

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALAN HENRIQUE TEXEIRA

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE ETRINGITA POR MODELAGEM
TERMODINÂMICA DO SISTEMA $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-NaCl}$ EM
AMBIENTE COM CO_2**

JOÃO PESSOA

2025

ALAN HENRIQUE TEXEIRA

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE ETRINGITA POR MODELAGEM
TERMODINÂMICA DO SISTEMA $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-NaCl}$ EM
AMBIENTE COM CO_2**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba em cumprimento aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Leopoldo O. Alcazar Rójas

Coorientador(a): Prof. Dr. Sandro Marden Torres

JOÃO PESSOA - PB

2025

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

T355a Texeira, Alan Henrique.

Avaliação da formação de etringita por modelagem termodinâmica do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-NaCl}$ em ambiente com CO_2 / Alan Henrique Texeira. - João Pessoa, 2025.

60 f. : il.

Orientação: Leopoldo Oswaldo Alcazar Rójas.

Coorientação: Sandro Marden Torres.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia química. 2. Cimento Portland. 3. Hidratação - cimento. 4. Modelagem termodinâmica. I. Rójas, Leopoldo Oswaldo Alcazar. II. Torres, Sandro Marden. III. Título.

UFPB/BC

CDU 666.9.01(043)

ALAN HENRIQUE TEXEIRA

**AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO DE ETRINGITA POR MODELAGEM
TERMODINÂMICA DO SISTEMA $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-NaCl}$ EM
AMBIENTE COM CO_2**

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química do
Centro de Tecnologia da Universidade
Federal da Paraíba em cumprimento aos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 30 de julho de 2025

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leopoldo Oswaldo Alcazar Rójas – PPGEQ/CT/UFPB
(Orientador)

Prof. Dr. Sandro Marden Torres – PPGEM/CT/UFPB
(Coorientador)

Prof. Dr. Antônio Farias Leal – PPGE CAM /CT/UFPB
Examinador Externo

Prof. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho – PPCEM/CT/UFPB
Examinador Externo

Dedico este trabalho, em especial, ao meu pai, José Texeira — “Mano” (*in memoriam*), cuja presença, mesmo na ausência, continua me inspirando todos os dias. Ele lutou com coragem, sonhou meus sonhos comigo e jamais mediu esforços para que eu tivesse acesso à educação.

Este trabalho é, antes de tudo, fruto do seu amor e sacrifício.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, que sempre me guiou e amparou ao longo dessa jornada, me ensinando que cada passo tem um propósito. Seu amor constante e proteção foram fundamentais, principalmente quando eu duvidava de mim mesmo. Aos meus pais, José de Jesus Texeira e Josefa Marciana Texeira, meu eterno agradecimento. Agradeço, de forma especial, ao meu pai, "Mano" (*in memoriam*), que com sua força e dedicação incansáveis, sempre lutou para me dar a melhor educação. Seu legado de amor, coragem e persistência me ensina todos os dias a honrar minha família e a nunca desistir dos meus sonhos.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Leopoldo Rójas e Prof. Dr. Sandro Marden, minha profunda gratidão. Desde o início deste projeto, acreditaram no meu potencial mais do que eu mesmo, e com seu apoio incondicional, orientação precisa e motivação constante, contribuíram decisivamente para o sucesso desta pesquisa e para a valorização do estudo cimentício na Paraíba. Agradeço à Chronus Automação Industrial, que desde o início me acolheu e possibilitou a realização deste mestrado com seu apoio financeiro e institucional. Ao Diretor Marcílio Carlos, sou imensamente grato pela confiança e incentivo que viabilizaram minha formação e reforçaram a importância da dedicação em tudo o que faço.

Aos meus amigos e companheiros de caminhada, sou eternamente grato. Cada palavra de apoio, sorriso e torcida constante foram fundamentais para o meu crescimento. Seja na Chronus, no Conselho Regional de Química da Paraíba, no LABMCIP-MAIAC ou no meu círculo de amigos da música, todos contribuíram de forma única para que eu chegasse até aqui. Agradeço por cada momento e por serem uma parte essencial desta trajetória.

RESUMO

O cimento Portland é o principal material utilizado na construção civil, sendo responsável por cerca de 90% das edificações globais. Durante sua hidratação, o clínquer forma fases como C-S-H, portlandita e etringita, essenciais para o desenvolvimento das propriedades mecânicas do concreto. A etringita, em particular, exerce papel dual: enquanto sua formação controlada nas idades iniciais favorece a resistência e a compactação da matriz, sua formação tardia ou excessiva — especialmente em ambientes com umidade elevada, temperaturas extremas ou presença de íons como carbonato e cloreto — pode induzir expansão, fissuração e degradação precoce. Este trabalho investiga, por meio de modelagem termodinâmica no software GEMS, os fatores que governam a formação e estabilidade da etringita, com ênfase nos efeitos de compostos minoritários como carbonatos e cloretos. As simulações baseiam-se na minimização da energia livre de Gibbs, permitindo a previsão das fases sólidas e espécies dissolvidas em equilíbrio. Os resultados indicaram que a maior formação de etringita (~41 g) ocorre na proporção mássica 2:5:4 do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$. A adição de CO_2 promove a dissolução de espécies carbonatadas e ajusta o pH, favorecendo levemente a formação de etringita, sem impacto significativo na sua quantidade. A abordagem baseada nos critérios de estabilidade de Taylor (1997) demonstrou a robustez do modelo, evidenciando a influência de sais na formação de novas fases e na redução da etringita. Tais resultados reforçam o potencial da modelagem termodinâmica como ferramenta preditiva e estratégica para o controle de desempenho e durabilidade de materiais cimentícios.

Palavras-chave: Cimento; hidratação; modelagem; estabilidade; controle; componentes minoritários.

ABSTRACT

Portland cement is the primary material used in civil construction, accounting for approximately 90% of buildings worldwide. During hydration, clinker forms phases such as C-S-H, portlandite, and ettringite, which are essential for the mechanical development of concrete. Ettringite plays a dual role: when formed in a controlled manner at early ages, it enhances initial strength and microstructural densification; however, its delayed or excessive formation—especially in environments with high humidity, extreme temperatures, or the presence of ions such as carbonate and chloride—can lead to expansion, cracking, and premature deterioration. This study investigates, through thermodynamic modeling using the GEMS software, the factors that govern the formation and stability of ettringite, with emphasis on the effects of minor compounds such as carbonates and chlorides. The simulations are based on Gibbs free energy minimization, enabling the prediction of stable solid phases and dissolved species. Results indicated that the highest ettringite formation (~41 g) occurs at the 2:5:4 mass ratio of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$ system. The addition of CO_2 promotes the dissolution of carbonate species and shifts the pH toward favorable conditions for ettringite formation, although with no significant increase in its quantity. The approach based on Taylor's (1997) stability criteria demonstrated the robustness of the model, revealing the influence of salts on the formation of new phases and on the reduction of ettringite. These findings reinforce the potential of thermodynamic modeling as a predictive and strategic tool for optimizing performance and durability in cementitious systems.

Keywords: Cement; hydration; modeling; stability; control; minority components.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1 - Região de adição de CO_2 e Cl^-	30
Figura 5.1 – A) Ternário de Massa total de compostos Modelados. B) Ternário de formação de Etringita sem NaCl no meio.	31
Figura 5.2 - A) Ternário de Massa total de compostos Modelados com 1,35g de NaCl. B) Ternário de formação de Etringita com 1,35g de NaCl no meio.	32
Figura 5.3 - A) Ternário de Massa total de compostos Modelados com 5g de NaCl. B) Ternário de formação de Etringita com 5g de NaCl no meio.	33
Figura 5.4 - A) Ternário de Massa total de compostos Modelados com 10g de NaCl. B) Ternário de formação de Etringita com 10g de NaCl no meio.	33
Figura 5.5 - A) Ternário de Massa total de compostos Modelados com 20g de NaCl. B) Ternário de formação de Etringita com 20g de NaCl no meio.	34
Figura 5.6 - Modelagem de Sistema $\text{CaCl}_2 + \text{CO}_2$	35
Figura 5.7 - Modelagem de Sistema $\text{NaCl} + \text{CO}_2$	36
Figura 5.8 - Sistema com Gesso em solução.....	37
Figura 5.9 - Ponto f com a dição de NaCl (g) em função de massas em equilíbrio e pH.	40
Figura 5.10 - Ponto f com a adição de CaCl_2 (g) em função de massas em equilíbrio e pH... ..	41
Figura 5.11 - Ponto e com adição de NaCl (g) em função de massas em equilíbrio e pH.....	42
Figura 5.12 - Ponto e com adição de CaCl_2 (g) em função de massas em equilíbrio e pH.....	43
Figura 5.13 - Ponto d com adição de NaCl (g) em função de massas em equilíbrio e pH.....	44
Figura 5.14 - Ponto d com adição de CaCl_2 (g) em função de massas em equilíbrio e pH.....	45
Figura 5.15 - Ponto n com a dição de NaCl (g) em função de massas em equilíbrio e pH.....	46
Figura 5.16 - Ponto n com adição de CaCl_2 (g) em função de massas em equilíbrio e pH.....	47
Figura 5.17 - Centroide com adição de NaCl (g) em função de massas em equilíbrio e pH ...	48
Figura 5.18 - Centroide com adição de CaCl_2 (g) em função de massas em equilíbrio e pH .	49
Figura 5.19 - Modelagem da solução do sistema centroide com adição do NaCl	50
Figura 5.20- Modelagem da solução do sistema centroide com adição do CaCl_2	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Íons utilizados para restrição de reações químicas.....	27
Tabela 4.2 - Compostos e massas utilizados na modelagem.....	27
Tabela 5.1 - Fases em equilíbrio, conforme Taylor 1997.	38
Tabela 5.2 - Fases Centroide.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μ_j	Potencial químico
K_{SO}	Constante de solubidade
V_i	Volume
$3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$	Tobermorita
$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1/2CaSO_4 \cdot 1/2CaCl_2 \cdot 11H_2O$	Sal de Kuzels
$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 32H_2O$ Ou E_{32}	Etringita
AC	Antes de Cristo
Al_2O_3	Óxido de alumínio
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de cálcio ou Portlandita
$Ca_2Al(OH)_6(Cl, OH) \cdot 2H_2O$	Sal de Friedels
Ca_2SiO_4 ou C_2S	Silicato dicálcico ou Belita
$Ca_3Al_2O_6$ ou C_3A	Aluminato tetracálcico ou Aluminato
Ca_3SiO_5 ou C_3S	Silicato tricálcico ou Alita
Ca_4AlFeO_5 ou C_4AF	Tetracálcio ferroaluminato ou ferrita
$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 13H_2O$ ou E_{13}	Etringita 13 mols água
CaO	Óxido de cálcio
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Gesso
C-S-H	Silicatos de cálcio Hidratados
DRX	Difração de raio x
Fe_2O_3	Óxido de ferro (III)
GEMS	<i>Gibbs Energy Minimization Software</i>
HFK	Helgeson-Kirkham-Flowers
MH	Hidróxido de Magnésio ou Brucita
H	Água
CH	Hidróxido de Cálcio ou Portlandita
CO_2	Dióxido de carbono
M-S-H	Gel de silicato de magnésio hidratado
MSH_7	Gel de Magnésio hidratado com estequiometria idealizada
NaCl	Cloreto de sódio
$CaCl_2$	Cloreto de cálcio

P&D	Pesquisa e desenvolvimento
pH	Potencial hidrogenônico
R	Constante idel dos gases
S2	Sítio 2
SiO ₂	Dióxido de cilício
T	Temperatura
w/c	Relação de água e cimento
ΔG	Variação de energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de Entolpia
ΔS	Variação de Entropia

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
3.1 CIMENTO PORTLAND	15
3.2 HIDRATAÇÃO.....	16
3.3 ETRINGITA	18
3.4 TERMODINÂMICA	20
3.4.1 Modelagem Termodinâmica do cimento	21
3.5 MODELAGEM NO GEMS.....	23
4. METODOLOGIA.....	26
4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	26
4.2 DELIMITAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO DO MODELO	26
4.3 REGIÃO DE ESTABILIDADE	28
4.4 INFLUÊNCIA IÔNICA.....	29
4.4.1 Sistema Simples	29
4.4.2 Sistema Complexo	29
4.5 INFLUÊNCIA NA REGIÃO DE ESTABILIDADE	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
5.1 REGIÃO DE ESTABILIDADE	31
5.2 INFLUÊNCIA IÔNICA.....	35
5.1.1 Sistema Simples	35
5.1.1 Sistema Complexo	37
4.4 INFLUÊNCIA NA REGIÃO DE ESTABILIDADE	38
6. CONCLUSÃO.....	53
REFERÊNCIAS	55

1. INTRODUÇÃO

O Cimento Portland é usado em 90% das edificações, responsável pelo crescimento de cidades e sociedade, agregando em diversos aspectos socioeconômicos. Em relatos históricos, o cimento já fora usado em construções desde a era AC, ainda que sua química ainda esteja em estudo (BATTAGIN, 2010; KOTA, 2017; HASPARYK, 2023). O Portland é obtido pela moagem do clínquer em conjunto com demais minerais como sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, que através do processo de hidratação, é responsável pelas características de enrijecimento (BATTAGIN, 2010). Esse clínquer é um produto obtido da reação térmica, em torno de 1450°C, de uma mistura de rochas e calcários. Sua composição pode variar a depender do tipo do cimento, normalmente é em torno de 75% de silicatos e percentuais menores de aluminatos e ferro-aluminatos de cálcio (BATTAGIN, 2010; KOTA, 2017; HASPARYK, 2023; LOTENBACH, 2010).

O cimento é reativo quando reage com água e tem como resultado uma série de produtos como C-S-H (silicatos de cálcio hidratados), portlandita, etringita, monossulfato (BATTAGIN, 2010; KOTA, 2017; HASPARYK, 2023). A composição do cimento, a depender do seu tempo de reação ou estado de equilíbrio, influencia na composição final da hidratação, as quais podem precipitar, sendo saturado ou supersaturado. Devido essa complexidade de sistemas cimentícios, o controle adequado resulta em boas características hidráulicas e mecânicas desejadas. A modelagem desses sistemas multicomponentes e multifásicos, concomitante a experimentos, permite compreensão dos impactos de diferentes fatores como, por exemplo, influência da formação de etringita, degradação e fissura do cimento (LOTENBACH, 2010; DAMIDOT, 2011; LOTENBACH, 2019).

Uma das grandes incógnitas foi, por muito tempo, a ruptura do concreto após períodos longos, por ex. 2 anos (CAVALCANTI, 2021; HASPARYK, 2023; ANDRADE 2022). Em Hasparyk (2023), a formação da etringita secundária, que ao se formar se expande e fratura o concreto. Entre as prováveis causas da formação destes produtos durante a cura do cimento (hidratação do cimento) é o conteúdo de certos componentes minoritários (Na^+ , CO_3^{3-}). A formação de etringita secundária é um fenômeno deletério da formação de etringita, gerando uma expansão na estrutura de sulfato (TAKASHASHI, 2022; KATSIOTI, 2011). Esse problema ocorre devido a exposição do cimento a altas temperaturas e água em excesso, afetando diretamente na durabilidade do concreto. O conhecimento da formação da etringita é um passo importante para a manufatura de um cimento de qualidade e sustentável. Uma das formas de

investigação da formação da etringita secundária é através do estudo da estrutura cristalina (MONTEIRO, 2006) e modelagem termodinâmica LOTENBACH, 2010; LOTENBACH, 2019; TAKASHASHI, 2022).

A modelagem termodinâmica pode ser usada para calcular a composição da fase estável, modelar a hidratação, interações com o ambiente, conquanto seja necessário a realização de experimentos para melhor entendimento e validação dos resultados obtidos (SANDLER, 2013). Essa modelagem pode ser válida através sistemas geoquímicos e compilados em diferentes bases de dados termodinâmicos como, por exemplo, GEMS (Gibbs *Energy Minimization Software*) (LOTENBACH 2006, 2007, 2010, 2019), PHREEQ [16,17]. Esses modelos são baseados tanto no balanço de massa das composições hidratadas, anidras e na energia livre de Gibbs. O modelo adequado pode prever composições da hidratação em longos períodos e diferentes concentrações (LOTENBACH 2006).

Com a junção do banco de dados correto, experimento adequado e um modelo termodinâmico robusto, é possível a predição da formação de etringita e seu comportamento no decorrer da formação (TAKASHASHI, 2022; KATSIOTI, 2011). Logo, o presente trabalho tem como objetivo o estudo da influência de compostos carbonatos e cloreto em síntese de etringita, via modelagem no GEMS, um software geoquímico dos cimentos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Este projeto tem como objetivo realizar a modelagem termodinâmica do sistema multicomponente $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-MeCl}$ em ambiente contendo CO_2 , utilizando o software GEMS-PSI, com o intuito de prever a formação, estabilidade e transformações de fases sólidas e soluções aquosas relevantes para sistemas cimentícios, com ênfase na formação de etringita e na influência de íons metálicos e carbonatados.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a região de estabilidade termodinâmica da etringita em sistemas isentos de CO_2 , a partir da modelagem do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, em diferentes condições de concentração e razão molar dos constituintes;
- Avaliar a influência da atividade de cátions alcalinos (como Na^+ e K^+) e dos ânions sulfato (SO_4^{2-}) e cloreto (Cl^-) sobre a formação da etringita, considerando a dissolução de CO_2 atmosférico e suas implicações nos equilíbrios do sistema;
- Investigar o efeito da variação na concentração de sais de cloreto sobre a região de estabilidade da etringita no sistema $\text{CaO-CaSO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, em condições de presença de CO_2 dissolvido, simulando ambientes com carbonatação atmosférica.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CIMENTO PORTLAND

O cimento Portland é amplamente empregado na construção civil, servindo como principal componente na formulação de concretos e argamassas. Conforme descrito por Hewlett (1998), sua origem remonta ao início do século XIX, com a patente, em 1824, do processo de fabricação desenvolvido por Joseph Aspdin, que consistia na calcinação de uma mistura de calcário e argila a elevadas temperaturas. No entanto, registros de ligantes artificiais antecedem a criação do cimento Portland. Civilizações antigas, como os egípcios, romanos e gregos, já utilizavam misturas de cal e pozolanas para construir monumentos.

Segundo Taylor (1997), ele é a partir de uma mistura homogênea de calcário, argila ou outros materiais contendo sílica, alumina e ferro. Essa mistura é aquecida em fornos rotativos a temperaturas superiores a 1.450°C , formando o clínquer. O clínquer é então moído com a adição de gesso para regular o tempo de pega. A composição química resultante é dominada por silicatos de cálcio, responsáveis pelas reações de hidratação e pelo desenvolvimento das propriedades mecânicas do material.

A constante evolução tecnológica no setor cimentícios tem permitido melhorias na eficiência do processo produtivo e a incorporação de adições minerais, como em Raidosfer (2018) e Adorno (2017), que avaliaram a adição de alguns componentes como cinza volante, sílica ativa, sílica de casca de arroz, filer de quartzo e metacaulim no cimento Portland, que podem reduzir impactos ambientais e custos. No entanto, o processo de calcinação e a queima de combustíveis fósseis em fornos liberam grandes quantidades de dióxido de carbono (CO_2), contribuindo para as mudanças climáticas. Um estudo realizado por John e Pileggi, professores da escola Politécnica da USP e o professor Toledo do COPPE/UFRJ (2002), afirmam que o consumo intensivo de energia e o impacto na extração de recursos naturais são questões críticas que desafiam a indústria a buscar soluções mais ecológicas e eficientes.

