposição de umidade livre, desidroxilação e descarbonatação. Neste estudo, os ensaios foram realizados em um equipamento Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança – STA409EP, conforme ilustrado na Figura 17. Foi utilizado cadinho de alumina com volume de 3,4 mL, sem tampa.

Figura 17 – Equipamento Netzsch, modelo TASC 414/4 acoplado a uma termobalança - STA409EP (a). Em (b) ilustra-se o porta-amostra.



Fonte: Mario S. Takeashi.

A quantidade de pó foi padronizada em 0,8g com a finalidade de reduzir as distorções decorrentes de variação da massa inicial, que podem afetar a difusão de água e dióxido de carbono pela estrutura porosa da amostra e, conseqüentemente, resultar em deslocamento dos picos das perdas de massa. A temperatura foi aumentada até 1000 °C mantendo-se a taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Gás N<sub>2</sub> 5.0 analítico foi utilizado para proteção da balança (fluxo de 20 mL/minuto) e os gases volatilizados purgados a uma taxa de 60 mL/minuto.

### **5.1.3 Caracterização dos aditivos**

#### **5.1.3.1 pH**

O pH das amostras dos aditivos foi determinado de acordo com a *ABNT NBR 11768 (2019) – Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Parte 3: Ensaio de caracterização*. Para a realização do ensaio, 100ml da amostra foi homogeneizada em um béquer à temperatura mantida em 25°C. O eletrodo do equipamento foi imergindo na amostra e a leitura foi realizada quando o valor de pH estabilizou. As leituras foram realizadas em triplicata no equipamento Mettler Toledo Seven Compact apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Equipamento Mettler Toledo Seven Compact para medição do pH.



Fonte: Ferraz (2021).

#### **5.1.3.2 Teor de sólidos**

Essa técnica, também chamada matéria seca, é utilizada para determinar a concentração de compostos ativos nos aditivos e consiste em submeter uma amostra do aditivo líquido à uma temperatura de 105°C, provocando a evaporação da água e compostos voláteis. A amostra, inicialmente pesada, deve ficar a essa temperatura por um período mínimo de 8 horas. Após a secagem total da amostra a massa final é também registrada e o cálculo é realizado pela diferença das massas.

## 5.2 2ª Etapa: Avaliação da pasta cimentícia

Na 2ª etapa desta pesquisa, as misturas foram formuladas com 100g de cimento cada, relação água/cimento igual a 0,4, e avaliadas por meio do ensaio de calorimetria de condução isotérmica, descrito no próximo subitem (5.2.1). As pastas foram preparadas em um equipamento de alta energia, com uma hélice do tipo cowles, mantendo-se a rotação em 10000 rpm por 1,0 minuto. Foram utilizados diferentes teores dos aditivos, conforme será apresentado na discussão dos resultados.

### 5.2.1 Calorimetria de condução isotérmica

Com o ensaio de calorimetria de condução isotérmica é possível acompanhar as reações de hidratação do cimento, considerando a consecutiva liberação de calor. As reações que se procedem até a consolidação estão diretamente relacionadas à composição das misturas. Logo, variam com as características físico-químicas dos materiais componentes, bem como com o uso de adições, aditivos químicos, teor de água, solubilidade das fases do clínquer, além de outros fatores, dentre eles, a temperatura e a pressão ambiente.

Neste trabalho, o acompanhamento da cinética de reação química foi realizado em um calorímetro isotérmico, TAM Air (TA Instruments), com precisão de  $\pm 20 \mu\text{W}$ , à temperatura de 23°C e pressão atmosférica, ilustrado na Figura 19.

Figura 19 – Calorímetro isotérmico TAM Air (TA Instruments).



Fonte: Ferraz (2021).

Foram ensaiados diferentes teores de aditivo estabilizador de hidratação (AEH), portanto, para cada teor acompanhou-se até determinado tempo. Definiu-se como parâmetro para o encerramento do ensaio a ocorrência do período de desaceleração do teor mais elevado ou o limite de 168h, muito acima do tempo meta (36h), de modo

que os principais picos de liberação de calor e períodos da hidratação fossem registrados.

Conforme apresentado na Figura 4 – Estágios da evolução típica da hidratação do cimento Portland comum., o processo de hidratação é dividido em várias etapas: (I) indica o período de dissolução que finaliza com o início da indução (período representado por II), o qual se estende até o início do período de aceleração (III); neste período, há formação mais acentuada dos produtos de hidratação do cimento. O AEH atua diretamente no prolongamento do período de indução, mas pode ter impactos na sequência das reações, como será discutido nesta dissertação.

A estratégia foi avaliar o impacto da variação do tipo e teor de AEH na reação de hidratação de diferentes cimentos. Definiu-se como objetivo secundário estipular o teor de aditivo para um tempo de estabilização de 36 horas, um tempo intermediário no que se costuma observar no mercado: estabilizações entre 24h e 48h nas pastas cimentícias e comum na prática dos canteiros de obras.

Para quantificação do tempo de estabilização definiu-se o tempo de transição entre os períodos de indução e aceleração (representado por  $t_3$ ) durante o monitoramento da liberação de calor de reação do cimento conforme reportado por Fujii *et al.* (2015). Para a definição da taxa de reação no período de aceleração, foi calculado o coeficiente angular (representado por  $\alpha$ ) da reta traçada entre A e B, pontos arbitrários no trecho reto do mesmo período (consultar Figura 4 – Estágios da evolução típica da hidratação do cimento Portland comum.).

### **5.3 3ª, 4ª e 5ª Etapas: Avaliação das argamassas**

As argamassas foram avaliadas também por calorimetria de condução isotérmica, conforme apresentado no subitem 5.2.1 e foram medidas a densidade e o volume de ar incorporado, descritos a seguir. As composições de referência foram formuladas com proporção cimento:areia, em volume, de 1:6. Este proporcionamento costuma ser adotado nas centrais dosadora e foi recomendado pela banca de qualificação.

#### **5.3.1 Densidade e volume de ar incorporado**

A densidade e o volume de ar incorporado foram determinados conforme descrito na *ABNT NBR 13278 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado.*

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A literatura considera que o “retardo da hidratação”, tratado neste trabalho como uma consequência do “processo de estabilização” consiste em dois efeitos, podendo ocorrer os dois ou apenas um: o aumento da duração do período de indução e a redução da taxa de hidratação após o período de aceleração. Porém, em alguns casos, pode ocorrer o aumento desta taxa de hidratação durante a desaceleração (Cheung *et al.*, 2011).

Notadamente, estes efeitos acontecem em momentos distintos: um afeta a indução, quando a mistura ainda está no estado fresco, e o outro, a desaceleração, quando o endurecimento já caminha para a consolidação. Ambos serão discutidos neste item, porém com ênfase para o “prolongamento do tempo de indução” ou, simplesmente, “tempo de estabilização”. Isto porque a manutenção da mistura no estado fresco é uma das principais respostas que se esperam de uma argamassa estabilizada.

É importante reforçar que, apesar desta Dissertação de Mestrado enfatizar a avaliação das reações químicas de hidratação e o prolongamento do tempo de indução, o processo de estabilização não se restringe a isto, pois compreende também os aspectos físicos e reológicos. Esse adendo é fundamental, sobretudo do ponto de vista prático, pois para garantir a aplicabilidade e o bom desempenho dos sistemas em que as argamassas estejam inseridas, é necessário que haja a trabalhabilidade adequada e o ganho de resistência requerido.

### 6.1 Hipóteses levantadas a partir da revisão bibliográfica

A primeira etapa desta pesquisa, correspondente à extensa revisão bibliográfica sobre o tema abordado e a ensaios preliminares realizados no laboratório, resultou no levantamento de hipóteses quanto às causas e efeitos do uso do AEH em associação ao cimento. Estas hipóteses estão reunidas na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 – Hipóteses levantadas a partir da revisão bibliográfica

Evento	Hipóteses	Comentário
Tempo de estabilização	Os materiais constituintes influenciam o tempo de estabilização	O aditivo estabilizador de hidratação age de acordo com o sistema em que está inserido, assim o tempo de estabilização varia com o tipo de cimento e o tipo de aditivo
	O teor de aditivo influencia o tempo de estabilização	Quanto maior o teor de aditivo maior o tempo de estabilização



Mecanismos de estabilização da hidratação	Captura de íons $\text{Ca}^{2+}$ do cimento	O aditivo estabilizador age apenas sobre os íons $\text{Ca}^{2+}$ liberados pelo cimento
	Captura de cátions da solução	O aditivo estabilizador é capaz de quelar outros cátions da solução, além do $\text{Ca}^{2+}$ , liberados pelo cimento e/ou outros componentes
	Complexos formados pela ação do gluconato	Os complexos formados pelo gluconato de sódio com os íons da solução ( $\text{Ca}^{2+}$ e/ou outros) mantêm a solução saturada por reposição (Garrault <i>et al.</i> , 2011), impedindo a dissolução das partículas do cimento, pois o nível de insaturação crítico não é atingido até determinado momento; quando da inatividade do aditivo, então a insaturação é atingida e a dissolução é retomada
	Adsorção dos complexos formados do aditivo com os cátions nas partículas do cimento	O aditivo forma complexos com os íons cálcio e alumínio (este último preferencialmente), que se depositam sobre os pontos de nucleação de C-S-H (Garrault <i>et al.</i> , 2011)
	Adsorção das moléculas do aditivo estabilizador nas partículas do cimento	As moléculas do aditivo preferem se depositar sobre os pontos de dissolução do C3S, podendo, a depender do teor, também adsorver sobre as partículas de C3A (Ma <i>et al.</i> , 2015)
	Impedimento da precipitação da portlandita e crescimento do C-S-H	A precipitação de portlandita e o crescimento rápido de C-S-H parecem ser os responsáveis pela reativação das reações do cimento sem o estabilizador (Scrivener <i>et al.</i> , 2019), sendo assim, o impedimento da dissolução de $\text{Ca}^{2+}$ , pela ação do quelante, promove o atraso na precipitação da portlandita e do C-S-H postergando a entrada no período de aceleração
	Inatividade do quelante por variação na concentração	A inatividade se dá pela diminuição progressiva da concentração de gluconato na solução ao longo do tempo de estabilização, proporcional ao teor de aditivo utilizado, até o instante em que a concentração é tal que o aditivo não consegue mais impedir o crescimento dos núcleos de C-S-H
	Reação dos íons quelados	A depender do teor de aditivo utilizado, os íons quelados retornam ou não para a solução e podem reagir novamente durante o processo de aceleração; parte dos íons reage tardiamente e outra parte permanece quelada, mas pode ser lixiviada
	Fluxo de liberação de calor	Não ocorrem mudanças na curva de liberação de calor

		liberação de calor, após o período de indução, isto é, as reações se mantêm as mesmas após o tempo de estabilização
	Ocorrem mudanças na curva de liberação de calor	Após a inativação do aditivo parte dos íons quelados permanecem complexados e não voltam para a solução e não reagem, assim o uso do aditivo estabilizador altera a cinética de hidratação e as reações durante e após a estabilização; a curva sofre alterações tanto na intensidade dos picos (calor liberado), quanto na taxa de hidratação (velocidade)
Formação dos produtos hidratados	O uso do aditivo influencia a formação dos produtos hidratados	Com o uso do aditivo estabilizador ocorrem mudanças na microestrutura e/ou no volume dos produtos de hidratação
	Perda de água de amassamento por evaporação	O aditivo não é capaz de manter a água de amassamento até o fim da estabilização sem que ela evapore, assim a perda dessa água interfere na formação dos produtos hidratados
Trabalhabilidade após o tempo de estabilização	Perda da consistência devido à perda de água de amassamento por evaporação	O aditivo não é capaz de manter a água de amassamento até o fim da estabilização sem que ela evapore, assim a perda dessa água interfere na reologia da mistura;
	Perda da consistência devido à mudança das cargas superficiais das partículas de cimento, facilitando a aglomeração	As moléculas do aditivo estabilizador provocam mudanças nas cargas superficiais por adsorverem nas partículas do cimento, facilitando a aglomeração;
	Perda da consistência devido à perda de ar incorporado, devido à menor estabilidade das bolhas	Vários fatores podem influenciar a estabilidade das bolhas de ar, dentre eles a viscosidade do meio líquido e as cargas elétricas das partículas; se o estabilizador tem ações sobre essas características da mistura, então a perda de ar incorporado após a estabilização pode ser impactada pelo uso do aditivo estabilizador;
	Perda da consistência devido à formação de núcleos de hidratos	O aditivo estabilizador não paralisa a hidratação, mas reduz a taxa de hidratação, logo alguns núcleos de hidratos são formados e, ainda que sejam impedidos temporariamente de crescer, provocam a perda de consistência
Controle da trabalhabilidade	Incorporação da película de água na re-mistura	Como a argamassa não será utilizada imediatamente após a mistura, ela não precisa estar com a trabalhabilidade desejada para o momento da aplicação, sendo assim parte da água de amassamento pode ser adicionada no momento da re-mistura, podendo essa

		quantidade de água ser equivalente à da película de água, assim basta re-misturar, não sendo necessária a retirada da película após a estabilização
Momento de aplicação	Argamassa aplicada imediatamente após a mistura ou antes do tempo de estabilização previsto	Se aplicada imediatamente após a mistura, a argamassa estabilizada mantém as propriedades do estado fresco como desejado, porém perde água para o meio e para o substrato antes de completar a hidratação, fazendo com que a resistência mecânica diminua (Casali <i>et al.</i> , 2020)
	Argamassa aplicada imediatamente após o tempo de estabilização definido	Se aplicada imediatamente após o tempo de estabilização definido, a argamassa estabilizada não mantém as propriedades do estado fresco como desejado, pois aglomera, naturalmente e/ou perde água para o meio; a resistência mecânica é influenciada pelo teor de aditivo: quanto maior o teor menor a resistência mecânica (Casali <i>et al.</i> , 2020)
	Argamassa aplicada após o tempo de estabilização definido	Possivelmente a argamassa estará com a trabalhabilidade muito comprometida, pois terá entrado no período de aceleração e o enrijecimento terá iniciado
Incorporação de ar	Aumento da incorporação de ar	O aditivo para funcionar melhor precisa de um meio apolar, por isso tem em sua composição também um aditivo incorporador de ar, que garante essa mudança de polaridade
Porosidade	Aumento da porosidade total	É provocado pelo aumento do volume de ar incorporado e, ao longo do tempo pode continuar aumentando por conta da lixiviação
Resistência mecânica	Perda pelo aumento do volume de ar incorporado	O aditivo estabilizador, por ter na sua composição também um aditivo incorporador de ar, promove maior volume de vazios
	Perda pela modificação da microestrutura pela formação de hidratos de menor resistência	Ocorre interferência na cinética de hidratação, o que provoca a formação de produtos com estrutura diferente dos que se formam na reação típica do cimento
	Perda pelo menor volume de produtos hidratados que promovem resistência	Pela captura de íons promovida pelo quelato e que não são devolvidos para a solução para reagirem após a estabilização, o volume de produtos hidratados diminui, tornando a microestrutura menos densa e mais porosa; o uso de um produto capaz de devolver os íons quelados para o meio pode controlar melhor esse efeito
	Ganho pela maior quantidade de pontos de nucleação	Existe um teor ótimo de aditivo capaz de promover ganho de resistência pelo

		efeito de aceleração retardada, devido ao maior número de pontos de nucleação ativos gerados com os complexos formados (Ma <i>et al.</i> , 2015; Juenger e Jennings, 2002)
Resistência de aderência	Perda da resistência de aderência superficial: é decorrente da tendência à lixiviação de íons para a superfície com a evaporação da água de amassamento	A presença dos complexos formados pelo quelante e lixiviados para a superfície reduzem a resistência superficial de aderência
	Perda da resistência de aderência: é decorrente dos produtos hidratados formados na zona de contato entre a argamassa e o substrato	Os produtos hidratados formados na região de contato da argamassa com o substrato são menos resistentes, devido à migração dos complexos formados pelo quelante também para essa região
Eflorescência	É decorrente da lixiviação dos complexos formados pelo quelante	A totalidade ou parte dos complexos formados pelo quelante não reagem e se tornam lixiviáveis
Fissuração	Aumento da fissuração	A tendência à lixiviação provoca o trânsito de água e complexos quelados nos capilares e o consequente aumento das fissuras, que também pode ser oriundo da má formação da microestrutura, devido ao postergamento das reações, da captura excessiva de cálcio que não retorna para a solução e, por isso, não reage, da perda de água e/ou do envenenamento dos hidratos
Retração por secagem	Diminuição	Diminuindo-se a formação de produtos hidratados, menor é a redução do volume pela perda de água, que provoca retração
	Aumento	A perda de água de amassamento leva à maior retração, pois a demanda de água para formação dos produtos se mantém, mas parte dela é perdida por evaporação, provocando a retração dos produtos já formados

Fonte: Autor.

Sem dúvida, ainda há um longo caminho a ser percorrido na direção da compreensão do AEH e das suas interações em misturas cimentícias, especialmente as argamassas. No entanto, no presente trabalho buscou-se compreender um pouco mais sobre os aspectos químicos da estabilização da hidratação do cimento. As outras questões acima apresentadas não foram objeto de pesquisa deste estudo, mas ficam aí disponíveis e podem servir de inspiração para trabalhos futuros.

## 6.2 1ª Etapa: Caracterização das matérias primas

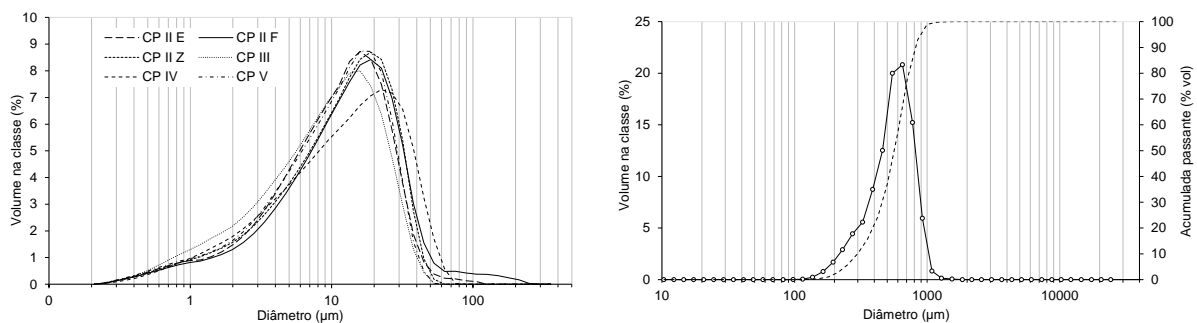
O programa experimental desta Dissertação de Mestrado iniciou com a escolha e caracterização das matérias primas. Neste subitem estão os resultados desta primeira etapa do programa, a começar pelos materiais sólidos e depois os aditivos.

A caracterização física, química e mineralógica serve para verificar se os materiais utilizados estão dentro dos padrões conhecidos e garantir possíveis associação do comportamento das misturas estudadas à origem e características desses materiais.

### 6.2.1 Materiais sólidos

A Figura 20, a seguir, apresenta a distribuição granulométrica dos cimentos e da areia, respectivamente. Todos os cimentos apresentam uma distribuição granulométrica semelhante, com exceção do CP II F, que possui partículas acima de 100 micra, e do CP IV, que apresenta grande volume de partículas entre 30 e 60 micra. Também é possível observar que, por ser um cimento de alto forno, o CP III possui mais partículas finas que os demais. A areia apresenta alguma quantidade de material pulverulento, porém é muito baixa. A distribuição do agregado apresenta partículas entre 100 micra e 1mm, portanto, razoavelmente estreita.

Figura 20 – Distribuição granulométrica discreta dos cimentos (à esquerda) e da areia (à direita).



Fonte: Autor.

Vale destacar em relação aos cimentos, que apesar do ensaio ter sido realizado em água, não houve dissolução considerável de algumas partículas dos cimentos compostos, pois os ensaios foram finalizados em menos de 5 minutos.

Na sequência, a Tabela 6 reúne os dados de área específica por BET, densidade real e de diâmetro D10, D50 e D90 da distribuição granulométrica desses materiais. Apesar de apresentar uma parcela de partículas grandes, o CP II F tem área

específica alta, indicando que a morfologia das partículas não é tão esférica. A densidade real dos cimentos é bem semelhante, com exceção do CP IV, que é bem mais leve, devido à maior quantidade de material pozzolânico. O CP V ARI apresenta a maior densidade real.

Tabela 6 – Área específica por BET, densidade real, D10, D50 e D90 dos materiais sólidos

Material	Área específica por BET (m <sup>2</sup> /g)	Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
CP II E	1,88	3,10	2,66	12,32	29,66
CP II Z	1,47	3,03	2,56	13,35	31,34
CP II F	1,86	3,09	2,92	14,31	35,85
CP III	1,41	3,00	1,92	10,36	26,43
CP IV	1,74	2,87	2,45	14,06	38,75
CP V ARI	1,49	3,14	2,41	12,12	28,52
Areia	-	2,66	300	580	850

Fonte: Autor.

A Tabela 7 traz a análise química por Fluorescência de Raios X (FRX) dos cimentos, os valores de quantidade de massa estão dados em porcentagem. Como esperado, os cimentos CP V e CP II F apresentam maior quantidade de cálcio, enquanto o CP IV, a menor quantidade, devido à porcentagem elevada de material pozzolânico. Além disso, O CP IV tem baixo percentual de sulfato de cálcio e alto de aluminatos, o que pode afetar a pega.

