SBCC 2025
II Simpósio Brasileiro de Ciência do Cimento

IMPACTOS DA UTILIZAÇÃO DE ADITIVOS CONTROLADORES DE HIDRATAÇÃO NA REAÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO PORTLAND

Impacts of the using of hydration controller admixtures in the chemical reaction of Portland cement

Caio Quaresma Santos
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | caio.santos@lme.pcc.usp.br

Roberto Cesar de Oliveira Romano
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | cesar.romano@lme.pcc.usp.br

Rafael Giuliano Pileggi
Universidade de São Paulo | São Paulo, São Paulo | rafael.pileggi@lme.pcc.usp.br

Resumo

Aditivos Controladores de Hidratação (ACH) têm sido muito utilizados no Brasil para a fabricação de argamassas estabilizadas, recentemente renomeadas argamassas de hidratação controlada. Estes produtos deveriam apenas prolongar o período de indução. No entanto, pesquisas apontam perda de resistência no estado endurecido e a ocorrência de patologias, indicando que os ACH podem estar afetando outros estágios da hidratação. Nesse sentido, este trabalho busca analisar quais os impactos do uso de ACH. Foram avaliadas pastas de CP V ARI com dois diferentes aditivos: ACH – M (retardador) e ACH – T (controlador). A reação química foi acompanhada por calorimetria de condução isotérmica. Ambos os ACH promoveram a extensão do período de indução, porém à medida que o teor de aditivo aumentou, houve diminuição na intensidade do pico de aceleração. A taxa de reação neste período não variou para o ACH – M, já para o ACH – T diminuiu consideravelmente. Houve também sobreposição dos picos característicos de hidratação do clínquer e adições minerais durante a desaceleração. O ACH – M apresentou menor eficiência que o ACH – T, pois foi necessária uma quantidade maior do produto M para atingir o mesmo período de indução.

Palavras-chave: Aditivo controlador de hidratação; Cimento; Calorimetria.

ABSTRACT

Hydration Controlling Admixtures (HCAs) have been most used in Brazil to manufacture stabilized mortars, recently renamed controlled hydration mortars. These products should only extend the induction period. However, research shows a loss of strength in the hardened state and the occurrence of pathologies, indicating that HCAs may be affecting other stages of hydration. In this sense, this study aims to analyze the impacts of the use of HCAs. CP V ARI pastes with two different admixtures were evaluated: HCA – M (retarder) and HCA – T (controller). The chemical reaction was monitored by isothermal conduction calorimetry. Both HCAs promoted the extension of the induction period, but as the admixture content increased, there was a decrease in the intensity of the acceleration peak. The reaction rate during this period did not vary for HCAs – M, while for HCAs – T it decreased considerably. There was also overlapping of the characteristic hydration peaks of the clinker and mineral additions during the deceleration. ACH – M showed lower efficiency than ACH – T, as a larger quantity of product M was required to achieve the same induction period.

Keywords: Hydration controlling admixture; Cement; Calorimetry.

1 INTRODUÇÃO

Aditivos Controladores de Hidratação (ACH), também conhecidos como inibidores de hidratação, estabilizadores de hidratação, retardadores, entre outros, são produtos capazes de postergar o endurecimento de uma mistura cimentícia. No Brasil, eles têm sido muito utilizados na fabricação das argamassas estabilizadas, nome popular que, a partir da ABNT NBR 17218 (2024), deve ser substituído por argamassas de hidratação controlada.

Atualmente, o principal ativo químico dos controladores de hidratação, é o gluconato de sódio. No entanto, ainda não há consenso sobre o mecanismo que governa esse efeito. Sabe-se que pela ação deste composto dá-se a temporária redução da intensidade da hidratação, a qual 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). Ocorre, portanto, a adsorção do quelante diretamente nos locais de dissolução, sobretudo do C3S, diminuindo a dissolução e a liberação de íons Ca^{2+} e causando envenenamento da nucleação e do crescimento do C-S-H (GARRAULT et al., 2011; MA et al., 2015).