Centurione (1999) e Costa (2013), exemplificam que a composição química otimizada do clínquer, ajustada durante a fabricação, permite a formação de produtos hidratados como os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e a etringita, que conferem resistência e durabilidade ao concreto. Essa versatilidade no controle das reações de hidratação é fundamental para atender a diferentes demandas estruturais. Contudo, as desvantagens da produção também refletem na hidratação, pois a elevada emissão de CO_2 e o consumo energético no processo de fabricação

podem ser ampliados pela necessidade de ajustes no clínquer para aplicações específicas. Além disso, subprodutos da hidratação, como o calor liberado e a potencial formação de compostos expansivos em condições adversas, estão diretamente relacionados à composição inicial do cimento. Assim, a produção do cimento e o processo de hidratação estão intrinsecamente ligados, ressaltando a necessidade de equilibrar desempenho técnico e impacto ambiental (MENDES, 2020; BARATA, 2022; GUIMARÃES, 2023).

3.2 HIDRATAÇÃO

A hidratação do cimento Portland é um processo químico complexo que ocorre quando o cimento entra em contato com a água, resultando na formação de produtos hidratados que conferem resistência e durabilidade às estruturas. Esse processo é essencialmente governado pelas reações dos compostos presentes no clínquer – os silicatos tricálcico (C_3S) e dicálcico (C_2S), o aluminato tricálcico (C_3A) e o ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) – com a água. Cada um desses compostos desempenha um papel específico no desenvolvimento das propriedades mecânicas e químicas do material ao longo do tempo (ODLER, 1998).

Estudos feitos em Pérez (2022), Senff (2005) e Dweck (2017) o principal produto da hidratação é o gel de silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), uma fase amorfa responsável pela resistência mecânica e pela coesão estrutural do concreto. Paralelamente, a reação do C_3S e do C_2S também libera hidróxido de cálcio (CH), que contribui para o aumento do pH, favorecendo a passivação das armaduras em estruturas de concreto armado. Já o C_3A reage rapidamente com o sulfato presente no gesso adicionado ao cimento, formando a etringita, um composto cristalino que regula o tempo de pega e garante o manuseio adequado do material fresco.

Odler (1998), Taylor (1997) também detalha todo o mecanismo de hidratação que segue um padrão evolutivo, iniciando com uma reação rápida (tempo de pega), seguida por uma fase de dormência, durante a qual o concreto permanece trabalhável. Em seguida, ocorre uma etapa de endurecimento, na qual os produtos hidratados se desenvolvem e interligam, resultando no ganho de resistência. Ao longo do tempo, a hidratação contínua dos compostos promove a formação de uma microestrutura densa e resistente, embora possa ser influenciada por fatores como temperatura, relação água/cimento e a presença de adições minerais.

Um dos componentes que influencia o mecanismo de hidratação é a presença de íons sulfatos no meio, fazendo com que alguns produtos da hidratação do cimento sejam não

estáveis. Por exemplo, de forma simplificada, quando as fases de silicato de cálcio (C_3S e C_2S) do cimento Portland hidratam, formam-se portlandita (CH) e hidratos de silicato de cálcio ($C_3S_2H_3$), conforme demonstrado nas equações 3.1 e 3.2.

Ambas as fases podem ser afetadas pelos sulfatos, de acordo com as equações 3.3 e 3.4 (BONEN, 1992; SANTHANAM, 2001; WANG, 2023). O gesso (CSH_2) e o M-S-H são produtos sem capacidade de ligação, o que compromete a coesão da matriz e leva à sua degradação. No caso de sulfato de sódio ou cálcio, o produto será diferente, pois nem a brucita (MH) nem o M-S-H precipitarão; em vez disso, ocorrerá a formação de hidróxido de sódio.

A formação da brucita tem um efeito duplo. Por um lado, reduz o pH abaixo do nível de estabilidade do C-S-H, levando à conversão completa desse composto no produto não cimentante M-S-H Santhanam (2001,2002); Souza (2017), conforme descrito na equação 3.5. Por outro lado, a deposição de brucita na superfície auxilia no bloqueio do sistema, conforme relatado por Jakobsen (2013). De fato, verificou-se que uma alta concentração de magnésio altera os resultados dos testes de difusão de cloretos em argamassas, pois a formação de brucita bloqueia a superfície na célula de difusão. A seguir as reações de hidratação das fases silicatos e reações com sulfato de magnésio.



A partir da hidratação das fases alumináticas presentes no cimento Portland, a etringita ($C_3A \cdot 3CSH_3$) é formada nos estágios iniciais, mas posteriormente é convertida em monossulfato ($C_3A \cdot CSH_{12}$). As reações gerais podem ser observadas nas equações 3.6 e 3.7. No entanto, quando a concentração de sulfatos na solução dos poros aumenta, o monossulfato se transforma novamente em etringita (WANG, 2023; COLLEPARDI, 2003; SON, 2023). Esse mecanismo, descrito na equação 2.7, é expansivo e provoca a deterioração da matriz cimentícia. Embora tanto o monossulfato quanto a etringita possam se formar a partir da hidratação do ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) presente no cimento (CLARK, 1999 e 2000). acredita-se que a conversão do monossulfato em etringita rica em ferro seja menos prejudicial do que a

reação anterior. Isso explica o bom desempenho do cimento Portland resistente a sulfatos, que possui alto teor de C_4AF e baixo teor de C_3A , quando exposto a ambientes com alta concentração de sulfatos (BENSTED, 2004).

3.3 ETRINGITA

Em Taylor (1997) e Peter (1999), a etringita, um dos principais produtos da hidratação do cimento Portland, é uma fase cristalina formada pela reação entre aluminatos de cálcio, sulfato e água. Descoberta no início do século XX, a etringita foi inicialmente identificada em estudos sobre minerais de origem natural antes de ser reconhecida como um composto relevante na ciência dos materiais cimentícios. Seu nome deriva da região de Etringen, na Alemanha, onde foi encontrada pela primeira vez em depósitos naturais de calcário (MELO, 2010).

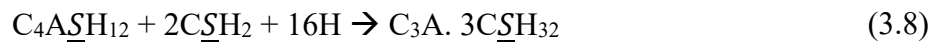
A compreensão de suas propriedades, bem como de suas implicações na durabilidade e no desempenho das estruturas de concreto, é fundamental para o avanço da tecnologia do cimento. Estudos iniciais indicam que a etringita exerce papel determinante no controle do tempo de pega, uma vez que se forma rapidamente nas etapas iniciais do processo de hidratação (MELO, 2010).

Na fase inicial de reação no cimento, a etringita normalmente apresenta uma forma de agulha. Em algumas situações, esse mineral preenche os vazios e poros do concreto curado (YUAN, 2021). Além disso, nas fases do concreto já hidratado e curado, a etringita constitui a fase de menor densidade. A precipitação da etringita no cimento Portland, predominantemente na forma de agulhas, pode ocorrer de duas maneiras (MELO, 2010; LIMA, 2022).

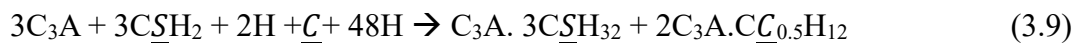
A primeira forma resulta da precipitação cristalina, podendo ocorrer na forma de monossulfoaluminato de cálcio hidratado ou trissulfoaluminato de cálcio hidratado, também conhecido como etringita, proveniente da reação de hidratação entre C_3A e sulfato de cálcio ($CaSO_4$) (MONTEIRO, 2005). A segunda forma pode se formar a partir da interação com C_3A e C_4AF , dependendo da concentração de aluminato e sulfato dissolvidos. A cristalização da etringita ocorre rapidamente e, geralmente, é o primeiro hidrato a se formar no concreto, sendo também responsável pelo desenvolvimento inicial da rigidez do cimento (MORANVILLE, 2019). A hidratação do tricálcio aluminato ocorre conforme descrito na equação 3.6. A conversão da etringita em monossulfato segue a equação 3.7,



Atualmente, a etringita é um tema central na pesquisa de materiais cimentícios, tanto para otimizar seu papel no desempenho inicial do concreto quanto para minimizar os riscos associados à sua formação tardia. Estudos desse composto cristalino como os de Korshunov (2023), Harutyunyan (2023), Tan (2024); Kalinechev (2023), avaliaram o comportamento da formação da etringita em diferentes ambientes ou simulações de modificações de suas estruturas. Além disso, em Lindman (2023), Takashashi (2022), Katsioti (2011), afirmam sobre a sua capacidade de expansão tem sido associada tanto a efeitos benéficos, como a mitigação de fissuras iniciais, quanto a problemas patológicos, como a formação de etringita tardia (DEF – *Delayed Ettringite Formation*), que pode causar fissuração e perda de desempenho estrutural. Além disso, a compreensão das condições químicas e ambientais que influenciam sua formação – como o pH, a temperatura e a disponibilidade de íons sulfato e cálcio – tem sido essencial para a formulação de cimentos mais eficientes e duráveis enquanto a formação de etringita secundária devido ao ataque por sulfatos ocorre conforme apresentado na equação 3.8.



No que diz respeito à hidratação e ao ataque por sulfatos, a presença de carbonatos no cimento afeta o sistema de várias maneiras. Primeiramente, em cimentos com alto teor de C_3A , a adição de filler de carbonato pode melhorar a resistência ao ataque por sulfatos, caso o mecanismo seja governado pela formação de etringita. Isso pode ser observado nas equações 3.9 e 3.10, onde carbonatos aumentam a hidratação das fases alumináticas (KAKALI, 2000; POELLMANN 1990; CHEN, 2019). O monossulfato não é estável, sendo substituído por etringita e hidrato de hemicarboaluminato (KUZEL 1996). Assim, a precipitação da etringita secundária devido ao ataque por sulfatos não ocorreria.



Outro efeito dos carbonatos é que eles parecem aumentar a estabilidade da etringita, pelo menos em relação à desidratação no vácuo. De fato, em vez de serem danificados pela ação do alto vácuo na microscopia eletrônica retratado por Yang, 2000 a etringita carbonatada aumentou sua estabilidade cristalina, como experimentado por Lachovisky et al. 2003, que conseguiram avaliar o parâmetro da rede da etringita carbonatada, mas não dá etringita pura.

Essa técnica utiliza vácuo elevado e voltagem, que pode danificar as moléculas de água das fases que podem se desidratar, como a etringita.

A importância de uma etringita mais estável é que ela não se converteria em monossulfato e, subsequentemente, em etringita secundária devido ao ataque por sulfatos, aumentando, assim, a durabilidade. Na verdade, o conteúdo reduzido de C_3A , que é substituído pelo ferrito (C_4AF), torna o cimento Portland resistente a sulfatos (SRPC) um aglomerante muito eficaz para concreto na maioria dos ambientes agressivos de sulfatos "convencionais" (COLLEPARDI 2003).

3.4 TERMODINÂMICA

A termodinâmica é um ramo fundamental da física e da engenharia que estuda a energia, suas transformações e as relações entre as propriedades macroscópicas da matéria. Originalmente desenvolvida para otimizar máquinas térmicas (MEDINA, 2019) no século XIX, a termodinâmica evoluiu significativamente, abrangendo desde sistemas clássicos (PEÑA, 2020) até abordagens quânticas (SERRA, 2023) e sistemas em não-equilíbrio (MUSCHIK, 2021). No contexto contemporâneo, seu estudo tem se expandido para aplicações em nanotecnologia (HARTMANN, 2004), biotermodinâmica (STOCKAR, 2013), termodinâmica estatística (DAVIS, 2021) e até mesmo em cosmologia (LUONGO, 2023).

A termodinâmica clássica baseia-se em quatro leis fundamentais que descrevem a conservação da energia, a direção dos processos naturais e a definição da entropia (SANDLER, 2013). Já a termodinâmica estatística, desenvolvida a partir dos trabalhos de Ludwig Boltzmann (GIMBEL, 2024) e Josiah Willard Gibbs (MARLE, 2020), conecta os princípios macroscópicos com descrições microscópicas baseadas na mecânica estatística. Com os avanços da ciência e tecnologia, novas fronteiras têm sido exploradas, como a termodinâmica quântica, que investiga os princípios termodinâmicos em sistemas de escala nanométrica e suas implicações para a computação quântica e a manipulação de energia em níveis fundamentais (LUTZ, 2021).

Sandler (2013) e Sontag (2009) partem do conceito central na termodinâmica química é a energia livre de Gibbs, formulada por Josiah Willard Gibbs. Essa grandeza termodinâmica combina a entalpia e a entropia de um sistema para determinar sua capacidade de realizar trabalho útil em condições de temperatura e pressão constantes. A equação fundamental da energia livre de Gibbs é dada pela equação 3.11.

$$G = H - TS \quad (3.11)$$

Onde **G** representa a energia livre, **H** a entalpia, **T** a temperatura e **S** a entropia. A variação dessa energia (ΔG) é crucial para avaliar a viabilidade termodinâmica de reações químicas, indicando se um processo ocorrerá espontaneamente ou não. Se $\Delta G < 0$, a reação é espontânea e termodinamicamente favorável, liberando energia para o ambiente. Se $\Delta G > 0$, o processo é não espontâneo e requer um fornecimento externo de energia para ocorrer. Quando $\Delta G = 0$, o sistema está em equilíbrio, indicando que não há mudança líquida no estado do sistema ao longo do tempo indicando um estado de estabilidade termodinâmica (HANEIN, 2020).

A energia de Gibbs, também chamada de entalpia livre, é uma grandeza termodinâmica que relaciona energia interna, pressão, volume, temperatura e entropia do sistema (SANDLER, 2013; SONTAG, 2009). A minimização ocorre por meio do ajuste das composições das fases presentes, de forma que a energia de Gibbs total seja reduzida ao valor mais baixo possível.

3.4.1 Modelagem Termodinâmica do cimento

Segundo Lotenbach (2010, 2019) e Damidot (2011), a composição do cimento, a solução interagente e o tempo de reação determinam quais sólidos (hidratos) se formarão, pois os hidratos sólidos só podem precipitar quando as soluções estão saturadas e/ou supersaturadas em relação ao respectivo sólido. A composição de sistemas cimentícios hidratados pode ser bastante complexa. A modelagem termodinâmica de sistemas multicomponentes e multifásicos pode aprofundar nossa compreensão sobre o impacto de diferentes fatores, como composição, hidratação, lixiviação e temperatura. Além disso, modelos termodinâmicos adequados permitem variações rápidas e fáceis de parâmetros, tornando possível prever a composição dos conjuntos de hidratos sob diferentes condições e extrapolá-la para escalas de tempo mais longas, o que pode reduzir a necessidade de experimentação longa e cara.

Desde o início da década de 1990, a modelagem termodinâmica tem sido utilizada para determinar a composição de cimentos Portland hidratados e prever a composição da solução em equilíbrio (GLASSER, 1987; REARDON, 1990 CLODIC, 1997). Além disso, cálculos termodinâmicos baseados na composição medida da solução dos poros podem auxiliar na identificação de quais fases não podem se formar e quais são potencialmente estáveis. O

conhecimento detalhado da composição da solução dos poros permite prever os sólidos estáveis e serve como ferramenta para validar modelos termodinâmicos (ALBERT, 2024).

Códigos de modelagem geoquímica como PHREEQC (HOLMES, 2022), MINEQL (PARK, 2022), CHESS (HIRWE, 2021) ou GEMS (KULIK, 2021) calculam o conjunto de fases de equilíbrio e a especiação em um sistema complexo a partir de sua composição total de elementos. As interações químicas envolvendo sólidos, soluções sólidas, fase gasosa e eletrólitos aquosos são consideradas simultaneamente.

Os cálculos de equilíbrio termodinâmico preveem, com base em dados genéricos como produtos de solubilidade (K_{so}), como por exemplo do Gesso (CAS) na equação 3.12 e constantes de formação de complexos de complexos aquosos, quais complexos e sólidos são estáveis sob as condições específicas do experimento. A modelagem termodinâmica se baseia, portanto, no conhecimento dos dados termodinâmicos, como solubilidade ou formação de complexos, de todos os sólidos, espécies aquosas e gasosas que podem se formar no sistema. Esses dados termodinâmicos são válidos para todos os sistemas geoquímicos e estão compilados em diferentes bancos de dados termodinâmicos.

$$K_{so} = \frac{\{so_4^{2-}\} \{Ca^{2+}\} \{H_2O\}^2}{\{CaSO_4 \cdot H_2O\}} = \{so_4^{2-}\} \{Ca^{2+}\} \{H_2O\}^2 \quad (3.12)$$

Onde K é a constante de equilíbrio e {} denota a atividade das espécies. A atividade de uma fase sólida pura, como o gesso, na Eq. 3.12, é igual a um, por definição. As atividades das espécies dissolvidas (adimensionais) estão relacionadas às concentrações molares [] (em mol/kg de H₂O) por um termo de correção, o coeficiente de atividade (adimensional).

$$\gamma = \{Ca^{2+}\} = \frac{[Ca^{2+}]}{[Ca^{2+0}]} \quad (3.13)$$

O $[Ca^{2+0}]$ representa a concentração molar no estado padrão e é igual a 1 mol/kg de H₂O. Além do efeito da atividade, a reatividade dos íons em solução é reduzida pela formação de complexos aquosos, como $CaOH^+$ e $CaSO_4$. A constante correspondente da lei da ação das massas é chamada de constante de estabilidade.

$$K_{CaSO_4^0} = \frac{\{CaSO_4^0\}}{\{so_4^{2-}\} \{Ca^{2+}\}} \quad (3.14)$$

O método de minimização da energia livre de Gibbs trata do equilíbrio termodinâmico em um sistema é alcançado quando não há mais tendência espontânea de mudança, ou seja, no

equilíbrio, a energia livre de Gibbs do sistema está em seu valor mínimo. A energia livre de Gibbs de um sistema é definida como:

$$G = \sum_i n_i \mu_i \quad (3.15)$$

No qual, n_i é o número de mols do respectivo componente e μ_i é a energia livre molar parcial de Gibbs. Alguns softwares de modelagem como o GEM (Gibbs Energy Minimization) baseiam-se no balanço de massa e carga de todo o sistema (LOTENBACH 2010 e 2019; DAMIDOT, 2011). A composição em equilíbrio é calculada automaticamente a partir das fases estequiometricamente possíveis. Os coeficientes de atividade são calculados separadamente para cada fase; podem ser consideradas diversas soluções líquidas e/ou sólidas variáveis. A energia livre de reação ΔG_r^0 está relacionada à constante da lei da ação das massas conforme a equação 3.16:

$$\Delta G_r^0 = \sum_i^n V_i \Delta G_{(i,f)}^0 = -RT \ln K \quad (3.16)$$

Onde V_i são os coeficientes estequiométricos da reação, $\Delta G_{(i,f)}^0$ é a energia livre de Gibbs de formação de cada composto individual, $R=8,31451 \text{ J/mol/K}$ é a constante universal dos gases, e T é a temperatura em Kelvin.

