



Modelagem termodinâmica de pastas de cimento Portland expostas a sulfato de sódio e sulfato de magnésio

Thermodynamic modeling of Portland cement pastes exposed to sodium sulfate and magnesium sulfate

Resumo

O ataque por sulfatos em elementos estruturais de concreto pode desencadear a precipitação de produtos expansivos, como etringita e gipsita, comprometendo a vida útil e a durabilidade do material. Este estudo teve como objetivo investigar, por meio de análises mineralógicas (DRX) e térmicas (TG/DTG), aliadas à modelagem termodinâmica, o comportamento de duas composições de pasta (CP V-ARI e 90% CP V-ARI + 10% sílica ativa (SA)) frente ao ataque por sulfato de sódio e sulfato de magnésio. Também foi determinada, por meio da modelagem termodinâmica, a pressão de cristalização da etringita e da gipsita. Os resultados de DRX e TG indicaram que a incorporação de sílica ativa nas pastas de cimento reduziu a precipitação de etringita secundária frente ao sulfato de sódio. Contudo esse comportamento não foi observado no ataque por sulfato de magnésio. A modelagem termodinâmica apresentou boa concordância com os resultados experimentais. Quanto à pressão de cristalização, ambas as pastas exibiram tensões internas semelhantes. Os resultados apontam, por fim, que a modelagem termodinâmica constitui uma ferramenta eficaz para identificar e explicar as fases formadas durante o ataque por sulfatos em compósitos cimentícios.

Palavras-chave: Ataque por sulfatos. Sulfato de sódio. Sulfato de magnésio. Modelagem termodinâmica. Cimento Portland.

Abstract

Sulfate attack in concrete structural elements can lead to the precipitation of expansive products, such as ettringite and gypsum, compromising the service life and durability of the material. This study aimed to investigate, through mineralogical (XRD) and thermal (TG/DTG) analyses combined with thermodynamic modeling, the behavior of two paste compositions (CP V-ARI and 90% CP V-ARI + 10% silica fume (SF)) when exposed to sodium sulfate and magnesium sulfate attack. Thermodynamic modeling was also used to determine the crystallization pressure of ettringite and gypsum. The XRD and TG results indicated that the incorporation of silica fume into the cement pastes reduced the precipitation of secondary ettringite under sodium sulfate exposure. However, this behavior was not observed under magnesium sulfate attack. The thermodynamic modeling showed good agreement with the experimental results. Regarding crystallization pressure, both pastes exhibited similar internal stresses. Finally, the results indicate that thermodynamic modeling is an effective tool for identifying and explaining the phases formed during sulfate attack in cementitious composites.

Keywords: Sulfate attack. Sodium sulfate. Magnesium sulfate. Thermodynamic modeling. Cement Portland.

¹Igor Rossi Remenche

¹Universidade Federal do Paraná
Curitiba - PR - Brasil
igorrossi@ufpr.br

²Diego Jesus de Souza

²Technical University of Denmark
Copenhagen - Dinamarca
djds@dtu.dk

³André Luiz Pereira Vizzotto

³Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Toledo - PR - Brasil
andrevizzotto49@gmail.com

⁴Marcelo Henrique Farias de Medeiros

⁴Universidade Federal do Paraná
Curitiba - PR - Brasil
medeiros.ufpr@gmail.com

⁵Juarez Hoppe Filho

⁵Universidade Federal do Oeste da Bahia
Barreiras - BA - Brasil
juarez.hoppe@gmail.com

⁶Eduardo Pereira

⁶Universidade Estadual de Ponta Grossa
Ponta Grossa - PR - Brasil
eduardopereira@uepg.br

Recebido em 20/08/25

Revisado em 23/10/25

Aceito em 31/10/25

*corresponding author

1 Introdução

Na concepção de estruturas de concreto, é fundamental considerar parâmetros como durabilidade e vida útil, pois esses parâmetros não só auxiliam a antever as reações do concreto a longo prazo, como também previnem manifestações patológicas precoces e colaboram para a economia e a sustentabilidade das estruturas de concreto ao longo do ciclo de vida (Medeiros; Andrade; Helene, 2011).

Nesse contexto, a modelagem termodinâmica tem ganhado destaque na literatura (Damidot *et al.*, 2011; Scrivener *et al.*, 2023). Conforme Lothenbach e Zajac (2019), a modelagem termodinâmica, quando associada a um banco de dados confiável, permite prever os constituintes precipitados durante a hidratação do cimento, representando-se como uma ferramenta valiosa para avaliar a durabilidade do concreto.