Tabela 7 – Análise química por Fluorescência de Raios X (FRX) dos cimentos – (% de massa)

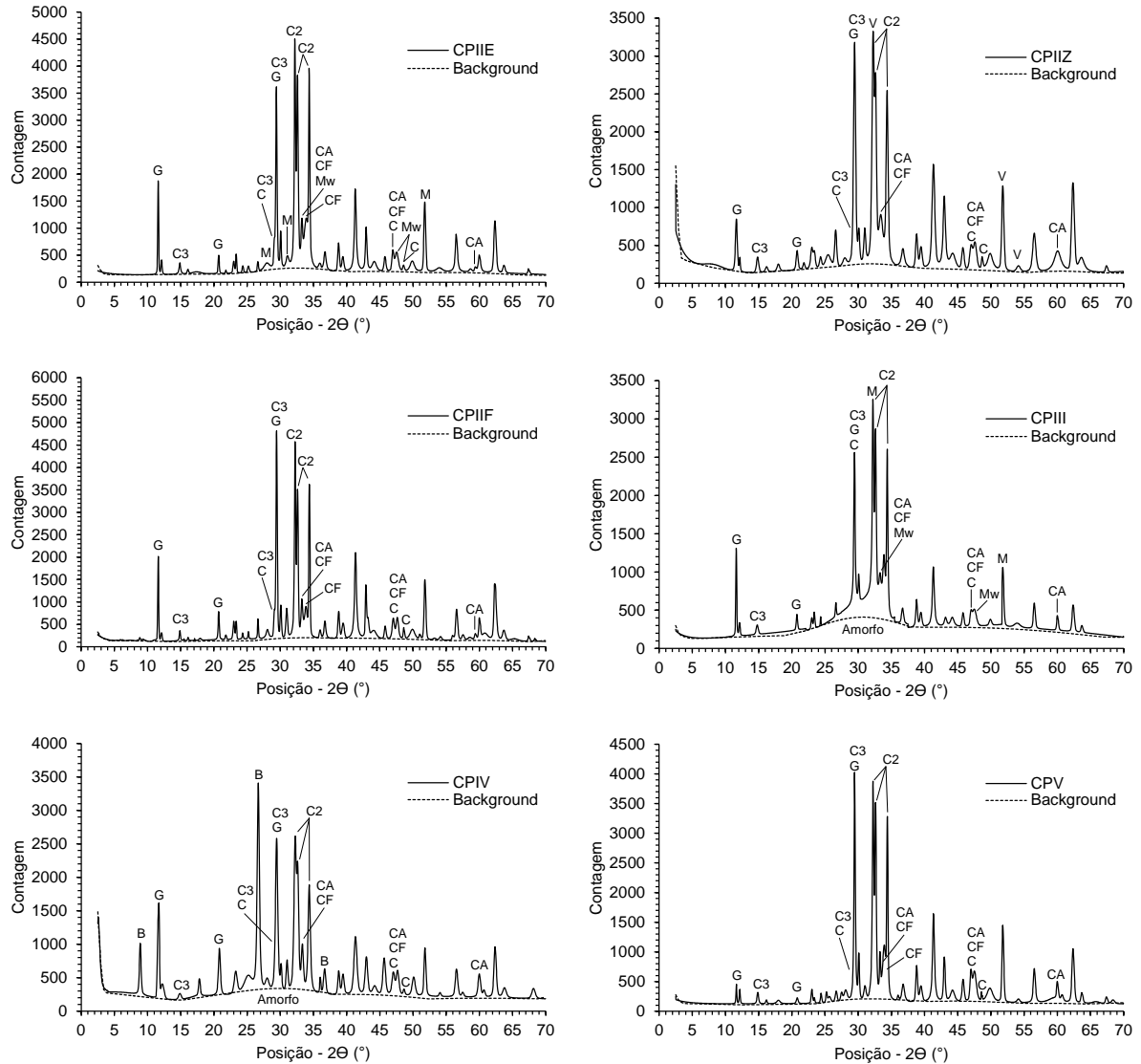
Cimento	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	SrO	PF
CP II E	19,6	5,82	2,69	57,8	5,62	2,92	0,15	0,76	0,28	0,12	0,16	0,06	3,62
CP II Z	22,2	5,76	2,91	54,3	6,48	2,46	0,21	1,18	0,31	0,10	0,07	0,17	4,37
CP II F	17,6	4,14	2,59	58,4	6,36	2,64	0,16	0,93	0,23	0,12	0,07	0,09	7,09
CP III	27,8	8,71	1,79	50,5	4,13	2,79	0,31	0,53	0,37	0,06	0,27	0,14	2,61
CP IV	32,2	9,45	3,45	41,8	4,82	1,70	0,24	1,59	0,43	0,08	0,09	0,07	4,24
CP V	18,0	4,94	3,07	60,3	5,53	2,79	0,13	0,79	0,25	0,13	0,13	0,06	4,36

Fonte: Autor.

A Figura 21, abaixo, apresenta a análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX) dos cimentos anidros. Em seguida, a Tabela 8 reúne as principais informações sobre os compostos identificados nas DRXs. Como se vê os cimentos com escória (CP II E e CP III) apresentam compostos característicos, que os diferenciam dos demais, como Melilita e Merwinita. Isso ocorre também para os cimentos com pozzolana (CP II Z e CP IV), que tem em sua composição Biotita e Vesuvianita. Esses quatro cimentos

ainda apresentam o halo amorfo, com maior proeminência no CP III e no CP IV, o que é esperado, por conta da presença da escória e da pozolana, respectivamente.

Figura 21 – Análise mineralógica por Difração de Raios X (DRX) dos cimentos anidros.



Fonte: Autor.

Tabela 8 – Principais informações sobre os compostos identificados nas DRXs dos cimentos anidros

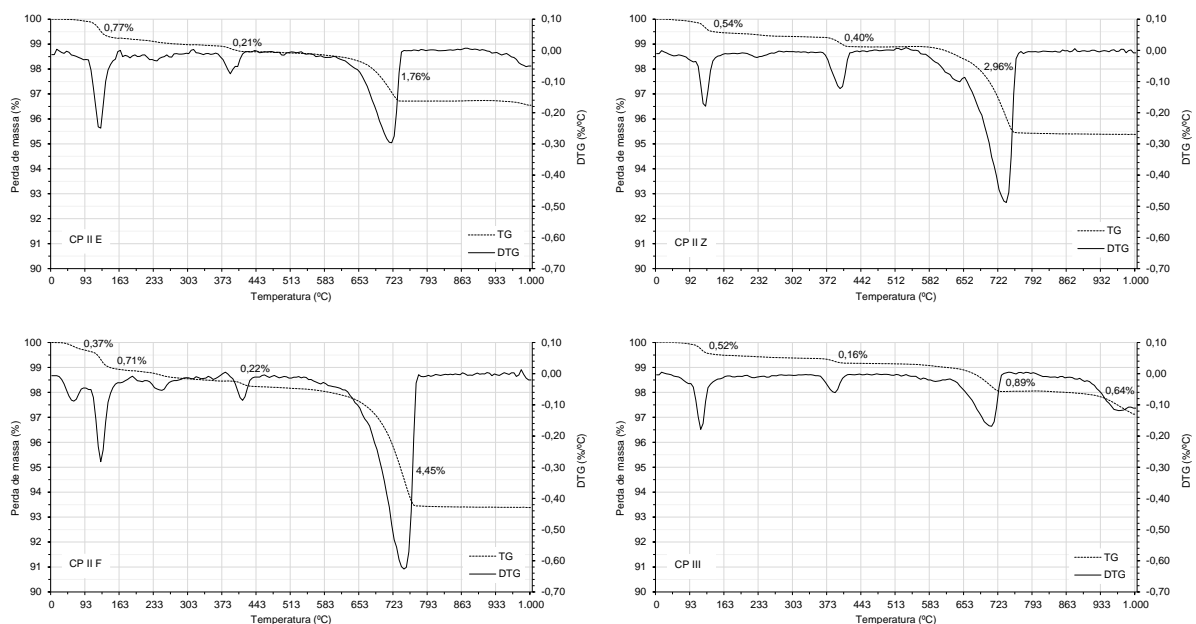
Composto	Fórmula Molecular	Símbolo utilizado	Principais picos (°)	Presente em
Silicato Tricálcico (C3S)	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	C3	14,95 29,37 29,51	Todos os cimentos
Silicato Dicálcico (C2S)	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	C2	32,60 32,89 34,29	Todos os cimentos

Aluminato Tricálcico (C3A)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	CA	33,80 47,95 59,50	Todos os cimentos
Ferroaluminato Tetracálcico (C4AF)	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	CF	33,53 33,90 47,07	Todos os cimentos
Calcita	$\text{CaCO}_3$	C	29,18 46,85 48,20	Todos os cimentos
Gipsita (Sulfato de cálcio)	$\text{CaSO}_4$	G	11,75 20,92 29,26	Todos os cimentos
Melilita	$(\text{Ca,Na})_2(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Al,Si})_2\text{O}_7$	M	28,94 31,15 51,92	CP II E e CP III
Merwinita	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	Mw	33,41 47,71 48,46	CP II E e CP III
Vesuvianita	$\text{Ca}_{10}(\text{Mg,Fe})_2\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_5(\text{OH,F})_4$	V	32,59 51,90 54,72	CP II Z
Biotita	$\text{K}(\text{Mg,Fe}^{2+})_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH,F})_2$	B	8,79 26,59 36,80	CP IV

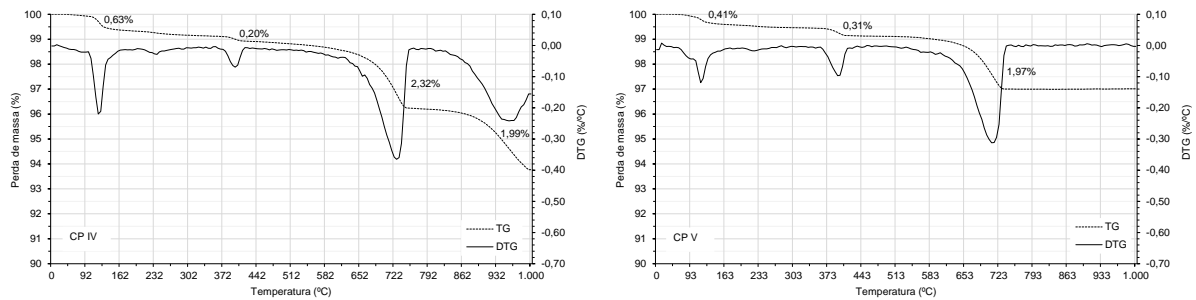
Fonte: Autor.

A Figura 22, a seguir, apresenta as termogravimetrias dos cimentos anidros. Esses dados reforçam que o CP II F possui a maior quantidade carbonato de cálcio, pico registrado entre 550 e 800°C. A presença de CH não indica necessariamente uma pré-hidratação do cimento, pois a cal livre pode hidratar ainda dentro do moinho, durante a produção do ligante.

Figura 22 – Termogravimetrias dos cimentos anidros.







Fonte: Autor.

A pré-hidratação do cimento é melhor avaliada pela perda de massa entre o final da decomposição dos sulfato de cálcio hidratados e o início da decomposição da portlandita, ou seja, entre 90 e 400°C. Esse dado é importante de ser apontado, pois a pré-hidratação do cimento tem um efeito significativo na eficiência de aditivos químicos, como os AEH. Neste caso, podendo prejudicar o processo de estabilização e retardo (Cheung *et al*, 2011).

### 6.2.2 Aditivos

A Tabela 9 apresenta os resultados da caracterização dos AEH feita a partir dos ensaios de pH e teor de sólidos. Os valores de densidade foram fornecidos pelo fabricante. Como é possível notar, o AEH – M tem praticamente a metade do teor de sólidos do AEH – T, além do pH e da densidade do segundo serem maiores.

Tabela 9 – Caracterização dos aditivos estabilizadores de hidratação

Aditivo	pH a 25°C	Teor de sólidos	Densidade a 25°C (kg/m <sup>3</sup> )
AEH – M	6,60	22,5	1,115
AEH – T	7,35	40,1	1,197

Fonte: Autor.

Ambos os aditivos são formulados à base de gluconato de sódio, conforme especificado na ficha técnica disponibilizada pelo fabricante. Outras moléculas também constituem esses produtos que, porém, não são discriminadas nas fichas.

### 6.3 2ª Etapa: Avaliação das pastas cimentícias de diferentes cimentos e AEH

Neste item serão discutidos os resultados da 2ª etapa do programa experimental, a qual restringiu-se à pasta cimentícia, a fim de verificar em um sistema menos complexo, como se procede a ação dos Aditivos Estabilizadores de Hidratação (AEH). Foram avaliados 6 tipos de cimentos e dois tipos de AEH. O proporcionamento dessas misturas está descrito abaixo, na Tabela 10.

Tabela 10 – Proporcionalamento das pastas da 2ª etapa: seis cimentos e dois AEH

Teor de AEH (%)	Tipo de Cimento*	Cimento (g)	Água (g)	AEH – T (g)**	AEH – M (g)**
0	CP	100	40	-	-
0,1	CP	100	39,9	0,1 (0,04)	-
0,2	CP	100	39,8	0,2 (0,08)	-
0,3	CP	100	39,7	0,3 (0,12)	-
0,4	CP	100	39,6	0,4 (0,16)	-
0,5	CP	100	39,5	0,5 (0,20)	-
0,6	CP	100	39,4	0,6 (0,24)	-
0,7	CP	100	39,3	0,7 (0,28)	-
0,4	CP	100	39,6	-	0,4 (0,09)
0,5	CP	100	39,5	-	0,5 (0,11)
0,6	CP	100	39,4	-	0,6 (0,14)
0,7	CP	100	39,3	-	0,7 (0,16)
0,8	CP	100	39,2	-	0,8 (0,18)
0,9	CP	100	39,1	-	0,9 (0,20)
1,0	CP	100	39,0	-	1,0 (0,23)

Fonte: Autor. \*Essa matriz se repetiu para todos os tipos de cimento (CP): II E; II F; II Z; III; IV e V. \*\*Estão apresentadas as dosagens dos produtos (AEH) e entre parênteses os teores efetivos de sólidos presente em cada um desses aditivos.

Foram formuladas pastas com diferentes teores dos dois aditivos. Isto porque viu-se que o comportamento entre eles poderia ser diferente, seja pela caracterização seja pela indicação de uso do fabricante: AEH – M, apenas para argamassa, e AEH – T, para concretos e argamassas. A partir de estudos prévios foram definidos os teores, conforme apresentado na Tabela 11, que segue.

Tabela 11 – Teores de aditivo estabelecidos no estudo

Aditivo	Teores ensaiados	Teores indicados pelo fabricante
AEH – M	Referência (0%); 0,4% a 1,0%	0,2% a 0,8% em função da quantidade de ligantes totais (cimento + adição)
AEH – T	Referência (0%); 0,1% a 0,7%	0,2% a 1,0% em função da quantidade de ligantes totais (cimento + adição)

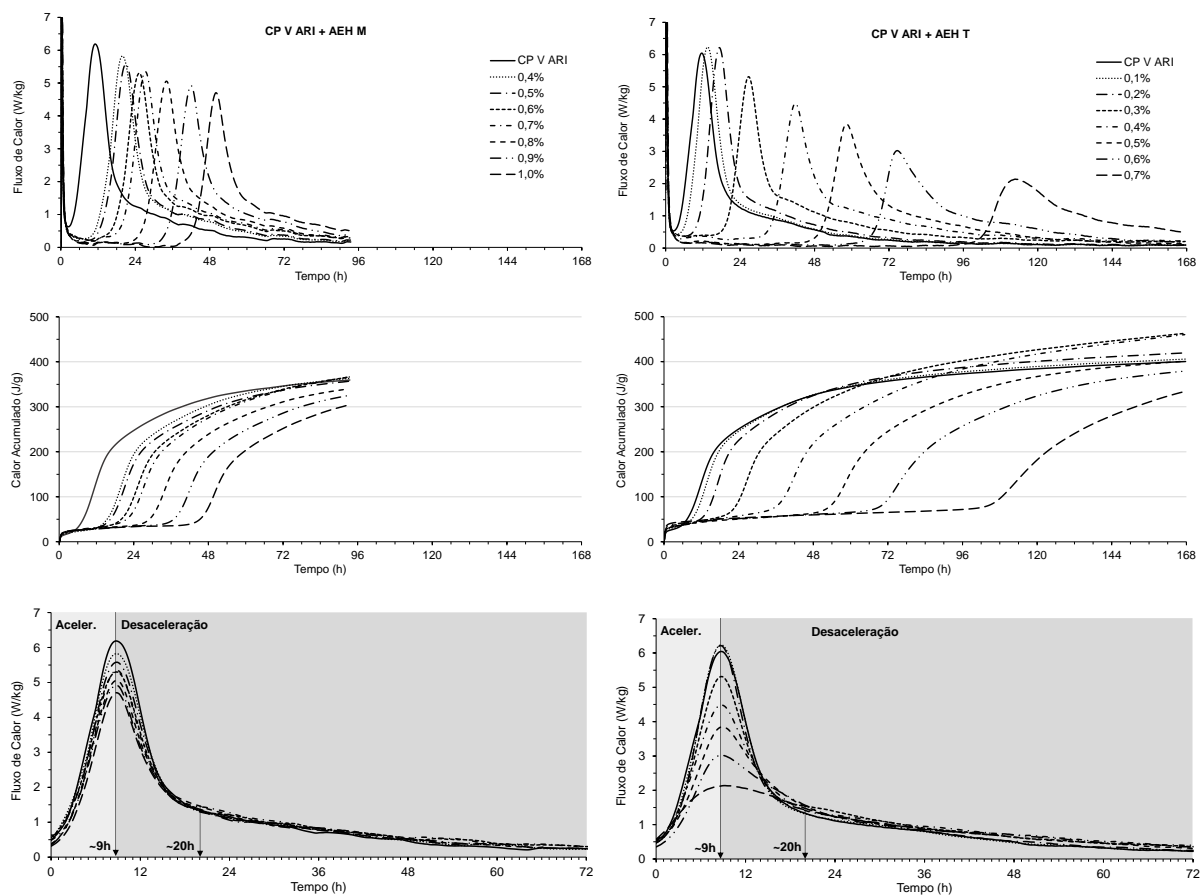
Fonte: Autor.

### 6.3.1 Estabilização química do CP V ARI

A seguir, na Figura 23, estão apresentados os resultados do acompanhamento da reação química do CP V ARI. Além do fluxo de calor (W/kg) e do calor acumulado (J/kg), também está ilustrada uma comparação do período de aceleração entre as misturas de cada um dos dois grupos. A estratégia foi recortar apenas o trecho a partir do início da aceleração ( $t_3$ , pelo método das tangentes de Fujii *et al.* (2015)), para melhor avaliar quais os impactos do uso dos AEH sobre o estágio II do processo de hidratação (Scrivener *et al.*, 2019).

As curvas correspondentes às pastas formuladas com AEH – M estão à esquerda, e as formuladas com AEH – T, à direita. Inicialmente, serão analisados os resultados do CP V, por ser o mais puro entre os ligantes estudados. Porém, as curvas dos demais cimentos estão disponíveis nos anexos para consulta e alguns pontos de destaque sobre eles serão discutidos ao longo do texto.

Figura 23 – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP V ARI + AEH. À esquerda AEH – M. À direita AEH – T. Acima, curvas de liberação de calor. No meio, calor acumulado. Abaixo, intensidade e largura do pico principal.



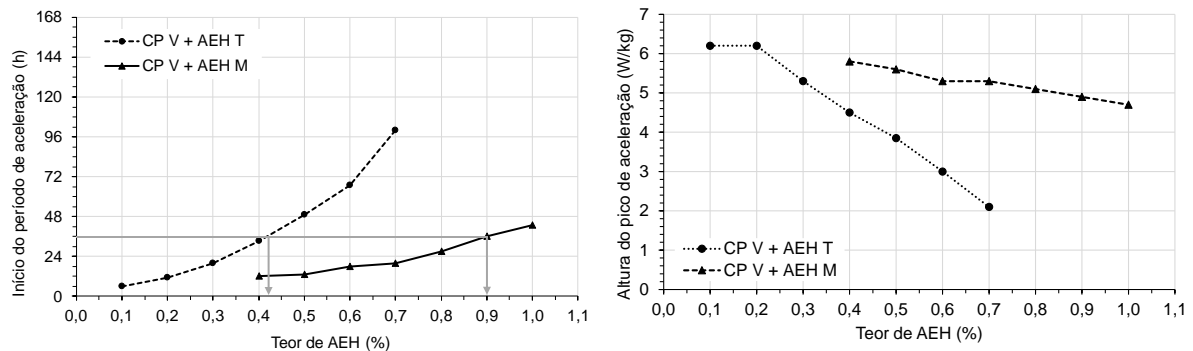
Fonte: Autor.

A primeira observação relevante é que o tempo de estabilização aumenta em função do aumento do teor de aditivo, mas isso não afeta a largura do pico de aceleração nem o tempo que leva para ocorrência deste evento. Então, depois de entrar no estágio III (aceleração), leva em torno de 9 h para ser registrado o pico máximo de liberação de calor para todas as pastas de CP V e a largura deste pico tem em torno de 20 h. Esses dados corroboram com a literatura (Scrivener *et al.*, 2019).

Outra observação importante e que também está de acordo com a literatura é que à medida em que se aumenta o tempo de estabilização, diminui-se a altura do pico ao final do período de aceleração (Garrault *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2015). Esse fenômeno ocorre devido ao controle da hidratação e consequente dissipação da liberação de calor ao longo do tempo, isto é, o calor é liberado por mais tempo com uma menor intensidade. Contudo, a redução do pico de aceleração pode indicar que a manutenção prolongada do período de indução consome o cálcio que poderia estar sendo utilizado na formação dos compostos hidratados, prejudicando a reação pós-estabilização. Contudo, essa suposição só poderia ser conclusiva com a determinação da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  nos sistemas.

Para melhor ilustrar esses efeitos, a Figura 24, a seguir, apresenta, à esquerda, um comparativo, entre os AEH ensaiados, do início do período de aceleração em horas (que equivale ao tempo de estabilização) para cada teor de aditivo (%). À direita, na mesma figura, está uma correlação da altura do pico de aceleração (W/kg) e o teor dos aditivos (%).

Figura 24 – À esquerda: Início do período de aceleração para cada teor de AEH ensaiado com CP V ARI. À direita: Altura do pico de aceleração em função do teor de AEH.



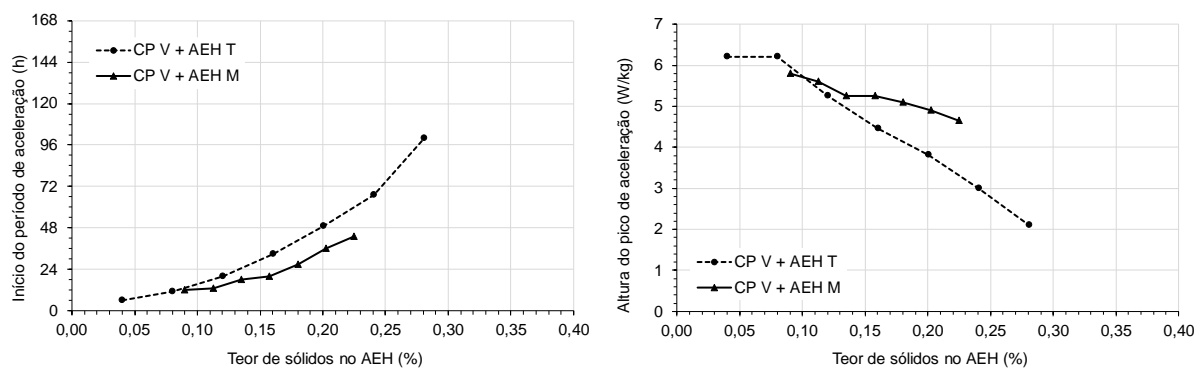
Fonte: Autor.

Como se vê, para uma estabilização química de 36 horas foi necessário em torno de 55% a menos do aditivo T em relação ao aditivo M. Não foi realizado nenhum aprofundamento científico para a discussão da causa dessa discrepância. Contudo, o balanço entre gluconato de sódio e carboidratos de cada produto, que corresponde à concentração desses componentes, pode estar interferindo na estabilização da reação. Um indício dessa diferença de composição e concentração está no teor de

sólidos, que é de 40,1% para o produto T e de 22,5% para o M, ou seja, 44% de diferença.

Dessa maneira, a fim de verificar se a estabilização estava ocorrendo apenas em função desta variável, decidiu-se plotar também considerando apenas o teor de sólidos, como apresenta a Figura 25.

Figura 25 – À esquerda: Início do período de aceleração para cada teor de AEH com CP V ARI (considerando apenas o teor de sólidos). À direita: Altura do pico de aceleração (normalizado em função da massa de cimento) em função do teor de AEH (considerando apenas o teor de sólidos).



Fonte: Autor.

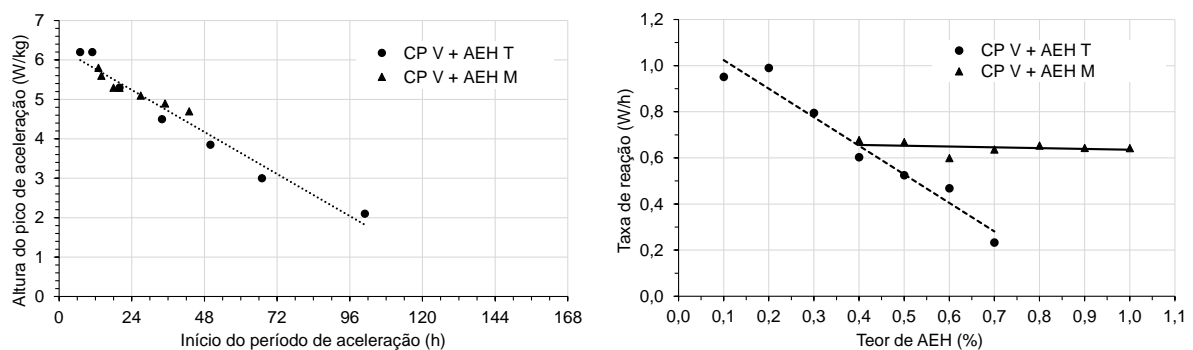
Notadamente, outros fatores influenciaram o processo de estabilização, do contrário as curvas entre os aditivos estariam sobrepostas quando plotadas em função do teor de sólidos. Isso reforça que os produtos estudados podem ter composições diferentes. Além disso, a interação dos aditivos com as partículas de cimento poderia estar se dando de maneiras distintas, como será melhor discutido mais adiante.