3.5 MODELAGEM NO GEMS

No GEMS-PSI, será feito a modelagem dos dados e aplicação de algumas técnicas como a de análise de sensibilidade, com intuito de entender o comportamento das reações químicas que acontecem no decorrer da hidratação. A modelagem parte da energia de Gibbs que é um potencial termodinâmico que é atrelado a estabilidade de substância, normalmente pode ser usada para calcular a formação de 1 mol da substância padrão conforme a Eq. 3.17.

$$\Delta G_f^0 = \Delta H_f^0 - T \Delta S_f^0 \quad (3.17)$$

Onde, $\Delta_f H^0$ é a entalpia e $\Delta_f S^0$ é a entropia, ambos em condições padrões, T é a temperatura em unidade Kelvin (KATSIOTI, 2011). No uso da minimização da energia livre de

Gibbs, os valores de solubilidade ($\log K_{SO}$) devem ser convertidos em energia livres padrão de Gibbs conforme Equação 3.18.

$$\Delta G_f^0 = -RT \ln K_{SO} \quad (3.18)$$

R é a constante ideal dos gases ($J/(K \cdot mol)$), com T em kelvin. A constante de solubilidade, um dos parâmetros utilizados, conforme mencionado na equação 3.19, será o modelo de Debye-Huckel-Extend, para cálculo do coeficiente de atividade dos compostos gerados, na equação 3.19.

$$\log \gamma = \frac{AZ^2\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI \quad (3.19)$$

Para tratar da Energia de Gibbs de formação de todos os compostos cimentícios no início e no fim da hidratação, segue-se o modelo da Equação 3.20:

$$\Delta G_r^0 = \sum_i V_i \Delta G_{(i,f)}^0 \quad (3.20)$$

O i denota a quantidade de espécies envolvidas e V_i são os coeficientes estequiométricos. Ao tratar-se do cálculo da equação de estado, para espécies aquosas e fora do padrão, usa-se a equação de Helgeson-Kirkham-Flowers (SHOCK, 1997). O modelo usado permite calcular a energia livre de Gibbs com variação de temperatura e pressão em cada íon. Logo, a composição pode ser expressa pela Equação 3.21:

$$d\underline{G}_j = - \underline{S}_j dT + \underline{V}_j dP + \mu_j dn_j \quad (3.21)$$

G_j é a energia de Gibbs parcial para o J-ésimo íon e o j é o respectivo íon em solução. Assim também, a entropia (S_j) e volume (v_j) parcial com T, temperatura em Kelvin e P, pressão em bar. O potencial químico é representado por μ_j e n_j é a fração molar. Para entendimento da influência de P, T e n sobre a energia de Gibbs, basta integrar a equação em função deles (Eq. 3.22) (SANDLER, 2013).

$$\int_{Tr,Pr,no}^{T,P,n} dG_j = - \int_{Tr}^T \frac{dS_j}{Pr,no} + \int_{Pr}^P \frac{dV_j}{Tr,no} + \int_{no}^n \mu_{j,T,P} dn_j \quad (3.22)$$

Outro ponto importante é o tempo de dissolução dos componentes do clínquer, que pode ser calculado através do modelo de Killoh e Parrot (PARROT, 1984). Essa aproximação leva em conta a taxa R de hidratação do clínquer por um conjunto de equação em função de t. São controladas pela taxa de Nucleação e crescimento (Eq. 3.23), Difusão (Eq. 3.24) e hidratação (Eq. 3.25).

$$R_t = \frac{K_1}{N_1} (1 - \alpha_t) (-\ln \ln (1 - \alpha_t))^{(1-N_1)} \quad (3.23)$$

$$R_t = \frac{K_2 (1 - \alpha_t)^{\frac{2}{3}}}{1 - (1 - \alpha_t)^{\frac{1}{3}}} \quad (3.24)$$

$$R_t = K_3 (1 - \alpha_t)^{N_3} \quad (3.25)$$

A influência da taxa cimento/água, pode ser considerada, conforme a Equação 3.26:

$$f(w/c) = (1 + 4.444(w/c) - 3.333\alpha_t)^4 \quad (3.26)$$

O grau de hidratação em função do tempo (em dias) é apresentado por α_t , que pode ser expresso pela Equação 3.27:

$$\alpha_t = \alpha_{t-1} + \Delta t R_{t-1} \quad (3.27)$$

Os valores de K_1 , N_1 , K_2 , N_2 , K_3 e N_3 são parâmetros empíricos de sistemas cimentícios.

4. METODOLOGIA

4.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A metodologia adotada nesta dissertação fundamenta-se na aplicação de técnicas de modelagem termodinâmica computacional, com o objetivo de investigar os equilíbrios químicos, a formação de fases secundárias e os limites de estabilidade da etringita em sistemas cimentícios multicomponentes, representativos de condições ambientais naturais e modificadas. Diante da complexidade dos sistemas cimentícios, que envolvem múltiplas reações heterogêneas entre fases sólidas, líquidas e gasosas, a modelagem termodinâmica representa uma abordagem poderosa e rigorosa para prever, de forma quantitativa, os produtos de reação e as interações iônicas em solução. Para tanto, foi utilizado o software GEMS, para a realização da minimização da energia de Gibbs em sistemas geoquímicos e cimentícios, considerando interações químicas complexas em equilíbrio.

4.2 DELIMITAÇÃO DO MODELO

O sistema de interesse — $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-MeCl-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ — foi cuidadosamente selecionado por abranger os principais constituintes envolvidos na hidratação do cimento Portland e na formação da ettringita, além de incorporar espécies relevantes para a simulação de ambientes agressivos, como o CO_2 atmosférico e os íons cloreto (Cl^-), comumente associados à deterioração de materiais cimentícios em meios marinhos ou urbanos. A modelagem computacional foi conduzida com base na base de dados termodinâmica CEMDATA 18.1, especialmente desenvolvida para sistemas de cimento e concreto. Esta base permite a consideração de fases sólidas hidratadas típicas de pastas de cimento, bem como de espécies em solução compatíveis com os mecanismos de hidratação, carbonatação e degradação de compósitos cimentícios.

As simulações termodinâmicas foram desenvolvidas de forma sistemática, a partir da definição de diferentes cenários físico-químicos, variando-se a concentração dos constituintes, a atividade de CO_2 dissolvido e a presença de íons interferentes, como os cloretos e os cátions alcalinos (Na^+ e Ca^{2+}). Por meio da geração de diagramas de predominância de fases, curvas de saturação e análises de especiação química, foi possível identificar as condições termodinâmicas mais favoráveis à formação da etringita e as possíveis rotas de transformação mineralógica em função da presença de carbonatos e sais.

A parametrização do software GEMS foi realizada com base em dados já utilizados em simulações de sistemas multicomponentes, conforme LOTENBACH 2010 e 2019. Inicialmente, foram definidos, os íons em solução e as fases sólidas envolvidas, conforme detalhado nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 4.1 - Íons utilizados para restrição de reações químicas.

Nome	Íons	Massa Molecular (g/mol)
Cálcio	Ca ⁺	40,08
Alumínio	Al ³⁺	26,98
Enxofre	S ²⁻	32,06
Cloro	Cl ⁻	35,45
Carbono	C ⁴⁻	12,01
Oxigênio	O ²⁻	16,00
Nitrogênio	N ³⁻	14,01

Fonte: Autor, 2025

Tabela 4.2 - Compostos e massas utilizados na modelagem.

Composto	Fórmula Molecular	Massa Molecular (g/mol)
Óxido de cálcio	CaO	56,08
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	101,96
Gesso	CaSO ₄ ·2H ₂ O	12.35
Água	H ₂ O	18,01

Fonte: Autor, 2025

Em seguida, foi avaliado o modelo de cálculo de atividade iônica que vai ser baseado na mesma literatura, conforme LOTENBACH 2010 e 2019, o modelo de Debye Huckel Estendido, pois leva em conta os efeitos das interações eletroestáticas das espécies carregadas assim como serve para soluções moderadamente concentradas, como por exemplo aquelas águas intersticiais de pastas cimentícias, seguindo a equação 26.

$$\log \gamma_i = \frac{AZ_i^2\sqrt{I}}{1+Ba_i\sqrt{I}} + bI \quad (4.1)$$

No modelo de Debye-Hückel estendido, o cálculo do coeficiente de atividade (γ_i) de um íon em solução depende de três variáveis principais: a carga do íon (Z_i), a força iônica da solução (I) e o raio efetivo do íon (a_i). Esses parâmetros são combinados em uma expressão

que estima o quanto a atividade de uma espécie iônica se desvia de seu comportamento ideal, especialmente em função das interações eletrostáticas em soluções aquosas. A e B são parâmetros empíricos.

O projeto foi dividido três etapas principais, que nortearam a aplicação da modelagem termodinâmica e a análise dos resultados. Inicialmente, será determinado a região de estabilidade termodinâmica da etringita em sistemas isentos de CO_2 , por meio da simulação do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, com variações nas concentrações molares e nas razões entre os constituintes principais, representada em um diagrama ternário. Em seguida, será avaliado a influência da atividade de cátions alcalinos (Na^+ e Ca^+), bem como demais íons, levando-se em conta a presença de CO_2 dissolvido, a fim de considerar os efeitos da carbonatação atmosférica e suas implicações nos equilíbrios de fase do sistema. Por fim, investigou-se o impacto da variação na concentração de sais de cloreto sobre a estabilidade da etringita no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ em meio carbonatado, com o intuito de simular cenários representativos de exposição a ambientes contaminados por cloretos e submetidos à ação do CO_2 atmosférico.

4.3 REGIÃO DE ESTABILIDADE

Para avaliar a região de estabilidade termodinâmica da etringita em sistemas isentos de CO_2 , foi realizada uma modelagem geoquímica utilizando o GEMS. O sistema considerado foi o quaternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, com o objetivo de representar as principais fontes de cálcio, alumínio e sulfato envolvidas na formação da etringita. A abordagem metodológica consistiu na construção de um diagrama ternário isobárico, no qual os três vértices representam as componentes ativas do sistema em termos molares: CaO , Al_2O_3 e CaSO_4 . O componente H_2O foi mantido em 100 g, assegurando um meio aquoso saturado durante todas as simulações. Para evitar interferências de espécies carbonatadas, todo o sistema foi considerado livre de CO_2 , ou seja, com atividade de $\text{CO}_2(\text{aq})$ desprezível.

As simulações foram conduzidas à temperatura constante de 25°C e pressão de 1 atm, condições compatíveis com o ambiente de hidratação do cimento Portland. As razões molares entre os constituintes foram variadamente ajustadas, de modo a cobrir uma ampla faixa de composições possíveis no interior do triângulo ternário, com passos regulares de variação (ex.: 5% molar entre cada ponto). Para cada ponto do ternário, realizou-se cálculo de equilíbrio termodinâmico por minimização da energia de Gibbs, determinando as fases sólidas e espécies dissolvidas estáveis. O foco da análise foi a identificação dos domínios composicionais onde a

etringita ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) se apresenta como fase estável. Os resultados foram tratados com auxílio de ferramentas de visualização gráfica para geração do diagrama ternário, destacando as regiões onde a etringita se forma isoladamente ou em coexistência com outras fases como gipsita ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e hidratos de alumínio.

4.4 INFLUÊNCIA IÔNICA

Nesta etapa da pesquisa, foi realizada uma análise termodinâmica com o objetivo de investigar o comportamento iônico em solução aquosa decorrente da adição de sais representativos de ambientes cimentícios, com e sem a presença de constituintes reativos adicionais. Foram utilizados os sais cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de cálcio (CaCl_2), avaliando separadamente sua influência sobre a composição da solução e o pH do sistema.

4.4.1 Sistema Simples

Inicialmente, foram realizadas simulações em um sistema aquoso simples, contendo apenas água pura e adições progressivas de NaCl ou CaCl_2 , em concentrações variando de forma controlada. Esse procedimento permitiu observar diretamente a dissociação dos sais e a evolução das concentrações em equilíbrio dos íons correspondentes (Na^+ , Ca^{2+} e Cl^-), além do impacto dessas adições sobre o pH do meio, influenciado pela dissolução do CO_2 atmosférico ($p\text{CO}_2 \approx 10^{-3.5}$ atm).

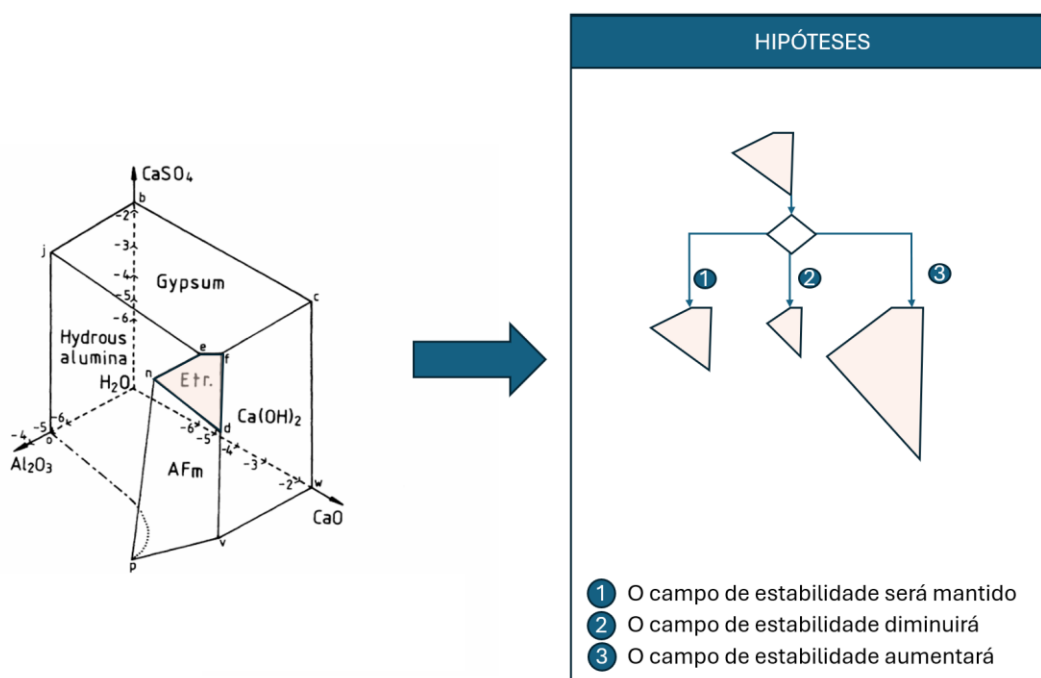
4.4.2 Sistema Complexo

Na sequência, o sistema foi expandido com a adição de compostos representativos do ambiente cimentício, como o sulfato de cálcio di-hidratado (gesso, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e alumínio trivalente (Al^{3+}). A presença desses componentes possibilitou avaliar a formação de novas espécies iônicas em solução e eventuais interações competitivas entre os íons (por exemplo, complexação entre Al^{3+} e Cl^-), além de mudanças na alcalinidade do sistema. As simulações foram conduzidas no software GEMS-PSI, sob temperatura constante de 25 °C e pressão de 1 atm, com água em excesso. O equilíbrio químico foi calculado por minimização da energia de Gibbs.

4.5 INFLUÊNCIA NA REGIÃO DE ESTABILIDADE

Como base para a definição das concentrações molares iniciais dos principais íons envolvidos na formação da etringita (Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-}), foram considerados dados apresentados em Taylor (1997). Nessa obra, são apresentados pontos de equilíbrio e estabilidade da etringita sob diferentes pontos de concentrações mmol/L do sistema $\text{CaO}-\text{CaSO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$, os quais serviram como referência teórica para calibrar os parâmetros iniciais do sistema modelado. Essas concentrações iniciais foram inseridas no software GEMS, com o objetivo de estabelecer uma região de estabilidade compatível com aquela descrita na literatura. A partir dessa condição de equilíbrio, foi possível investigar a resposta do sistema à introdução de variáveis adicionais, conforme imagem 1.

Figura 4.1 - Região de adição de CO_2 e Cl^- .



Fonte: Adaptada de Taylor, 1997

O foco principal da modelagem, no entanto, consistiu em investigar o efeito da variação na concentração de sais de cloreto (Cl^-) e avaliar o campo de estabilidade da etringita nos pontos n,e,f,d com a adição desses constituintes. Com essa perturbação do sistema, será feita uma investigação da relação de estabilidade do sistema através dos componentes mássicos em equilíbrio.

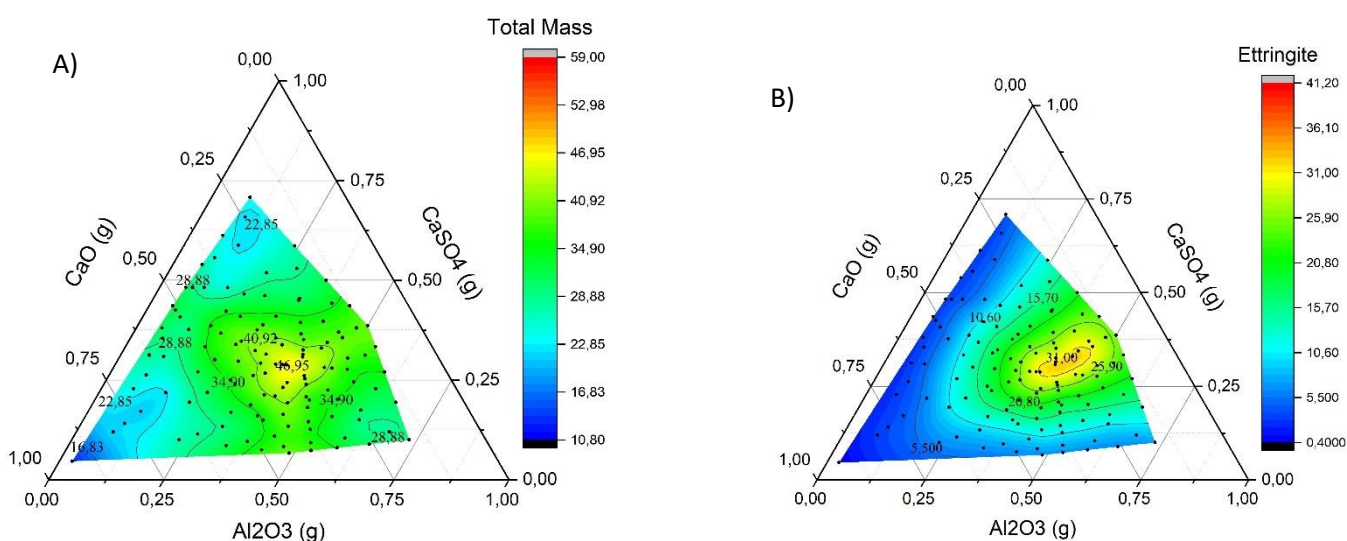
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 REGIÃO DE ESTABILIDADE

A fim de confirmar em quais pontos há maior formação de nível de etringita, assim como investigar se o modelo é capaz de prever concentrações de etringita em determinadas massas de compostos majoritários, sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4-\text{H}_2\text{O}$. Cada composto foi um ponto de extremidade de um diagrama ternário, onde teve suas concentrações variando buscando compreender a região onde possui maior formação de etringita. As concentrações dos 3 compostos foram escolhidas de forma randômica, ao ponto de chegar 125 pontos para modelagem e predição de concentração de etringita.