Dentre os problemas relacionados à durabilidade do concreto, o ataque por sulfato figura entre os fenômenos de degradação mais importantes, devido à sua agressividade e ao caráter progressivo das reações (Al-Dulaijan *et al.*, 2003; Neville, 2004; Brekailo; Pereira; Medeiros, 2023). Dessa forma, conciliar o estudo de modelagem termodinâmica com o ataque externo por sulfatos possibilita ampliar o conhecimento sobre esse mecanismo de degradação, pois não só permite a previsão das interações entre as fases provenientes da hidratação do cimento Portland com os íons sulfatos, assim como auxilia estimar a pressão de cristalização e expansão na rede de poros do concreto (Huang; Wang; Zhu, 2024).

Apesar dos avanços recentes na avaliação da durabilidade de materiais cimentícios com o uso de modelagem termodinâmica, lacunas ainda persistem. Em particular, a integração entre os dados experimentais provenientes das análises de difração de raios-X (DRX) e termogravimétrica (TG/DTG) com os resultados provenientes de modelagem termodinâmica. Diante disso, a modelagem precisa ser confrontada com dados experimentais com a finalidade de ter sua validação.

Nesse contexto, o presente trabalho buscou preencher essa lacuna ao investigar o comportamento de pastas de cimento expostas às soluções de sulfato de sódio (Na_2SO_4) e sulfato de magnésio (MgSO_4). Por meio da modelagem termodinâmica em conjunto com dados da literatura de DRX e TG/DTG provenientes de Souza *et al.* (2024), foram identificadas as fases expansivas e previstas as prováveis pressões de cristalização. A durabilidade das pastas contendo material pozolânico, no caso sílica ativa, também foi investigada.

2 Contextualização e referencial teórico

2.1 Ataques por sulfatos em estruturas de concreto

As fontes externas de sulfatos são comumente encontradas em solos, ambientes marinhos, águas subterrâneas e resíduos industriais (Mindess, 2019; Herrera-Mesen *et al.*, 2020; Martins *et al.*, 2021). Os íons sulfato, ao entrarem em contato com a matriz cimentícia, reagem com os produtos de hidratação do cimento, formando fases expansivas como etringita secundária e gipsita (Trentin; Luz; Medeiros-Junior, 2024). O ataque por sulfatos manifesta-se por alteração de coloração, expansão, fissuras mapeadas, intumescimento e desintegração generalizada do composto cimentício, com consequente perda de resistência mecânica.

A intensidade do ataque por sulfatos depende da concentração de íons sulfatos livres, da temperatura do ambiente em entorno da matriz cimentícia e das propriedades físicas (distribuição dos poros, permeabilidade, índice de difusividade, etc) e microestruturais (quantidade de C-S-H, de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_3A , monossulfato, monocarbonato, etc) dessa matriz. De modo geral, a agressividade do meio está relacionada ao teor de sulfato e à disponibilidade de água (Almeida; Sales, 2018). Os sulfatos em solução podem estar associados a diferentes cátions (cálcio, sódio, magnésio, amônia, etc.) e, ao interagirem com os compostos hidratados do cimento, favorecem a formação de novos produtos, desde que a solução atinja a supersaturação. Esse processo resulta na precipitação de etringita secundária e, em certas circunstâncias, de gipsita (Souza; Medeiros; Hoppe Filho, 2018; Boudache *et al.*, 2021).

Tendo isso em vista, o Na_2SO_4 reage principalmente com hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], formando gipsita, etringita e hidróxido de sódio, que mantém o pH em níveis elevados (Mehta; Monteiro, 2008). O MgSO_4 é mais agressivo, pois, além da formação de gipsita e etringita, também forma a brucita [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] que possui baixa solubilidade, reduzindo o pH e levando à descalcificação do C-S-H e à precipitação de silicato de magnésio hidratado (M-S-H), produto hidratado menos estável e com propriedades ligantes inferiores à do C-S-H. Isso, consequentemente, provoca uma deterioração mais severa do compósito enfraquecendo a matriz aglomerante. A partir disso, o MgSO_4 induz maior perda de massa e propriedades mecânicas do compósito em comparação ao Na_2SO_4 , tornando-se mais destrutivo em cenários de ataque de sulfato (Souza; Medeiros; Hoppe Filho, 2020; Frare *et al.*, 2024; Souza *et al.*, 2024).