Sendo assim, no presente trabalho, as análises, tanto para o CP V, quanto para os demais cimentos, a partir de então, irão considerar o teor de aditivo (AEH) utilizado, inclusive, pois este trabalho buscou avaliar os produtos da maneira como são utilizados e, assim, estabelecer um comparativo entre eles quanto à eficiência e outros impactos à hidratação.

Para uma avaliação complementar, a Figura 26, à esquerda, apresenta uma correlação entre tempo de estabilização e altura do pico de aceleração e, à direita, traz um gráfico que correlaciona o teor de AEH e a taxa de reação no período de aceleração. As linhas de tendência mostram claramente que, apesar dos aditivos apresentarem eficiências distintas na estabilização química, ocorre a mesma tendência na correlação entre o tempo de estabilização e a altura do pico de

aceleração, ou seja, quanto maior o tempo de manutenção da hidratação, menor a altura do pico de aceleração. Já em termos de taxa de reação no período de aceleração (definida conforme indicado na Figura 4), tendências diferentes são observadas para os dois aditivos em associação com o CPV, reiterando o fato de os produtos, apesar de serem à base de gluconato de sódio, não possuem a mesma composição.

Figura 26 – À esquerda: Correlação entre o início do período de aceleração e a altura do pico de aceleração. À direita: Correlação entre teor de aditivo e taxa de reação no período de aceleração. Ambas para o CP V ARI.



Fonte: Autor.

Nas pastas com AEH M a taxa de reação quase não variou, indicando que este produto atuou somente na extensão do período de indução e, quando o efeito foi cessado, a taxa de desenvolvimento dos produtos de hidratação não foi afetada pela alteração do teor do aditivo, ou seja, não houve retardo na hidratação. Em contrapartida, para o aditivo T, à medida em que se aumentou o teor do produto, maior foi o retardo.

A taxa de reação no período de aceleração diminuiu em até 5 vezes na faixa de teores utilizados. Vale destacar que para ambos os casos, houve diminuição desta variável em relação às pastas de referência, mas este ponto será melhor discutido mais adiante em conjunto com os demais cimentos.

À primeira vista, essa informação parece refletir um impacto negativo, pois poderia representar um menor grau de hidratação global. Entretanto, para teores de até 0,7% do AEH M e de até 0,5% do AEH T o calor acumulado supera ou se iguala ao da referência. Há, portanto, para esses teores, maior liberação de calor em períodos mais longos de tempo, em detrimento da redução da intensidade do pico principal. Essa tendência das curvas de calor acumulado de se igualarem à da referência com o

passar do tempo mostra que os complexos de cálcio e/ou de alumínio formados pela ação do AEH podem estar sendo consumidos mais tarde, durante a desaceleração, como observou Garraut *et al.*, 2011. Contudo, seria necessária uma determinação direta das espécies químicas no sistema para tornar essa hipótese conclusiva.

Por outro lado, para teores de 0,8% a 1,0% do aditivo M e de 0,6% a 0,7% do aditivo T (maiores teores utilizados nas avaliações de cada aditivo), até os 7 dias de acompanhamento da reação, o calor acumulado foi menor do que o observado para a pasta referência no mesmo período, indicando que pode haver danos à hidratação. Ou seja, para teores mais altos, os aditivos não são capazes de promover compensação até os 7 dias. É válido ressaltar que, para o aditivo M, esses teores extrapolam os indicados pelo fabricante (0,2% a 0,8%), o que é uma contribuição importante desta pesquisa, pois não seria possível alcançar a meta de 36 h de estabilização da reação utilizando-se este aditivo se o limite indicado não tivesse sido extrapolado. O teor de 0,8% (máximo indicado) limitou a estabilização química da pasta a 24 h.

Já para o aditivo T, alguns teores mais elevados e dentro do intervalo sugerido pelo fabricante não apresentaram compensação de calor até os 7 dias de hidratação. Contudo, com este aditivo, um teor entre 0,4% e 0,5%, ou seja, dentro dos limites indicados, atenderia à demanda de 36 h de estabilização química. Destaque-se que o teor de 0,7% do AEH T, maior teor avaliado mas ainda abaixo do limite superior indicado pelo fabricante, garantiu uma estabilização da reação de cerca de 100 h, porém com taxa de reação durante a aceleração de 0,23 W/h, muito baixa em relação à referência, 0,86 W/h, e calor acumulado aos 7 dias de 320 J/g, também bem abaixo da referência que foi de 400 J/g para o mesmo tempo de acompanhamento.

Para ambos os aditivos, cabe salientar que para teores mais elevados (ainda que alcançada a estabilização química pelo tempo solicitado – 36 horas), o tempo de desforma das amostras utilizadas para avaliação normativa deverá ser diretamente impactado, devido à pouca resistência. Ou ainda, uma argamassa estabilizada aplicada, especialmente se antes do final do tempo de estabilização, pode secar antes de reagir, formando menor quantidade de produtos de hidratação e resultando em manifestações patológicas no material em uso (Bauer *et al.*, 2015).

No caso dos teores 0,1% e 0,2% do aditivo T ocorre um comportamento semelhante ao descrito por Juenger e Jennings (2002). Os autores sugeriram que a adsorção de açúcares em núcleos de hidróxido de cálcio (CH) e silicato de cálcio hidratado (C-S-H) envenenam o crescimento desses hidratos, porém depois de consumida toda a sacarose, ficavam disponíveis maiores sítios de crescimento de produtos hidratados, devido ao maior número de núcleos formados, induzindo assim o comportamento de “acelerador retardado”. As taxas de reação no período de aceleração para os teores de 0,1% e 0,2% reforçam essa comparação, pois superaram à da referência, sendo 0,95 W/h e 0,99 W/h, respectivamente.

Em resumo, a associação dos AEH com o CPV indicou que:

- O aumento do teor do aditivo impactou de forma decisiva no aumento do tempo de manutenção da reação de hidratação do cimento, prolongando o período de indução;
- Os aditivos apresentaram consideráveis diferenças na eficiência de estabilização da reação;
- O período de 36 horas de estabilização química foi atingido utilizando-se 0,45% do produto T e 0,90% do produto M e isso não ocorreu em função apenas do teor de sólidos;
- Após o tempo de estabilização, a taxa de reação no período de aceleração foi afetada pelo produto T, reduzindo em cerca de 5 vezes, promovendo retardo da hidratação, porém, não houve impacto significativo quando se utilizou o AEH M;
- O prolongamento do tempo de estabilização resultou em menor pico de liberação de calor no período de aceleração,
- Houve maior liberação ao longo do tempo, monitorado até 7 dias.

### **6.3.2 Avaliação comparativa dos demais cimentos**

A reações químicas para a formação dos compostos hidratados do cimento Portland são consecutivas e seguem a mesma sequência, independentemente do tipo de ligante ou adição mineral utilizada na sua produção. Desta forma, apesar deste trabalho ter sido realizado com diferentes tipos de ligantes comercialmente utilizados no Brasil, os resultados serão discutidos a partir deste ponto do texto, ilustrando as principais alterações associadas ao par cimento-AEH, ou seja, repetiu-se os mesmos



ensaios para os demais cimentos, mas as curvas de fluxo de calor e calor acumulado estão disponíveis como anexo para consulta.

Verificou-se que a variação no tipo de cimento impacta as reações de hidratação, como esperado, e que, assim como para o cimento CP V, para os demais cimentos a variação no tipo e no teor de AEH também influencia a estabilização da reação, mostrando que é imprescindível avaliar esses aspectos quando da formulação de argamassas estabilizadas (Bullard *et al.*, 2011; Julliard *et al.*, 2010; Scrivener *et al.*, 2019).

Para os cimentos compostos (CP II) ocorrem duas inflexões durante o período de aceleração, que ficam mais evidentes na pasta de referência. Esses picos correspondem à máxima formação de etringita, C-S-H e CH (Scrivener *et al.*, 2019). Como a quantidade de adição nesses cimentos é baixa, as reações de hidratação desses minerais se sobrepõem durante a desaceleração (Berodier e Scrivener, 2014).

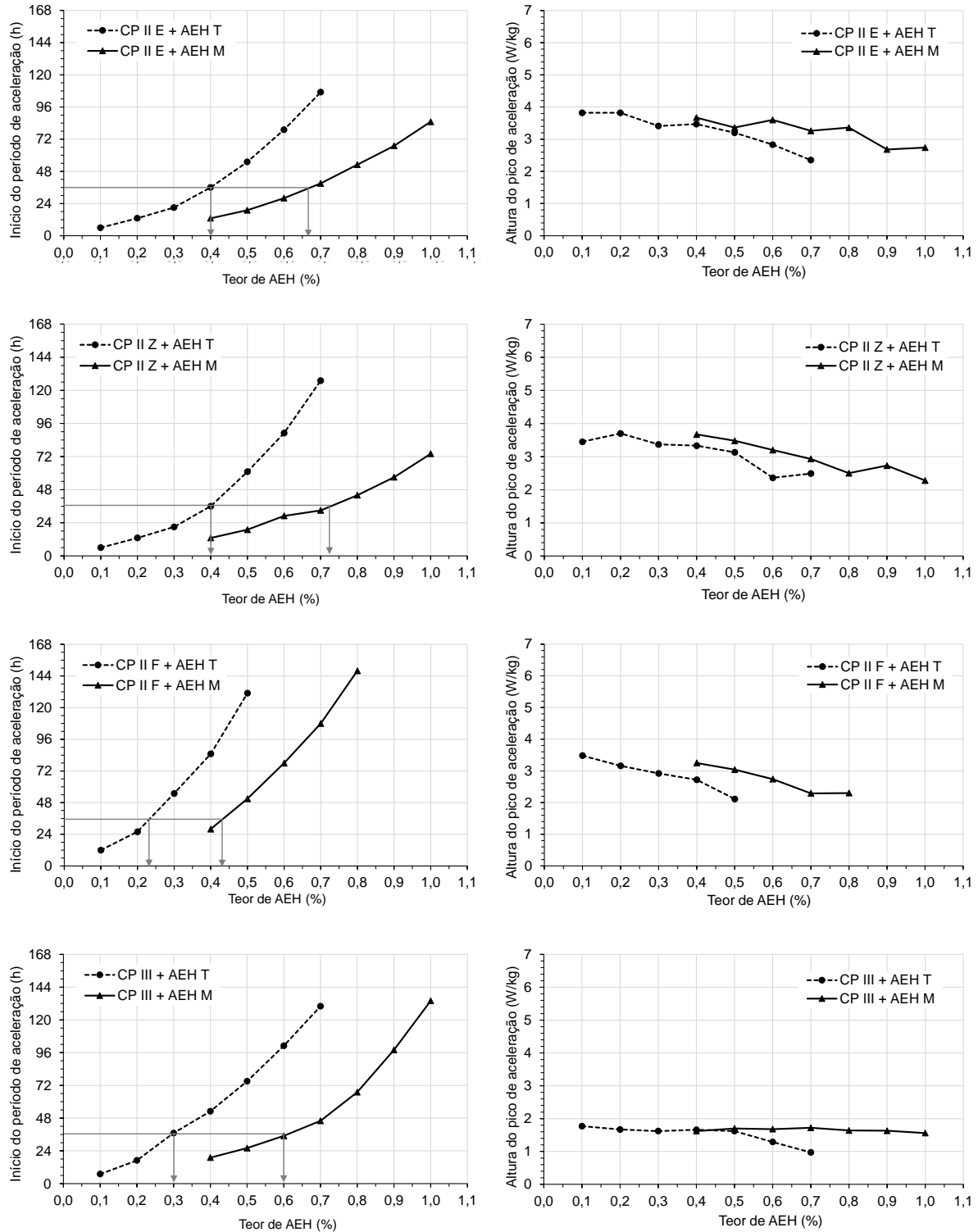
Já para os cimentos de Alto Forno (CP III) e Pozolânico (CP IV) as duas inflexões são bem mais características, visto que pela maior quantidade de adição, leva mais tempo para a ativação da escória ou para o acontecimento das reações pozolânicas, ambas dependentes da formação de CH (portlandita) derivada da hidratação do clínquer (Deschner *et al.*, 2012; Thomas, 2013; Quarcioni *et al.*, 2014).

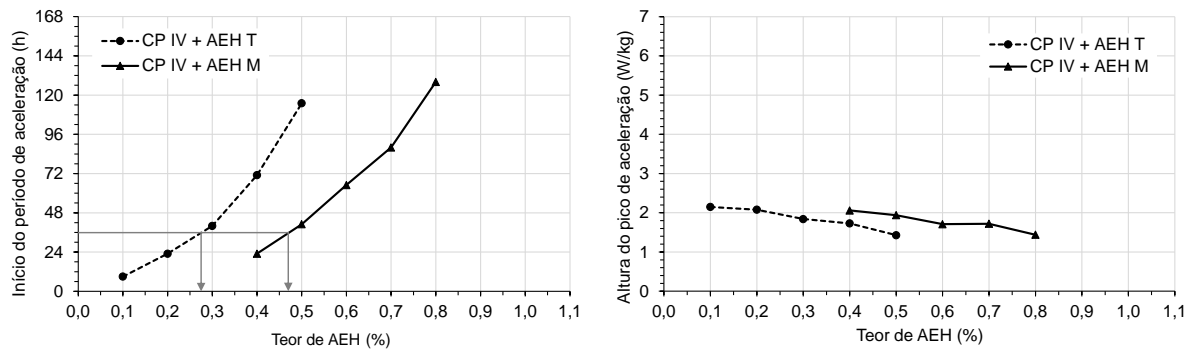
Em todos os casos – CP II, CP III ou CP IV – quando do uso do AEH, os picos característicos da hidratação do clínquer e da adição vão diminuindo com o aumento do teor de aditivo, até que passa a ser registrado apenas um pico intermediário. Não é possível dizer por que isso ocorre, é necessário maior aprofundamento quanto a esse aspecto. Quando o aditivo perde a eficiência, as reações são retomadas e a liberação de calor das reações do clínquer se soma à das reações das adições.

Vale reforçar que a intensificação do segundo pico na aceleração não necessariamente corresponde a maior intensidade da reação da escória, dos aluminatos ou das reações pozolânicas, dependendo do tipo de cimento. O que ocorre é uma sobreposição de efeitos, isto é, portlandita sendo precipitada simultaneamente à ativação da escória ou às reações pozolânicas ou dos aluminatos.

Seguindo a estratégia de análise do CP V proposta na Figura 24, a Figura 27, a seguir, apresenta, para os demais cimentos a correlações entre teor de AEH, tempo de estabilização e altura do pico de aceleração.

Figura 27 – Análise de tendência entre o aumento do teor de aditivo e o início do período de aceleração – à esquerda – e a altura do pico de aceleração (normalizado em função da massa de cimento) – à direita – para os cimentos CP II E, CP II Z, CP II F, CP III e CP IV.





Fonte: Autor.

Vale ressaltar que o CP II F e o CP IV tiveram os maiores tempos de estabilização, inclusive em 168 h de acompanhamento da reação as pastas desses cimentos com 0,9% e 1,0% do produto M não apresentaram sinal de liberação de calor correspondente ao período de aceleração (ver anexos com as curvas de liberação de calor). Aconteceu igualmente para as pastas com 0,6% e 0,7% do produto T. Por isso os pontos referentes a esses teores não aparecem nos gráficos desses cimentos.

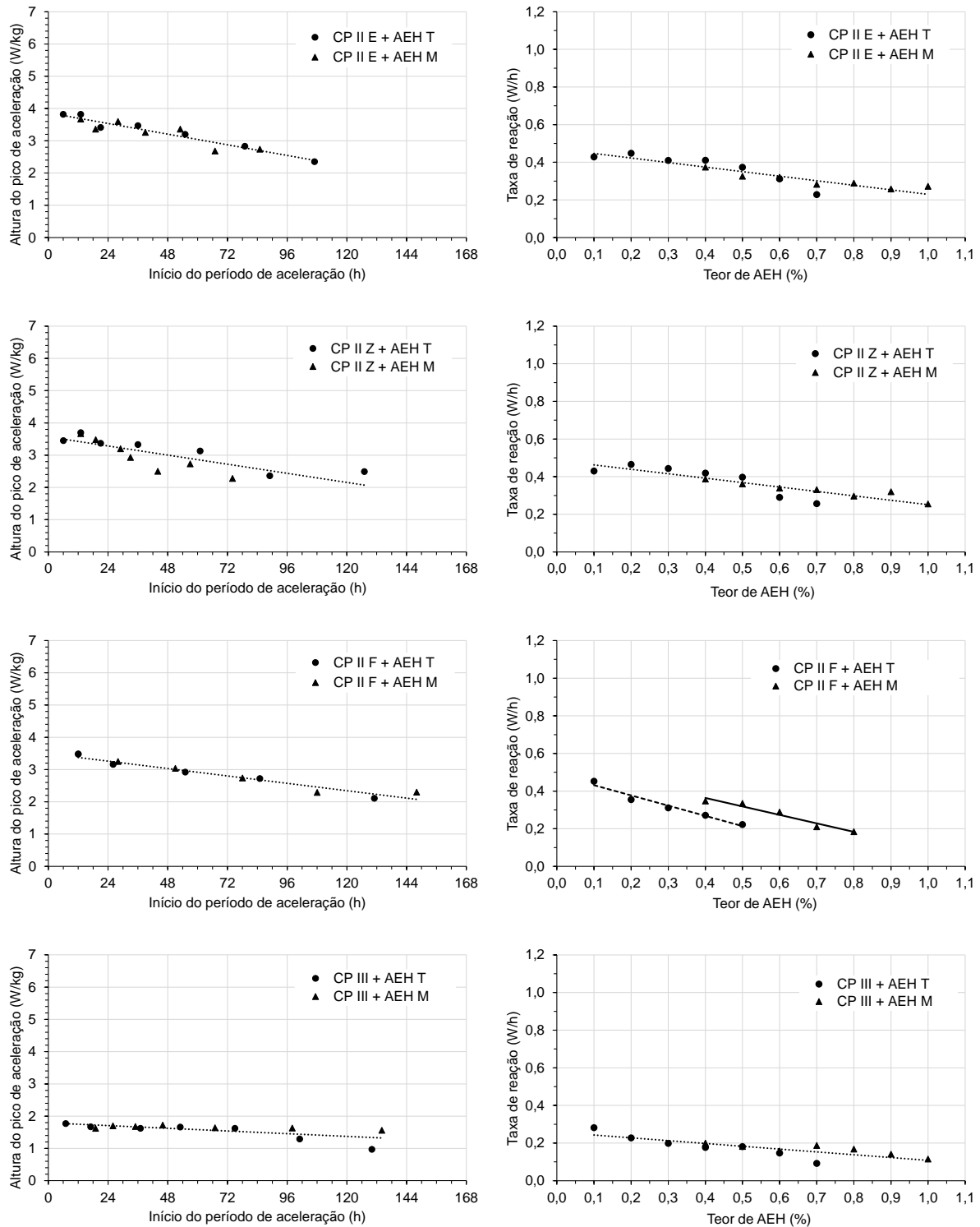
Esse efeito pode estar associado à distribuição granulométrica e, conseqüentemente à reatividade. Observou-se que o CP II F tinha partículas maiores que 100  $\mu\text{m}$ , assim como o CP IV, que apresentou volume considerável de partículas entre 30 e 60  $\mu\text{m}$ . Como o aditivo age sobre os núcleos mais reativos, então, se há menos núcleos envenenáveis – devido à maior quantidade de partículas mais grosseiras ou da maior quantidade de adição mineral menos reativa – demora muito mais para que o cimento retome as reações de hidratação. Maior aprofundamento precisa ser feito para tornar essa hipótese conclusiva.

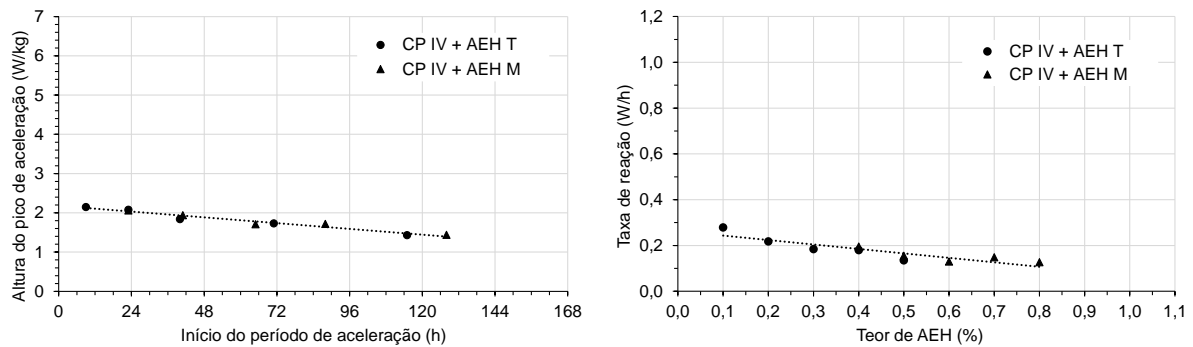
Mais uma vez seguindo a estratégia de análise do CP V, agora proposta na Figura 26, a Figura 28, a seguir, apresenta, para os demais cimentos a correlações entre tempo de estabilização e altura do pico de aceleração; e teor de AEH e taxa de reação no período de aceleração.

Notadamente, o uso de um AEH não afeta apenas o período de indução, apesar de sua principal ação ser o prolongamento deste período. Os outros estágios da hidratação também são afetados, independentemente do tipo de aditivo e de cimento. Portanto, à medida em que se aumenta o teor de AEH prolonga-se o tempo de indução e diminui-se a taxa de reação no período de aceleração (dependendo do tipo de AEH) e a intensidade do pico de aceleração. Também ocorre uma tendência das curvas de

calor acumulado de pastas com teores mais baixos de AEH se igualarem à da referência com o passar do tempo.

Figura 28 – À esquerda: Correlação entre o início do período de aceleração e a altura do pico de aceleração. À direita: Correlação entre teor de aditivo e taxa de reação no período de aceleração. Ambas para os cimentos CP II E, CP II Z, CP II F, CP III e CP IV.





Fonte: Autor.

De maneira geral, viu-se que o tipo de cimento impacta a demanda de AEH. Em todos os casos, foi necessário maior quantidade de AEH M em relação ao AEH T para se alcançar 36 h de estabilização química, chegando a 55% a mais para o CP V (comparando-se os dois aditivos para o mesmo cimento). Contudo, o produto M se mostrou mais sensível à variação do tipo de cimento. Para o tempo de estabilização de 36 h o teor de AEH M variou de 0,45% a 0,90%, ou seja, 50% entre os cimentos, enquanto o AEH T, de 0,25% a 0,40%, apenas 15%.