Foram feitos 4 diagramas ternários, um com ausência de sal e os demais com variação de sal visando buscar alguma possível mudança nessa região de maior formação de etringita, todos isento de CO_2 . Conquanto, as massas dos compostos majoritários não foram variadas, permaneceram iguais para ambos ternários, visando manter a parcimônia dos modelos de cada diagrama. Para cada modelo, foi observado também os parâmetros iguais em cada ternário, assim como a mesma forma de cálculo de atividade iônica. A figura 5.1 apresenta a região de formação de etringita em um ambiente sem adição de sal em sua composição.

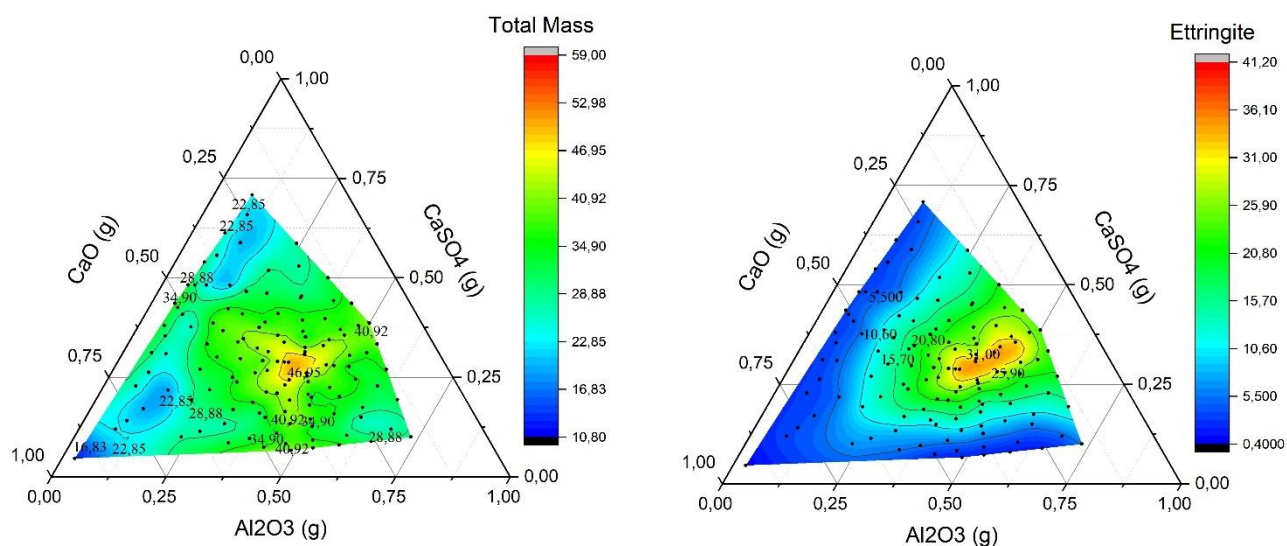
Figura 5.1 – A) Ternário de Massa total de compostos Modelados. B) Ternário de formação de Etringita sem NaCl no meio.



Fonte: Autor, 2025

A modelagem conseguiu identificar, de forma parcimoniosa, concentrações mínimas na faixa de 10% de detecção em concentrações muito pequenas de óxido de alumínio e de cálcio. As maiores detecção foram em regiões aonde a disponibilidade de cálcio e sulfato foram altas. A fim de investigar uma possível mudança nessa zona de formação máxima e mínima de etringita, perturbou-se o equilíbrio, adicionando 1,35g de NaCl, verificando a nova zona que resulta em menor energia livre Gibbs com um possível comportamento atípico da constituição de etringita, conforme a figura 03.

Figura 5.2 - A) Ternário de Massa total de compostos Modelados com 1,35g de NaCl.
B) Ternário de formação de Etringita com 1,35g de NaCl no meio.

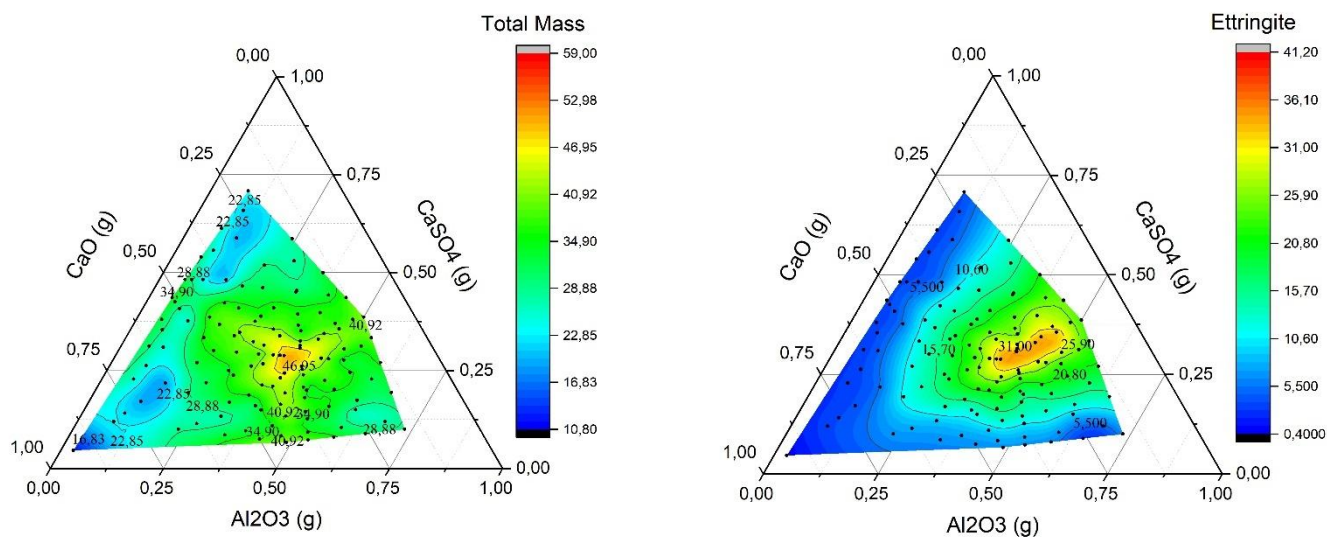


Fonte: Autor, 2025

Com essa adição de sal, não houve mudanças significativas no sistema, qualitativamente, se comporta de acordo com a figura 5.1. Foi aplicado no modelo 5 gramas de NaCl no sistema, conforme a figura 04:

Figura 5.3 - A) Ternário de Massa total de compostos Modelados com 5g de NaCl.

B) Ternário de formação de Etringita com 5g de NaCl no meio.

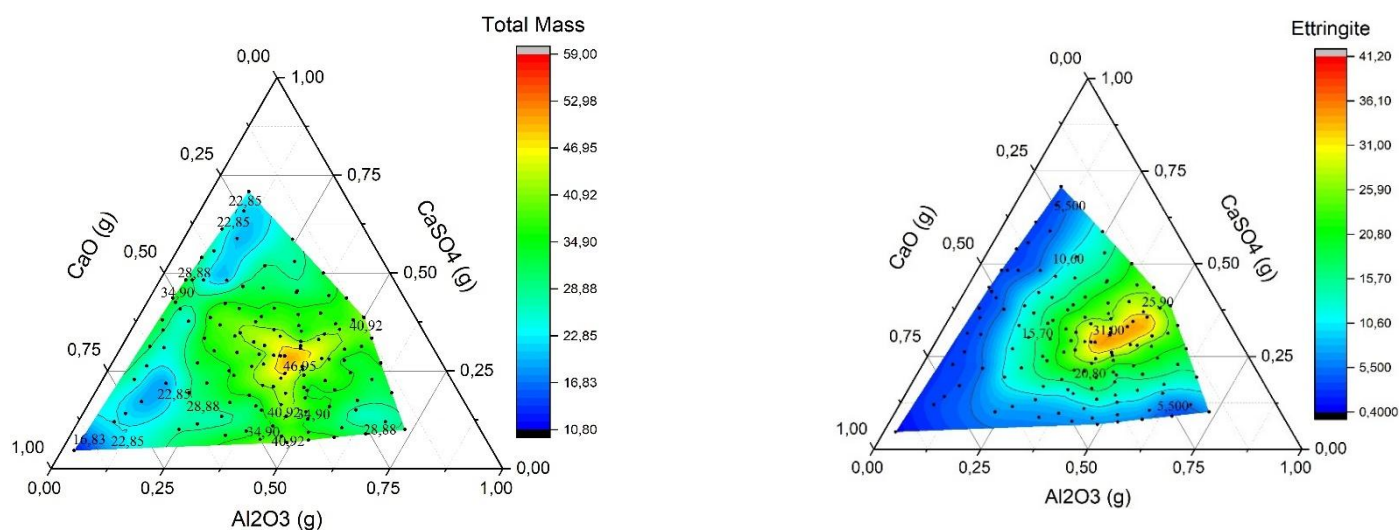


Fonte: Autor, 2025

A região de formação da etringita nas 4 modelagens com uma perturbação gradativa no sistema com adição de NaCl, mostra-se igual, em todos os ternários, embora quantitativamente ao acrescentar mais sal no sistema, em um ambiente inerte de qualquer gás, mostra-se a diminuição da formação em comparada em qual faixa do sistema. Nas próximas figuras foram adicionadas de as quantidades de 10 e 20g para entender o comportamento e se há alguma atividade atípica do sistema.

Figura 5.4 - A) Ternário de Massa total de compostos Modelados com 10g de NaCl.

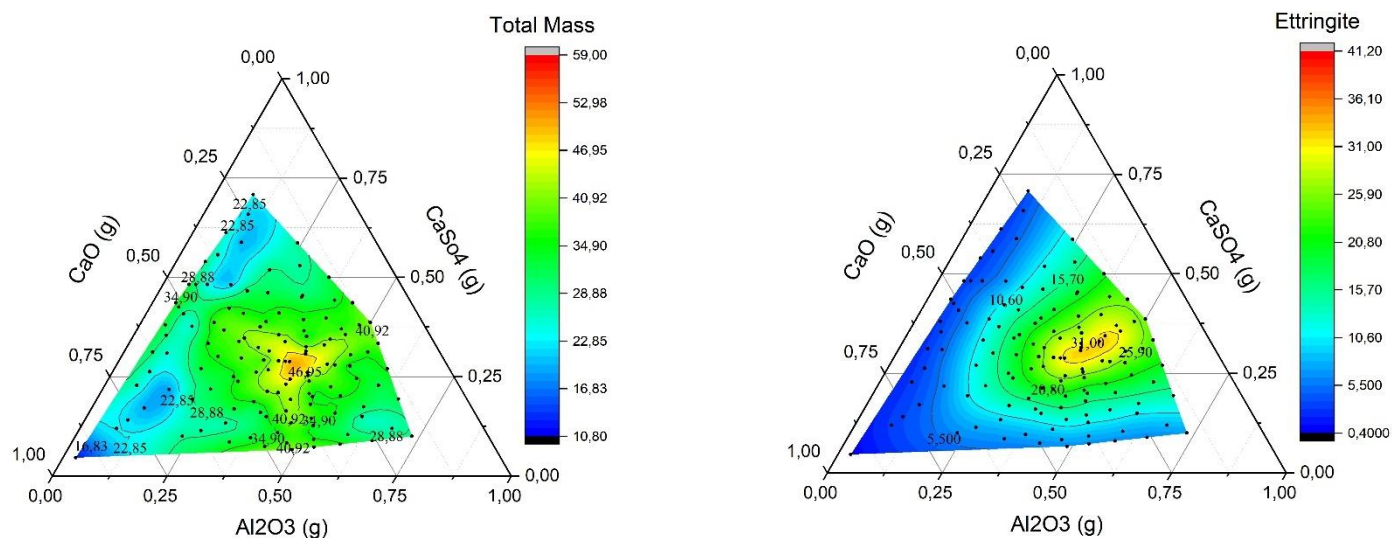
B) Ternário de formação de Etringita com 10g de NaCl no meio.



Fonte: Autor, 2025

Figura 5.5 - A) Ternário de Massa total de compostos Modelados com 20g de NaCl.

B) Ternário de formação de Etringita com 20g de NaCl no meio.



Fonte: Autor, 2025

Ao analisar a disposição das cores é possível checar que ambas ternários são semelhantes, também é semelhante. Isso sugere que não houve alteração nas massas molares iniciais ou composição total dos reagentes, ou que a variável modificada (como pH ou aditivo) não afetou significativamente a massa total de fases sólidas. As variações de redução da etringita foram em termos de terceira e quarta casa decimal de redução.

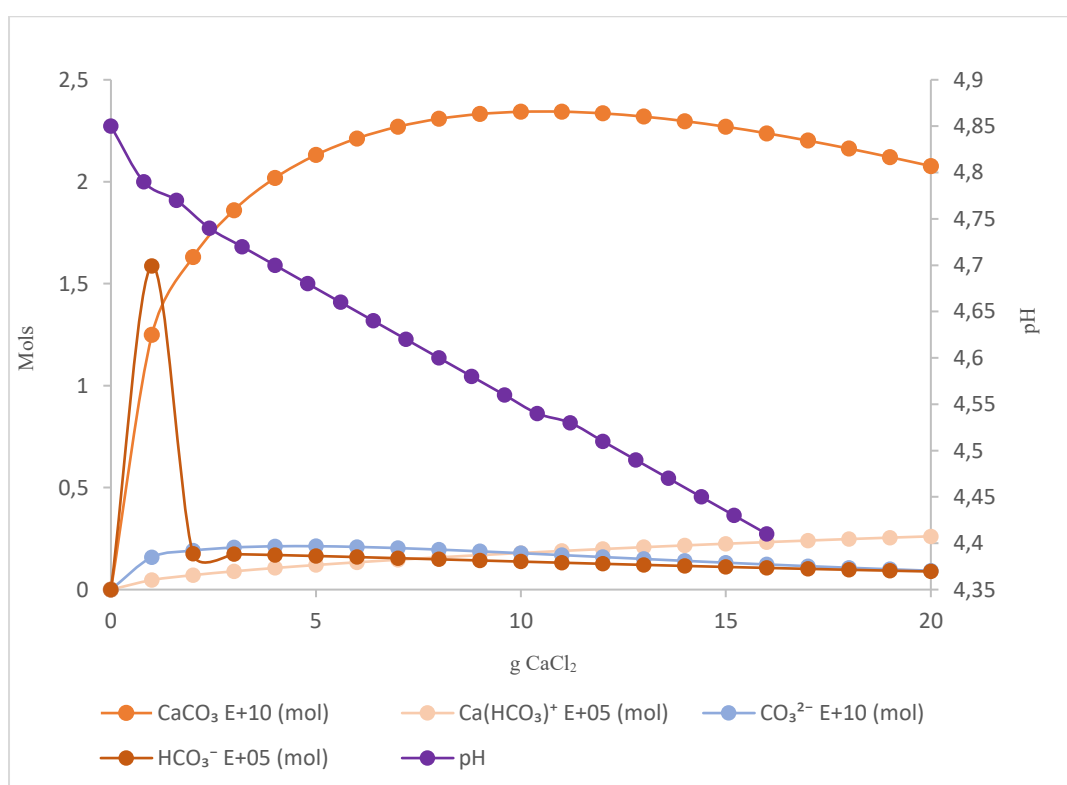
5.2 INFLUÊNCIA IÔNICA

A fim de entender o comportamento do meio em solução com a presença de CO_2 dissolvido, fez-se a simplificação dos sistemas, onde serão adicionados pouco a pouco e checando o comportamento.

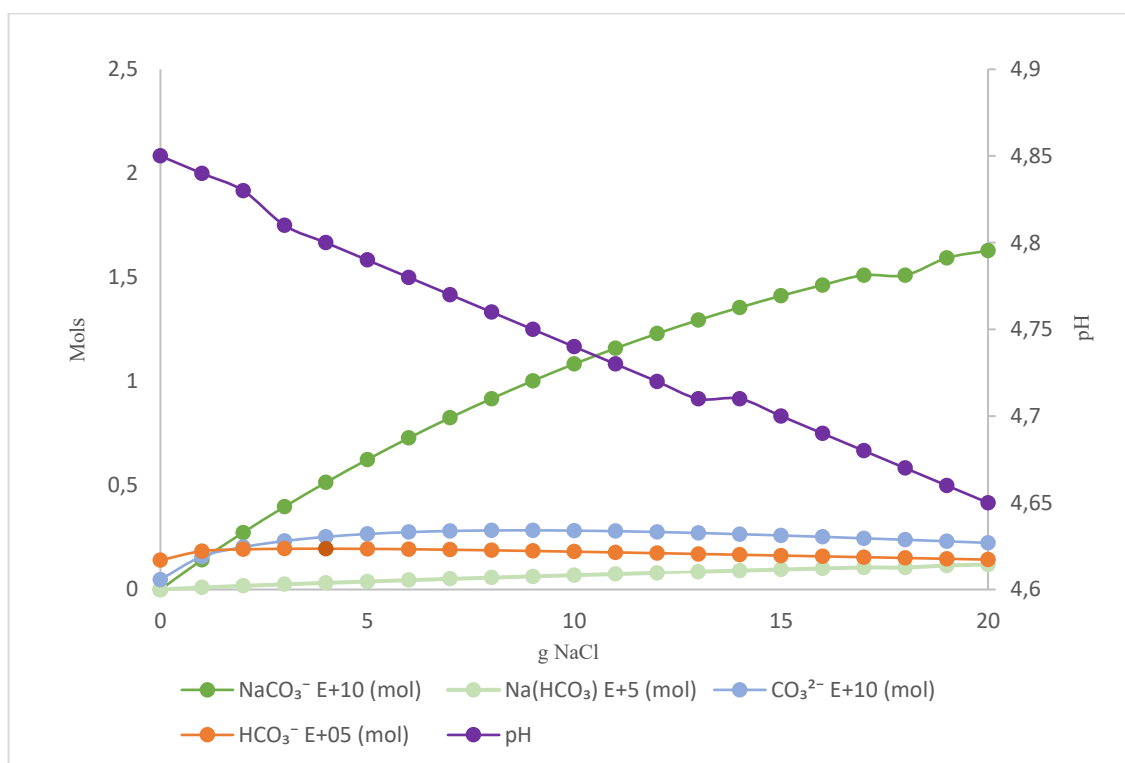
5.1.1 Sistema Simples

Para o sistema inicial adicionou-se massas de NaCl e CaCl_2 em um ambiente com uma pressão de CO_2 constante sobre o meio, conforme a Figura 5.6 e Figura 5.7, buscando entender o comportamento dos íons em solução.

Figura 5.6 - Modelagem de Sistema $\text{CaCl}_2 + \text{CO}_2$

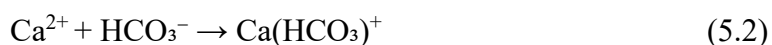
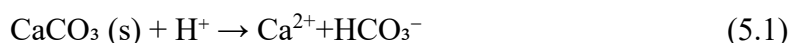


Fonte: Autor, 2025

Figura 5.7 - Modelagem de Sistema NaCl + CO₂.