Acontece que esses aditivos são comercializados tendo como função apenas a de interferir no período de indução. Alguns fornecedores até fazem uma distinção entre estabilizadores e retardadores, dizendo que os retardadores afetam os demais estágios, contrário dos estabilizadores que só atuam no período de indução. Além disso, afirma-se que o uso dos ACH não impacta o estado endurecido. No entanto, alguns trabalhos já mostraram que há perda de resistência mecânica, bem como maior incidência de patologias (MA et al, 2015; OLIVEIRA, 2017; ANTONIAZZI et al, 2019; NAFEE et al, 2023).

Outro desafio em torno dessa tecnologia é a sensibilidade do sistema em termos de composição. Qualquer variação nos materiais e/ou no proporcionamento entre eles pode impactar o comportamento no estado fresco, a reação de hidratação e no estado endurecido. Portanto, neste trabalho buscou-se avaliar quais os impactos da utilização do ACH na reação de hidratação do cimento. Para tal, variou-se o tipo e o teor do aditivo controlador em pastas com cimento CP V ARI, acompanhando-se o fluxo de calor.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Foi escolhido o cimento Portland CP V ARI por ter menor quantidade de adições minerais. Como aditivos, foram selecionados dois produtos disponíveis no mercado: um comercializado como retardador, com teor de sólidos de 22,5%, denominado no artigo ACH – M; e outro, como controlador de hidratação, com teor de sólidos de 40,1%, denominado ACH – T. Segundo o fornecedor ambos são à base de gluconato de sódio (ativo “estabilizador”) e carboidratos (ativo “retardador”), mas a principal diferença entre eles é a concentração e o equilíbrio entre esses ativos. O ACH – M é mais concentrado em gluconato de sódio do que em carboidratos, enquanto o ACH – T é mais concentrado em carboidratos do que em gluconato de sódio.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO

Distribuição Granulométrica: em um granulômetro a laser Helos (Sympatec) com faixa de detecção de 0,1 a 350 µm. Cerca de 150 mg de pó seco foram adicionados em um béquer e então misturados com 50 ml de água, em um misturador de bancada RW20 (IKA), mantendo a rotação em 1000 rpm por 1 minuto. Após a suspensão ser misturada, ela foi colocada no reservatório de análise e um espalhamento ultrassônico foi aplicado para individuação de partículas, iniciando o teste logo em seguida.

Área superficial específica: pelo método de adsorção de gás multicamadas, BET (Brunauer, Emmett, Teller). O equipamento utilizado foi um adsorvente gás/vapor de N^2 em um equipamento Belsorp Max com um pré-tratamento dos corpos de prova a uma temperatura de 40 ºC e uma pressão de 10^{-2} kPa por 16 horas em um equipamento Belprep II - vac, para evitar risco de desidratação da gipsita.

Densidade real: em um equipamento Multipicnômetro (Quantachrome MVP 5DC), e o resultado foi quantificado por uma média de 5 determinações para cada matéria-prima. Antes de iniciar o ensaio, a matéria-prima foi seca em estufa por 24 h a 60 °C.

Fluorescência de raios X (XRF): Seguindo as diretrizes gerais da norma ISO/FDIS 29581-2:2009 (E) – Cimento - Métodos de Ensaio - Parte 2: Análise química por fluorescência de raios X, utilizando um equipamento Malvern Panalytical (Zetium), após fusão das amostras a 1020 °C (determinação da perda ao fogo), utilizando fluxos de blenda tetraborato de lítio/metaborato de lítio, na proporção de 1,0 g de amostra para 6,75 g de fluxo.

2.3 PASTAS AVALIADAS

Foram produzidas 8 pastas, variando-se o teor de aditivo, além da referência – sem ACH. Para o ACH – M foram testados teores de 0,4% a 1,0%. Para o ACH – T, teores de 0,1% a 0,7%. A relação a/c foi a mesma

e igual a 0,4, considerando a quantidade de água nos aditivos neste cálculo. A preparação se deu em um equipamento de alta energia, com hélice tipo cowles (diâmetro de 25 mm). Em um recipiente, foram adicionados, primeiramente, a água e o ACH, depois o cimento. A rotação da hélice foi mantida em 10000 rpm por 1,0 minuto. Imediatamente após a mistura, cerca de 70 g de cada pasta foram colocados no calorímetro. Foi testada uma amostra por teor de aditivo.