Em relação à taxa de reação no período de aceleração, todos os cimentos apresentaram diminuição em função do uso do AEH. Porém, para os cimentos CP V e CP II F, o impacto foi maior com o uso do aditivo T, ou seja, este produto promoveu maior retardo na hidratação que o produto M para esses cimentos, que possuem apenas material carbonático como adição. Já para os demais, ocorreu o contrário, o AEH M provocou maior retardo: os cimentos CP III e CP IV sofreram maior impacto, chegando a 48% de redução da taxa de reação para o CP IV com AEH M e 45% para o CP III. Isso mostra que o produto M em associação a cimentos com escória e pozolana promove maior retardo que o AEH T. Fica nítido que o efeito de cada aditivo não está somente atrelado ao teor de sólidos e sim à interação com os diferentes tipos de adições minerais utilizadas no cimento.

Quando comparadas as taxas de reação no período de aceleração entre os aditivos para um mesmo cimento, vê-se que com o produto T esta taxa é maior em relação ao produto M para um tempo de estabilização de 36 h, com exceção dos cimentos CP V e CP II F, para os quais ocorre o contrário, ou seja, a taxa de reação no período de aceleração é menor. Isso quer dizer que o tipo de aditivo também impacta a taxa de reação no período de aceleração.

Portanto, o tipo de cimento, em todos os sistemas, com ou sem AEH, impacta a taxa de reação no período de aceleração e, quando do uso do AEH, o tipo de aditivo também impacta essa variável. Destaque-se que apesar do produto T, de maneira geral, ter impactado muito mais a altura do pico de aceleração, o aditivo M provocou maior impacto na taxa de reação no mesmo período.

No que tange à eficiência dos aditivos, vê-se que o produto T se mostrou mais eficiente para se chegar a uma estabilização química de 36 h, pois com teores mais baixos foi possível alcançar a meta. Aliado a isso, este aditivo impactou muito menos a taxa de reação no período de aceleração, apesar de conferir menor altura ao pico de aceleração.

A fim de consolidar os apontamentos feitos até aqui, a

Tabela 12 reúne, resumidamente, as proposições discutidas no presente trabalho, realçando algumas comparações para reforçar que ao variar o tipo de cimento e o tipo de AEH há impactos na hidratação.

Tabela 12 – Observações quanto ao fluxo de calor e ao calor acumulado

Cimento	AEH	Taxa de reação na aceleração das pastas de referência (W/h)	Teor de aditivo para atingir o tempo de estabilização de 36h	Taxa de reação na aceleração (W/h)	Varição da taxa de reação em relação à referência	Tempo final da aceleração (h)	Calor liberado no pico da aceleração (W/kg)
CP V	M		0,90%	0,64	-27%	45	4,9
CP V	T	0,88	0,40 (-55%)	0,56 (-13%)	-36%	45	4,2 (-14%)
CP II E	M		0,70%	0,28	-40%	46	3,3
CP II E	T	0,47	0,40% (-43%)	0,41 (+47%)	-13%	46	3,5 (+6%)
CP II Z	M		0,75%	0,31	-34%	46	2,7
CP II Z	T	0,47	0,40% (-47%)	0,42 (+35%)	-11%	46	3,3 (+22%)
CP II F	M		0,45%	0,34	-24%	47	3,1
CP II F	T	0,45	0,25% (-44%)	0,33 (-3%)	-27%	47	3,0 (-3%)
CP III	M		0,60%	0,17	-45%	50	1,7
CP III	T	0,31	0,30% (-50%)	0,20 (+18%)	-35%	46 (-8%)	1,6 (-6%)
CP IV	M		0,50%	0,16	-48%	49	1,9
CP IV	T	0,31	0,30% (-40%)	0,18 (+13%)	-42%	48 (-2%)	1,8 (-5%)

Fonte: Autor. Os valores entre parênteses indicam a alteração percentual comparando-se a demanda de aditivo para 36 h de estabilização química. Os cálculos foram realizados comparando-se somente pastas com o mesmo tipo de cimento.

Em resumo, vê-se que, assim como para o CP V:

- A relação altura do pico do período de aceleração versus tempo de estabilização segue a mesma tendência, independentemente do aditivo;
- A taxa de reação no período de aceleração segue a mesma tendência entre os cimentos, porém isso foi distinto do sistema CP V + AEH T.
- A associação dos aditivos com os diferentes cimentos segue as mesmas tendências de estabilização da reação e retardo;
- A alteração percentual na taxa de reação (comparação entre o maior e o menor de teor de aditivo) foi similar e independente do tipo de cimento.
- Os cimentos CPIII e CPIV apresentaram menores taxas de reação;
- A dosagem do aditivo para a estabilização química de 36 horas proposta, dependeu da interação com o tipo adição;
- Além de estabilizar as reações durante a indução, os aditivos têm também uma contribuição no retardo das reações pós-estabilização.

### **6.3.3 Teores dos AEH para 36h de estabilização da hidratação**

Feitas estas análises foi possível definir, a partir das curvas de fluxo de calor, pelo método das tangentes (Fujii *et al.*, 2015), os teores de AEH para cada tipo de cimento correspondente a 36h de estabilização, como mostra a Tabela 13. Quando os teores ensaiados não foram muito precisos, elegeu-se valores intermediários, acompanhando a tendência observada.

Tabela 13 – Teores de cada produto para a estabilização das pastas com os diferentes cimentos em 36h

Material	CP II E	CP II F	CP II Z	CP III	CP IV	CP V
Aditivo M	0,7%	0,45%	0,75%	0,65%	0,5%	0,9%
Aditivo T	0,4%	0,25%	0,4%	0,3%	0,3%	0,45%

Fonte: Autor.

## **6.4 3ª Etapa: Comparação da estabilização entre pastas e argamassas**

Neste item estão discutidos os resultados da 3ª etapa do programa experimental. O objetivo foi comparar o processo de estabilização da hidratação entre pastas e argamassas formuladas com o mesmo proporcionamento entre as matérias primas e variando-se o teor de Aditivo Estabilizador de Hidratação (AEH).

Após definir os teores dos AEH para o tempo de estabilização de 36h de cada cimento (2ª etapa), decidiu-se constatar se a definição na pasta seria adequada para a argamassa. Então, foram produzidas argamassas apenas de cimento CP V e AEH – T. Essa escolha foi devida ao CP V ser o cimento mais puro e cujo comportamento poderia servir de base para os demais; e devido o AEH – T ser um aditivo mais versátil, recomendado para concretos e argamassas.

Foram testados três métodos de armazenamento, todos três em caixas tampadas, sendo eles: película de água sobre a argamassa, lona sobre a argamassa e caixa apenas tampada. Também se esperava poder moldar prismas e placas para ensaios no estado endurecido em dois tempos distintos de estabilização: após 24h e após 48h.

#### 6.4.1 Avaliação do método de armazenamento

Primeiramente fez-se o estudo de dosagem conforme a *ABNT NBR 16541 – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e teto – Preparo da mistura para a realização de ensaios*. Definiu-se como parâmetro de controle o Volume de Ar Incorporado (VAI) em torno de  $20\% \pm 2$ , e a quantidade de água, mantida fixa em 12,5% da massa de sólidos. Também foi medida a densidade de massa e a consistência pelo espalhamento. A Tabela 14 apresenta o estudo de dosagem realizado e a Tabela 15 o proporcionamento utilizado. A escolha da proporção cimento:areia se deu em função do que é comum nas centrais dosadoras.

Tabela 14 – Estudo de dosagem das argamassas com CP V

Cimento	AEH	Teor de AEH para 36h de estabilização (%)	Teor de AIA para 20% de VAI (%)	Densidade de massa (kg/m <sup>3</sup> )	VAI (%)	Espalhamento médio (mm)	Relação a/s	Relação a/c
CP V	REF	-	0,4	1829	20,3	293	0,125	0,76
CP	T	0,45	0,2	1797	21,7	309	0,125	0,76

Fonte: Autor.

Tabela 15 – Proporcionamento em volume das argamassas com CP V

Tipo de Cimento	Tipo de Aditivo	Cimento	Areia	Água	AIA (%)	AEH (%)
CP V	REF	1	6	2,4	0,4	-
	AEH – T	1	6	2,4	0,2	0,45

Fonte: Autor.

Para a produção das argamassas a serem moldadas, a mistura foi feita em outro misturador, de maior volume, um reômetro com capacidade para 6L e geometria



planetária. Por esta razão, foi ajustado o método de mistura buscando sempre manter o volume de ar incorporado estabelecido e a quantidade de água fixa.

Foram feitas 6 misturas de 5L de argamassa, que duraram em torno de 20min cada, e depois homogeneizadas em um único recipiente. A média dos volumes de ar incorporado (VAI) foi de 20,37%. Contudo, após a homogeneização o VAI foi de 18,05%, ainda dentro do limite. Em seguida, foram distribuídas nas 6 caixas, conforme o método e o tempo de moldagem. A Figura 29 mostra os detalhes desse processo.

Figura 29 – Mistura e armazenamento das argamassas de CPV com AEH – T. Da esquerda para a direita: homogeneização; caixas apenas tampadas (24h e 48h); argamassas cobertas com lona e caixas tampadas (24h e 48h); argamassas com película de água e caixas tampadas (24h e 48h).



Fonte: Autor.

No dia seguinte, contudo, para a moldagem no tempo de 24h, todas as argamassas encontravam-se enrijecidas, ainda que úmidas. Não era possível remisturar tampouco moldar, ou seja, não havia trabalhabilidade, como pode ser visto na Figura 30.

Figura 30 – Argamassas de CPV e AEH – T no momento de moldagem de 24h.



Fonte: Autor.

Esse dado mostrou que o estudo de dosagem do AEH para uma argamassa não poderia ser feito na pasta. Logo, foi necessária uma nova investigação, de modo a entender o porquê dessa não correspondência e buscar validar a hipótese de que o estudo de dosagem deveria ser feito diretamente na argamassa.

#### 6.4.2 Divergências entre pastas e argamassas

Visto que não havia correspondência entre pasta e argamassa, em termos de tempo de estabilização para um mesmo teor de AEH, buscou-se comparar a reação de hidratação e averiguar o que diferia entre os sistemas. Para tal, foram eleitos 3 teores de AEH em torno do tempo meta de 36h e mantido o Volume de Ar Incorporado (VAI) fixo em  $20\% \pm 2$  para as argamassas. O teor de Aditivo Incorporador de Ar (AIA) utilizado nas argamassas foi reproduzido nas pastas.

Nesta fase, foram produzidas 4 pastas e 4 argamassas com a mesma proporção entre os materiais constituintes. Para as pastas foi feita uma mistura com 100g de material seco (cimento) e 76g de água, durante 30s à mão com espátula para homogeneização inicial. Na sequência, a suspensão foi preparada em um misturador de bancada IKA Labortechnik RW20, aplicando cisalhamento à 1200 rpm por 1 minuto. Para as argamassas, seguiu-se novamente as diretrizes da *ABNT NBR 16541*, portanto uma mistura com 2500g de materiais secos (cimento + areia) no misturador padrão. O teor de água foi de 12,5%. O proporcionamento em massa das pastas e argamassas está na Tabela 16, a seguir.

Tabela 16 – Proporcionamento das pastas e argamassas da 3ª etapa: CP V e aditivo AEH – T

Teor de AEH (%)	Mistura	Cimento CP V (g)	Areia (g)	Água – 12,5% (g)	AEH – T (g)	AIA (g)
0	Pasta	100	-	39,1	-	0,10
0,35	Pasta	100	-	39,6	0,35	0,04
0,45	Pasta	100	-	39,5	0,45	0,03
0,55	Pasta	100	-	39,4	0,55	0,02
0	Argamassa	410	2090	312,6	-	0,41
0,35	Argamassa	410	2090	311,4	1,43	0,16
0,45	Argamassa	410	2090	311,0	1,84	0,12
0,55	Argamassa	410	2090	310,7	2,25	0,08

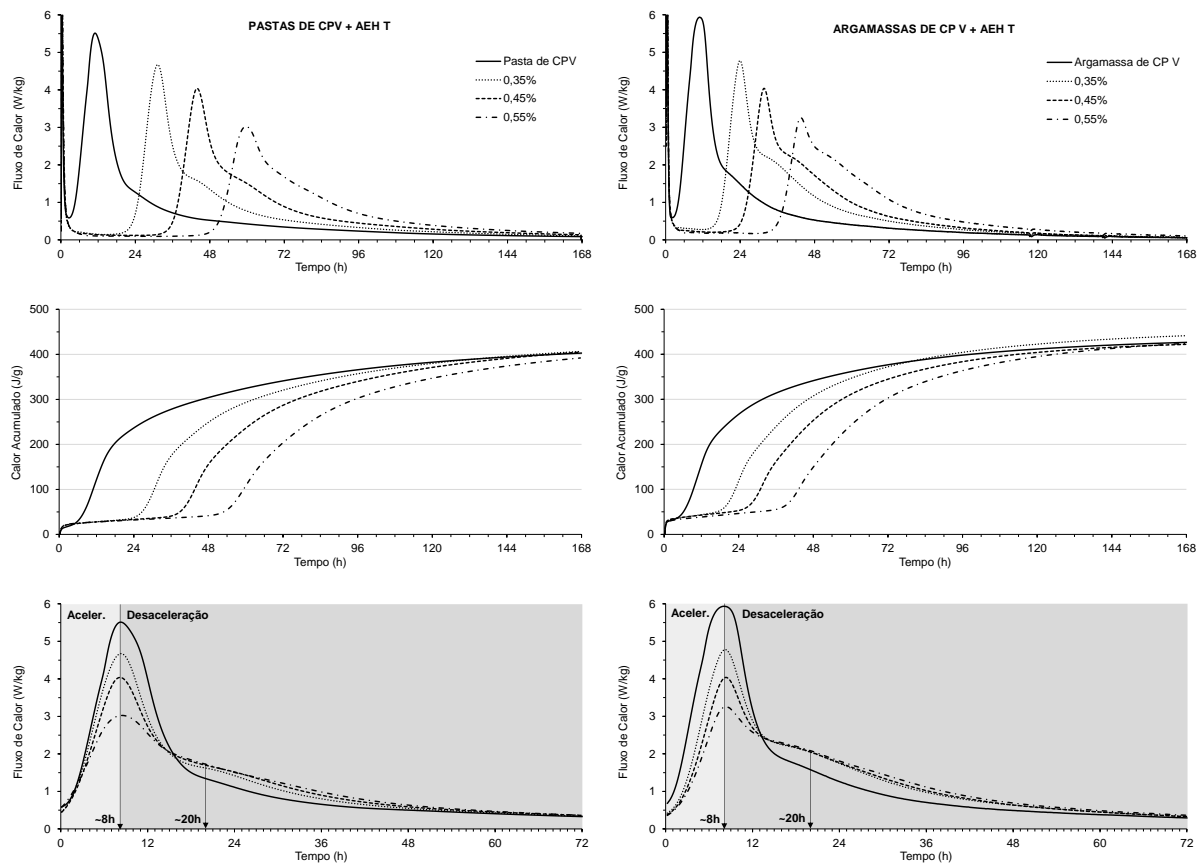
Fonte: Autor.

A Figura 31, logo abaixo, apresenta os resultados do acompanhamento da reação química para esses teores de AEH. À direita estão os resultados de fluxo de calor, calor acumulado e comparação dos picos de aceleração das pastas, e à esquerda, os mesmos resultados das argamassas.

Como se vê, tanto nas pastas quanto nas argamassas, o tempo de estabilização aumenta em função do aumento do teor de aditivo, mas isso não afeta a largura do pico de aceleração nem o tempo que leva para ocorrência deste evento. Então, depois

de entrar no estágio III (aceleração), leva entre 8 e 9 h para ser registrado o pico máximo de liberação de calor para todos os sistemas e a largura deste pico tem em torno de 20 h. Esses dados corroboram com a literatura (Scrivener *et al.*, 2019).

Figura 31 – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP V ARI com AEH – T. À esquerda pasta. À direita argamassa.



Fonte: Autor.

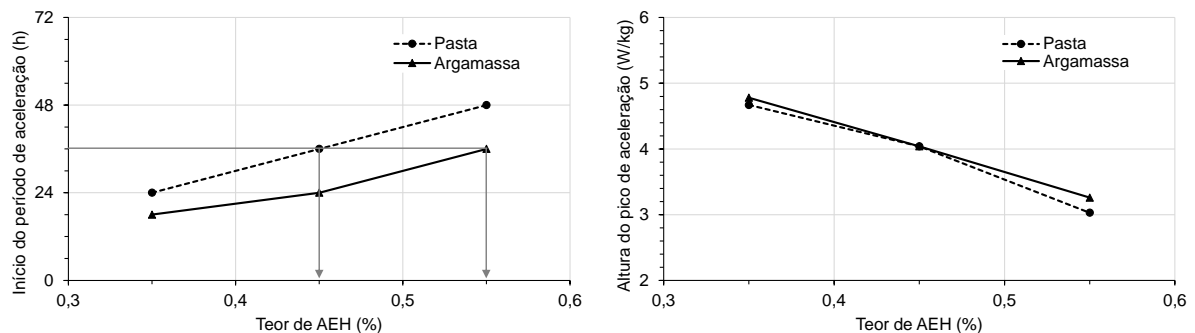
Também é comum às pastas e argamassas que, à medida em que se aumenta o tempo de estabilização, diminui-se a altura do pico ao final do período de aceleração, dado que também está de acordo com a literatura (Garrault *et al.*, 2011; Ma *et al.*, 2015). Acontece que, ao longo do tempo, ocorre maior dissipação de calor, portanto o calor é liberado por mais tempo com uma menor intensidade.

Em contrapartida, ocorre um sutil aumento na quantidade de calor acumulado para as argamassas, em média 25 J/g, que é decorrente da maior liberação de calor no pico de aceleração – mais expressivo na referência, com uma diferença de cerca de 0,5 W/kg. Somado a isso, vê-se que para todos os teores de AEH avaliados, o período de indução reduziu cerca de 12 horas das pastas para as argamassas. Logo, de fato não

seria possível se chegar a uma estabilização de 36 horas na argamassa utilizando-se um teor de 0,45%, como foi suficiente nas pastas. O ideal seria um teor de 0,55% de AEH para alcançar na argamassa as 36 horas com a hidratação ainda estabilizada, como desejado.

Para melhor ilustrar esses efeitos, a Figura 32 apresenta, à esquerda, um comparativo do início do período de aceleração (equivalente ao tempo de estabilização), em horas, para pastas e argamassas. À direita está uma correlação da altura do pico de aceleração (W/kg) e o teor dos aditivos também para pastas e argamassas.

Figura 32 – À esquerda: Início do período de aceleração para cada teor de AEH ensaiado com CP V ARI (pastas e argamassas). À direita: Altura do pico de aceleração (normalizado em função da massa de cimento) em função do teor de AEH.

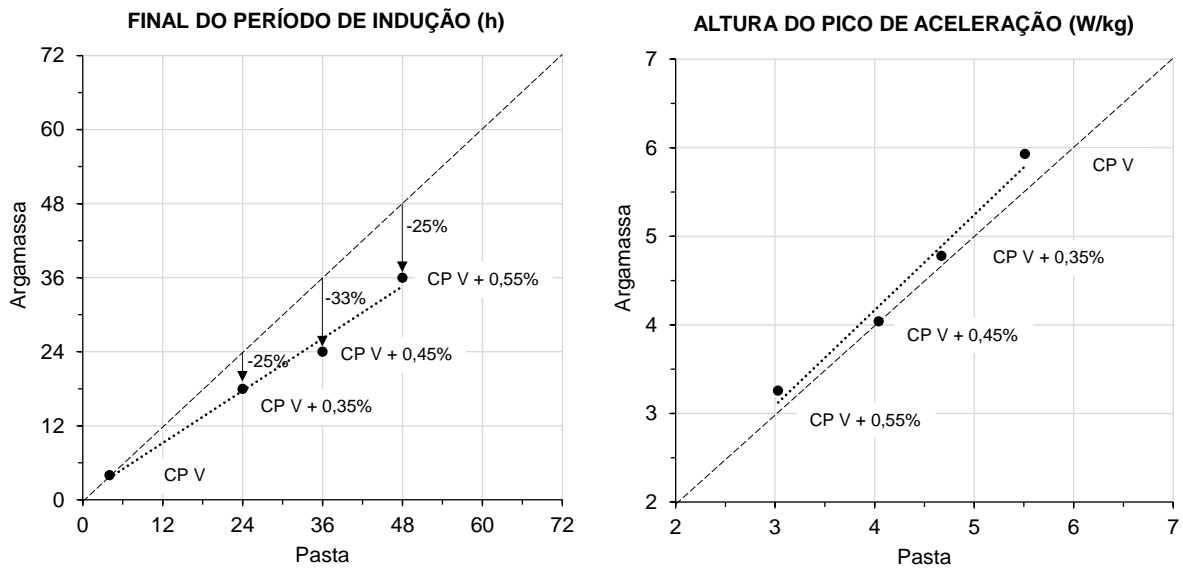


Fonte: Autor.

A Figura 33, à esquerda, reforça o que foi observado e destaca que o tempo de estabilização (final do período de indução e início da aceleração) foi em média de 28% menor para as argamassas em relação às pastas com o AEH. A figura mostra ainda, à direita, que a altura do pico de aceleração quase não foi afetada entre pastas e argamassas de mesma formulação.

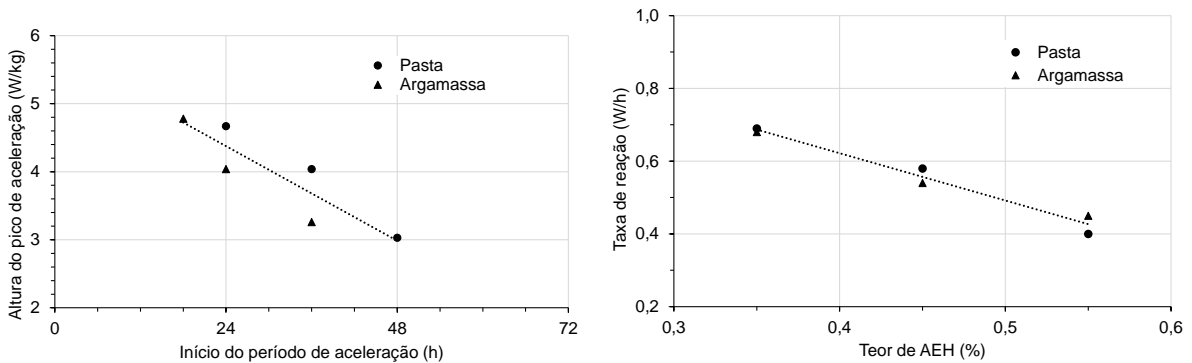
Por fim, a Figura 34, à esquerda, apresenta uma correlação entre tempo de estabilização e altura do pico de aceleração e, à direita, traz um gráfico que correlaciona o teor de AEH e a taxa de reação no período de aceleração. Apesar da eficiência do aditivo ter reduzido para as argamassas, claramente ocorre a mesma tendência na correlação entre o tempo de estabilização e a altura do pico de aceleração, ou seja, quanto maior o tempo de manutenção da hidratação, menor a altura do pico de aceleração.

Figura 33 – À esquerda: comparação entre pastas e argamassas do final do período de indução (h). À direita: comparação entre pastas e argamassas da altura do pico de aceleração (W/kg) (normalizado em função da massa de cimento).



Fonte: Autor.

Figura 34 – À esquerda: Correlação entre o início do período de aceleração e a altura do pico de aceleração (normalizado em função da massa de cimento) – CP V + AEH T (pastas e argamassas). À direita: Correlação entre teor de aditivo e taxa de reação no período de aceleração para os mesmos sistemas.



Fonte: Autor.

Em termos de taxa de reação no período de aceleração também ocorre a mesma tendência para pastas e argamassas: quanto maior o teor de AEH menor é a taxa de reação. Portanto, o produto não atuou somente na extensão do período de indução. Quando o efeito foi cessado, a taxa de desenvolvimento dos produtos de hidratação foi afetada: à medida em que se aumentou o teor de aditivo, maior foi o retardo. A taxa de reação no período de aceleração diminuiu em até 3 vezes na faixa de teores

utilizados. Para ambos os casos, houve diminuição desta variável em relação às referências, sendo de 0,83 W/h para a pasta e 0,93 W/h para a argamassa.