Fonte: Autor, 2025

Na figura 5.6 o amento de CaCO₃ bruscamente para em seguida diminuição, evidencia uma precipitação inicial rápida de carbonato de cálcio, seguida por sua dissolução parcial ou completa com o avanço da variável (Com a adição de NaCl). A diminuição do pH, acidificação do meio com o aumento de sal continua favorece a dissolução do CaCO₃, já que carbonatos são instáveis em meio ácido (liberação de CO₂ e conversão para bicarbonato). A concentração de carbonato (CO₃²⁻) é baixa e estável, o que também é compatível com pH ácido, onde o carbonato tende a se protonar formando bicarbonato. As curvas de HCO₃⁻ (marrom) e Ca(HCO₃)⁺ (bege) aumentam com o tempo, o que indica a conversão do CaCO₃ em formas solúveis de bicarbonato, típicas em pH ácido. E isso é consistente com os equilíbrios:



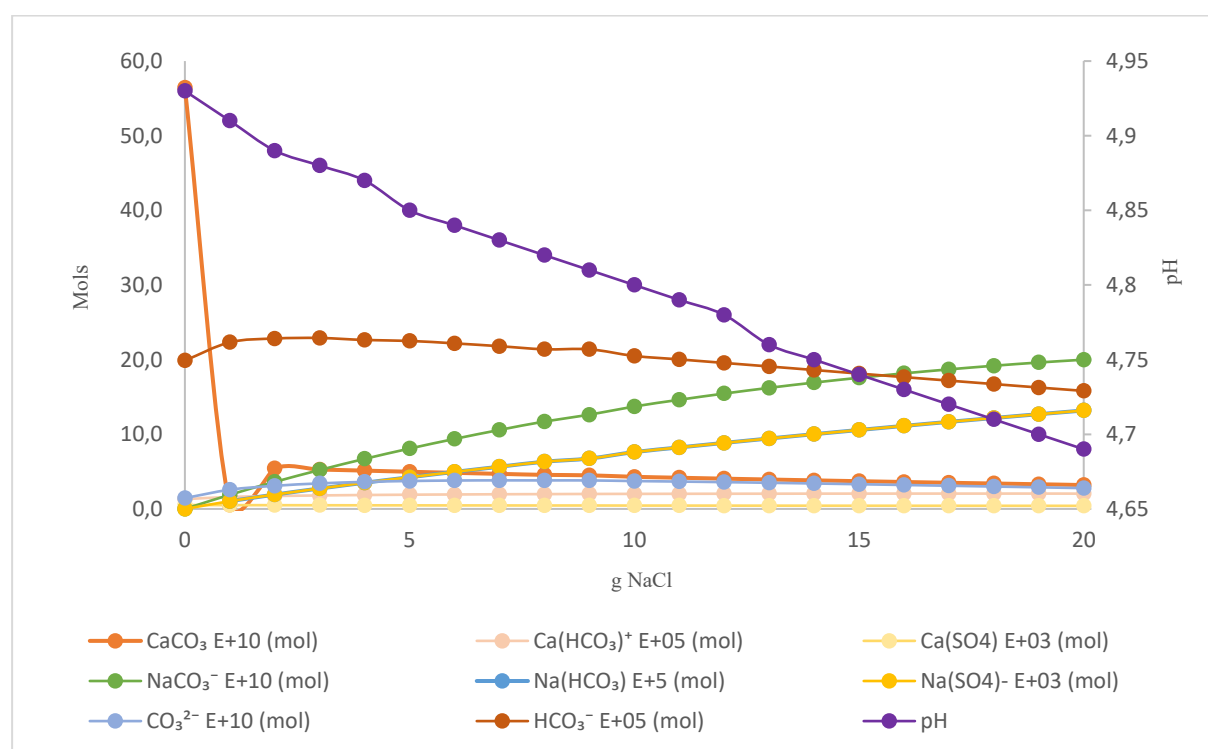
Já na figura 5.7, ao analisar o comportamento do NaCO₃⁻ vai crescendo continuamente com a adição de NaCl tendendo a formação estável do sal NaCO₃⁻ (possivelmente na modelagem, interagiu como par iônico ou complexo iônico), indicando retenção da espécie CO₃²⁻ em solução, estabilizada pôr Na⁺. Para os compostos HCO₃⁻ e Na(HCO₃), ambos têm valores constantes e baixos devido a pequena formação de bicarbonato e complexos de

bicarbonato de sódio com essa falta de precipitação significativa indica que o sistema permanece majoritariamente homogêneo e em solução. Com o CO_3^{2-} relativamente constante, sugere que o equilíbrio carbonato/bicarbonato não é drasticamente afetado, pois o Na^+ não forma precipitado com CO_3^{2-} . O pH mostra um caimento gradual, porém mais sutil do que com CaCl_2 , indicando menor interferência química no equilíbrio ácido-base, pois o Na^+ é um cátion neutro em termos de hidrólise (não hidrolisa a água para liberar H^+).

5.1.1 Sistema Complexo

Finalizando o sistema próximo as modelagens, adicionou-se gesso no meio com adição gradativa de NaCl , conforme figura 09.

Figura 5.8 - Sistema com Gesso em solução.



Fonte: Autor, 2025

Para o CaCO_3 (laranja escuro) ele inicia com uma concentração elevada, mas decai abruptamente nos primeiros dois pontos e se estabiliza, indicando uma dissolução parcial rápida do carbonato de cálcio com a adição do gesso, mas ainda restando fase sólida estável no sistema.

No caso do HCO_3^- e $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$ (marrom e bege), permanecem relativamente estáveis, com pequeno aumento de $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$ evidenciando que há conversão do CaCO_3 sólido em espécies solúveis sem alterar drasticamente o equilíbrio ácido-base. Comportamento esse que também reflete com CO_3^{2-} e NaCO_3^- , CO_3^{2-} mantém-se constante como os demais casos e o NaCO_3^- cresce continuamente, como no sistema com NaCl , indicando que parte do CO_3^{2-} está sendo estabilizado pôr Na^+ . Para as espécies sulfatadas (CaSO_4 e NaSO_4^-) o sulfato de cálcio (amarelo-claro) permanece constante e baixo, indicando baixa solubilidade, coerente com a baixa solubilidade do gesso e NaSO_4^- (amarelo) cresce continuamente com a adição de gesso acometido devido formação de pares iônicos entre Na^+ e SO_4^{2-} em abundância em solução.

No pH há uma queda gradativa de $\sim 4,92$ para $\sim 4,68$ Essa queda é mais moderada do que com CaCl_2 , mas ligeiramente maior do que com NaCl , indicando influência mista da adição de cálcio e sulfato no equilíbrio ácido-base.

5.2 INFLUÊNCIA NA REGIÃO DE ESTABILIDADE

Ao analisar cada ponto de referência em Taylor, 1997. Partiu-se das seguintes concentrações em mmol/L no GEMS para os seguintes 4 pontos. Observa-se que segundo a literatura, já possui compostos de resposta no menor ponto de energia livre Gibbs, ou seja, compostos na região de estabilidade termodinâmica.

Tabela 5.1 - Fases em equilíbrio, conforme Taylor 1997.

Pontos	Fases Sólidas	Concentração (mmol/L)		
		CaO	Al ₂ O ₃	CaSO ₄
f	Etringita, Gesso, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	20,6	0,0272	12,2
e	Etringita, Gesso, Óxido de Alumínio	0,151	0,103	15,1
d	Etringita, Monossulfato, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	21,1	0,022	0,0294
n	Etringita, Monossulfato, Óxido de Alumínio	5,98	1,55	5,88

Fonte: Autor, 2025

Para cada ponto foi realizado uma modelagem partindo das concentrações da literatura, aonde alguns pontos, conseguiu-se atingir as fases sólidas prevista em Taylor, conquanto algumas tenham apresentado comportamento. Visando esse ponto, também se montou um ponto Centroide onde atingiu a média das massas para melhor estudo das fases.

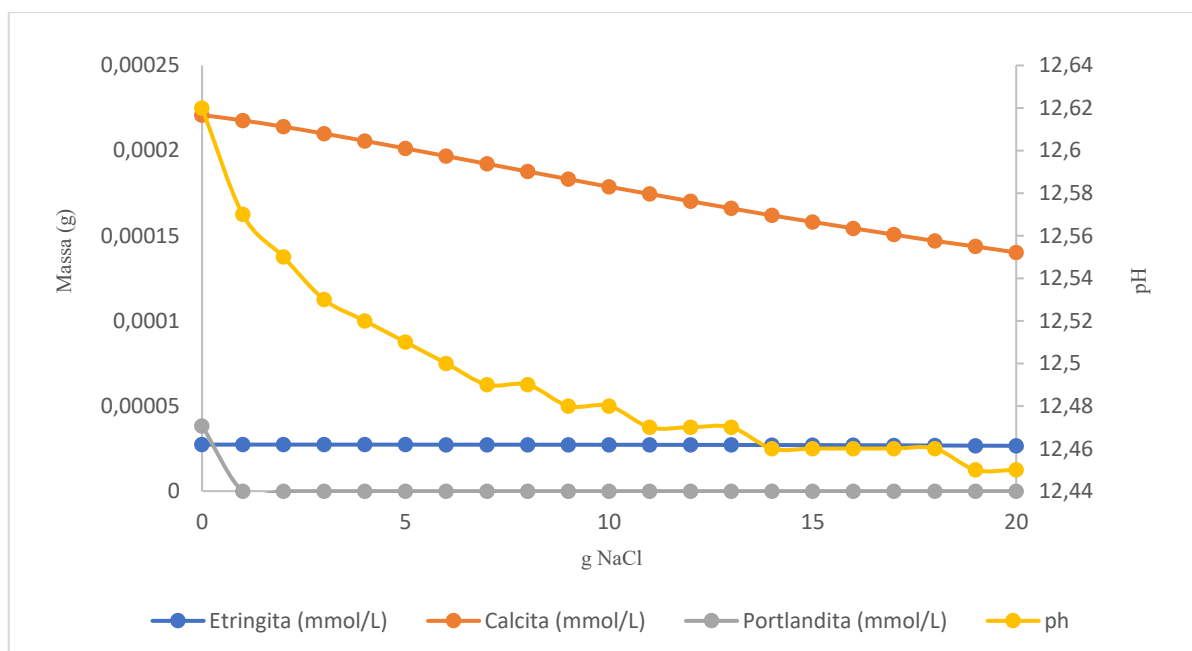
Tabela 5.2 - Fases Centróide.

Ponto	Concentração (mmol/L)		
	CaO	Al ₂ O ₃	CaSO ₄
Centróide	20,6	0,0272	12,2

Fonte: Autor, 2025

Seguindo a sequência, na figura 06, representa o ponto f adicionado de 0-20g de NaCl no meio. Assim como foi testado também com CaCl₂, a fim de verificar a influência, não só no pH, mas também do comportamento com íons diferente em solução.

Figura 5.9 - Ponto f com a dição de NaCl (g) em função de massas em equilíbrio e pH.



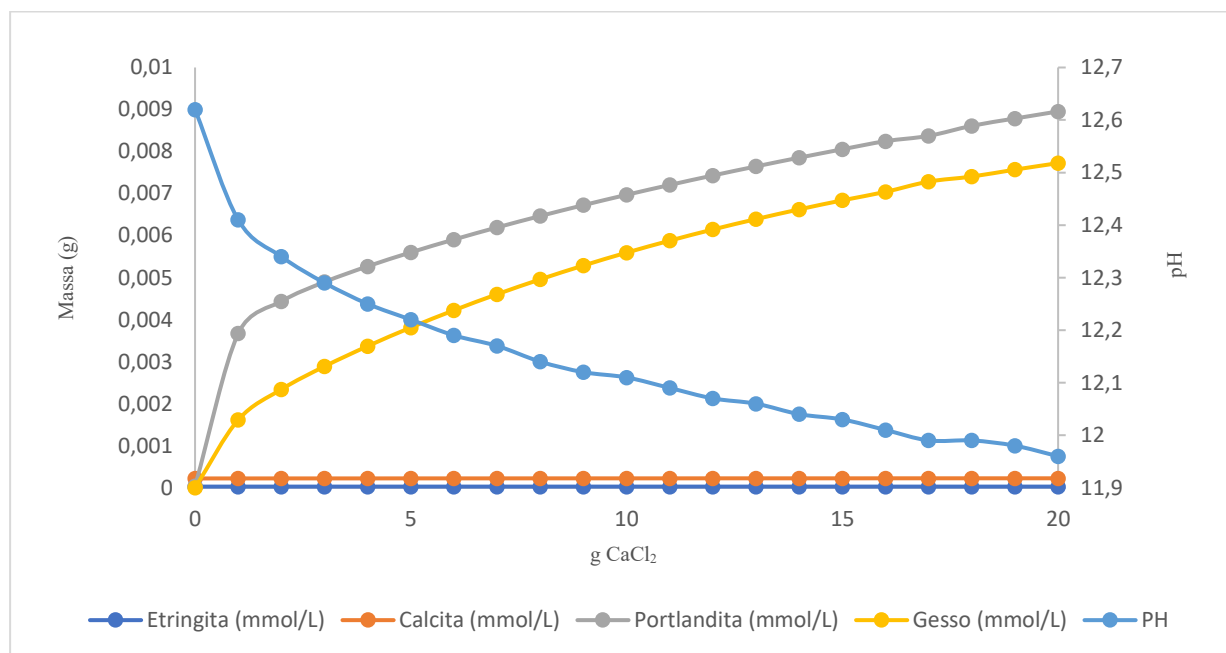
Fonte: Autor, 2025

A figura mostra a tendência da diminuição da solubilidade e estabilidade da Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que é rapidamente suprimida já nas primeiras adições de cloreto, sendo praticamente nula a partir de 1 g de NaCl. Esse comportamento está associado à diminuição da alcalinidade livre do sistema, conforme evidenciado pela redução do pH, que cai de aproximadamente 12,62 para 12,45 ao longo da curva. A etringita, por outro lado, mantém-se relativamente estável durante toda a faixa de variação salina, com concentração praticamente constante. Isso indica que, nas condições avaliadas, a etringita é uma fase termodinamicamente

robusta frente à presença de íons cloreto, não sendo significativamente impactada pela salinização.

Já a calcita (CaCO_3), embora apresente uma leve tendência de decréscimo, mantém-se como uma das fases persistentes no equilíbrio, o que pode estar relacionado à resposta tamponante do carbonato em meio alcalino, compensando parcialmente a diminuição do pH e contribuindo para o controle da solubilidade do cálcio livre. A redução do pH, embora sutil, indica um sistema em adaptação frente à entrada de espécies iônicas competitivas, como o Cl^- , que tendem a deslocar equilíbrios de solubilidade. Essa alteração no potencial alcalino pode impactar diretamente na formação ou dissolução de fases sensíveis, como a portlandita.

Figura 5.10 - Ponto f com a adição de CaCl_2 (g) em função de massas em equilíbrio e pH



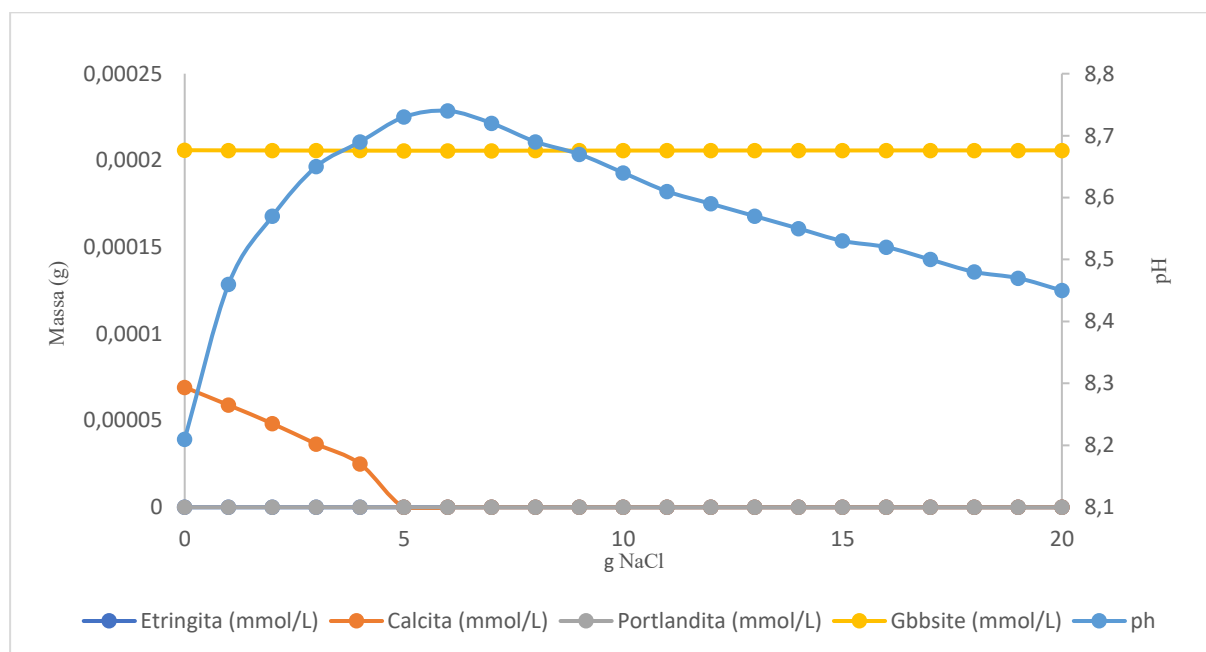
Fonte: Autor, 2025

A modelagem retratou uma diminuição acentuada da etringita (AFt) à medida que a concentração de CaCl_2 aumenta, comportamento indicativo de instabilização da fase AFt em ambientes com alto teor de cálcio solúvel e cloreto. Esse comportamento pode estar associado à supressão dela para favorecer outras fases mais estáveis em meio salino-cálcico, especialmente a portlandita, cuja concentração cresce linearmente ao longo da curva. Esse crescimento é coerente com o aumento da atividade de Ca^{2+} no sistema, que favorece a precipitação de hidróxidos de cálcio em detrimento de fases sulfoaluminosas.

O gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) também apresenta um crescimento constante, sugerindo que parte do sulfato inicialmente incorporado na etringita está sendo redistribuído para formar gesso livre. Isso reflete uma transição de fases Aft para sulfatos simples. A calcita, por sua vez, mantém-se praticamente constante, demonstrando relativa estabilidade frente à adição de CaCl_2 . Isso é coerente com o papel do carbonato como fase tamponante, cuja formação depende mais diretamente da disponibilidade de CO_2 e do equilíbrio carbonato–bicarbonato, pouco afetado nesse cenário. O pH, apesar de sofrer uma leve redução (de $\sim 12,6$ para $\sim 11,9$), ainda permanece em faixa altamente alcalina, o que favorece a estabilidade de fases como portlandita e gesso. No entanto, essa queda pode ser explicada pelo aumento da força iônica e da complexação dos íons Cl^- , que reduzem a atividade das hidroxilas livres, afetando o equilíbrio de solubilidade das fases aluminossulfatadas.