A expansão causada pelo ataque por sulfato depende tanto da formação de etringita, quanto das condições em que ocorre sua cristalização dentro da matriz cimentícia. Esse processo se intensifica quando a precipitação acontece em espaços confinados, gerando tensões que podem superar a resistência do material e levar à fissuração (Huang; Wang; Zhu, 2024; Ikumi; Segura, 2019; Yu; Sun; Scrivener, 2013). A relação entre o tamanho dos poros e a pressão gerada pelos cristais é determinante para o avanço do ataque, pois cristais formados em poros menores exercem maiores tensões, enquanto em poros maiores o efeito pode ser menos destrutivo e até contribuir para a redução da permeabilidade (Wagner *et al.*, 2022). Além disso, a absorção de água e a reorganização dos cristais influenciam o processo, uma vez que a dissolução e recristalização podem aliviar as tensões ao longo do tempo (Scherer, 2004; Shan *et al.*, 2024).

2.2 Modelagem termodinâmica de compósitos cimentícios

Considerando os mecanismos que atuam na matriz cimentícia quando submetidas aos ataques por diferentes soluções de sulfato, a modelagem termodinâmica revela-se uma ferramenta viável para prever a formação dos compostos reacionais a partir dos seus equilíbrios químicos (Lothenbach; Zajac, 2019). De acordo com os avanços proporcionados por estudos anteriores, essa abordagem tem sido aplicada com sucesso na investigação dos processos de hidratação do cimento e na avaliação da durabilidade de materiais cimentícios (Kunther; Lothenbach; Scrivener, 2013; Cao *et al.*, 2020).

Os cálculos de equilíbrio termodinâmicos, conforme Lothenbach e Zajac (2019), implicam a não obrigatoriedade do conhecimento do conjunto de fases a serem formados *a priori*. Segundo os pesquisadores, as fases podem ser previstas por meio da composição do material inicial, tempo de hidratação e um banco de dados termodinâmico válido. A partir disso, todas as interações químicas entre as fases sólidas, soluções sólidas, eletrólitos aquosos e gasosas são consideradas. Nesse sentido, a aplicabilidade dessas simulações em estudos de concreto abrange desde a fase de planejamento até a interpretação dos resultados experimentais, evidenciando sua versatilidade (Lothenbach; Winnefeld, 2006).

A eficácia da modelagem termodinâmica na avaliação da durabilidade de materiais cimentícios expostos a ambientes agressivos também foi demonstrada por Kunther, Lothenbach e Scrivener (2013). Em um de seus estudos, os autores simularam barras de argamassa imersas em soluções contendo diferentes sulfatos: sulfato de magnésio, sódio, potássio e uma mistura das três soluções. Os pesquisadores apresentaram, por meio de representações gráficas, a previsão do desenvolvimento das fases reacionais e do aumento máximo de volume observado tanto na modelagem quanto nos corpos de prova, demonstrando uma associação entre a etringita secundária e a gipsita formadas na modelagem e as expansões aferidas na barra. A modelagem termodinâmica também contribui para a interpretação e comparação dos dados experimentais, oferecendo uma perspectiva complementar que enriquece a análise dos resultados (Cao *et al.*, 2020; Huang; Wang; Zhu, 2024).

Apesar do avanço no uso de modelagem termodinâmica para prever a formação de fases e pressões internas associadas às reações expansivas, como destacado por Lothenbach e Zajac (2019), ainda são poucos os estudos que têm explorado como esses modelos podem ser validados de forma abrangente com dados experimentais, especialmente em contextos de ataque por sulfato de magnésio. Este trabalho visa superar essa limitação, oferecendo uma análise mais detalhada e integrativa, que conecta modelagem e experimentação.

2.3 Pressão de cristalização

A teoria da pressão de cristalização se baseia na ideia de que um cristal inicialmente confinado exerce pressão quando em contato com uma solução nos poros supersaturada em relação à sua face não carregada (Steiger, 2005). O crescimento desses cristais gera tensões internas, resultando em fissuras nas matrizes cimentícias, provocando a redução no desempenho estrutural.