Todas essas informações justificam o que foi observado na fase anterior desta pesquisa e mostram que as divergências não se deram devido a uma ação direta do aditivo, pois ele age sobre o ligante e a proporção entre cimento e AEH não variou das pastas para as argamassas. O que mudou foi o tipo de misturador e, conseqüentemente, o padrão de mistura, o volume de material e, sobretudo, a presença do agregado miúdo. Seguiu-se, então, para uma nova linha de investigação: a avaliação dessas divergências na estabilização entre pastas e argamassas.

#### **6.5 4ª Etapa: Hipóteses para as divergências na estabilização entre pasta e argamassa**

Diante das observações feitas foram levantadas algumas hipóteses que justificassem a diferença tão expressiva de comportamento entre pastas e argamassas. Neste trabalho, porém, apenas iniciou-se as investigações. Como será visto, algumas questões precisam de maior aprofundamento. Estas foram as hipóteses levantadas:

- 1) absorção do aditivo pelo agregado miúdo;
- 2) adsorção do aditivo sobre o agregado miúdo;
- 3) danos à molécula de gluconato de sódio pelo misturador;
- 4) influências da ordem de mistura;
- 5) interação com íons e moléculas em solução;
- 6) tempo e intensidade de mistura e atrito entre as partículas.

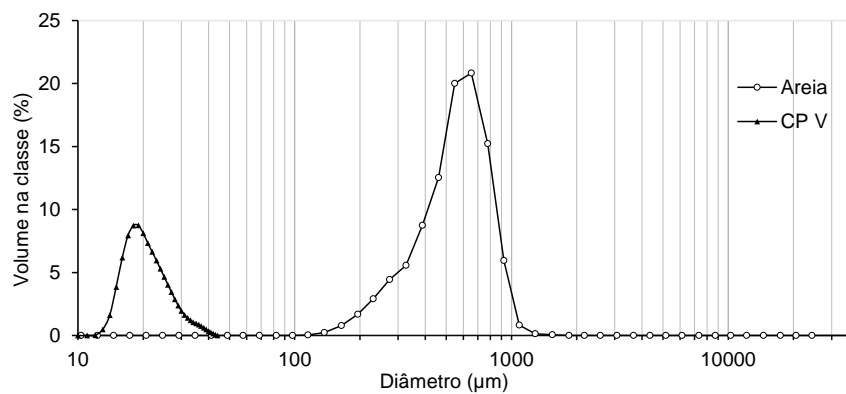
##### *6.5.1.1 Absorção do aditivo pelo agregado miúdo*

Para a avaliação da primeira hipótese, a da absorção do aditivo pelo agregado miúdo, avaliou-se a origem do agregado utilizado. Neste caso, foi uma areia de origem quartzosa, ou seja, que tem absorção muito baixa. Logo, é pouco provável que tenha havido uma influência muito considerável em termos de absorção. Ainda assim, vale ressaltar que essa não é uma hipótese completamente desprezível, porém não foram feitos aprofundamentos nessa direção.

### 6.5.1.2 *Adsorção do aditivo sobre o agregado miúdo*

Já a segunda hipótese, que trata da adsorção do aditivo pelo agregado miúdo, foi avaliada levando-se em consideração a granulometria da areia. Sabendo-se que o AEH é um agente de superfície, então, ele atua principalmente naquelas com maior área disponível. No entanto, como mostra a Figura 35, a areia utilizada não possui frações tão finas que pudessem competir com o cimento, em termos de superfície específica. Ainda assim, não se deve descartar essa hipótese, do ponto de vista do molhamento da areia, pois, por estar diluído na água, não se deve ignorar que ele pode, de alguma forma, estar sendo aderido nas partículas do agregado miúdo.

Figura 35 – Distribuição granulométrica da areia e do cimento CP V.



Fonte: Autor.

### 6.5.1.3 *Danos à molécula de gluconato de sódio*

A avaliação da terceira hipótese, ficou apenas no campo das elocubrações. Seria necessária uma análise aprofundada da composição química do AEH, avaliando todas as características e propriedades dos componentes separados e em conjunto, e em diferentes cenários, que pudessem influenciar a estrutura das moléculas do AEH. Portanto, estas três primeiras hipóteses carecem de maiores investigações para poderem ser de fato descartadas. Entretanto, como se viu, elas são pouco prováveis no universo desta pesquisa, por isso optou-se por direcionar a investigação para outras frentes, que se mostraram mais contundentes, como será discutido adiante.

### 6.5.1.4 *Influência da sequência de mistura*

Primeiramente, foi avaliada a ordem de inserção do AEH na mistura da argamassa. O proporcionamento das argamassas avaliadas nesta fase estão na Tabela 17, a seguir.

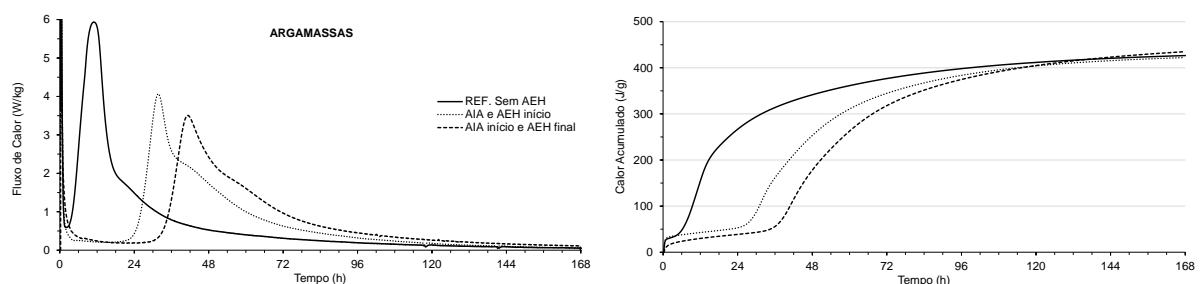
Tabela 17 – Proporcionamento das argamassas da 4ª etapa (A): CP V e aditivo AEH – T, variando-se a ordem de inserção do AEH (nos primeiros 10s de mistura e nos últimos 60s de mistura)

Aspecto avaliado	Variação*	Cimento CP V (g)	Areia (g)	Água (g)	AEH – T (g)	AIA (g)
Momento de inserção do AEH	AEH inserido nos primeiros 10s de mistura 12,5% de água e cimento:areia igual a 1:6	410	2090	311	1,84	0,12
Momento de inserção do AEH	AEH inserido nos últimos 60s de mistura 12,5% de água e cimento:areia igual a 1:6	410	2090	311	1,84	0,12

Fonte: Autor. \*Água calculada em função da massa total de materiais secos.

Para esses testes definiu-se como “argamassas com AEH no início” aquelas em que o aditivo foi incorporado junto com os 75% de água nos 10 segundos iniciais; e como “argamassas com AEH no final” aquelas em que o aditivo foi incorporado junto com os 25% de água após 3 minutos de mistura. Aqui o AIA foi adicionado sempre no início. A Figura 36 traz os resultados obtidos nestes testes.

Figura 36 – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP V nas argamassas com variação na sequência de inserção do AEH.

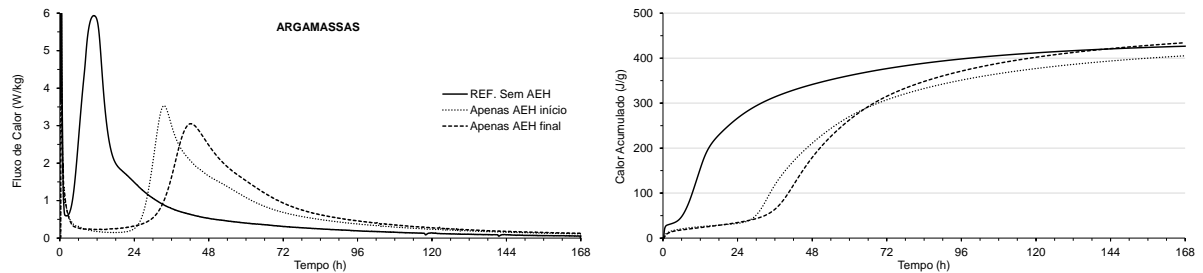


Fonte: Autor.

Claramente o momento de inserção do AEH provocou algum impacto no processo de estabilização. Como se vê, na argamassa com AEH colocado no final, o tempo de estabilização ficou em torno de 33h, mais próximo do tempo de estabilização da pasta para o mesmo teor de 0,45%, que foi de 36h. Enquanto para a argamassa com AEH colocado no início, a estabilização não passou de 24h. O mesmo ocorreu para as argamassas formuladas apenas com AEH, como mostra a Figura 37.



Figura 37 – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP V nas argamassas formuladas apenas com AEH, com variação na ordem de inserção do aditivo.



Fonte: Autor.

No entanto, é possível notar que, quando o AEH é utilizado sozinho e no final da mistura, a curva de liberação de calor não segue o mesmo perfil da referência e nem das outras três misturas em análise (Figura 36 e Figura 37), especialmente por apresentar menor precisão no término do período de indução. Isso, na prática, não é interessante, pois o processo de estabilização se mostra menos padronizado e controlável.

Suspeitou-se, pois, que esse efeito poderia ser resultado do pouco tempo de mistura e da conseqüente má homogeneização. No caso da argamassa produzida também com AEH no final, mas com AIA no início (ver Figura 36), esse efeito foi compensado, pela presença do AIA, que, devido à sua parcela de contribuição na formação de bolhas, favorece o movimento das partículas, ajudando na homogeneização.

Fica claro, assim, que a interação dos aditivos influencia não apenas a formação de bolhas, mas também o processo de estabilização, como será reforçado nos subitens “6.5.1.5 Interação com íons e moléculas em solução” e “6.6 5ª Etapa: Avaliação do Volume de Ar Incorporado (VAI) nas argamassas”. Portanto, por um lado a interação é positiva, pois a presença do AIA ajuda na homogeneização pela formação das bolhas de ar, mas por outro, como será visto, ela leva a um encurtamento não desejado do tempo de estabilização.

De qualquer maneira, seja com ou sem o AIA, ocorre uma diferença de cerca de 9h entre a argamassa produzida com AEH no início da mistura, que apresenta um tempo de estabilização de 24h, e a argamassa com AEH no final, cujo tempo de estabilização é de 33h. Este comportamento também ocorreu quando se variou o teor de água e a proporção cimento:areia. Para estes testes o proporcionamento definido está ilustrado na Tabela 18, abaixo. Nesta matriz de ensaios o AIA foi adicionado sempre no início.

Tabela 18 – Proporcionamento das argamassas da 4ª etapa (B)\* – CP V e aditivo AEH – T, variando-se a quantidade de água e a proporção cimento:areia

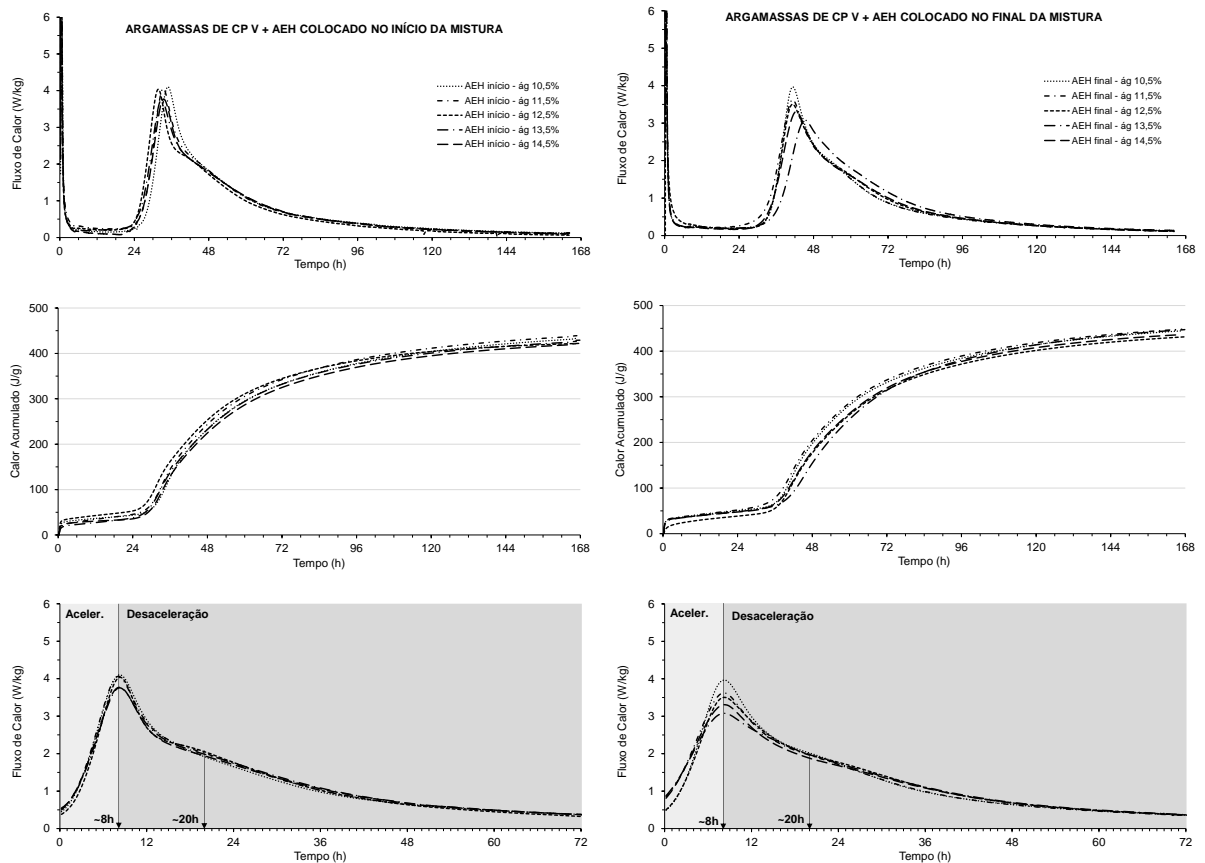
Aspecto avaliado	Variação**	Cimento CP V (g)	Areia (g)	Água (g)	AEH – T (g)	AIA (g)
Momento de inserção do AEH – variando água	10,5% de água	410	2091	261	1,84	0,12
Momento de inserção do AEH – variando água	11,5% de água	410	2091	286	1,84	0,12
Momento de inserção do AEH – variando água	13,5% de água	410	2091	336	1,84	0,12
Momento de inserção do AEH – variando água	14,5% de água	410	2091	361	1,84	0,12
Momento de inserção do AEH – variando cimento:areia	Cimento:areia igual a 1:4	568	1932	310,3	2,56	0,17
Momento de inserção do AEH – variando cimento:areia	Cimento:areia igual a 1:5	476	2024	310,7	2,14	0,14
Momento de inserção do AEH – variando cimento:areia	Cimento:areia igual a 1:7	360	2140	311,3	1,62	0,11
Momento de inserção do AEH – variando cimento:areia	Cimento:areia igual a 1:8	320	2180	311,5	1,44	0,10

Fonte: Autor. \*Este proporcionamento vale para ambos os momentos de inserção do AEH: nos primeiros 10s de mistura e nos últimos 60s de mistura. \*\*Água calculada em função da massa total de materiais secos.

As Figura 38 e Figura 39, a seguir, apresentam os resultados obtidos. Mais uma vez, nota-se que, quando o AEH é colocado no final, o comportamento das argamassas não segue uma tendência bem definida, apesar da presença do AIA, ou seja, o incorporador de ar não é capaz de compensar a má homogeneização em todos os

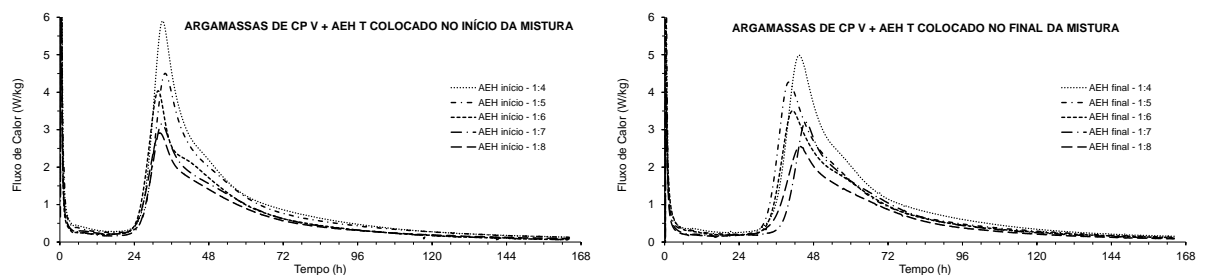
cenários. Isso reforça a suspeita da má homogeneização em decorrência do pouco tempo de mistura, pois quando colocado no final, o AEH foi misturado por apenas 1min e à baixa velocidade, contra 4min distribuídos em 3 ciclos alternados de baixa e alta velocidade, quando colocado desde o início do processo.

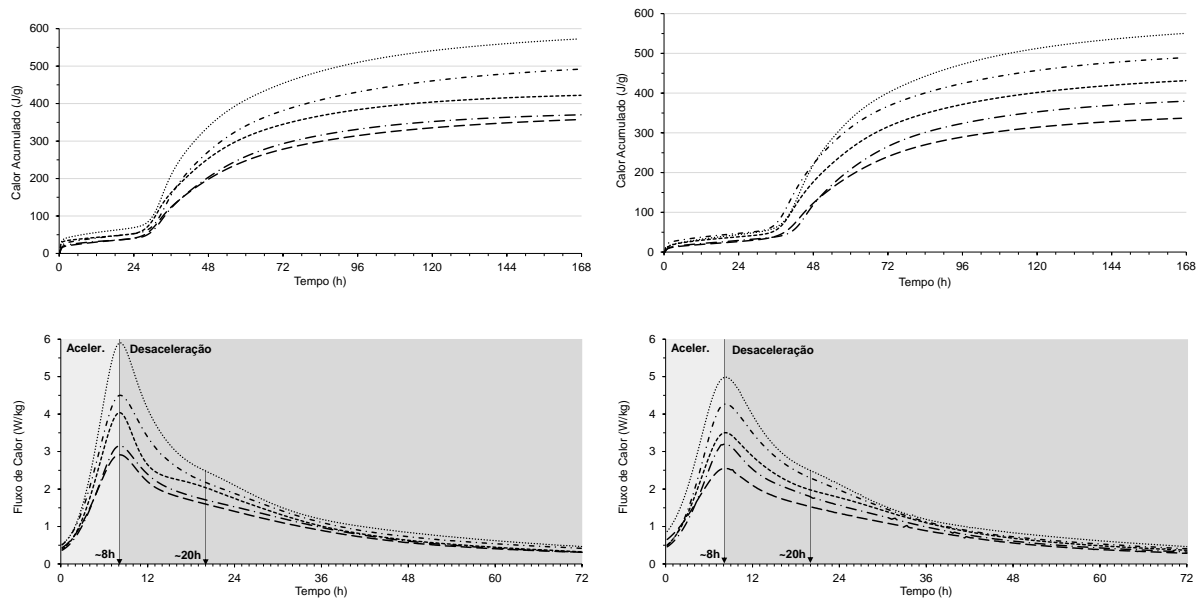
Figura 38 – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP V nas argamassas formuladas com AEH. À esquerda, AEH inserido no início da mistura, à direita, inserido no final da mistura, com variação na quantidade de água.



Fonte: Autor.

Figura 39 – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP V nas argamassas formuladas com AEH. À esquerda, AEH inserido no início da mistura, à direita, inserido no final da mistura, com variação na proporção cimento:areia.

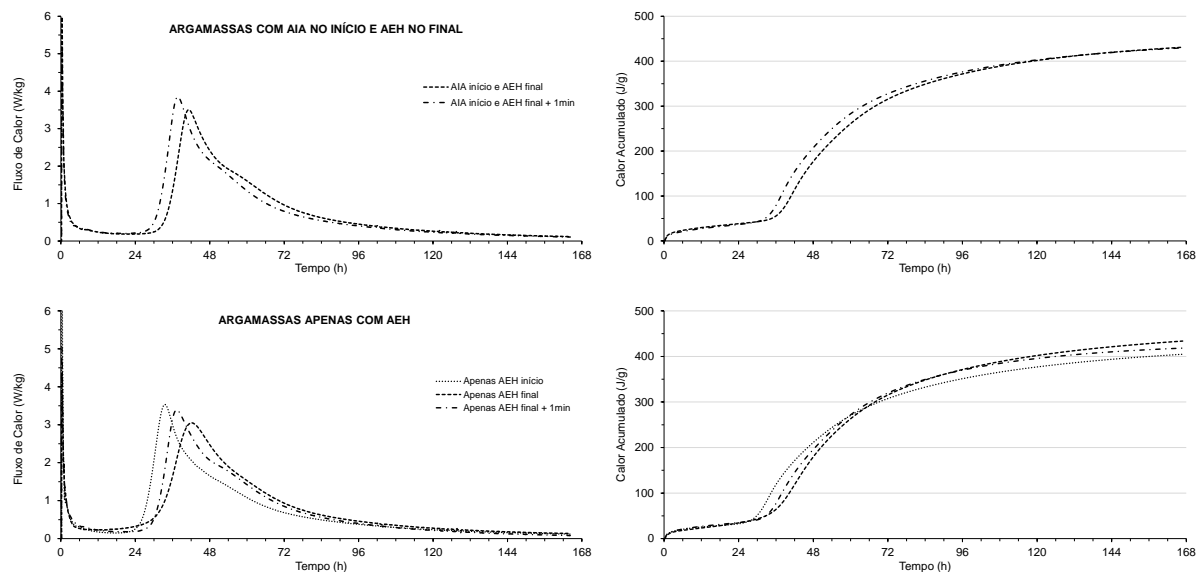


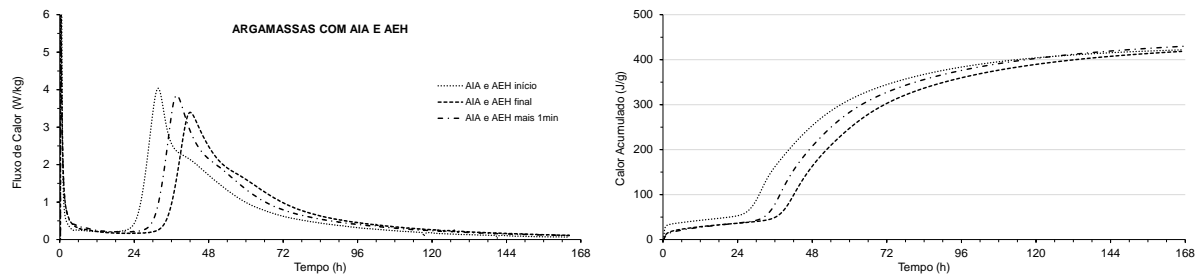


Fonte: Autor.

Para tornar esta investigação mais contundente, decidiu-se avaliar mais um grupo de argamassas. Para tal, aproveitou-se algumas que já seriam rodadas com AEH inserido no final e, depois de coletadas as devidas amostras, misturou-se por mais 1min e, então, foram feitas novas coletas de amostras para acompanhamento da reação química. A Figura 40 compara os resultados entre as argamassas: com AEH inserido no início, com AEH inserido no final e com AEH no final + 1min de mistura.

Figura 40 – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP V nas argamassas comparando-se a ordem de inserção do AEH (início e final) e depois de misturar por mais 1min.