Para o ponto e, já apresentou um comportamento diferente do ponto m, nas modelagens, conforme a figura 5.11.

Figura 5.11 - Ponto e com adição de NaCl (g) em função de massas em equilíbrio e pH



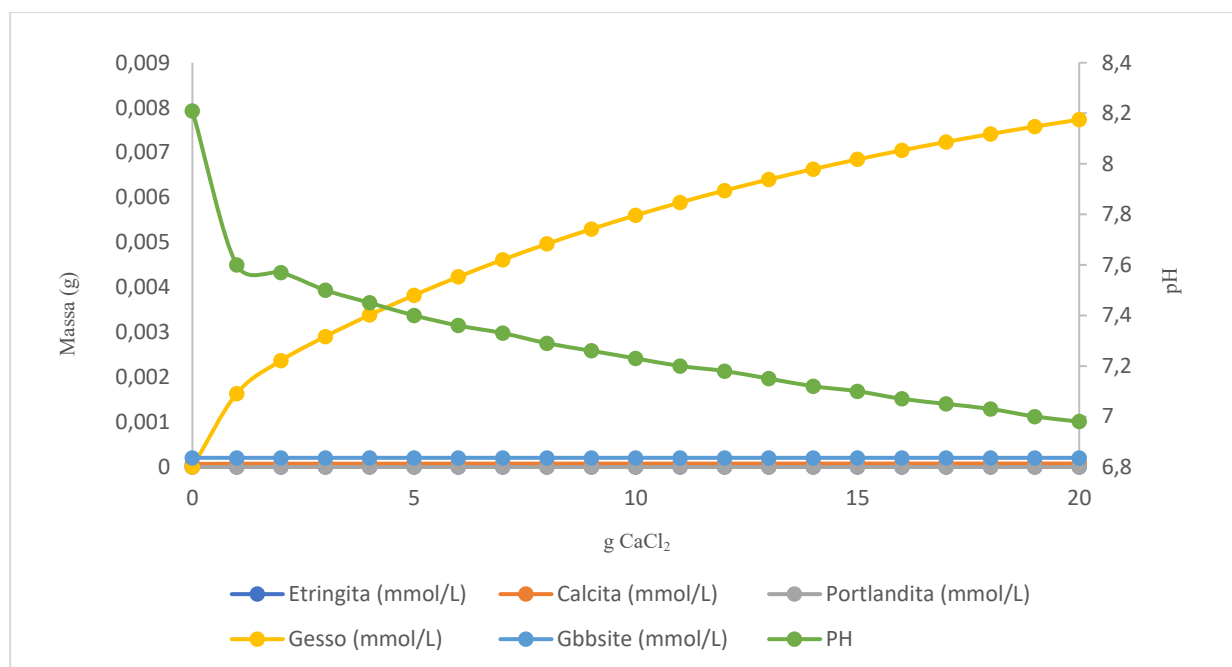
Fonte: Autor, 2025

A concentração de etringita aumenta até atingir um pico, após o qual começa a diminuir. Inicialmente, o sistema favorece a formação de etringita, mas com a adição de NaCl , essa fase torna-se instável e se descompõe. Esse comportamento pode estar relacionado a alterações nas condições termodinâmicas com a introdução do NaCl , que afeta a estabilidade da etringita. Ao

Analisar a Calcita (em Laranja) começa baixa, até atingir um valor estável. Isso sugere que, à medida que a etringita se decompõe, a formação de calcita é favorecida, possivelmente devido à mudança nas condições do sistema.

A portlandita permanece praticamente estável e próxima de zero. Isso sugere que a adição de NaCl tem pouco impacto sobre a formação ou dissolução de portlandita nest intervalo de concentrações de NaCl. O pH começa alto (cerca de 8,7), mas diminui gradualmente à medida que a concentração de NaCl aumenta. Isso é esperado, pois a dissolução de fases como a portlandita pode reduzir a alcalinidade do sistema, resultando em uma queda do pH.

Figura 5.12 - Ponto e com adição de $\text{CaCl}_2(\text{g})$ em função de massas em equilíbrio e pH



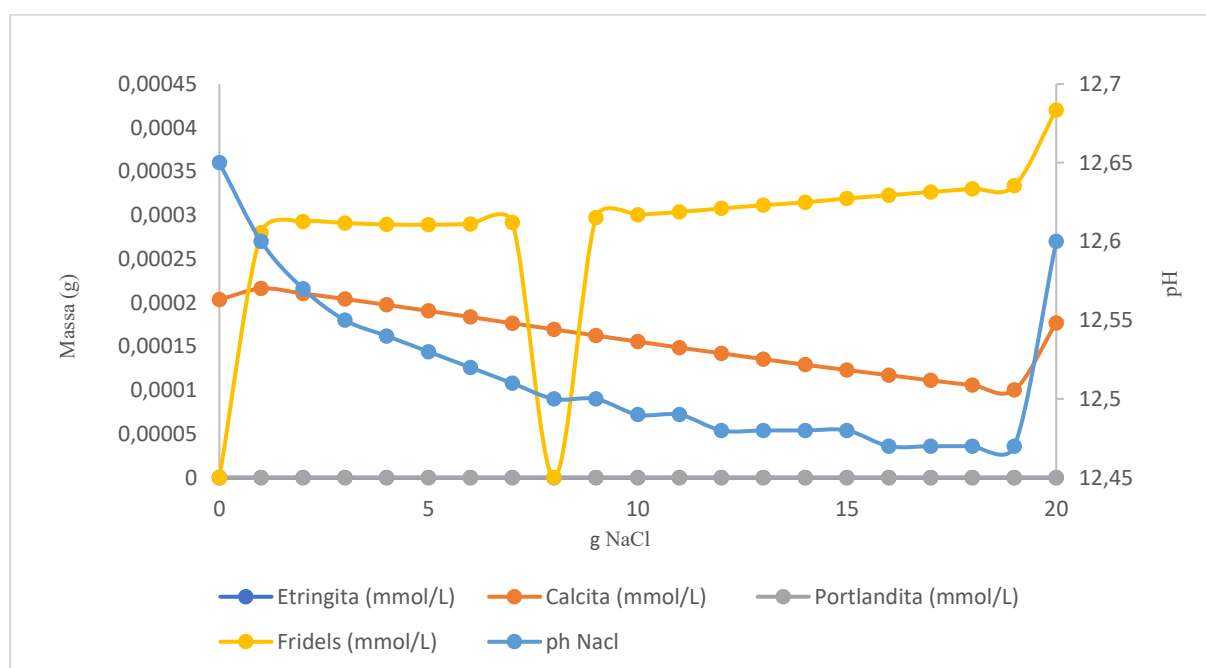
Fonte: Autor, 2025

No caso da Etringita, a concentração se mantém baixa e praticamente constante ao longo de toda a adição de CaCl_2 . Isso sugere que, apesar do aumento de cálcio, a etringita não se estabiliza, provavelmente por inibição via cloreto ou pela precipitação preferencial de outras fases, como gesso. O gesso aumenta continuamente com o acréscimo de CaCl_2 . Isso indica que o sulfato no sistema está sendo consumido para formar gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em vez de etringita. O excesso de cálcio livre reage diretamente com o sulfato, favorecendo a precipitação de gesso como fase mais estável no pH observado.

Calcita, Portlandita, Gibbsite (linhas discretas), permanecem praticamente constantes e em concentrações muito baixas, indicando que a química do sistema é dominada pela competição entre gesso e etringita, mas com forte favorecimento do gesso. E ao analisar o pH, ele cai rapidamente de ~8,2 para ~6,9 com a adição de CaCl_2 , esse valor é muito abaixo da zona de estabilidade da etringita, que costuma se estabilizar melhor em $\text{pH} > 10$. A queda no pH pode ser resultado do efeito salino combinado com o equilíbrio ácido-base do sistema, além da formação de fases como gesso e gibbsite, que não consomem hidroxilas.

Os próximos pontos já apresentam relações diferentes, principalmente devido a formação do sal de Fridels ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Partindo do ponto d, têm-se conforme a figura 5.13 abaixo:

Figura 5.13 - Ponto d com adição de NaCl (g) em função de massas em equilíbrio e pH



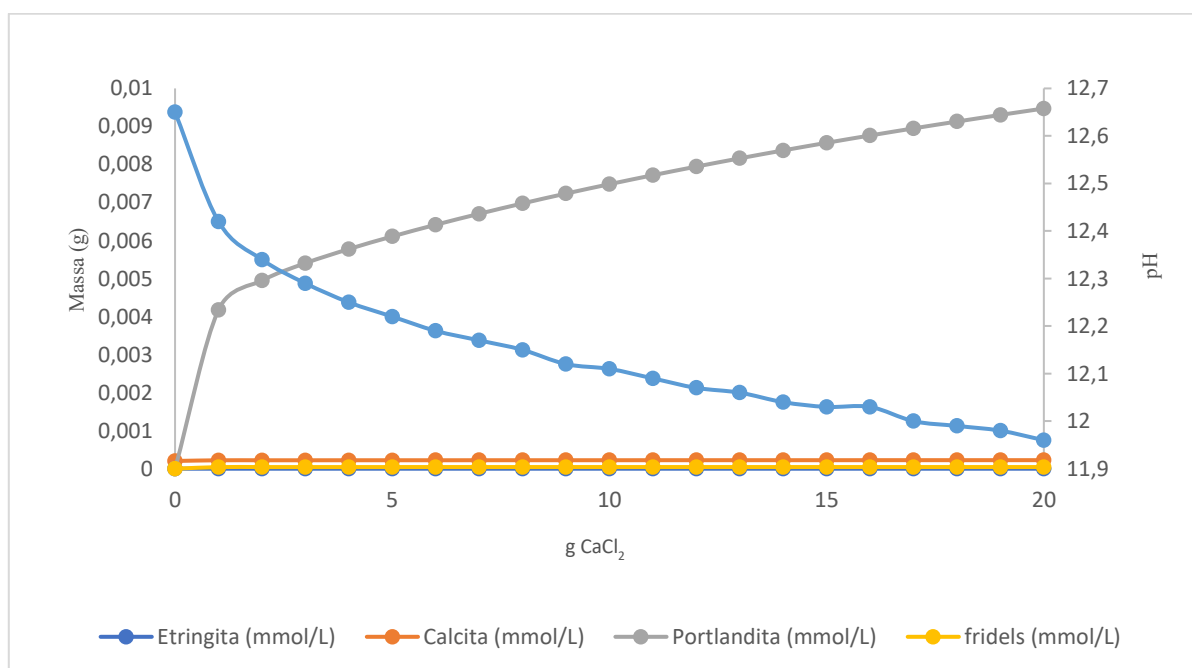
Fonte: Autor, 2025

A etringita inicialmente apresenta uma concentração alta em relação aos demais componentes, conquanto decresça com o aumento de NaCl até um mínimo em torno de 8 g, e depois se estabiliza em um platô mais baixo. Em 20g o Modelo apresentou uma alta de concentração, possivelmente por mudanças no equilíbrio entre cloretos e aluminatos indicando que a estabilidade da etringita é afetada negativamente com o aumento do NaCl, mas sem

extinção total. Ao analisar a Formação de Fridels, mostra formação imediata após adição de NaCl, apresentando dois picos com depressões súbitas em torno de 8 g e 17 g, possivelmente por mudança de saturação do cloreto no sistema. Em 20 g de sal há um aumento abrupto, sugerindo saturação favorável à formação de sal de Fridels. A formação de Fridels compete diretamente com aluminatos para estabilizar-se.

Para a calcita (em laranja) Comportamento quase linear decrescente, indicando redução de disponibilidade de carbonato livre, ou precipitação favorecida de outras fases. A baixa solubilidade da calcita a mantém estável até certo ponto. Já na linha cinza (Portlandita) demonstra uma Concentração estável e muito baixa durante todo o experimento. Mostra que a liberação de OH^- é provavelmente controlada por outras fases ou que já está em equilíbrio com a solução. O pH Mantém-se bastante elevado ($\sim 12,5$ a $12,7$), o que favorece a estabilidade da etringita, mas também da Fridels. A estabilidade do pH é indicativo de regime fortemente alcalino, com predominância de fases típicas de ambientes cimentícios hidratados. O sistema começa em uma condição em que a etringita é dominante, mas a adição de NaCl induz a competição com o sal pelas espécies de alumínio. Fridels surge como a fase preferencial conforme os íons Cl^- se acumulam, roubando o alumínio necessário à etringita. Em seguida, tratou-se o ponto com a adição do sal cloreto de cálcio.

Figura 5.14 - Ponto d com adição de CaCl_2 (g) em função de massas em equilíbrio e pH

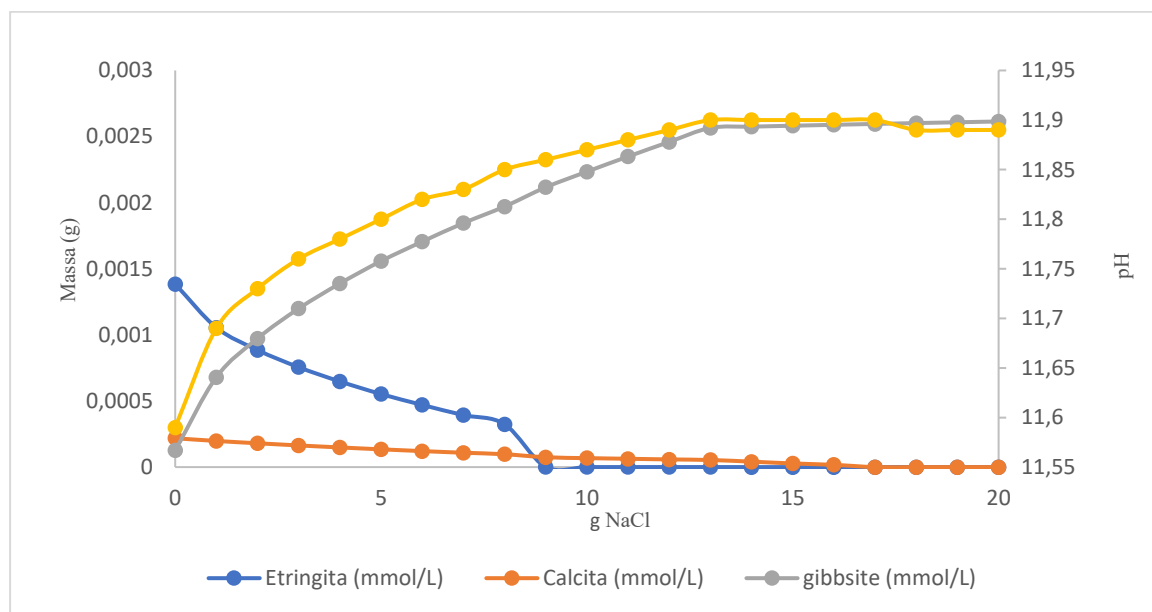


Fonte: Autor, 2025

No ponto d da modelagem termodinâmica, a adição progressiva de CaCl_2 promoveu uma redução significativa na concentração de etringita, indicando instabilidade dessa fase em presença de altos teores de cálcio e cloreto. Por outro lado, houve um crescimento constante da portlandita, evidenciando a supersaturação de Ca^{2+} no meio e favorecendo sua precipitação. Apesar da presença de cloreto, a formação de Friedels foi praticamente nula, o que sugere que, nesse ponto, a disponibilidade de aluminato livre é limitada ou que a etringita ainda se mantém termodinamicamente mais estável do que o sal de Friedels. A calcita permaneceu constante e pouco expressiva, confirmando a baixa influência da carbonatação nesse cenário.

O pH manteve-se elevado, com leve queda de 12,65 para 11,95, sinalizando que o meio continuou altamente alcalino mesmo com o avanço da reação. Isso indica que o sistema ainda se encontra dentro da zona de estabilidade alcalina. Partindo do ponto n, houve também a formação de monssulfoaluminato em pontos específicos de estabilidade, entre as adições de massa de sais de 9-13g.

Figura 5.15 - Ponto n com a dição de NaCl (g) em função de massas em equilíbrio e pH



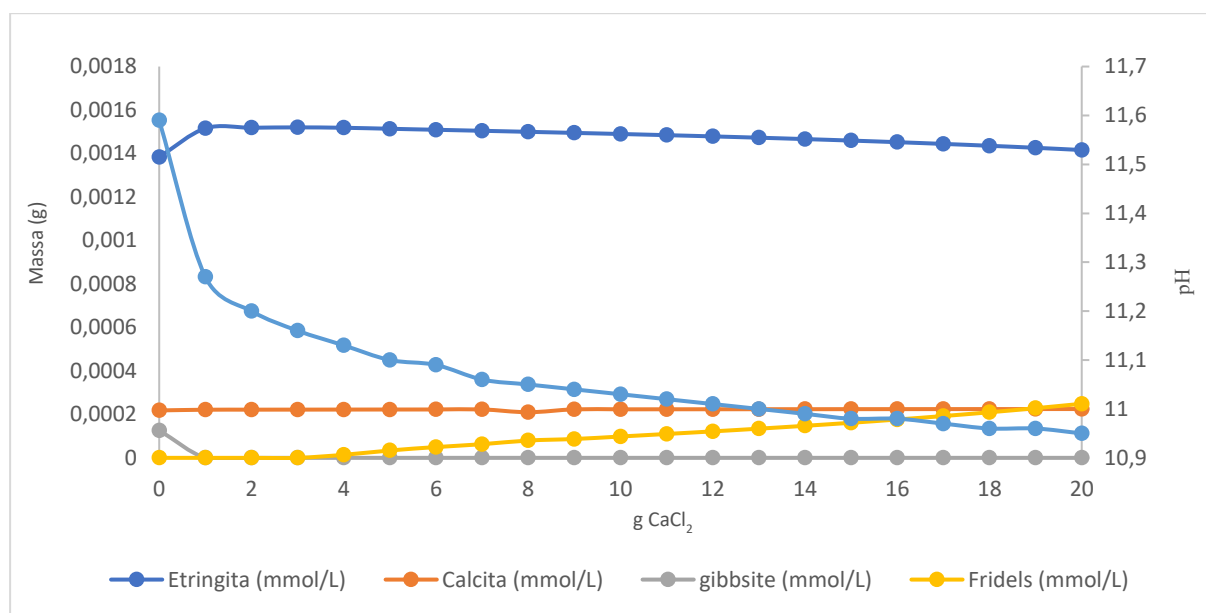
Fonte: Autor, 2025

A concentração de etringita começa relativamente alta, mas diminui progressivamente com o aumento da adição de NaCl, e atingindo ponto mínimo entre 9 e 10 g de NaCl, indicando que a estabilidade da etringita é comprometida em ambientes altamente salinos, provavelmente devido à competição iônica (Cl^- substituindo SO_4^{2-}) e à variação do pH. A fase de gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) aumenta continuamente, estabilizando a partir de cerca de 14 g de NaCl. A formação dessa fase é coerente com a liberação de alumínio anteriormente presente na etringita, que se

redistribui ao meio e precipita como gibbsite à medida que o sistema se aproxima de novo equilíbrio.