No que tange ao ataque por sulfato de fonte externa, por exemplo, observam-se precipitações de cristais de etringita e gipsita. Segundo Steiger (2005) e Ikumi e Segura (2019), para que o cristal de etringita exerça pressão sobre a matriz (isto é, cause efeito mecânico) é necessário atender a dois requisitos. Em primeiro lugar, é necessário que se forme a partir de uma solução supersaturada, caso contrário a pressão resultante será igual a zero; e em segundo, para que se tenha a tensão interna, o cristal precisa crescer em condição de confinamento.

De acordo com Scherer (1999), o surgimento de uma fissura em uma amostra cimentícia não ocorre pelo crescimento de um cristal em um único poro. Para que a fissura aconteça, é necessário que haja a precipitação de cristais no espaço da matriz em que as proporções sejam comparáveis em tamanho às falhas que controlam a resistência. Assim, a força motriz desses cristais ultrapassam os poros pequenos, atravessando a seção do raio de ruptura (Scherer, 1999).

3 Escopo do trabalho e sua relevância para a literatura

Este estudo investiga a precipitação de fases (brucita, calcita, gipsita, hidrotalcita, portlandita, hidrogranada, C-S-H e M-S-H) por meio da modelagem termodinâmica de amostras de pasta de cimento expostas às soluções contendo sulfatos de sódio (Na₂SO₄) e magnésio (MgSO₄). Os dados experimentais (difração de raios-X e análise termogravimétrica) foram obtidos pelos autores Souza *et al.* (2024) e serviram como base para correlacionar com as modelagens termodinâmicas das fases precipitadas das pastas de cimento Portland, concretizadas com o *software* GEM-Selektor. Nesse sentido, foram avaliadas duas composições de ligantes: CPV ARI e 90% CPV ARI + 10% sílica ativa (SA). A comparação entre os resultados da modelagem termodinâmica e os dados experimentais permitiu a compreensão dos mecanismos de ataque por sulfato, assim como a estimativa da pressão de cristalização associada aos produtos de reações expansivas (etringita secundária e gipsita).

4 Metodologia e procedimento experimental

Para investigar o ataque externo por sulfatos, Souza *et al.* (2024) utilizaram o procedimento experimental recomendado pela NBR 13583 (ABNT, 2014), que determina o emprego de 100 g de Na₂SO₄ a cada litro de solução, resultando em uma concentração de 0,704 mol/litro de SO₄²⁻, correspondendo a 67,63 g/L. Entretanto, a NBR 13583 (ABNT, 2014) não apresenta uma concentração recomendada para o sulfato de magnésio. Por essa razão, manteve-se o mesmo conteúdo de SO₄²⁻ (0,704 mol/litro), tendo-se assim 84,74 g de MgSO₄ para 1 litro de solução.

Além das soluções de sulfato de sódio e magnésio, uma solução com hidróxido de cálcio (10 g/L) foi preparada para representar o ambiente de exposição de referência (REF), abrangendo apenas as amostras contendo CP V ARI, ou seja, sem a adição pozolânica.

As amostras das pastas foram expostas às soluções de sulfato e hidróxido de cálcio por um período de 30 (210 dias) semanas. O processo de conservação das amostras de pasta de cimento na solução foi seguido conforme o recomendado pela NBR 13583 (ABNT, 2014), permanecendo em estufa, solução e amostra, à temperatura de 40 °C. A relação volume de solução/ volume de amostras foi fixada em 4,0.

Visto isso, nesta seção serão discutidos os materiais utilizados para a análise termodinâmica das pastas de cimento submetidas ao ataque por sulfato de sódio e magnésio externo, assim como aquelas imersas em solução contendo hidróxido de cálcio. Ademais, serão apresentadas as composições e metodologia utilizada para preparação das pastas de cimento, o método de preparo das amostras para os ensaios de DRX e TG/DTG empregado por Souza *et al.* (2024), o *software* empregado para a modelagem termodinâmica, a metodologia para a determinação da pressão de cristalização e, por fim, os resultados da literatura obtidos por Souza *et al.* (2024) quanto à variação dimensional linear e variação de massa.

4.1 Materiais

O cimento utilizado pelos autores Souza *et al.* (2024) no preparo das matrizes cimentícias foi o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V - ARI), que segue as exigências estabelecidas pela norma NBR 16697 (ABNT, 2018). A composição química do cimento foi determinada por meio de análise de fluorescência de raios-X (FRX) usando o espectrômetro EDX-720 da Shimadzu (Souza *et al.*, 2024). Os resultados da composição química para o aglomerante hidráulico são apresentados na Tabela 1. Além das propriedades químicas, a Tabela 1 exibe também as propriedades físicas do material, incluindo finura do cimento pelo método de Blaine, área superficial (BET) e massa específica.