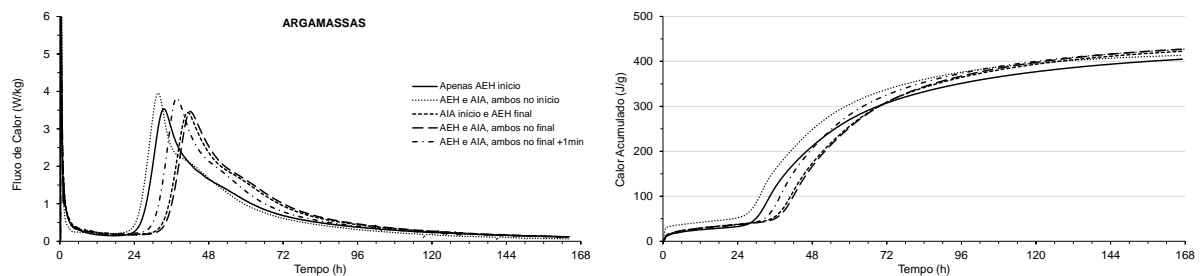




Fonte: Autor.

Como se vê, após mais 1min de mistura, as curvas de calor das argamassas tendem a se aproximar às das argamassas com AEH misturado desde o início, trazendo à tona uma questão fundamental: a eficiência do estabilizador. Isso mostrou que quanto mais tempo o AEH passa sendo misturado, menos eficiente é a ação estabilizadora, como melhor ilustra a Figura 41, na sequência.

Figura 41 – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP V nas argamassas comparando-se o momento de inserção do AEH, a presença de AIA, e o tempo de mistura.



Fonte: Autor.

Portanto, viu-se que as divergências de comportamento entre pastas e argamassas poderiam estar vinculadas a aspectos da mistura como o tempo, a intensidade e o atrito entre as partículas. Contudo, antes de investigar esses aspectos, decidiu-se avaliar a interação do AEH com íons e moléculas em solução, hipótese que já estava dando indícios de ter influências sobre o processo de estabilização.

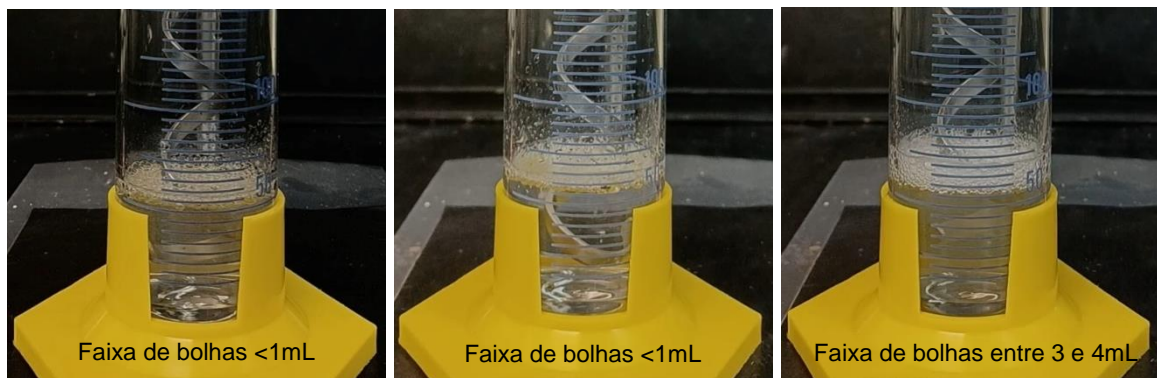
#### 6.5.1.5 Interação com íons e moléculas em solução

Esta quinta hipótese coloca em discussão a intensa solubilização que ocorre nos primeiros instantes do contato do cimento com a água. Como se sabe, vários íons são solubilizados quando o cimento entra em contato com a água, por exemplo,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , além do  $\text{Ca}^{2+}$ . Existem também as moléculas do Aditivo Incorporador de Ar (AIA) que, assim como o AEH, é também um agente de superfície.

Ainda que não tenha preferência por quelar íons, o gluconato não deixa de ser um quelante e é possível que, neste cenário, essa propriedade se sobressaia diminuindo sua eficiência em adsorver sobre as partículas de C3S mais tarde. A literatura mostrou que o gluconato pode inibir por até 30min a dissolução do sulfato de cálcio em misturas cimentícias (Zhang *et al.*, 2017). Logo, quando colocado logo no início da mistura, o AEH pode sofrer influência da intensa solubilização e, assim, perder eficiência.

Esta pesquisa não se aprofundou na análise desta hipótese. Porém, para avaliar a interação dos aditivos foi feito um experimento simples: induzindo a formação de bolhas de ar pela rotação de uma haste espiral, a 1200rpm, em uma proveta. Foram ensaiados 3 sistemas, sempre com 50mL de água e mantida a proporção AIA:AEH de 1:15, como nas demais composições da pesquisa – 1º sistema: água + AIA; 2º: água + AEH; 3º: água + AIA + AEH. A Figura 42 apresenta os resultados.

Figura 42 – Formação de bolhas promovidas pelos aditivos AIA e AEH. Da esquerda para direita: 1º sistema - água + AIA; 2º - água + AEH; 3º - água + AIA + AEH.

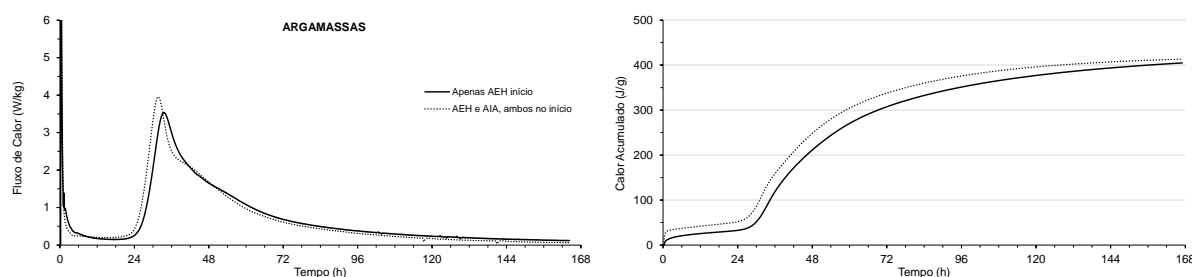


Fonte: Autor.

Verificou-se que, separadamente, tanto o AIA quanto o AEH não possuem uma incorporação de ar tão efetiva quanto quando utilizados em conjunto. Portanto, em termos de incorporação de ar a interação dos aditivos foi positiva. Porém, isso mostrou que um estava afetando o comportamento do outro e que, não necessariamente, em termos de estabilização da hidratação, isso seria positivo também.

Decidiu-se, então, rodar uma argamassa apenas com AEH, seguindo as mesmas proporções de cimento:areia de 1:6 em volume, 12,5% de água em relação à massa se secos e teor de 0,45% do aditivo, e a mistura da *ABNT NBR 16541*. Os resultados foram comparados com os da argamassa feita com os dois aditivos (AIA e AEH, ambos no início) e estão dispostos na Figura 43.

Figura 43 – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP V nas argamassas formuladas apenas com AEH, e com AEH e AIA.



Fonte: Autor.

Notadamente, a presença do AIA tem alguma influência sobre o processo de estabilização da hidratação, ainda que de maneira pouco expressiva. Vê-se que, quando do uso dos aditivos em conjunto, a estabilização é em torno de 2h mais curta e o pico da aceleração é cerca de 0,5W/kg mais baixo. O calor acumulado aos 7 dias de acompanhamento da reação é praticamente o mesmo. Isso mostra que o AIA influencia, sobretudo, os períodos de indução (que corresponde ao tempo de estabilização) e de aceleração.

Contudo, a diferença identificada entre argamassas e pastas foi de 12h, indicando que a interação com íons e moléculas em solução não era a única responsável pela não correspondência. Seguiu-se, pois, com a investigação, avaliando-se os aspectos da mistura: tempo, intensidade e atrito entre as partículas.

#### 6.5.1.6 *Tempo e intensidade de mistura e atrito entre as partículas*

Como foi observado, o momento de inserção do AEH impactou diretamente o processo de estabilização. Viu-se que quando colocado no final da mistura, o tempo de estabilização foi maior do que quando colocado no início, mostrando que a eficiência do AEH está vinculada à exposição deste aditivo a aspectos da mistura. Os principais efeitos motivadores desta linha de investigação foram a dispersão das partículas do cimento e o cisalhamento provocado pelo agregado miúdo, ambos muito maiores na argamassa, devido à presença do agregado.

Para esta sexta e última hipótese, então, decidiu-se avaliar duas frentes: I) variação no tempo e intensidade de mistura da pasta e, II) influência da presença do agregado miúdo na argamassa. O proporcionamento das composições avaliadas está detalhado na Tabela 19 que segue.

Tabela 19 – Proporcionamento das pastas e argamassas da 4ª etapa: CP V e aditivo AEH – T, variando-se aspectos da mistura

Aspecto avaliado	Variação*	Cimento CP V (g)	Areia (g)	Água (g)	AEH – T – teor de 0,45% (g)	AIA (g)
Tempo de mistura	1min	100	-	39,5	0,45	0,03
Tempo de mistura	3min	100	-	39,5	0,45	0,03
Tempo de mistura	5min	100	-	39,5	0,45	0,03
Intensidade de mistura	À mão	100	-	39,5	0,45	0,03
Intensidade de mistura	1200rpm	100	-	39,5	0,45	0,03
Intensidade de mistura	2000rpm	100	-	39,5	0,45	0,03
Intensidade de mistura	10000rpm	100	-	39,5	0,45	0,03
Intensidade de mistura	30000rpm	100	-	39,5	0,45	0,03
Inserção da areia	Areia inserida brandamente após mistura da pasta à mão	410	2090	311	1,84	0,12

Fonte: Autor. \*Água calculada em função da massa total de materiais secos.

#### 6.5.1.6.1 Variação no tempo e intensidade de mistura da pasta

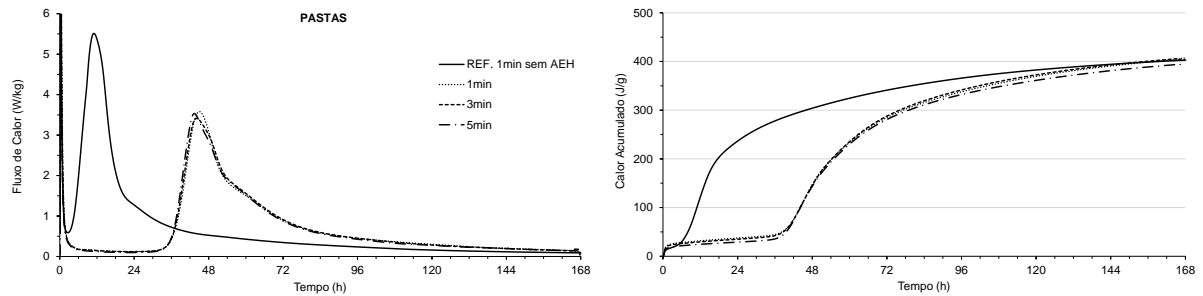
Foram produzidas 3 pastas variando-se o tempo de mistura: 1min, 3min e 5min, em um mesmo misturador M1 – de hélice de três lâminas e baixa velocidade. Como referência tomou-se a pasta sem AEH misturada por 1min. Todas as pastas foram produzidas com AIA inseridos no início da mistura. As pastas com AEH tiveram os aditivos inseridos conjuntamente no mesmo momento. Todas as pastas foram primeiramente misturadas à mão por 30s. Verificou-se que a variação no tempo de mistura da pasta não influenciou consideravelmente o tempo de estabilização nem o perfil do calor de hidratação, como apresentado na Figura 44, a seguir.

Em contrapartida, ao variar a intensidade da mistura (velocidade de rotação) e o tipo de misturador, sendo M1 – o misturador de hélice de três lâminas e baixa velocidade; e M2 – um misturador de disco dispersor e alta velocidade, ou seja, aumentando-se a energia de mistura – ocorreu aumento do calor acumulado ao final do tempo de acompanhamento da reação. A Figura 45 mostra este efeito. Todas as misturas foram feitas por 30s à mão e depois por mais 1min. Também foram feitas todas com AIA e



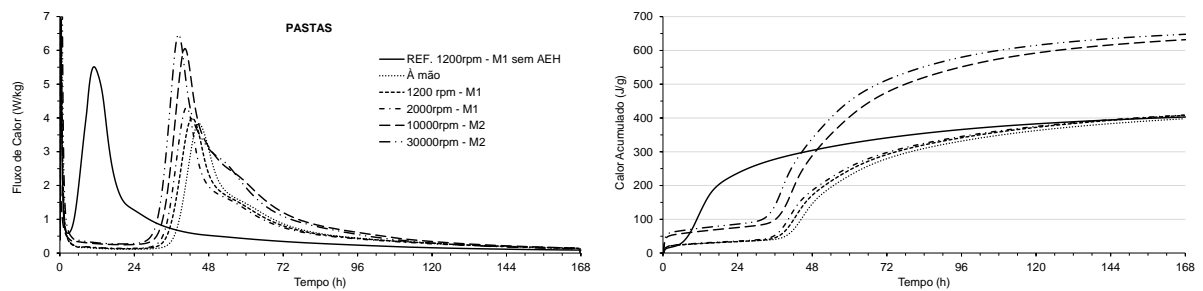
AEH inseridos no início, com exceção da referência que foi produzida apenas com AIA no início e sem AEH.

Figura 44 – Variação no tempo de mistura da pasta. À esquerda o fluxo de calor (W/kg). À direita o calor acumulado (J/g). Ambas as variáveis normalizadas em função da massa de cimentos.



Fonte: Autor.

Figura 45 – Variação na intensidade de mistura e no tipo de misturador da pasta. À esquerda o fluxo de calor (W/kg). À direita o calor acumulado (J/g). Ambas as variáveis normalizadas em função da massa de cimentos.



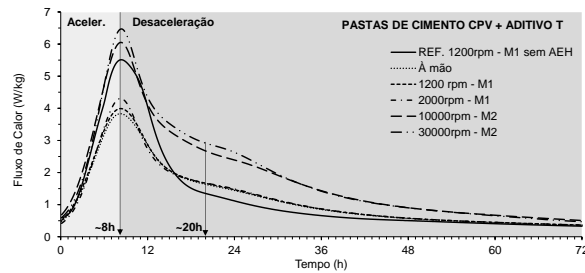
Fonte: Autor.

Além disso, como melhor evidência a Figura 46, o pico da aceleração ocorre com maior intensidade e o ombro formado logo após, fica mais acentuado. Este efeito de aumento do ombro após a aceleração até aqui não havia sido tão proeminente. Mas ele mostra que, com o aumento da dispersão das partículas do cimento, devido à maior intensidade de mistura, a área de contato com a água aumenta e a hidratação é favorecida. Com isso, aumentam as intensidades do pico de aceleração e do ombro após o pico, conseqüentemente, o calor acumulado ao final do tempo de acompanhamento da reação é maior (Scrivener *et al.*, 2019; Sandberg, 2004).

No entanto, mesmo nas misturas com menor intensidade é possível notar que, ao passo em que o pico de aceleração diminui, o ombro após o pico aumenta. Isso reforça que, do ponto de vista da curva de calor de hidratação, o AEH não causa danos à hidratação, pois o estabilizador promove maior dissipação do calor de hidratação ao

longo do tempo. Porém, isso não quer dizer que a microestrutura não esteja sendo afetada, mas seria necessário um aprofundamento envolvendo técnicas como análise de imagens, paralisação da hidratação, termogravimetria e difração de raios-X para se chegar a uma conclusão mais completa e precisa.

Figura 46 – Comparação dos períodos de aceleração e desaceleração das pastas variando-se a intensidade de mistura e o tipo de misturador. Fluxo de calor normalizado em função da massa de cimentos.



Fonte: Autor.

Da análise das calorimetrias, também se observou uma diminuição progressiva do tempo de estabilização em função do aumento da intensidade de mistura. Como mostrou a Figura 45, quando feita à mão, a pasta ficou estabilizada por cerca de 36h. Já com o misturador M2 a 30000rpm, a estabilização foi de 30h, mostrando que o aumento da dispersão das partículas do cimento também impacta o processo de estabilização, mais especificamente o limite de eficiência do AEH.

Contudo, o fenômeno responsável por esse efeito não é a dispersão propriamente dita, mas o que ela promove, isto é, o aumento dos núcleos de dissolução, hipótese que ainda não tinha sido levantada em literatura. Até aqui, o que se provou pela academia é que há um limite de eficiência do gluconato de sódio, depois do qual ele não é mais capaz de estabilizar as reações; então, a mistura deixa o período de indução e entra no período de aceleração (Garraut *et al.*, 2011). Porém, ainda não se sabia/sabe o que controla esse limite de eficiência.

Recorde-se que a teoria mais aceita para descrever a hidratação do cimento é a teoria geoquímica, segundo a qual: ao colocar uma partícula sólida solúvel em contato com a água, a insaturação do meio provoca a dissolução do grão, prioritariamente nos defeitos cristalográficos de superfície, os quais favorecem a nucleação dos pontos de dissolução. Isso ocorre em locais com elevada reatividade constituindo-se em pites de lixiviação (Julliard *et al.*, 2010; Scrivener *et al.*, 2019). Logo, aumentando-se a

superfície de contato com a água, induz-se à formação de mais pites de lixiviação e, conseqüentemente, a eficiência do aditivo é reduzida.

É válido pontuar que, os agregados, o tempo de mistura e a intensidade da mistura causam distúrbios na interface entre cimento e água, removendo camadas de adsorção durante esse movimento. Essa energia de mistura elevada não só reduz a eficiência do aditivo, mas também afeta a cinética da hidratação do cimento, seja a mistura com ou sem aditivos químicos. Em resumo, os tempos de pega de argamassas são tipicamente menores que os tempos de pega de pastas, para um mesmo cimento. Porém, como se viu no presente estudo, é necessário dar maior atenção a este fato no caso de argamassas estabilizadas, pois há forte impacto no limite de eficiência do aditivo e, conseqüentemente, na utilização da argamassa.

De qualquer forma, os testes realizados aqui são insuficientes para se chegar a uma conclusão definitiva sobre o limite de eficiência do AEH, e esta não é uma pretensão deste trabalho. Mas os dados apresentados mostram que há fortes indícios de uma correlação entre o limite de eficiência e o volume de pites de lixiviação.

#### 6.5.1.6.2 Influência da presença do agregado miúdo na argamassa

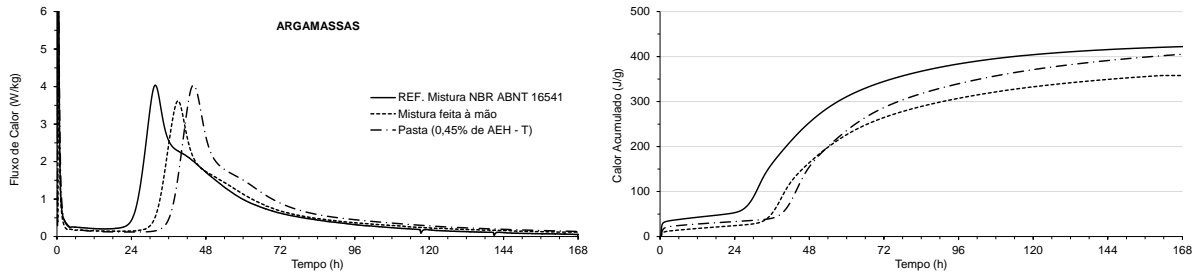
As proposições deste subitem consideram o que foi levantado anteriormente, ou seja: que a maior formação de pites de lixiviação leva à menor eficiência do AEH. Então, sabendo-se que o cisalhamento entre as partículas, intensificado pela presença do agregado miúdo, é um fator que pode favorecer a formação de pites de lixiviação, optou-se por avaliar a influência do agregado miúdo no processo de estabilização.

Para tal, foi feita uma mistura completamente à mão, para o teor de 0,45% de AEH. Depois de misturar a pasta por 1min30s à mão, adicionou-se a areia brandamente, misturando-se à mão por mais 1min. Como referência foi tomada a argamassa com 0,45% de AEH produzida conforme a *NBR ABNT 16541*. Os resultados estão apresentados na Figura 47. Todas as misturas foram feitas com AIA e AEH inseridos no início. No gráfico também está plotada a curva de calor da pasta equivalente.

Neste cenário, a estabilização da argamassa durou em torno de 30h. Já na pasta, para o mesmo teor de AEH, 0,45%, a estabilização foi de 36h. Logo, houve uma diminuição menor do tempo de estabilização na argamassa com areia colocada brandamente – diferença de 6h – em relação à pasta, que a argamassa de referência produzida no misturador – diferença de 12h. Ou seja, reduzindo-se o cisalhamento, o

tempo de estabilização é menos afetado, mas este atrito não é nulo, como na pasta, em que não há agregado miúdo.

Figura 47 – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP V nas argamassas com AEH: diferentes métodos de mistura.



Fonte: Autor.

Portanto, o cisalhamento – que também pode favorecer a dispersão das partículas – contribui para a formação dos núcleos de dissolução e, conseqüentemente, dos pites de lixiviação, inclusive de maneira bem mais representativa. Isso reforça que há fortes indícios de que o limite de eficiência do AEH está atrelado ao volume de pites de lixiviação, seja pela maior dispersão das partículas do ligante seja pelo cisalhamento provocado pelo agregado miúdo ou ainda pela reatividade do cimento. Em síntese, aumentando-se o volume de pites, diminui-se o tempo de estabilização, pois o limite de eficiência do aditivo, que corresponde ao máximo de núcleos de dissolução que o produto é capaz de envenenar, é alcançado mais rapidamente.

#### 6.5.1.7 *Resumo da hipótese para o limite de eficiência do AEH*

A avaliação da dispersão das partículas do cimento e do cisalhamento intensificado pelo agregado miúdo na argamassa, mostraram que o limite de eficiência do AEH pode se dar em função do volume de núcleos de dissolução. Ocorre que, quando colocado no início da mistura, o AEH atua simultaneamente ao molhamento, e busca envenenar todos os núcleos possíveis na superfície das partículas do cimento. Com isso, o limite de eficiência do aditivo é alcançado mais rapidamente, porque mais núcleos são envenenados no começo, não restando AEH suficiente para controlar a dissolução dos novos núcleos que se formarão ao longo do período de indução.

Em contrapartida, quando o AEH é colocado mais tarde, aqueles primeiros núcleos mais instáveis formados no momento do contato do cimento com a água já se dissolveram. Desta forma, resta mais AEH para envenenar os núcleos que se formarão durante a indução, aumentando-se, portanto, o limite de eficiência do AEH

e o tempo de estabilização da argamassa. Vale destacar que a concentração de íons livres em solução se mantém constante, pois o gluconato não tem preferência por sequestrar esses íons (Garraut *et al.*, 2011).

Sendo assim, com a solução insaturada não é possível dar cabo à precipitação dos hidratos. Então, à medida em que novos núcleos de dissolução vão surgindo, o aditivo vai agindo, até que a concentração de gluconato se torna insuficiente para conter novos núcleos. A partir deste momento a dissolução procede sem impedimentos e a hidratação continua, porém com maior dissipação de ao longo do tempo, visto que parte dos núcleos continua envenenada e só reage depois.

É só mais tarde, imediatamente após o pico de aceleração, quando o equilíbrio da solução é deslocado para a direita, que uma nova dissolução acontece, a dos núcleos envenenados, que logo começam a crescer. Daí a elevação, cada vez maior, à medida em que se aumenta o teor de AEH, do ombro após a aceleração. Não é possível afirmar o que acontece com o gluconato, mas se ele atua como a sacarose, então as moléculas são incorporadas à microestrutura (Juenger e Jennings, 2002).