A calcita, em linha laranja, apresenta uma ligeira queda constante, até atingir concentrações próximas de zero. Isso mostra que a calcita é pouco favorecida em meio com alta concentração de NaCl. O pH, aumenta e estabiliza a partir 14g de NaCl. A elevação do pH indica que a dissolução/precipitação de fases ao longo da adição de NaCl gera um meio mais alcalino, o que, paradoxalmente, não é suficiente para manter a estabilidade da etringita em concentrações elevadas de sal. Com o aumento da adição de NaCl, observa-se um comportamento característico de desequilíbrio da etringita e posterior redistribuição dos íons alumínio e cálcio para formação de outras fases mais estáveis, como gibbsite.

Figura 5.16 - Ponto n com adição de CaCl_2 (g) em função de massas em equilíbrio e pH



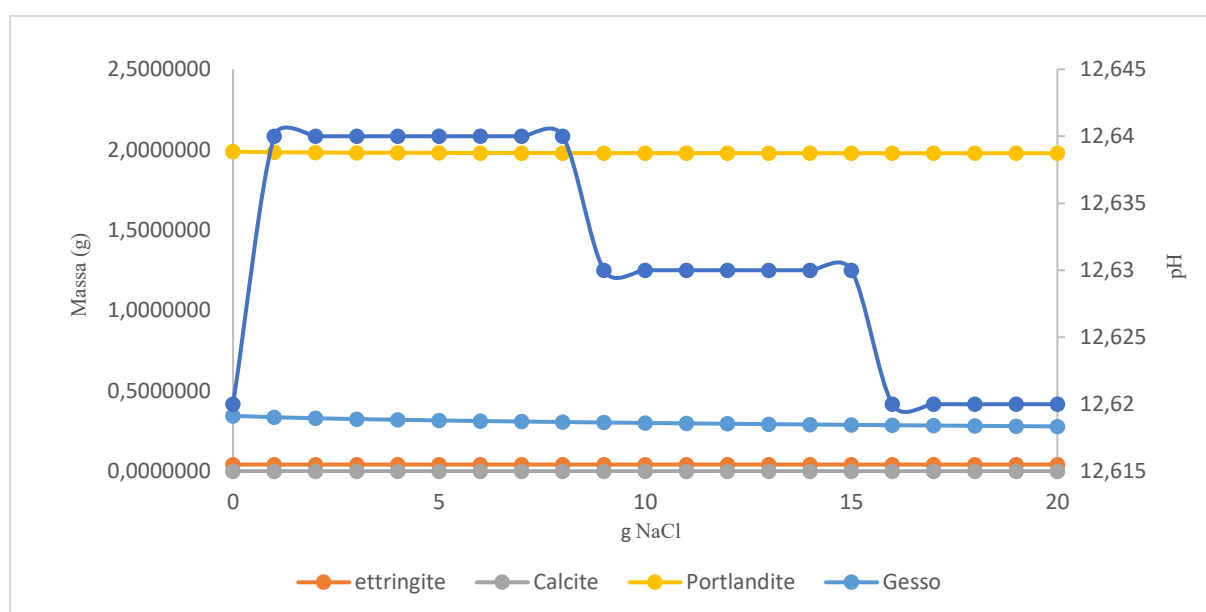
Fonte: Autor, 2025

A etringita permanece praticamente constante ao longo de toda a adição de CaCl_2 , com uma leve diminuição. Esse comportamento sugere que a estabilidade da etringita é menos afetada pela adição de Ca^{2+} e Cl^- do que no caso da adição de NaCl. A etringita é uma fase que já contém cálcio, então a adição extra de Ca^{2+} não a desestabiliza com tanta facilidade. A formação do Friedels aumenta progressivamente com a adição de CaCl_2 . Esse comportamento indica que os íons Cl^- estão sendo incorporados ao sistema por meio da substituição no monossulfato, formando essa fase secundária típica em meios clorados. A redução do pH é mais

significativa do que no gráfico com NaCl e mostra que o CaCl_2 exerce maior influência na alcalinidade, provavelmente por deslocar equilíbrios de hidrólise e aumentar a força iônica.

A Calcita assim como a gibbsite permanecem quase constante, mostrando que a adição de Ca^{2+} não favorece e nem inibe esses compostos. Adição de CaCl_2 ao sistema cimentício promove uma queda significativa do pH, ao mesmo tempo em que mantém a etringita relativamente estável. A formação crescente de Friedels destaca a captura progressiva de cloretos, demonstrando a capacidade do sistema em acomodar esses íons na estrutura de fases secundárias. Visando encontrar um ponto em comum entre os 4, montou-se um ponto centróide, para entender o comportamento não só da fase sólida, mas assim como da fase líquida. Na fase sólida, não se percebe variação de compostos formados, apenas mudança de pH, conforme as figuras, 5.13 e 5.14.

Figura 5.17 - Centróide com adição de NaCl (g) em função de massas em equilíbrio e pH



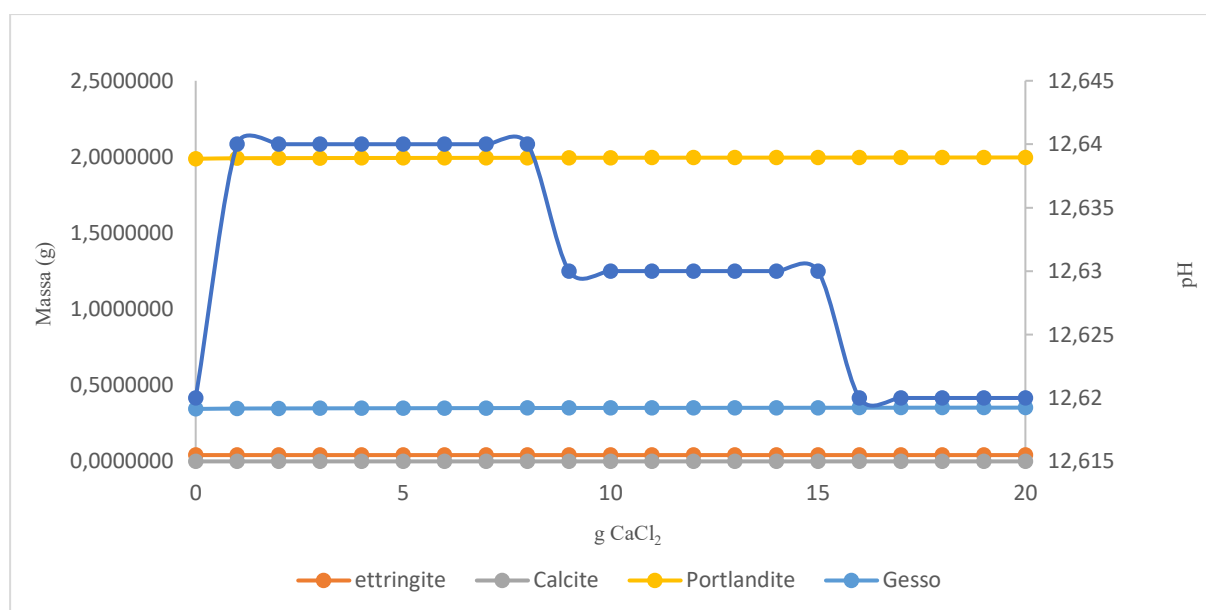
Fonte: Autor, 2025

A concentração de etringita se mantém relativamente constante, com ligeira redução gradual ao longo da adição de NaCl. Isso sugere que, na composição centróide, a etringita apresenta maior estabilidade em comparação aos pontos extremos (como o ponto D isolado), resistindo melhor à influência de Na^+ e Cl^- . A linha cinza, retratando a calcita, permanece em concentração constante e baixa, indicando baixa influência da adição de NaCl sobre sua estabilidade. A ausência de perturbação significativa nas reações carbonáticas demonstra que o

sistema está tampão em relação ao CO_3^{2-} . Já na linha amarela, sobre a Portlandita. Aparece com concentração constante e elevada ($\sim 2 \text{ mmol/L}$) ao longo de toda a simulação. Essa fase é o principal regulador da alcalinidade no sistema, e sua estabilidade explica o pH praticamente inalterado, em torno de 12,64.

A concentração de gesso é ligeiramente decrescente, com pequenas oscilações discretas que podem indicar interações secundárias com os íons adicionados. Sua presença constante demonstra que o sistema mantém uma reserva de sulfato disponível, o que também pode auxiliar na estabilidade da etringita. O pH inicia em torno de 12,64 e apresenta pequenas quedas em dois patamares discretos, por volta de 9 g e 16 g de NaCl . Essas quedas sugerem momentos de redistribuição iônica ou dissolução parcial de fases tamponantes, mas o sistema rapidamente reequilibra, indicando forte resiliência alcalina. Já para o caso do CaCl_2 , aparentemente apresenta um comportamento similar com o do NaCl no centroide.

Figura 5.18 - Centróide com adição de CaCl_2 (g) em função de massas em equilíbrio e pH



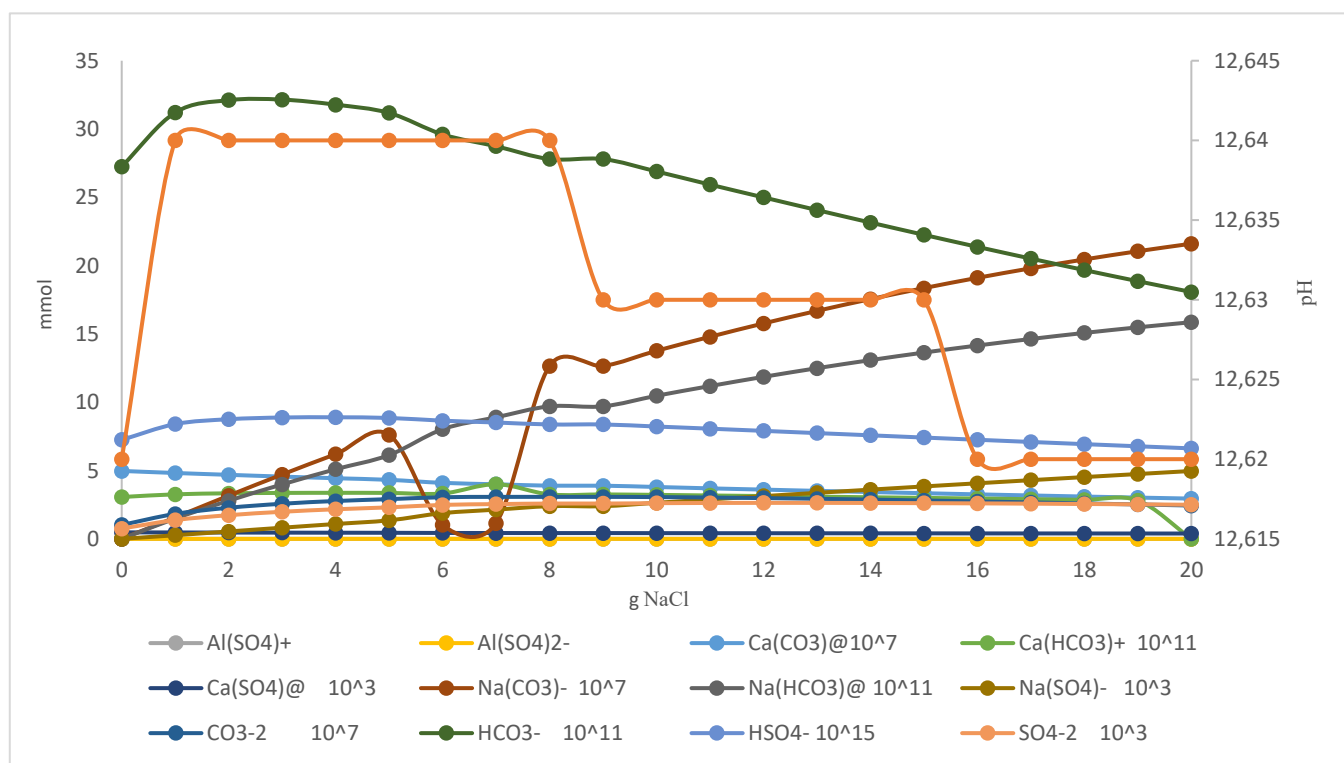
Fonte: Autor, 2025

Para esse caso também há a constância de etringita ao longo de toda a adição de CaCl_2 . Isso indica que, no ponto centróide, a etringita apresenta alta estabilidade frente à presença de cloreto e cálcio adicionais, o que pode estar relacionado à alta alcalinidade e à disponibilidade equilibrada de íons SO_4^{2-} , Al^{3+} e Ca^{2+} . A calcita apresenta comportamento semelhante a adição de NaCl a concentração é constante e muito baixa, indicando ausência de precipitação ou dissolução significativa da fase carbonática, o que mostra que o sistema está bem tamponado.

com relação ao equilíbrio de carbonato. Assim como o gesso, sugerindo que não há consumo expressivo de sulfato para formar novas fases, como etringita ou Friedel's salt (que não aparece neste gráfico, mas poderia em outra configuração).

O pH inicia em torno de 12,64 e sofre duas quedas discretas, próximas das adições de 9 g e 16 g de CaCl_2 , estabilizando depois em torno de 12,62. Embora pequenas, essas quedas indicam momentos de redistribuição iônica, provavelmente relacionados à saturação local do sistema e rearranjos em fases sólidas. Contudo, o pH permanece fortemente alcalino, o que reforça o efeito tamponante da portlandita. Na fase líquida, segue um comportamento complexo de mais íons em solução onde segue comportamento semelhante as fases apresentadas no ponto 5.1 dessa dissertação, conforme a figura a seguir.

Figura 5.193 - Modelagem da solução do sistema centroe com adição do NaCl



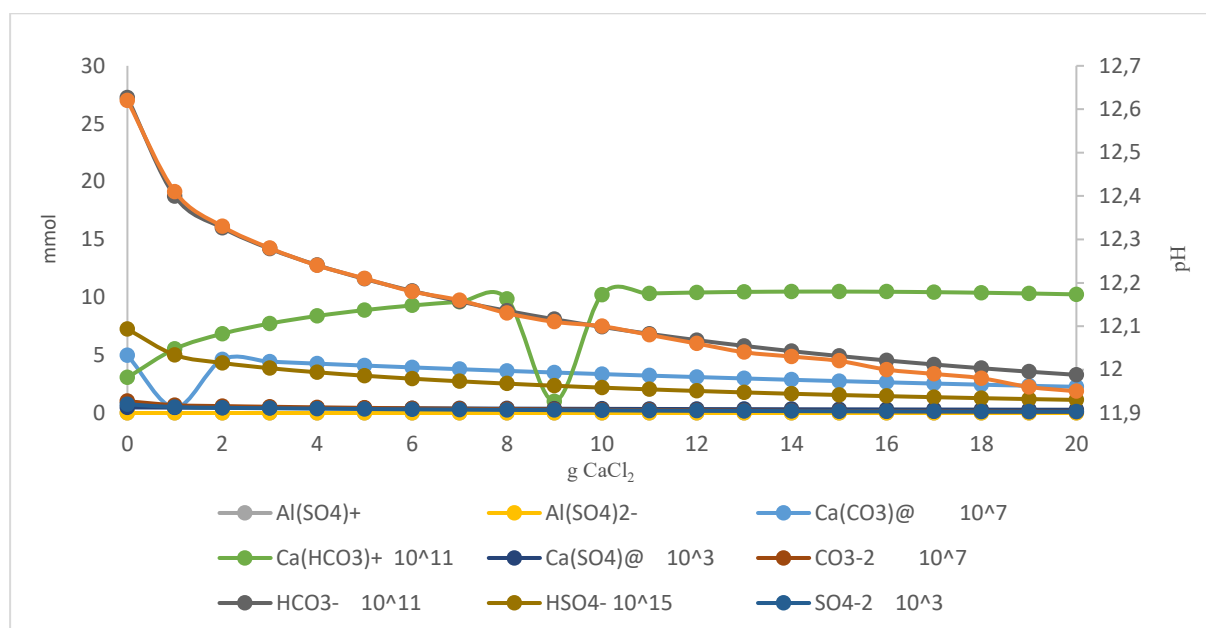
Fonte: Autor, 2025

O pH permanece praticamente constante ($\sim 12,64$) com pequenas quedas discretas após 8 g e 16 g de NaCl. Indica que a capacidade tamponante do sistema é muito eficiente, mesmo diante do aumento de força iônica. Ao tratar dos íons sulfatos, o SO_4^{2-} Mantém-se estável e alto até em torno de 8 g de NaCl, depois sofre queda significativa. Sugerindo uma possível

dissolução de etringita ou reações que liberam sulfato inicialmente, seguido de consumo ou precipitação. Já o HSO_4^- . Mantém-se muito baixo, como esperado em pH acima de 12, onde praticamente todo o sulfato está como SO_4^{2-} . No Par $\text{Na}(\text{SO}_4)^-$ aparece e cresce suavemente, indicando formação de pares iônicos com o Na^+ adicionado. Essa complexação reduz a atividade do sulfato livre, afetando equilíbrios com a etringita.

Os Aluminatos $\text{Al}(\text{SO}_4)^+$ e $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$: ambos crescem levemente até cerca de 8 g de NaCl e depois permanecem estáveis. Apontando uma liberação moderada de Al^{3+} em solução e formação de complexos com sulfato, que reduzem a atividade do Al^{3+} livre, prevenindo formação ou precipitação da etringita. Para os carbonatos, o HCO_3^- decresce continuamente, indicando redistribuição de espécies de carbono com a força iônica crescente, e/ou consumo pela calcita. CO_3^{2-} , estável em pH alcalino, reforçando o tamponamento do sistema. $\text{Na}(\text{CO}_3)^-$ e $\text{Na}(\text{HCO}_3)^-$, ambos crescentes gerindo formação de complexos de Na^+ com bicarbonato e carbonato ratificando a estabilidade do pH.

Para esse caso A adição de NaCl altera discretamente o equilíbrio da solução. Devido a força iônica que cresce, promove a formação de pares iônicos como $\text{Na}(\text{SO}_4)^-$ e $\text{Na}(\text{HCO}_3)^-$, o que reduz a atividade de espécies livres importantes para a estabilidade da etringita. As quedas nos níveis de SO_4^{2-} e HCO_3^- sugerem reorganização das fases sólidas e líquidas, potencialmente pela dissolução de fases sulfatadas/carbonatadas. Mesmo com esses ajustes, o pH se mantém elevado e estável, evidenciando que o sistema cimentício possui alta capacidade tamponante e resistência à salinização por NaCl.

Figura 5.20 - Modelagem da solução do sistema centroe com adição do CaCl_2 

Fonte: Autor, 2025

O pH cai progressivamente, evidenciando, diferentemente do NaCl , a adição de CaCl_2 afeta significativamente a alcalinidade, mesmo em presença de portlandita. O efeito está ligado à aumento da força iônica, formação de pares iônicos, e possível deslocamento de equilíbrio ácido-base no sistema. Para o íon SO_4^{2-} , há uma queda constante ao longo da adição indicando um consumo de sulfato no meio e isso pode ser através da formação de CaSO_4^0 (linha azul escura) e/ou precipitação em fases sólidas secundárias (etringita ou Friedels por exemplo).