Tabela 1 - Composição química do cimento CP V - ARI

Aglomerante	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O _{eq}	Perda ao Fogo (PF)
CP V - ARI	60,97	18,77	4,36	3,50	3,12	2,93	0,68	3,55
Características físicas	Blaine (m ² /g)							0,45
	BET (m ² /g)							1,07
	Massa específica (g/cm ³)							3,13

Fonte: adaptado de Souza *et al.* (2024).

Tendo em vista a Tabela 1 para determinar a composição das principais fases anidras do cimento, Souza *et al.* (2024) fizeram uso das equações de Bogue (C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF). Porém, primeiramente foi feita uma correção da composição química do cimento pela quantidade de CaO , considerando a contribuição da gipsita (Equação 1) ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), do carbonato de cálcio (Equações 2 e 3) ($CaCO_3$) e do CaO_{livre} .

$$CaO_{gip} = 0,7004 \cdot SO_3 \quad \text{Eq. 1}$$

$$CaCO_3 = 2,2742 \cdot PF - 1,0234 \cdot SO_3 \quad \text{Eq. 2}$$

$$CaO_{carb} = 0,5603 \cdot CaCO_3 \quad \text{Eq. 3}$$

Desse modo, a Tabela 2 apresenta o resultado obtido nas principais fases do cimento estudado via equações de Bogue, retiradas de Taylor (1997).

A sílica ativa utilizada como material cimentício suplementar por Souza *et al.* (2024) foi caracterizada quimicamente por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). A Tabela 3 apresenta os resultados da caracterização química da sílica ativa, as características físicas e de reatividade que foi determinada pelo ensaio de Chapelle Modificado, realizado conforme a norma NBR 15895 (ABNT, 2010).

Conforme Raverdy *et al.* (1980), para um material ser classificado como pozolânico, é necessário que a quantidade de hidróxido de cálcio consumido seja maior ou igual a 436 mg/g. Nessa perspectiva, a sílica ativa empregada na presente pesquisa apresenta uma reatividade 354% maior do que a apresentado por Raverdy *et al.* (1980).

A distribuição granulométrica medida por Souza *et al.* (2024), foi determinada usando análise de difração a laser conforme Figura 1. Para a obtenção das curvas granulométricas, as amostras de cimento e sílica ativa foram pré-dispersas em álcool etílico e água respectivamente. Em seguida, duas fontes de laser foram posicionadas em 0° e 45° , produzindo um padrão de difração que varia conforme o tamanho das partículas. Para isso, utilizou-se o equipamento modelo CILAS 1064 com faixa de medição de 0,04-500 μm .

Conforme Figura 1, a curva granulométrica indica que o CP V ARI utilizado tem um diâmetro de partícula mediano (D50) de 6 μm , enquanto a SA tem um D50 de 0,12 μm . Esses valores refletem a natureza fina do cimento e da adição pozolânica, o que impacta diretamente suas taxas de hidratação e reatividade sob exposição ao sulfato.

Tabela 2 - Composição das principais fases do cimento

Composto	CP V – ARI (%)
C_3S^a	52,00
C_2S^b	14,59
C_4AF^c	8,91
C_3A^d	6,60
Mat. Carbonático	4,88
CaO_{livre}	0,00

Fonte: adaptado de Souza *et al.* (2024).

Nota: Legenda: ^a $\%C_3S = 4,071 \cdot CaO - 7,6024 \cdot SiO_2 - 1,4297 \cdot Fe_2O_3 - 6,7187 \cdot Al_2O_3$;

^b $\%C_2S = 2,8675 \cdot SiO_2 - 0,7544 \cdot C_3S$;