Em outros estudos as correlações são feitas com base no teor de sólidos. No entanto, neste trabalho, optou-se por analisar de acordo com o teor de aditivo, pois é assim que a dosagem é feita na prática. Além disso, como o ACH – T tem 78% a mais de teor de sólidos que o ACH – M, esperava-se que todos os efeitos observados fossem 78% mais ou menos intensos para o produto T do que para o M, para uma mesma quantidade de aditivo utilizada. Porém, como será visto, não é o caso. Portanto, os produtos, apesar de possuírem a mesma base química, não têm relação direta com o teor de sólidos, demonstrando, desde já, que o tipo de aditivo impacta o processo de hidratação. Assim, os teores utilizados neste estudo não foram os mesmos para os dois aditivos.

2.4 MONITORAMENTO DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO

Foi realizado em um calorímetro isotérmico TAM Air (TA Instruments), com precisão de ± 20 µW. O parâmetro para o final do teste foi a ocorrência do estágio de desaceleração ou até 168 h (7 dias), de modo que os principais picos de liberação de calor fossem registrados mesmo para os maiores teores. Foi também calculada a “taxa de reação no período de aceleração”, definida como o coeficiente angular de uma reta traçada entre dois pontos arbitrários no trecho da curva correspondente a este período (FUJII et al, 2015).

3 RESULTADOS E ANÁLISES

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO CIMENTO

A Tabela 1 apresenta a composição química dos cimentos. Os valores são apresentados em porcentagens referentes aos óxidos dos elementos. Como esperado, o CP V ARI apresenta alta quantidade de cálcio, devido à maior quantidade de clínquer. Esta é uma composição química padrão para um CP V ARI comercializado no Brasil. Em seguida, a Tabela 2 mostra os resultados de caracterização física do cimento usado, seguida da Figura 1 com as curvas de distribuição granulométrica deste ligante.

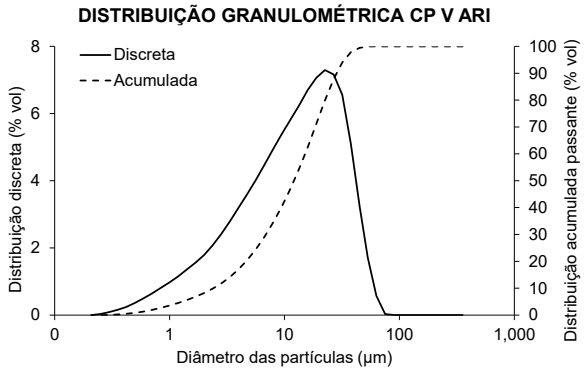
Tabela 1: Composição química dos cimentos (Óxidos em %)

Cimento Portland	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Perda ao Fogo
CP V ARI	60,3	18,0	4,94	3,07	5,53	2,79	0,13	0,79	4,36

Tabela 2: Características físicas do cimento

Cimento Portland	Área específica por BET (m²/g)	Densidade real (g/cm³)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
CP V ARI	1,49	3,14	2.41	12.1	28.5

Figura 1: Distribuição granulométrica CP V ARI.