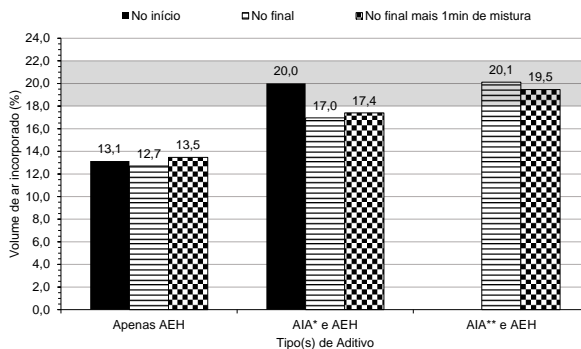
Muitos estudos ainda precisam ser feitos para validar essa hipótese para o limite de eficiência do AEH em argamassas e de descrição da estabilização da hidratação. Mas esta pesquisa provou que alterações no tipo de cimento, tipo de aditivo, método de mistura, tipo de misturador, ordem de mistura, além da presença do agregado miúdo, influenciam o processo de estabilização. Isso reforça que a definição do teor de AEH depende não apenas das características dos materiais constituintes, da formulação, da composição e das condições do meio (Bauer *et al.*, 2015; Oliveira, 2017), mas também das condições de mistura e do momento de inserção do AEH.

## **6.6 5ª Etapa: Avaliação do Volume de Ar Incorporado (VAI) nas argamassas**

Como avaliação complementar, foi feito o acompanhamento do volume de ar incorporado às argamassas em todos os cenários para os quais o fluxo de calor durante a reação de hidratação foi acompanhado.

Numa comparação entre a argamassa produzida apenas com AEH e aquela produzida com a combinação de AEH e AIA, verificou-se que o AEH impacta fortemente a incorporação de ar, como apresenta a Figura 48. Isso reforça as observações já feitas em literatura (Bauer *et al.*, 2014; Ma *et al.*, 2015; Bauer *et al.*, 2015; Neto *et al.*, 2019; Jantsh, 2015).

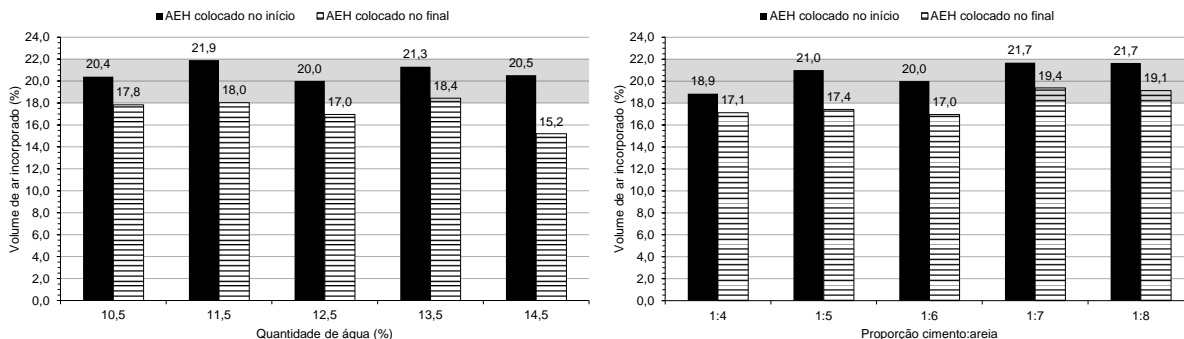
Figura 48 – Incorporação de ar nas argamassas formuladas apenas com AEH e com AEH e AIA.



Fonte: Autor. \*AIA colocado no início. \*\*AIA colocado no final.

Vê-se que, quando utilizado sozinho o AEH incorpora até 13,5% de ar, para o sistema com mais 1min de mistura. E quando utilizados e inseridos em conjunto, AIA e AEH, seja no início ou no final da mistura, o volume de ar incorporado chega a 20%. Agora, quando o AIA é inserido no início e o AEH no final, o volume de ar é de apenas 17%. Ou seja, quando inseridos conjuntamente, os dois aditivos têm maior eficiência em termos de ar incorporado. Além disso, sozinho o AEH não é capaz de incorporar todo o volume de ar desejado ( $20 \pm 2\%$ ), mas é responsável por mais da metade (13,5%). Esse perfil comportamental se repetiu tanto para os sistemas em que se variou a quantidade de água, quanto para os sistemas em que se variou a proporção cimento:areia, como mostra a Figura 49. Nestes testes o AIA foi colocado sempre no início da mistura.

Figura 49 – Incorporação de ar nas argamassas. À esquerda variando-se a quantidade de água. À direita variando-se a proporção cimento:areia.



Fonte: Autor.

Nos casos em que o AIA e o AEH foram administrados em conjunto e no mesmo momento (no início da mistura), o volume de ar ficou em  $20\% \pm 2$ . Quando o AEH foi colocado no final, as argamassas que chegaram a esse intervalo ficaram com Volume

de Ar Incorporado (VAI) muito próximo do limite inferior, com exceção das argamassas com traço 1:7 e 1:8, que tiveram VAI, em média, 19,2%. Porém, isso se justifica pela menor quantidade de cimento nessas composições, pois o VAI é inversamente proporcional à quantidade de cimento (Romano, 2013).

## 6.7 Resumo das observações feitas

Como foi visto, vários fatores podem afetar o processo de estabilização, alguns mais expressivamente outros menos. Contudo, nenhuma das hipóteses levantadas deve ser descartada, pelo contrário, como contribuição científica, a presente pesquisa mostrou que ainda há muito o que investigar e conhecimento a se construir sobre o processo de estabilização da hidratação de pastas e argamassas. Do ponto de vista tecnológico, foi apresentada uma série de informações que podem contribuir para o aprimoramento da produção de argamassas estabilizadas e a formulação de normas técnicas. Estas informações estão resumidamente reunidas na Tabela 20, que segue.

Tabela 20 – Observações sobre o uso do AEH em pastas e argamassas produzidas com CP V

Variação	Duração do período de indução	Intensidade do pico de aceleração	Intensidade do ombro após o pico de aceleração	Calor Acumulado aos 7 dias	Volume de Ar Incorporado (VAI)
Aumento do teor de AEH (pasta e argamassa)	Aumenta	Diminui	Aumenta	Tende a se igualar ao da referência (sem AEH)	Aumenta
Uso do AIA, com AIA e AEH no início da mistura (argamassa)	Diminui	Aumenta	Aumenta	Tende a se igualar ao da referência (sem AEH)	Aumenta
AIA no início e AEH no final da mistura (argamassa)	Aumenta	Diminui	Aumenta	Tende a se igualar ao da referência (sem AEH)	Diminui
AIA e AEH no final da mistura (argamassa)	Tende a se igualar ao sistema AIA no início e AEH no final	Tende a se igualar ao sistema AIA no início e AEH no final	Tende a se igualar ao sistema AIA no início e AEH no final	Tende a se igualar ao sistema AIA no início e AEH no final	Tende a se igualar ao sistema AIA no início e AEH no final
AIA e AEH no final, mais 1min de mistura (argamassa)	Tende a se igualar ao sistema AIA e AEH no início	Tende a se igualar ao sistema AIA e AEH no início	Tende a se igualar ao sistema AIA e AEH no início	Tende a se igualar ao sistema AIA e AEH no início	Tende a se igualar ao sistema AIA e AEH no início
Aumento do teor de água	Não influencia	Diminui suavemente	Não influencia	Não influencia	Não influencia

com AIA e AEH no início da mistura (argamassa)		a partir de 13,5% de água			
Aumento da proporção cimento:areia com AIA e AEH no início da mistura (argamassa)	Não influencia	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Tende a diminuir
Aumento do tempo de mistura (pasta)	Não influencia	Aumenta suavemente	Não influencia	Não influencia	-
Aumento do tempo de mistura (argamassa)	Diminui	Aumenta	Aumenta	Tende a se igualar ao da referência (sem AEH)	Aumenta
Aumento da intensidade de mistura (pasta e argamassa)	Diminui	Aumenta	Aumenta	Aumenta	Aumenta
Aumento da dissolução (pasta e argamassa)	Diminui	Aumenta	Aumenta	Aumenta	-
Aumento do cisalhamento (pasta e argamassa)	Diminui	Aumenta	Aumenta	Aumenta	-

Fonte: Autor. \*Comparando com outros tipos cimentos da pesquisa



## 7 CONCLUSÃO

Os Aditivos Estabilizadores de Hidratação (AEH) são um importante avanço tecnológico da indústria da construção civil. A possibilidade de produção de argamassas com maior controle de dosagem e de propriedades, bem como de armazenamento por longos períodos, reduzindo o dispêndio de tempo de produção, espaço no canteiro, mão-de-obra e perdas de material são vantagens que impactam positivamente a produtividade e, conseqüentemente, o lucro.

No entanto, a falta de padronização do processo produtivo, de armazenamento e aplicação das argamassas estabilizadas pode resultar em mudanças de comportamento, inviabilizando o uso. Isto porque, esses sistemas são muito mais sensíveis à composição, ao proporcionamento entre os materiais e ao processo de mistura. Logo, é urgente que sejam discutidas e aprovadas normalizações específicas para argamassas estabilizadas, de forma que o controle de dosagem e mistura aplicados nas centrais sejam adequados às características desses compósitos. Vale destacar que os mesmos métodos adotados para o concreto dificilmente atenderão ao controle de qualidade de argamassas estabilizadas.

Na presente pesquisa foram avaliadas, primeiramente, as diferenças na reação de hidratação de pastas com 6 cimentos brasileiros e 2 diferentes aditivos estabilizadores de hidratação (AEH) comercializados no mercado nacional. Foram analisados 7 teores para cada aditivo, além das referências – sem aditivo, totalizando 90 amostras. Os dois AEH avaliados garantiram a estabilização química dos cimentos, sendo que o tipo do aditivo e do cimento influenciaram no tempo de estabilização da reação.

O tempo de estabilização foi diretamente proporcional ao teor de AEH. Em todos os sistemas avaliados, para um mesmo teor de aditivo. O AEH M apresentou menor eficiência que o AEH T, indicando que o balanço entre gluconato de sódio e carboidratos dos aditivos pode estar influenciando na eficiência. A diferença de 44% do teor de sólidos entre os produtos se mostrou ser um indício dessa hipótese. Maiores estudos devem ser feitos para melhor compreensão da relação entre teor de sólidos, concentração de gluconato, carboidratos e tempo de estabilização.

Para todos os cimentos avaliados, o uso dos AEH não afetou apenas o período de indução. O período de aceleração das reações também foi impactado. Apesar, do aditivo AEH T ter maior impacto que o AEH M, a tendência de comportamento foi a

mesma para ambos: aumentando-se o teor de aditivo, aumenta-se o tempo de estabilização, mas também se diminui a altura do pico de aceleração e reduz-se a taxa de reação, sem comprometer a largura e o tempo de ocorrência do pico. Apenas para o CP V associado ao a AEH M que a taxa de reação se manteve quase constante. Em todo caso, o aditivo T altera mais a hidratação que o aditivo M.

Os cimentos CP II F e CP IV apresentaram os maiores tempos de estabilização para os teores similares de aditivos utilizados nos demais cimentos, inclusive em até 168 h de acompanhamento da reação, nas pastas desses cimentos com 0,9% e 1,0% do Aditivo M não houve sinal de liberação de calor correspondente ao início do período de aceleração. Aconteceu igualmente para as pastas com 0,6% e 0,7% do Aditivo T.

Para teores de até 0,7% do AEH M e de até 0,5% do AEH T o calor acumulado superou ou se igualou ao da referência para todos os cimentos. Há, portanto, para esses teores, maior liberação de calor ao longo do tempo, em detrimento da redução da altura do pico principal. Logo, para esses teores não houve danos à hidratação, pelo menos até os 7 dias. No entanto, para teores de 0,8% a 1,0% do AEH M e de 0,6% a 0,7% do AEH T, para o mesmo tempo de acompanhamento, o calor acumulado ficou abaixo do de referência, indicando possíveis danos à hidratação.

Também foram avaliadas as diferenças na reação de hidratação de pastas e argamassas de cimento CP V com Aditivo Estabilizador de Hidratação – AEH comercializados no mercado nacional. Foram analisados 3 teores de AEH, além das referências – sem aditivo. O AEH garantiu a estabilização química do cimento em ambos os sistemas – pastas e argamassas, porém de maneira distinta entre eles.

A presença do agregado miúdo impactou o processo de estabilização, mostrando que o teor de AEH usado na pasta não é suficiente para a argamassa para um mesmo tempo de estabilização. Foi necessário 0,1% a mais de aditivo para se alcançar 36h de estabilização química. Contudo, em ambos os sistemas, o tempo de estabilização foi diretamente proporcional ao teor de AEH e o uso do aditivo não afetou apenas o período de indução. O período de aceleração das reações mais uma vez também foi impactado. A tendência observada foi a mesma para pastas e argamassas: aumentando-se o teor de aditivo, aumenta-se o tempo de estabilização, mas também se diminui a altura do pico de aceleração e reduz-se a taxa de reação, sem comprometer a largura do pico e o seu tempo de ocorrência.

O aumento da intensidade de mistura fez diminuir o tempo de estabilização das pastas, assim como o aumento do cisalhamento provocado pela presença do agregado miúdo nas argamassas. É possível que isso se deva à maior dispersão das partículas, mostrando que a hipótese mais esclarecedora para o limite de eficiência do aditivo é a do aumento do volume de pites de lixiviação. Ou seja, aumentando-se o volume de pites, diminui-se o tempo de estabilização, pois o limite de eficiência do aditivo é alcançado mais rapidamente.

Somado a isso, deve-se cuidar para o momento de inserção do AEH à mistura, pois verificou-se que quando colocado no início do ciclo, a eficiência do aditivo é bem menor do que quando colocado no final. Então, sabendo-se que as argamassas produzidas em central passarão por um período em transporte, o qual varia de entrega para entrega, deve-se também controlar o melhor momento de inserção do produto ou que quantidade de AEH ou que outra estratégia será utilizada para compensar a diminuição do tempo de estabilização.

A presença do AIA influenciou, ainda que minimamente, a ação do AEH em termos de estabilização química. Logo, é necessário garantir a compatibilidade entre os aditivos, de modo que a estabilização não seja prejudicada.

Todas essas informações mostram que o estudo de dosagem para argamassas estabilizadas não deve ser feito na pasta e extrapolado para a argamassa, mas sim diretamente na argamassa. Este trabalho também mostrou que é indispensável avaliar o tipo de cimento e de aditivo quando da necessidade de manutenção da hidratação no período de indução, sobretudo porque o AEH não afeta apenas este estágio. Além de mudanças no teor de aditivo a ser utilizado em função do tipo de cimento, características como o máximo calor liberado na aceleração e a taxa de reação neste período também são impactadas e variam com o tipo de cimento e de aditivo.

Reitere-se que neste trabalho buscou-se avaliar a parte química da estabilização da hidratação. No entanto, este processo não se restringe a isso, pois corresponde ainda à manutenção da trabalhabilidade requerida, ou seja, aspectos físicos e reológicos, além da manutenção da umidade. Desse modo, outros estudos fazem-se necessários para se chegar a uma análise conjunta dos efeitos da estabilização da hidratação e dos produtos cimentícios, principalmente pensando na qualidade de argamassas estabilizadas.

Portanto, a presente Dissertação de Mestrado constitui-se como um instrumento técnico e científico que traz informações relevantes para o mercado produtor de argamassas estabilizadas e para a academia, no que tange o processo de estabilização da hidratação. O objetivo desta pesquisa foi contribuir com o entendimento da estabilização química de sistemas cimentícios formulados com AEH e ressaltar a importância da elaboração de normas técnicas que padronizem a produção, o transporte, o armazenamento e a aplicação dessas misturas no Brasil. Apenas dessa maneira, tendo conhecimento acerca das influências do AEH nos estados fresco, endurecido e no comportamento em uso das argamassas de revestimento, é que as vantagens, sobretudo o ganho de produtividade, atribuídas ao AEH poderão ser efetivamente garantidas.

## REFERÊNCIAS<sup>2</sup>

ABRÃO, P. C. **O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais.**

Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da USP. São Paulo. 2019.

AGOPYAN, V. **O Desafio da Sustentabilidade na Construção Civil: Volume 5 /**

Vahan Agopyan, Vanderley M. John; José Goldemberg, coordenador. São Paulo: Blucher, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM C 270:12a** – Standard Specification for Mortar for Unit Masonry. 2012.

\_\_\_\_\_. **ASTM C 494** – Standard Specification for Chemical Admixtures for Concrete. 2019.

ANTONIAZZI, J. P.; MOHAMAD, G.; CASALI, J. M.; OTTONI, T.P.; RODRIGUES, R. B. **Avaliação do Efeito dos Aditivos Estabilizador de Hidratação e Incorporador de Ar em Pastas de Cimento Portland.** In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS. Anais [...] Goiânia. 2019.

ANTONIAZZI, J. P.; MOHAMAD, G.; CASALI, J. M.; SCHMIDT, R. P. B. **Incorporação de ar em argamassas estabilizadas: influência dos aditivos, agregados e tempo de mistura.** Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 20, n. 3, p. 285-304, jul./set. 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13278:** Argamassa para assentamento de paredes e revestimento de paredes e tetos – Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. 2002.

\_\_\_\_\_. **NBR 13279:** Argamassa para revestimento de paredes e tetos – Determinação da resistência à tração na flexão. 2005.

\_\_\_\_\_. **NBR 13281** – Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Requisitos. 2005.

\_\_\_\_\_. **NBR 13529** – Revestimento de paredes e tetos de argamassas inorgânicas – Terminologia. 2013.

\_\_\_\_\_. **NBR 16541:** Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – Preparo da mistura para a realização de ensaios. 2016.

\_\_\_\_\_. **NBR 16697** – Cimento Portland – Requisitos. 2018.

---

<sup>2</sup> De acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT NBR 6023).

\_\_\_\_\_. **NBR 13755** – Revestimentos cerâmicos de fachadas e paredes externas com utilização de argamassa colante – Projeto, execução, inspeção e aceitação – Procedimento. 2017.

\_\_\_\_\_. **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Parte 1: Requisitos. 2019.

\_\_\_\_\_. **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Parte 3: Ensaios de caracterização. 2019.

\_\_\_\_\_. **NBR 7215** – Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. 2019.

\_\_\_\_\_. **NBR 16826**: Aditivos para argamassas inorgânicas – Definição, classificação e métodos de ensaio. 2020.

BAUER, E. **Relatório técnico: n.º 14061002**. Brasília, Laboratório de Ensaio de Materiais da Universidade de Brasília. 2014.

BAUER, E.; REGUFFE M.; NASCIMENTO M. L. M.; CALDAS L. R. **Requisitos das argamassas estabilizadas para revestimento**. XI Simpósio Brasileiro de Tecnologia das Argamassas. Porto Alegre (RS). 2015.

BENINI, H. R. **Reaproveitamento de concreto fresco dosado em central com o uso de aditivo estabilizador de hidratação**. Dissertação de mestrado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil e Urbana. 2005.

BERODIER, E.; GIBSON II, L. R.; BURNS E.; ROBERTS, L.; CHEUNG, J. **Robust production of sustainable concrete through the use of admixtures and in-transit concrete management systems**. Cement and Concrete Composites. 2019.

BERODIER, E., SCRIVENER K. **Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H**. Journal of the American Ceramic Society. 2014.

BISHNOI, S.; SCRIVENER, K. **Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using  $\mu\text{ic}$** . Cement and Concrete Research. 2009.

BONAVETTI, V. L., RAHHAL, V. F., IRASSAR, E. F. **Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements**. Cement and Concrete Research. 2001.

BRAGA, J. S. S.; NERY, L. M. C. **Influência das Características de Absorção de Água de Diferentes Argamassas Mistas e sua Relação com a Porosidade**. Trabalho de Diplomação (Graduação em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, Belém. 2018.

BULLARD, J. W.; JENNINGS, H. M.; LIVINGSTON, R. A.; NONAT, A.; SCHERER, G. W.; SCHWEITZER, J. S.; SCRIVENER, K. L.; THOMAS, J. J. **Mechanisms of cement hydration**. Cement and Concrete Research. 2011.

CASALI, J. M.; MEES, S.; OLIVEIRA, A. L. de; BETIOLI, A. M.; CALÇADA, L. M. **Propriedades mecânicas das argamassas estabilizadas: evolução com a idade e o grau de hidratação.** Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 20, n. 3, p. 263-283, jul./set. 2020.

CHEUNG, J.; JEKNAVORIAN, A.; ROBERTS, L.; SILVA, D. **Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement.** Cement and Concrete Research. 2011.

CINCOTTO, M. A. **Mecanismo e Cinética da Hidratação (Notas de aula – Capítulo 4).** Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da USP. São Paulo. 2020.

COSTOYA FERNANDEZ, M. M. **Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate.** Thèse N° 4102. École Polytechnique Fédérale De Lausanne. 2008.

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

EUROPEAN STANDARD – NORMA BRITÂNICA. **BS EN 934-2** – Admixtures for concrete, mortar and grout. 2012.

FERRAZ D. F. **Estudo da influência de lubrificantes e modificadores de viscosidade para a minimização dos efeitos mássicos em sistemas multifásicos reativos com três tipos de areias.** Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. 126 p. 2021.

FERRAZ, D. F.; MARTHO, A. C.; BURNS, E. G.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G. **The effect of dispersing agent on the rheological properties of different types of Portland cement from Latin América.** ICC Congress. Prague, 2019.

FUJII, A.L., REIS TORRES, D., ROMANO, R.C.O., CINCOTTO, M.A., PILEGGI, R.G. **Impact of superplasticizer on the hardening of slag Portland cement blended with red mud.** Constr. Build. Mater. 101, Part 1, 432–439. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.057>. 2015.

GARRAUT, S., NONAT, A., SALLIER, Y., NOCOLEAU, L. **On the Origin of the Dormant Period of Cement Hydration.** Research Gate. 2011.

GOBBO, L. A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld.** Dissertação (Mestrado) Instituto De Geociências da Universidade de São Paulo. 119 p. 2003.

GOÑI, S.; PUERTAS, F.; HERNÁNDEZ, M. S.; PALACIOS, M.; GUERRERO, A.; DOLADO, J. S.; ZANGA, B.; BARONI, F. **Quantitative study of hydration of C3S and C2S by thermal analysis.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010.

HADLEY, D. W.; DOLCH, W. L.; DIAMOND, S. **On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste.** Cement and Concrete Research. 2000.

HOOTON, R. D.; POPOFF, N. J. **Use of X-ray Diffraction to Investigate the Early Stiffening of Cement Pastes.** 2011.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO/FDIS 29581 – Cement – Test Methods – Part 2: Chemical analysis by X-ray fluorescence.** 2009.

JUENGER, M. C. C.; JENNINGS, H. M. **New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes.** Cement and Concrete Research. 2002.

JACKSON, P. J. **Portland Cement: Classification and Manufacture.** In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Fourth Edition. Elsevier Science & Technology Books. 2004.

JANTSH, A. C. A. **Análise do desempenho de argamassas estabilizadas submetidas a tratamento superficial com aditivos cristalizantes.** Dissertação (Mestrado). Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Santa Maria. 2015. 142p.

JULLIAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. **Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration.** Cement and Concrete Research. 2010.

KIRCHHEIM, A. P.; FERNÁNDEZ-ALTABLE, V.; MONTEIRO, P. J. M.; DAL MOLIN, D. C. C.; CASANOVA, I. **Analysis of cubic and orthorhombic C3A hydration in presence of gypsum and lime.** Journal of Materials Science. 2009.

LAWRENCE, C. D. **The Constitutions and Specification of Portland Cements.** In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Fourth Edition. Elsevier Science & Technology Books. 2004.

LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R.D. **Supplementary cementitious materials.** Cem. Concr. Res. 41, 1244–1256. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.12.001>. 2011.