Para o Caso do $\text{Ca}(\text{SO}_4)$ há um aumento e depois estabiliza demonstrando complexação efetiva entre Ca^{2+} e SO_4^{2-} , reduzindo a atividade livre do sulfato. Já os Alumínios $\text{Al}(\text{SO}_4)^+$ e $\text{Al}(\text{SO}_4)_2^-$, ambos caem rapidamente nos primeiros 2 g e depois seguem em declínio mais suave. Mostra que a disponibilidade de Al^{3+} está diminuindo, provavelmente porque etringita está estável e não está se dissolvendo ou o Al^{3+} está sendo fixado em outras fases sólidas (ex: Friedels, monossulfato).

Para os Carbonatos e Complexos de Ca^{2+} , têm-se p CaCO_3 com comportamento levemente estável; p $\text{Ca}(\text{HCO}_3)^+$ cresce até 10 g de CaCl_2 , depois estabiliza; O CO_3^{2-} e HCO_3^- , ambos com tendência de queda, o que é coerente com o aumento de Ca^{2+} formando complexos. No geral, o sistema modelado apresenta uma capacidade moderada de absorver a carga iônica de CaCl_2 sem colapso imediato das fases principais, mas com um impacto mais acentuado sobre o equilíbrio alcalino e a composição da fase líquida em comparação ao NaCl .

6. CONCLUSÃO

A modelagem termodinâmica demonstrou que pequenas quantidades de NaCl (1,35 g) não alteram significativamente a região de estabilidade da etringita, tanto qualitativa quanto quantitativamente. À medida que a massa de NaCl foi aumentada, observou-se uma redução gradual na quantidade de etringita formada, embora a região espacial de estabilidade permanecesse consistente. Esses resultados indicam que a presença de íons cloreto em excesso pode interferir na supersaturação do sistema ou competir com outras espécies iônicas, afetando a nucleação da fase etringita, mas sem comprometer o padrão geral de estabilidade, como evidenciado nos diagramas ternários apresentados (Figura 10 e Figura 11).

A dissolução de CO₂ influenciou significativamente os equilíbrios de formação de fases, promovendo a conversão de carbonatos em bicarbonatos devido à acidificação do meio. A adição de cátions alcalinos (Na⁺ e Ca²⁺) estabilizou o CO₃²⁻ em solução, enquanto o sulfato (SO₄²⁻) contribuiu para manter um pH mais estável. O cloreto (Cl⁻) favoreceu a dissolução do CaCO₃, causando leve acidificação, mas a capacidade tamponante do sistema manteve o pH elevado, garantindo relativa estabilidade da etringita, conforme ilustrado nas Figuras 18 e 19.

A adição de NaCl provocou redução gradual da solubilidade da portlandita e da etringita, mantendo esta relativamente estável, apesar da diminuição leve na quantidade formada (Figura 10). A adição de CaCl₂ causou diminuição mais acentuada da etringita, favorecendo a precipitação de gesso e portlandita e a formação de fases como Friedel's salt, principalmente em altas concentrações de cloreto (Figura 11). A dinâmica de competição iônica influenciou fortemente os equilíbrios químicos, deslocando sulfato e alumínio para novas fases, mas o pH elevado preservou a estabilidade relativa da etringita. Esses resultados evidenciam a relevância da pesquisa para a indústria cimentícia, demonstrando como a presença de cloretos pode afetar a durabilidade de concretos em regiões costeiras e fornecendo informações essenciais para otimização de materiais resistentes à carbonatação e corrosão.

De forma geral, a pesquisa permitiu compreender de maneira sistemática a estabilidade e transformação da etringita em sistemas cimentícios multicomponentes, evidenciando o papel crítico de íons cloreto, cátions alcalinos e CO₂ dissolvido nos equilíbrios químicos. Os resultados fornecem subsídios importantes para o desenvolvimento de materiais cimentícios mais duráveis, especialmente em ambientes agressivos, e contribuem para avanços na modelagem termodinâmica aplicada à engenharia de concretos, consolidando o conhecimento

sobre a influência de fatores químicos e ambientais na formação de fases críticas como a etringita.

REFERÊNCIAS

- ADORNO, C. S. **Efeitos físico-químicos de adições minerais na reatividade álcali-agregado em compósitos de cimento Portland**. Dissertação (mestre em Engenharia de Construção Civil). Departamento de Construção Civil, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná-2017;
- ALBERT, C.; et. Al. Fundamentally understanding carbonation-induced corrosion of steel in environmentally friendly concretes. *ALCONPAT*. Vol. 14. p. 332-343, 2024.
- ANDRADE, J. S. N.; et. Al. Hydration and interactions between pure and doped C3S and C3A in the presence of different calcium sulfates. **Cement And Concrete Research** , v. 159, p. 106893, 2022.
- BARATA, M. S.; JUNIOR, E. S. A. Cimento de baixo impacto ambiental a partir dos resíduos caulíníticos da Amazônia. **Revista Matéria**, v.27, p.1-20, 2022;
- BATTAGIN, A. F.; BATTAGIN, I. L. S. O cimento Portland no Brasil. In: *Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais*. São Paulo: PINI, 2010.
- BENSTED, J.; MUNN, J. A discussion of the paper “Redefining cement characteristics for sulphate-resistant Portland cement”. *Cement and Concrete Research*. Vol. 34, p. 355-357, 2004.
- BONEN, D., COHEN, M. D., Magnesium sulfate attack on portland cement paste -11. *Chemical and mineralogical analyses*. *Cement and Concrete Research*, 1992.22(4): p. 707-718
- CAVALCANTI, M. B; et. Al. Evaluation of rheological models for concrete submitted to alkali-aggregate reaction based on numerical analysis of damping - free expansion. *Revista Ibracon De Estruturas E Materiais*, v. 14, p. 1-18, 2021.
- CENTURIONE, S. L. A Mineralização do clínquer Portland e seus Benefícios Tecnológicos. Tese (Doutorado em Mineralogia e Petrologia) Instituto de Geociências – Universidade de São Paulo – 1999;
- CHEN, B.; et. Al. Physicochemical properties of ettringite/meta-ettringite for thermal energy storage: Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Vol. 193, p. 320-334, 2019;
- CHEN, B.; et. Al. Physicochemical properties of ettringite/meta-ettringite for thermal energy storage: Review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. Vol. 193, p. 320-334, 2019;
- Cimento – Produção mundial pode dobrar sem aumentar CO₂. Escola Politécnica-USP. Disponível em: https://www.poli.usp.br/noticias/1527-cimento-producao-mundial-pode-dobrar-sem-aumentar-co2.html?utm_source=chatgpt.com. Acesso em: 06/02/2025;
- CLARK, B. A.; BROWN P. W. The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part I. *Cement and Concrete Research*, Vol. 12 p. 1943- 1948, 1999.
- CLARK, B. A.; BROWN P. W., The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds: Part II. *Cement and Concrete Research*, Vol. 2, p. 233-240, 2000.
- CLODIC, L.; MEIKE, A.; Thermodynamics of Calcium Silicate Hydrates: Development of a Database to Model Concrete Dissolution at 25°C Using the EQ3/6 Geochemical Modeling Code. Lawrence Livermore National Laboratory. Ed. 1, p. 1-65, 1997.

COLLEPARDI, M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. *Cement & Concrete Composites*. Vol. 25, p. 401-407, 2003.

COPPE desenvolve cimento capaz de reduzir emissão de poluentes. COPPE-UFRJ. Disponível em: <https://coppe.ufrj.br/planeta-coppe/coppe-desenvolve-cimento-capaz-de-reduzir-emissao-de-poluentes/>. Acesso em: 06/02/2025;

COSTA, 2013. Et. Al. Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 13, n. 2, p. 75-86;

DAMIDOT, D.; et. Al. Thermodynamics and cement Science. *Cement and Concrete Research*. Vol. 41, p. 679-695, 2011.

DAVIS, S.; Fluctuating temperature outside superstatistics: Thermodynamics of small systems. *Physica A*. Vol. 589, p. 1-16, 2021.

DWECK, J.; Et. Al. A comparative study of hydration kinetics of different cements by thermogravimetry on calcined mass basis, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** vol 128, p. 1335–1342, 2017.

GIMBEL, S. It Ain't Necessarily So: Ludwig Boltzmann's Darwinian Notion of Entropy. *Entropy*. Vol. 26, p. 1-17, 2024.

GLASSER, F.P. Modelling approach to the prediction of equilibrium phase distribution in slag-cement belnds and their solubility properties. *Materials Research Society symposium proceedings* Vol. 112, p. 3-12, 1987

GUIMARÃES, P. A.; TAMURA, S.; COSTA, M. A indústria do cimento de acordo com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU através da tecnologia das sementes C-S-H. **Terr@Plural**, Ponta Grossa, v.17, p.1-15, 2023;

HAINEN, T.; GLASSER, F. P.; BANNERMAN, M. N. Thermodynamic data for cement clinkering. *Cement and Concrete Research*. Vol 132, p. 1-29, 2020.

HARTMANN, M.; MAHLER, G.; HESS, O.; Fundamentals of Nano-Thermodynamics. *handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*. P. 1-20, 2004.

HARUTYUNYAN, V. S.; et. Al. Residual stress on ettringite crystals in mature Type K shrinkage-compensating cement pastes. *Construction and Building Materials*. Vol. 401, p. 1-16. 2023.

HASPARYK, N. P; et. al. AFt/AFm distribution and microstructural properties of thermally cured concretes containing rice husk ash. *Advances In Cement Research*, v. 1, p. 1-17, 2023.

HEWLETT, P. C. **Lea's Chemistry of cement and concrete**. Massachusetts: Elsevier, 1998;

HOLMES, N.; et al. Using PHREEQC to model cement hydration. *Construction and Building Materials*. Vol. 319, p. 1-15, 2022.

IHRWE, F.; et al. Model-based analysis support for dependable complex systems in CHESS. *HAL open science*. 9ed., p. 1-13, 2021.

JAKOBSEN, U. H. Microstructural surface deterioration of concrete exposed to seawater; results after 2 years exposure. *Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials*, ed 14, p. 10-14, 2013.

- JAKOBSEN, U. H. Microstructural surface deterioration of concrete exposed to seawater; results after 2 years exposure. Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, ed 14, p. 10-14, 2013.
- KAKALI, G.; et. Al. Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO_3 . Cement and Concrete Research. Vol.30, p.1073-1077, 2000;
- KALINICHEV, A. G.; TARARUSHKIN, E. V.; PISAREV, V. V. Atomistic simulations of ettringite and its aqueous interfaces: Structure and properties revisited with the modified ClayFF force field. Cement and Concrete Research. Vol. 156, p. 1-10, 2022.
- KALINICHEV, A. G.; TARARUSHKIN, E. V.; PISAREV, V. V. Atomistic simulations of ettringite and its aqueous interfaces: Structure and properties revisited with the modified ClayFF force field. Cement and Concrete Research. Vol. 156, p. 1-10, 2022.
- KATSIOTI, M. et. Al. How sulfates and increased temperature affect delayed ettringite formation (DEF) in white cement mortars. Construction and Building Materials. Vol. 25, p. 3583-3590, 2011.
- KORSHUNOV, A. V.; SAMCHENKO, S. V. Features of the formation of crystalline hydrosulfoaluminates during hydration of stoichiometric mixtures of calcium aluminates with calcium sulfate. Construction and Building Materials. Vol. 393, p. 1-13, 2023.
- KOTA, M.; **Thermodynamic modeling of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ cementitious system & the production of waste-derived cement.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal, Quebec, Canadá – 2017.
- KULIK, D. A.; et. Al. CemGEMS – an easy-to-use web application for thermodynamic modelling of cementitious materials. RILEM Technical Letters. Vol. 6, p. 36-52, 2021
- KUZEL, H. J., Initial hydration reactions and mechanisms of delayed ettringite formation in Portland cements. Cement and Concrete Composites. Vol.18, p. 195-203, 1996.
- LACHOWSKI, E. E., BARNETT S. J., MACPHEE D. E., Transmission electron optical study of ettringite and thaumasite. Cement and Concrete Composites. Vol. 25, p. 819-822, 2003.
- LIMA, T. G. C. Etringita sintética em soluções contendo íons cloretos. Dissertação (Mestre em Engenharia civil e ambiental). Departamento de engenharia civil e ambiental, Universidade Federal da Paraíba – 2022.
- LINDMAN, N. et al. Delayed ettringite formation (DEF) and its effect on freeze-thaw damage in Finnish concrete façades. Journal of Building Engineering. Vol. 73, p.1-12, 2023.
- LOTENBACH, B. Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems. Materials and Structures. Vol. 43, p. 1413-1433, 2010.
- LOTENBACH, B.; et. Al. Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. **Cement and Concrete Research**. Vol. 38, p. 1 18, 2007.
- LOTENBACH, B.; WINNEFELD, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. Cement and Concrete Research. Vol. 36, p. 209-226, 2006.
- LOTENBACH, B.; ZAJAC, M. Application of thermodynamic modelling to hydrated cements. Cement and Concrete Research. Vol. 123, p. 1-23, 2019.

- LUONGO, O.; QUEVEDO, H. Geometrothermodynamic cosmology. *Entropy*. Vol. 25, p. 1-33, 2023.
- LUTZ, R.; et. Al. Experimental Validation of Fully Quantum Fluctuation Theorems Using Dynamic Bayesian Networks. *Physical Review Letters*. Vol. 127, p. 1-6, 2021.
- MARLE, C. M. On Gibbs states of mechanical systems with symmetries. *Journal of Geometry and Symmetry in Physics*. Vol 57, p.45-85,2020.
- MEDINA, S. L.; ORTEGA, G. V.; HERNADEZ, L.A. A. Thermal optimization of Curzon-Ahlborn heat engines operating under some generalized efficient power regimes. *The European Physical Journal Plus*. Vol. 134, p. 1-13, 2019
- MELO, S. K. Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento. Dissertação (mestre em Geotecnia e Construção Civil). Departamento de Geotecnia e Construção Civil, Universidade Federal de Goiás - 2010;
- MENDES, P. G.; PIOVESAN, A. Z.; Avaliação da influência de diferentes tipos de cimentos nas propriedades da argamassa estabilizada. **Conhecimento em Construção, Joaçaba**, v. 7, p. 25-44, 2020;
- MONTEIRO, P. J. M.; P. MEHTA. *Concrete - Microstructure Properties and Materials*. McGraw Hill professional, v. 3, p. 0-659, 2005.
- MORANVILLE-REGOURD, M.; KAMALI-BERNARD, S. 10 - Cement Made From Blast furnace Slag. In: HEWLETT, P. C.; LISKA, M. (Eds.). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fifth Edition)*. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2019. p. 469-507.
- MUSCHIK, W.; Discrete Systems in Thermal Physics and Engineering -- A Glance from Non-Equilibrium Thermodynamics. *Continuum Mechanics and Thermodynamics*. Vol. 33, p. 2411-2430, 2021.
- ODLER, I. **Lea's Chemistry of Cement and concrete**. 4. ed. London: Arnold, 1998.
- PARK, S. Y.; et al. Solubility Behavior of Pu(IV) in EDTA and ISA Containing Aqueous Solution. *Korean Nuclear Society Spring Meeting*. P. 25-27, 2022.
- Parrot, L. J.; Killoh, D. C. Prediction of cement hydration. *British Ceramic Proceedings*. Vol. 35, p. 41-53, 1984.
- PEÑA, F. J.; et. Al. Otto Engine: Classical and Quantum Approach. *Entropy*. Vol. 22, p. 1-11,2020.
- PEREZ, M. G.; Et. Al. Caracterização de fases de cimento Portland por meio das técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido. **IPT – Tecnologia e Inovação**, v.6, p. 67-89, 2022;
- PEREZ, M. G.; Et. Al. Caracterização de fases de cimento Portland por meio das técnicas de difratometria de raios X e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido. **IPT – Tecnologia e Inovação**, v.6, p. 67-89, 2022;
- POELLMANN, H.; KUZEL, H. J.; SOLID SOLUTION OF ETTRINGITES PART I: INCORPORATION OF OH- AND CO₃²⁻ IN 3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O. *Cement and Concrete Research*. Vol. 20, p. 941-947, 1990.
- RAISDORFER, J. W. **Influência da adição ou substituição de adições minerais ao cimento portland: efeitos na carbonatação, absorção capilar e resistividade de concretos**.

Dissertação (mestre em Engenharia de Construção Civil). Departamento de Construção Civil, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná-2015.

REARDON, E.J. An ion interaction model for the determination of chemical equilibria in cement/water systems. *Cement and Concrete Research*. Vol. 20, 175–192, 1990.

SANDLER, S. I.; *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. Wiley, 4. Ed. Cap. 8, 2013.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Mechanism of sulfate attack: A fresh look: Part 1: Summary of experimental results. *Cement and Concrete Research*, Vol. 32, p. 915-921, 2002.

SANTHANAM, M.; COHEN, M. D.; OLEK, J. Sulfate attack research-whither now? *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, p. 845-851, 2001.

SEFF, L.; FOLGUERAS, M. V.; HOTZA, D. Hidratação do cimento CP VARI-RS: Influência da água nas reações de hidratação. **Congresso Brasileiro de Cerâmica**. v.6, n.19, p. 1-12., 2022.

SERRA, R. M.; et. Al. Exploring quantum thermodynamics with NMR. *Journal of Magnetic Resonance Open*. vol 16-17,p. 1-23, 2023.

Shock, E. L.; et. Al. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. **Geochimica et Cosmochimica Acta**. Vol. 61, p. 907-950, 1997.

SON, H. M.; Et. Al. Thermodynamic modeling of sulfate attack on carbonated Portland cement blended with blast furnace slag. *Developments in the Built Environment*. Vol. 15, p.1-16, 2023.

SONTAG, R. E.; BORGNAKKE, C. *Fundamentals of thermodynamics*. Wiley, 7 ed. Cap. 14, 2009.

SOZUA, D. J. **Capacidade de adições minerais em mitigar o ataque por sulfatos de sódio e magnésio em argamassas de cimento Portland**. Dissertação (mestre em Engenharia de Construção Civil). Departamento de Construção Civil, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná-2015;

STOCKAR, U. V. *Biothermodynamics. The role of Thermodynamics in Biochemical Engineering*. Switzerland: EPFL Press, 2013.

TAKASHASHI, Y.; KOTHARI, C. The effect of heat treatment on the kinetics of the delayed ettringite formation – An improved chemo-thermal-hygral model. *Construction and Building Materials*. Vol. 331, 2022.

TAN, H.; Et. Al. Impact of ettringite seeding on hydration, strength and shrinkage of Na₂SO₄ activated slag. *Composites Part B*. Vol. 276, p.1-20, 2024.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. London: Thomas Telford Publishing, 1997;

WANG, M.; Et. Al. Structural deterioration of calcium aluminosilicate hydrate by sulfate attack: Atomic processes of Al-Si chain breaking. *Construction and Building Materials*. Vol. 401, p. 1-12, 2023.

YANG, R.; BUENFELD, N. R. Microstructural identification of thaumasite in concrete by backscattered electron imaging at low vacuum. *Cement and Concrete Research*. Vol. 30, p. 775-779, 2000.

YUAN, Q. et al. Inorganic cementing materials. *Civil Engineering Materials*. Cap 2, p. 17–57, 2021.