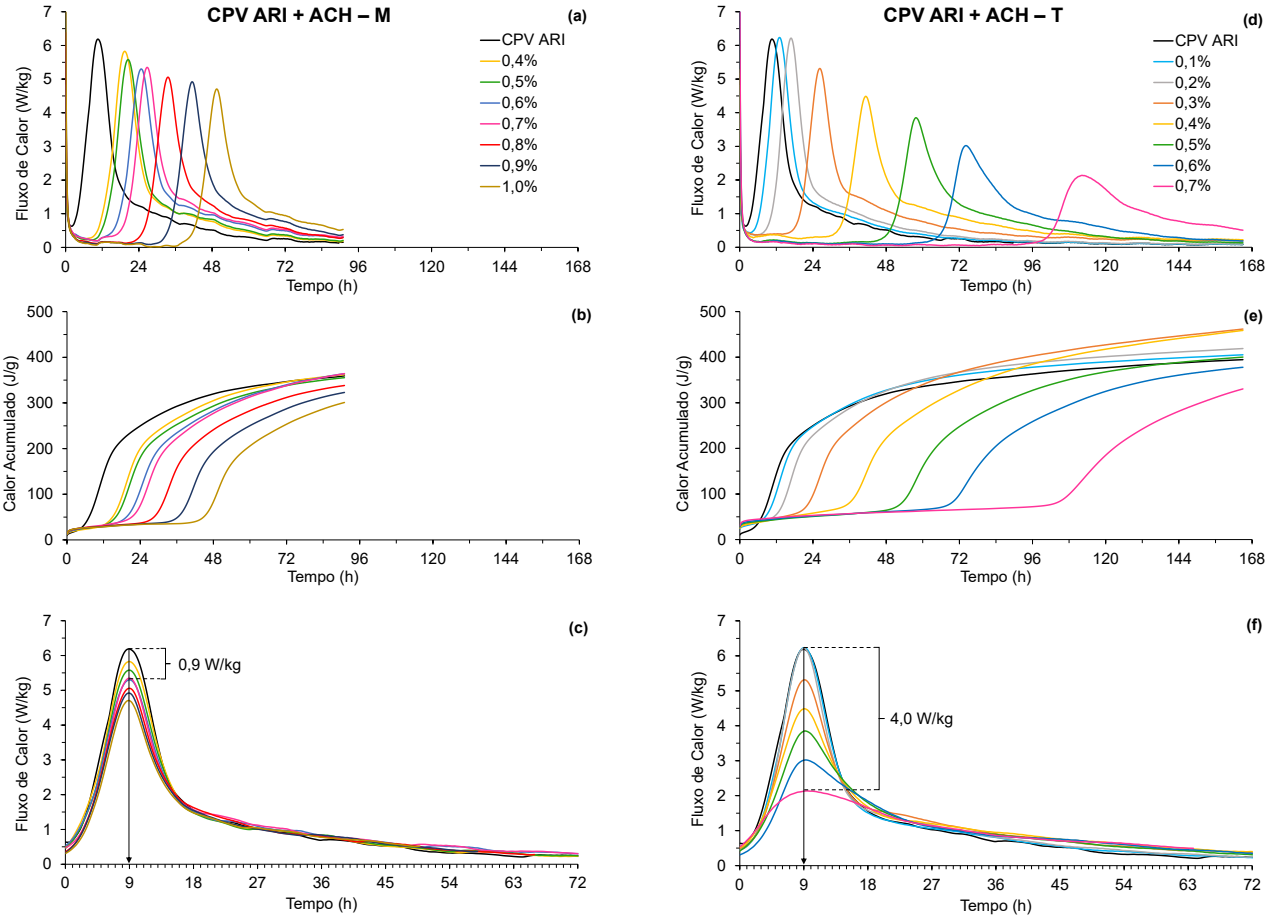
3.2 AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO

Na Figura 2, estão apresentados os resultados do monitoramento 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 aditivos. As curvas de calor das pastas formuladas com ACH – M estão à esquerda (*a, b* e *c* na Figura 1), e as dosadas com ACH – T, à direita (*d, e* e *f* na Figura 1).

Uma das estratégias foi avaliar o impacto do uso do ACH durante o período de aceleração. Por isso, nas Figuras 1 *c* e *f*, foi retirado o trecho correspondente ao período de indução, facilitando assim a comparação do desenvolvimento da reação a partir do momento em que os aditivos não estavam mais controlando a hidratação, ou seja, quando o período de aceleração iniciou.