MACHADO, L. T. **Caracterização de Argamassas Estabilizadas para Revestimento.** Trabalho de Diplomação (Graduação em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2018.

MACIEL, M. H., BERNARDO, H. M., SOARES, G. S., ROMANO, R. C. O., CINCOTTO, M. A., PILEGGI, R. G. Efeito da variação do consumo de cimento em



argamassas de revestimento produzidas com base nos conceitos de mobilidade e empacotamento de partículas. **Ambiente Construído**, v. 18, p. 245–259, 2018.

MARTINS NETO, A.A.A. **Aspectos de Desempenho da Argamassa Dosada em Central**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Boletim Técnico n. 235. 1999.

MA, S. LI, W. ZHANG, S. GE, D. YU, J. SHEN, X. **Influence of sodium gluconate on the performance and hydration of Portland cement**. Construction and Building Materials. Res. [www.elsevier.com/locate/conbuildmat](http://www.elsevier.com/locate/conbuildmat). 2015.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedade e materiais**. 2ª edição. São Paulo. 2014.

MINARD, H.; GARRAULT, S.; REGNAUD, L.; NONAT, A. **Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum**. Cement and Concrete Research. 2007.

NETO, J. A. B.; MELO, J. M. R. **Estudo comparativo entre argamassa estabilizada e argamassa convencional para revestimento**. Brazilian Journal of Development, 2019.

NICOLEAU, L.; SCHREINER, E.; NONAT, A. **Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate**. Cement and Concrete Research. 2014.

ODLER, I. **Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement**. In: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Fourth Edition. Elsevier Science & Technology Books. 2004.

OLIVEIRA, V. C. **Estudo Comportamental da Formulação, dos Requisitos e das Propriedades das Argamassas Estabilizadas de Revestimento**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Civil e Ambiental de Universidade de Brasília. 245 p. 2017.

QUARCIONI, V. A.; CHATOLI, F. F.; COELHO, A. C. V.; CINCOTTO, M. A. **Métodos de ensaio indiretos e método Chapelle direto para determinação do consumo de cal pelos materiais pozolânicos**. Revista Ibracon de Estruturas e Materiais. 2014.

RAHHAL, V.; CABRERA, O.; TALERO, R.; DELGADO, A. **Calorimetry of Portland Cement with Silica Fume and Gypsum Additions**. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007.

ROMANO, R. C. O. **Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. 199 p. 2013.

ROMANO, R. C. **Propriedades químicas, reológicas e estado endurecido de composições de cimento Portland e diferentes materiais cimentícios**

**suplementares.** Relatório Final Programa de Pós-doutoramento do Departamento de Engenharia Civil da Escola Politécnica da USP. São Paulo. 2018.

ROMANO, R. C. O.; SCHREURS, H; SILVA, F. B.; CARDOSO, F. A.; BARROS, M. M. S. B.; JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. **Impacto do tipo de misturador e do tempo de mistura nas propriedades de argamassas industrializadas.** Ambiente Construído, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 109-118, out./dez. 2009.

SALOMÃO, M. C. F., 2016. **Estudo da estrutura das argamassas de revestimento e sua influência nas propriedades de transporte de água.** Tese (Doutorado). Universidade de Brasília. 2016.

SANDBERG, P. **Optimization of Cement Sulfate Part I - Cement without admixture.** Thermometric. 2004.

SANTOS, C. Q. **Avaliação da Absorção de Água e Desempenho de Argamassas de Revestimento.** Trabalho de Diplomação (Graduação em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará, Belém. 2019.

SCRIVENER, K.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. **Advances in understanding hydration of Portland cement.** Cement and Concrete Research. 2015.

SCRIVENER, K.; OUZIA, A.; JUILLAND, P.; MOHAMED, A. K. **Advances in understanding cement hydration mechanisms.** Cement and Concrete Research. 2019.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials.** Taylor & Francis Group. 2016.

**SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL (CPRM).** Carvão Mineral. Disponível em: [https://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Carvao-Mineral-2558.html#:~:text=Carv%C3%A3o%20no%20Brasil,Catarina%20\(10%2C41%25\).](https://www.cprm.gov.br/publique/CPRM-Divulga/Carvao-Mineral-2558.html#:~:text=Carv%C3%A3o%20no%20Brasil,Catarina%20(10%2C41%25).) Acesso em: 12 de julho de 2021.

SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS – SBTA. **Anais [...]** Goiânia. 2019.

SINGH, N. B. **Effect of Gluconates on the Hydration of Cement.** Cement and Concrete Research. 1976.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

THOMAS, M. **Supplementary Cementing Materials in Concrete.** Taylor and Francis Group. New York. 2013.

TOKUDOME, N. **Influência da distribuição morfológica das areias nas propriedades reológicas e estado endurecido de argamassa de revestimento aditivada.** Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. 117 p. 2020.

WANG, R.; YU, J.; GU, S.; HAN, X.; HE, P.; LIU, Q.; XUE, L. **Effect of ion chelator on hydration process of Portland cement.** Construction and Building Materials. 2020.

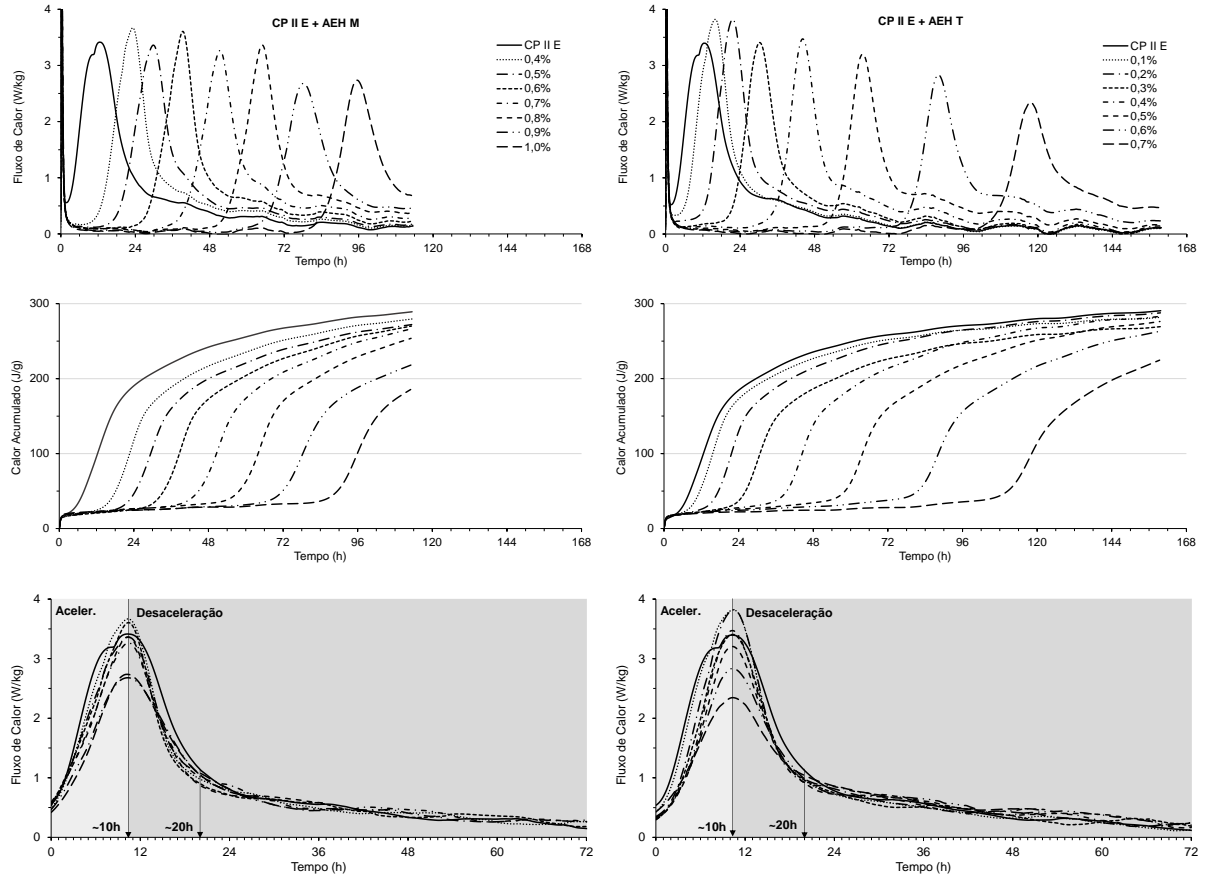
WYRZYKOWSKI, M.; LURA, P. **Effect of relative humidity decrease due to self-desiccation on the hydration kinetics of cement.** Cement and Concrete Research. 2016.

ZHANG, X. HE, Y. LU, C. HUANG, Z. **Effects of sodium gluconate on early hydration and mortar performance of Portland cement-calcium aluminate cement-anhydrite binder.** Construction and Building Materials. 2017.

ZOU D.; ZHANG, Z.; WANG, D. **Influence of citric acid and sodium gluconate on hydration of calcium sulfoaluminate cement at various temperatures.** Construction and Building Materials. 2020.

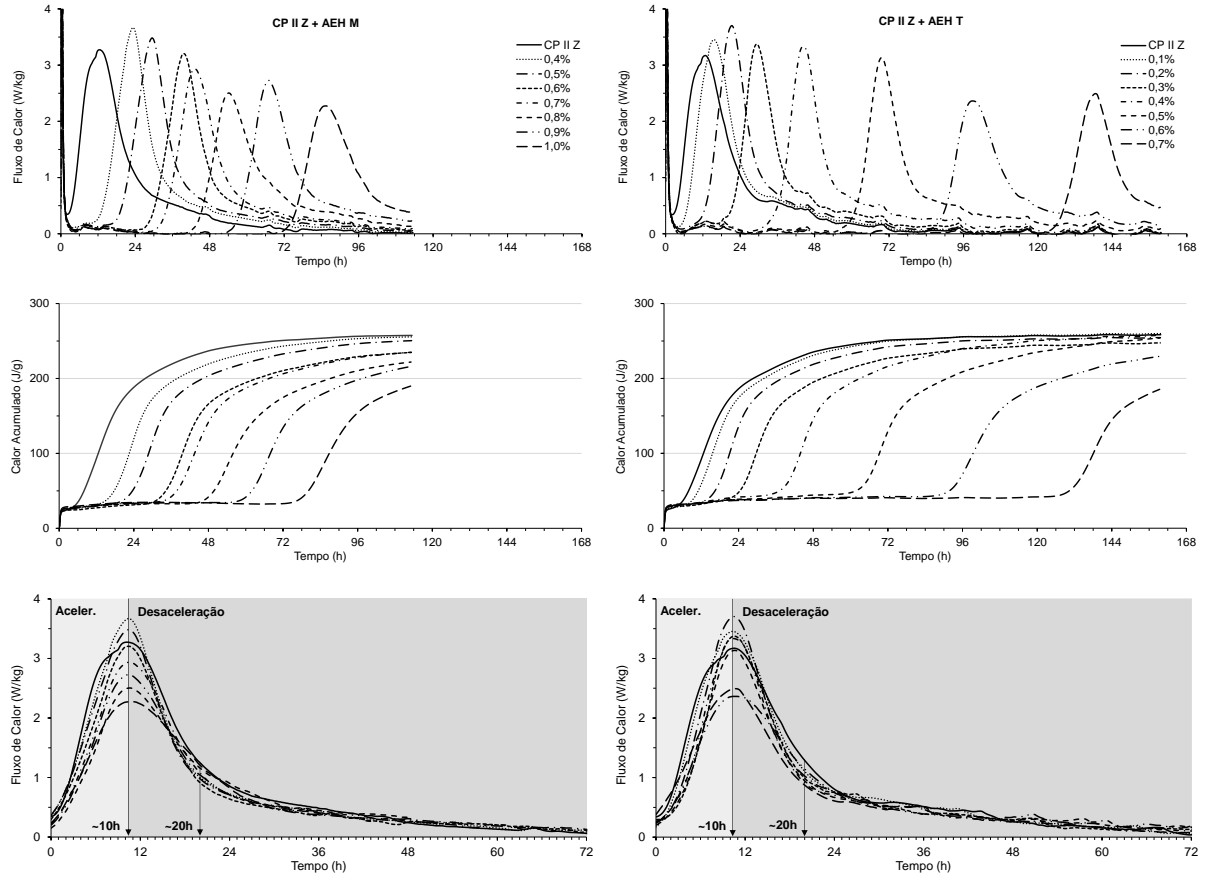
### ANEXOS

ANEXO A – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP II E + AEH. À esquerda AEH – M. À direita AEH – T. Acima, curvas de liberação de calor. No meio, calor acumulado. Abaixo, intensidade e largura do pico principal.



Fonte: Autor.

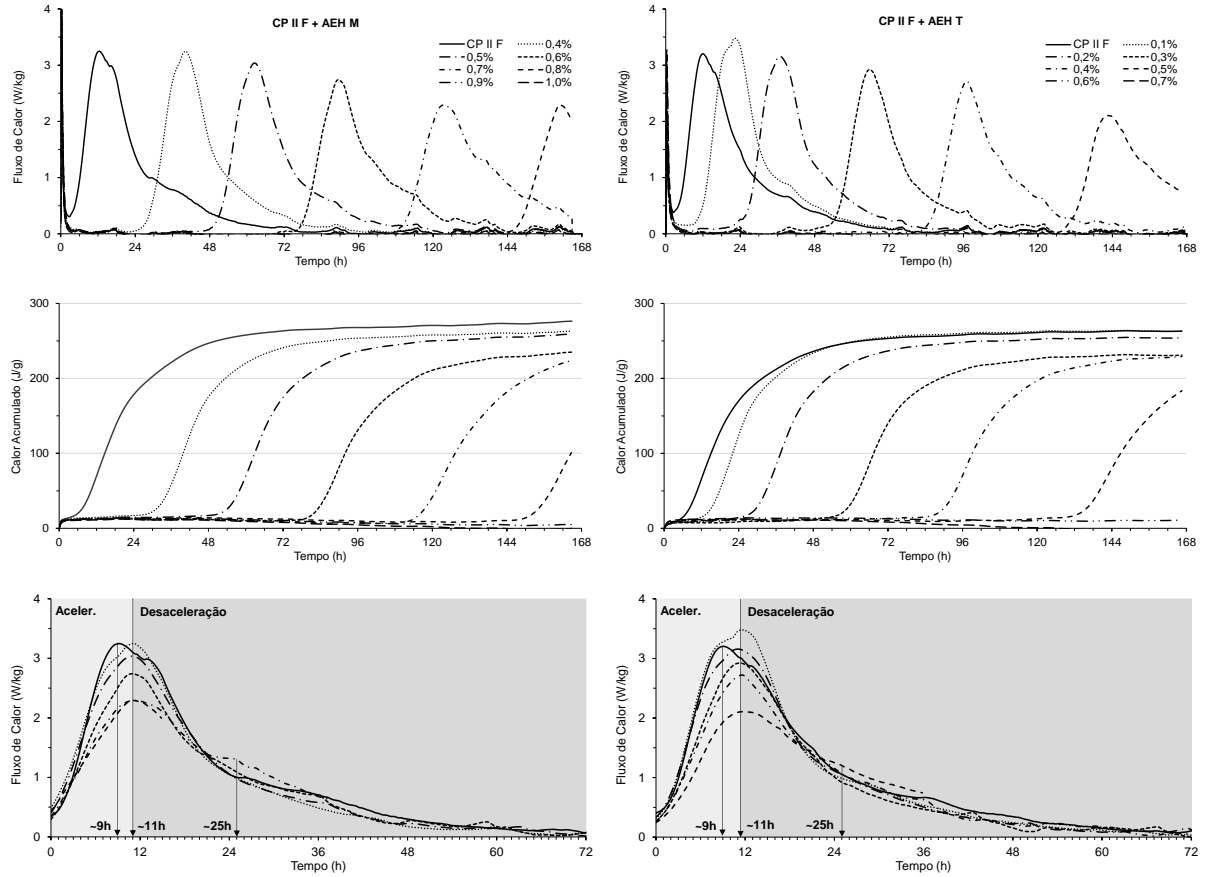
ANEXO B – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP II Z + AEH. À esquerda AEH – M. À direita AEH – T. Acima, curvas de liberação de calor. No meio, calor acumulado. Abaixo, intensidade e largura do pico principal.



Fonte: Autor.

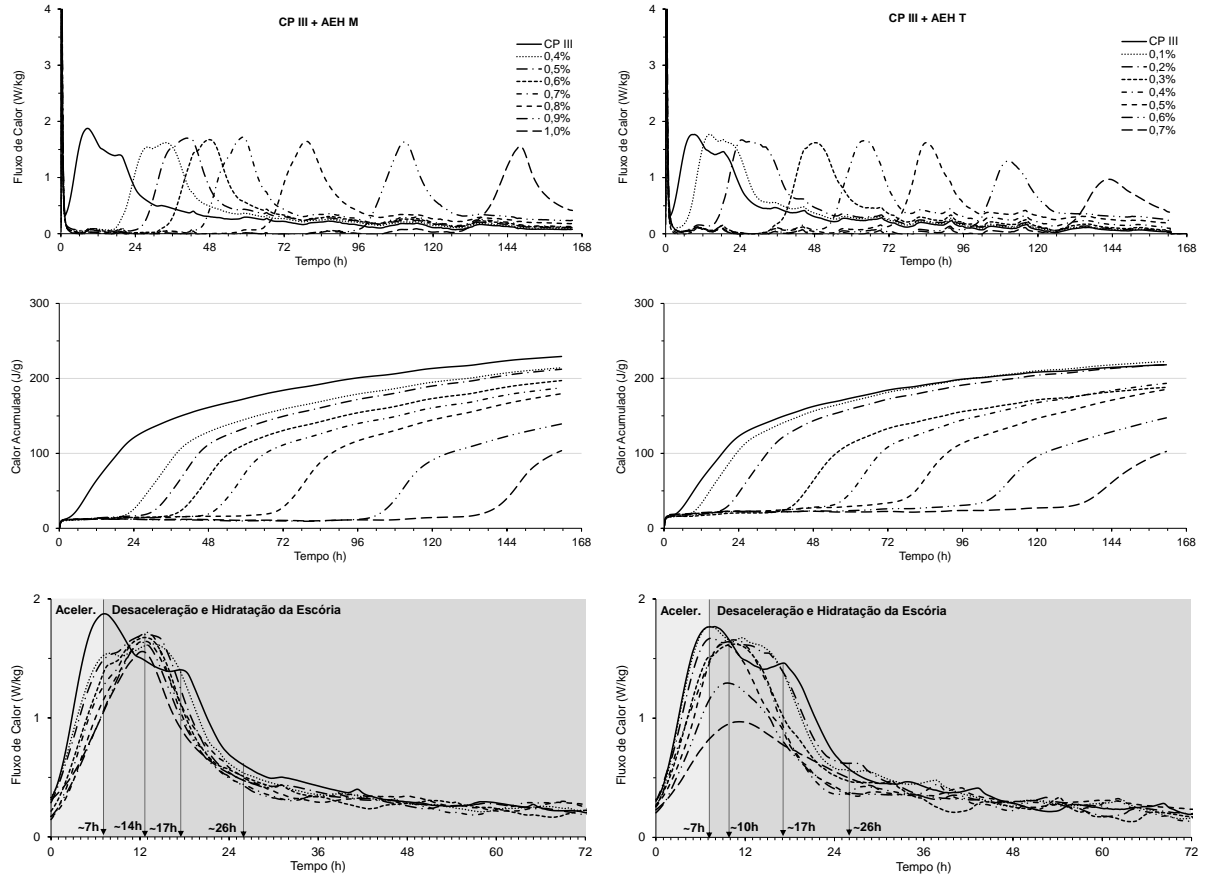
ANEXO C – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP II F + AEH. À esquerda AEH – M. À direita AEH – T. Acima, curvas de liberação de calor. No meio, calor acumulado.

Abaixo, intensidade e largura do pico principal.



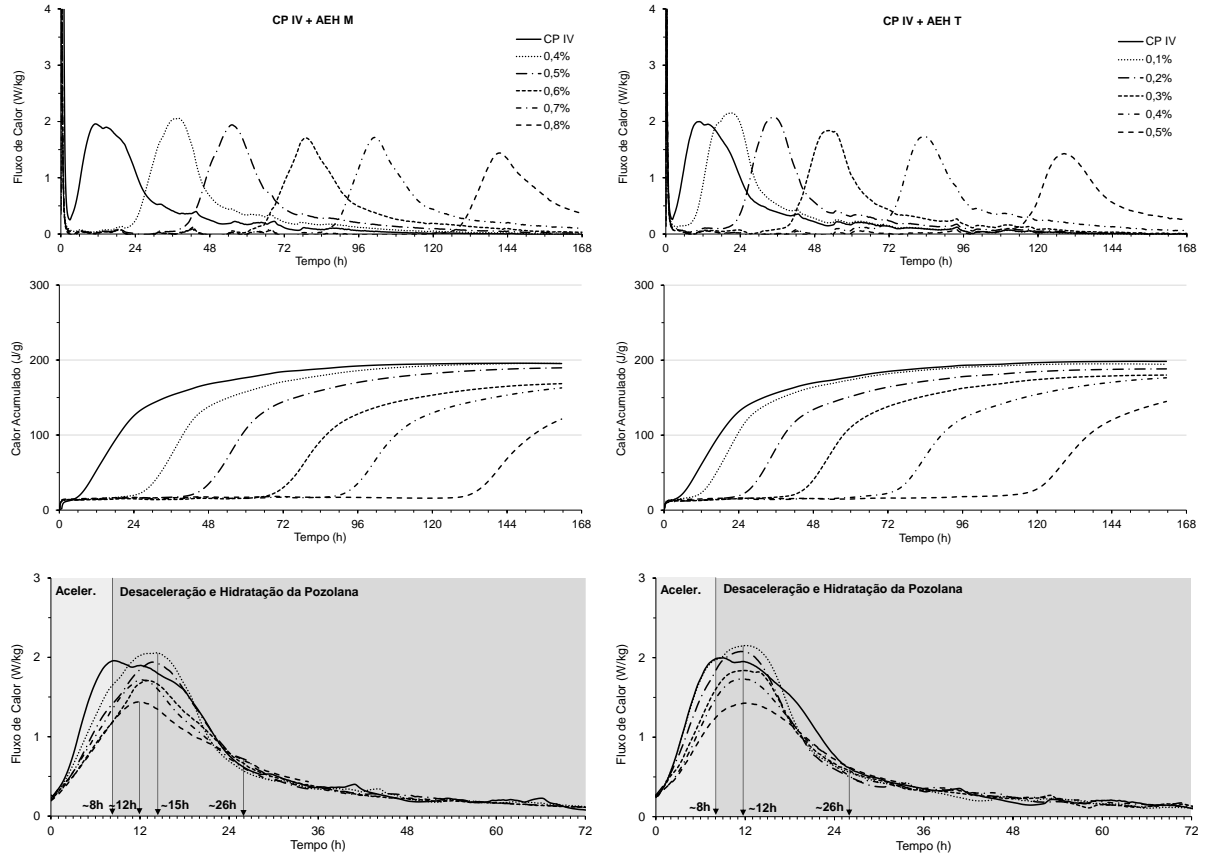
Fonte: Autor.

ANEXO D – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP III + AEH. À esquerda AEH – M. À direita AEH – T. Acima, curvas de liberação de calor. No meio, calor acumulado. Abaixo, intensidade e largura do pico principal.



Fonte: Autor.

ANEXO E – Fluxo de calor (normalizado em função da massa de cimento) liberado durante a reação de hidratação do cimento CP IV + AEH. À esquerda AEH – M. À direita AEH – T. Acima, curvas de liberação de calor. No meio, calor acumulado. Abaixo, intensidade e largura do pico principal.



Fonte: Autor.