Figura 2: Reação Química CP V ARI. À esquerda com ACH – M. À direita com ACH – T. (a) e (d) Curvas de fluxo de calor. (b) e (e) Curvas de calor acumulado. (c) e (f) Comparação da intensidade do pico de calor principal no período de aceleração



A primeira observação importante é que, independentemente do tipo de aditivo, o período de indução aumenta em função do aumento do teor de aditivo. Essa tendência não segue uma proporcionalidade direta, mas fica evidente que o impacto causado pelo aditivo T é maior que o aditivo M, como mostram as Figuras 2 *a* e *d* e já relatado na literatura (GARRAUT et al, 2011; NAFEE et al, 2023; SANTOS, 2024). Esse efeito se dá devido à adsorção das moléculas presentes nos aditivos (gluconato de sódio, carboidratos e/ou outros compostos ativos) nos núcleos de dissolução, inibindo a liberação de cálcio e impedindo que a hidratação prossiga temporariamente (CHEUNG et al, 2011; MA et al, 2015; WU et al, 2023).

Isso não afeta o tempo que leva para o pico de calor do período de aceleração ocorrer. Como se vê nas Figuras 2 *c* e *f*, após entrar no estágio III, leva-se em torno de 9 h para esse evento ser registrado em todas as pastas. Esses dados corroboram a literatura, que indica a ocorrência do pico máximo de aceleração 9 h após o término do período de indução na hidratação típica de um cimento comum (SCRIVENER et al, 2019).

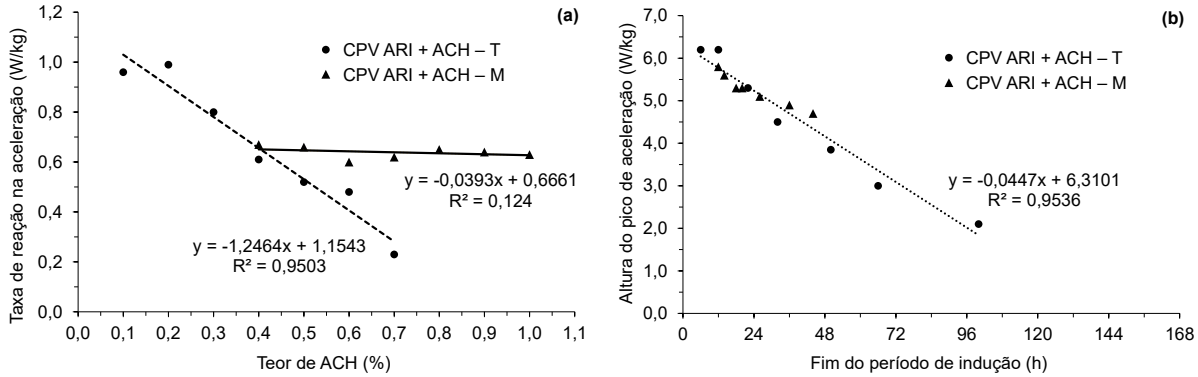
Portanto, uma vez cessado o efeito do AEH, ou seja, quando o número de compostos ativos não é mais suficiente para impedir a formação de novos núcleos de dissolução, o comportamento é o mesmo em todas as pastas, ou seja, ocorrem as mesmas reações (GARRAUT et al, 2011). No entanto, à medida que o teor de aditivo aumenta, a disponibilidade de cálcio para reagir durante a aceleração é menor, o que reduz o pico de aceleração (ver Figuras 1*c* e *f*). De forma semelhante, esse comportamento já foi relatado em trabalhos anteriores, seja ao utilizar gluconato de sódio puro ou ao avaliar diferentes tipos de aditivos com o objetivo de estender a indução (GARRAUT et al, 2011; MA et al, 2015; NAFEE et al, 2023; WU et al, 2023).

Para exemplificar quantitativamente esse resultado, pode-se observar o que ocorre para um mesmo teor dos dois aditivos. Verificou-se que o ACH – T teve um impacto muito maior na redução da intensidade do pico de aceleração do que o ACH – M. Ao comparar as pastas com 0,7% de aditivo (teor comum aos produtos) verificou-se que há uma diferença de altura em relação ao pico de aceleração da curva de referência de 0,9 W/kg para o ACH – M e 4,0 W/kg para o ACH – T (ver Figuras 1 *c* e *f*). Ou seja, para o mesmo teor de aditivo, a intensidade do pico de aceleração, em comparação com a pasta referência, reduz cerca de 4 vezes mais para o ACH – T do que para o ACH – M.

Devido à baixa disponibilidade de cálcio para reação, também é observada uma diminuição na taxa de reação (cinética) durante o período de aceleração. A Figura 3 *a* apresenta uma correlação entre o teor de ACH e a taxa de reação no período de aceleração. Esses dados apontam para o impacto do uso de ACH na cinética da reação no período de aceleração e refletem a intensidade do retardo da hidratação.

Como pode ser visto, tendências diferentes são registradas para as duas misturas. Para o aditivo T há uma redução progressiva da taxa de reação no período de aceleração em função do aumento do teor de ACH. Enquanto para o aditivo M, não há variação significativa em relação à essa variável (taxa de reação). Em outras palavras, o ACH – T, mais uma vez, teve impacto muito maior do que o ACH – M, agora em termos de cinética de hidratação.

Figura 3: (a) Correlação entre teor de aditivo e taxa de reação no período de aceleração. (b) Correlação entre o fim do período de indução e a altura do pico de aceleração



A taxa de reação no período de aceleração diminuiu até 5 vezes na faixa de teores usada para o ACH – T. Portanto, para este produto, à medida que o teor aumentou, maior foi o retardo. Por outro lado, nas pastas com ACH – M a taxa de reação durante o período de aceleração quase não variou. Isso indica que este produto atuou apenas no prolongamento do período de indução e, quando o efeito cessou, a taxa de desenvolvimento dos produtos de hidratação não foi afetada pela mudança no teor de aditivo, ou seja, não houve impacto na cinética de hidratação, apesar de ser um produto comercializado como retardador.

Para uma avaliação complementar, a Figura 3 *b* mostra uma correlação entre o fim do período de indução e a altura do pico de aceleração. A mesma tendência ocorre claramente, apesar dos aditivos mostrarem diferentes eficiências no prolongamento do período de indução. Ou seja, independentemente do tipo de ACH, quanto mais prolongada a indução, menor a altura do pico de aceleração.

Foi relatado que a inibição da dissolução em misturas com prolongamento induzido do estágio II pode ser temporária (GARRAUT et al, 2011; CASALI, 2020; NAFEE et al, 2023). Isso significa que, posteriormente, as partículas que tiveram sua dissolução interrompida podem se dissolver novamente e formar produtos hidratados, especialmente devido ao aumento da temperatura durante o período de aceleração. Já se observou que a solubilidade do gluconato de cálcio é baixa à temperatura ambiente, mas aumenta significativamente com o aumento da temperatura (NAFEE et al, 2023).

Assim, durante o período de aceleração à medida que a hidratação prossegue, a temperatura aumenta e o gluconato de cálcio se dissolve, causando um rápido aumento na concentração de Ca^{2+} na solução, que ao longo da desaceleração formará produtos (GARRAUT et al, 2011; NAFEE et al, 2023). No entanto, vale lembrar que é preciso garantir a umidade necessária para que isso ocorra, pois essas ainda são reações de hidratação do cimento, e a umidade é essencial para que elas se procedam.

Neste trabalho, há indícios desse comportamento. Conforme mostrado nas Figuras 2 *b* e *e*, há uma tendência de as curvas de calor acumulado se igualarem ou até mesmo superarem a curva de referência. Isto ocorre para pastas com teores de 0,4% a 0,7% de ACH – M até 96 h; e para pastas com teores de 0,1% a 0,5% de ACH – T até 168 h. Portanto, o calor total liberado não se altera até o tempo de monitoramento da reação estipulado para a maioria dos teores de ACH testados.

No entanto, é importante deixar claro que, mesmo que a hidratação prossiga, o que é um indício da formação dos produtos hidratados da reação do cimento, ela se dá de forma diferente do normal, isto é, de maneira mais lenta. Então, não é possível afirmar que, no estágio endurecido as respostas se darão da mesma maneira para uma argamassa com hidratação controlada e para uma argamassa sem ACH. Esta é uma resposta indireta do ponto de vista do estágio endurecido.

Em literatura, não há consenso sobre essa questão. Alguns pesquisadores, por exemplo, relatam impactos negativos em algumas propriedades do estágio endurecido, como resistência à compressão e capilaridade, devido ao uso do ativo puro ou aditivos que prolongam o período de indução (OLIVEIRA, 2017; Antoniazzi et al, 2019). Mas outros obtiveram resultados positivos para as mesmas propriedades (MA et al, 2015; CASALI et al, 2020). Isso reforça que a avaliação do estado endurecido e da reação química devem ser conjuntas, principalmente para misturas com ACH.

4 CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que o uso de ACH não afeta apenas o período de indução, mas também os demais estágios da hidratação do cimento. Ambos os ACH promoveram a extensão do período de indução do CP V ARI, mas à medida em que o teor de aditivo aumentou, houve diminuição na intensidade do pico de aceleração. A taxa de reação neste período não variou para o ACH – M, mostrando que mesmo sendo comercializado como um aditivo retardador, o ACH – M não afetou a cinética de reação durante a aceleração. Enquanto com o ACH – T, diminuiu até 5 vezes na faixa de teores usada. Houve também sobreposição dos picos característicos de hidratação do clínquer e adições minerais durante o período de desaceleração.

Até 7 dias de monitoramento, para teores de até 0,7% de ACH – M e até 0,5% de ACH – T, o calor acumulado supera ou se iguala ao da referência. Há, portanto, nesses teores, maior liberação de calor ao longo do tempo, indicando que os núcleos envenenados parecem se dissolver, e formar produtos na desaceleração. Este dado, porém, não garante que o estado endurecido não seja impactado.

De maneira geral, o aditivo T alterou mais a hidratação do que o aditivo M, mas apresentou maior eficiência, pois foi necessário menor quantidade deste produto para atingir um mesmo período de indução, na prática chamado “tempo de estabilização”. Porém, isso não tem relação direta com o teor de sólidos. Logo, ao mudar o tipo de aditivo, deve-se fazer um novo estudo de dosagem em laboratório para definição do teor desejado e não apenas uma extrapolação direta.

REFERÊNCIAS

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.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 17218**: Argamassa Inorgânica de hidratação controlada – Coleta, transporte, recebimento e homogeneização do material para realização de ensaios. 2024.

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. https://doi.org/10.1590/s1678-86212020000300428

CHEUNG, J.; JEKNAVORIAN, A.; ROBERTS, L.; SILVA, D. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. **Cement and Concrete Research.** 2011. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.005

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. 2015. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.057

GARRAUT S.; NONAT, A.; SALLIER, Y.; NICOLEAU, L. On the Origin of the Dormant Period of Cement Hydration. **Research Gate.** 2011. https://www.researchgate.net/publication/292144359

MANTELLATO, S.; PALACIOS, M.; FLATT, R. J. Reliable specific surface area measurements on anhydrous cements. **Cement and Concrete Research**. 2015. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.10.009

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. 2015. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.068

NAFEE, M. M; AKHTAR, U. S; ISLAM M. D. S; HALIM M. D. E.; MOSTAFA, M. G.; HAQUE, I. Synthesis and Characterization of Sodium Gluconate and Its Effects on the Properties of Portland Cement. **International Research Journal of Pure and Applied Chemistry.** 2023. https://doi.org/10.9734/irjpac/2023/v24i4817

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. 2017. 245 p.

SANTOS, C. Q. **Avaliação da hidratação de pastas e argamassas formuladas com Aditivo Estabilizador de Hidratação.** Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. 2024. 126 p.

SCRIVENER, K.; OUZIA, A.; JUILLAND, P.; MOHAMED, A. K. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research.** 2019. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823

WU, Y.; YUAN, Y.; NIU, M.; KUANG, Y. Effect of Sodium Gluconate on Properties and Microstructure of Ultra-High-Performance Concrete (UHPC). **Materials.** 2023. https://doi.org/10.3390/ma16093581