^c $C_4AF = 3,0432 \cdot Fe_2O_3$; e

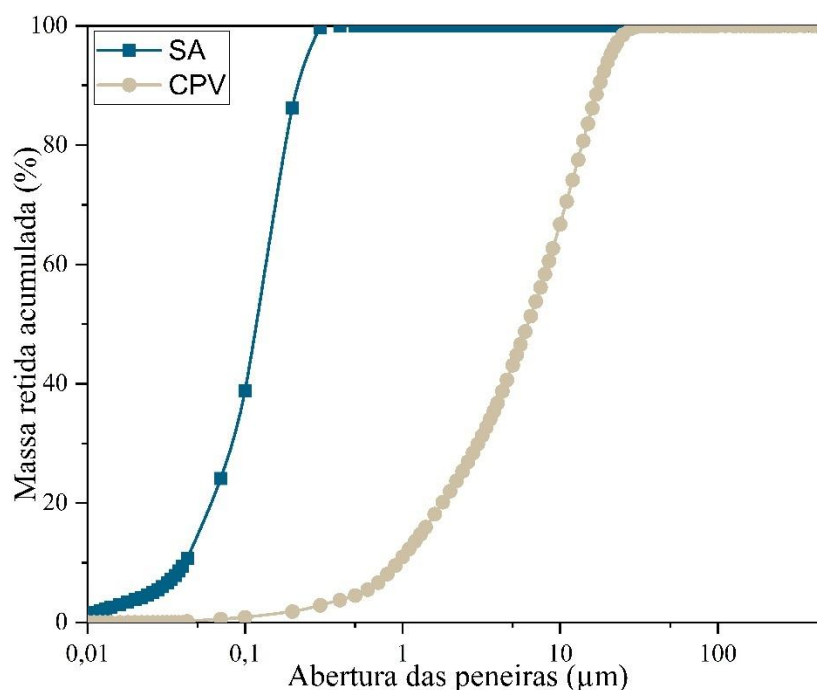
^d $\%C_3A = 2,6504 \cdot Al_2O_3 - 1,6920 \cdot Fe_2O_3$.

Tabela 3 - Composição química e outras propriedades da SA

Composição química (%)							
Adição mineral	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	Na_2O_{eq}	CaO	Fe_2O_3	Perda ao Fogo (PF)
Sílica Ativa (SA)	92,35	2,72	1,52	0,94	0,19	0,05	2,70
Características físicas	Massa específica					2,18 g/cm ³	
	Área superficial específica BET					20,24 m ² /g	
Reatividade	Chapelle modificado					1542 mg CH/g	

Fonte: adaptado de Souza *et al.* (2024).

Figura 1 - Distribuição granulométrica da sílica ativa (SA) e do cimento Portland (CP V-ARI)



Fonte: adaptado de Souza *et al.* (2024).

4.2 Composições e preparação das pastas de cimento

Para isolar os efeitos do material cimentício, sem interferência dos agregados, pastas de cimento foram estudadas no nível microestrutural. Essa escolha foi crucial porque a presença de quartzo nos agregados miúdos influenciaria na intensidade dos picos cristalinos nos perfis difratométricos (DRX), eventualmente encobrendo dados importantes relacionados às fases cristalinas do ligante. Nesse sentido, para o preparo das misturas de pasta de cimento, Souza *et al.* (2024) empregaram as diretrizes descritas na norma NBR 16606 (ABNT, 2018). Essa normativa fornece uma metodologia para mistura, garantindo consistência e reprodutibilidade nas propriedades físicas e químicas da pasta.

A Tabela 4 apresenta as quantidades, em massa, dos ligantes e da água usados nas misturas, juntamente com as correspondentes relações água/aglomerante (a/ag), seguindo os valores prescritos na NBR 13583 (ABNT, 2014). A substituição do cimento pela sílica ativa fez-se em relação à massa de cimento utilizada.

Todas as amostras de pasta preparadas por Souza *et al.* (2024) foram misturadas em um ambiente controlado para minimizar variáveis como temperatura e umidade, que poderiam afetar a cinética de hidratação. Após a mistura, as pastas de cimento foram armazenadas em moldes de 50x50x50 mm e seladas para evitar perda de umidade, permitindo hidratação controlada durante o período de cura. As amostras foram posteriormente submetidas à análise de DRX e TGA.

4.3 Difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA)

Após o período de imersão nas soluções de sulfato de sódio, sulfato de magnésio e hidróxido de cálcio, as amostras de pasta de cimento com dimensão 50x50x50 mm foram preparadas para os ensaios de DRX e TGA. Segundo Souza *et al.* (2024), as amostras de pastas foram fragmentadas e moídas em um almofariz cerâmico até obtenção de material passante na peneira com abertura de 40 μm. Após a moagem, as partículas ficaram imersas em álcool etílico por 24 horas, visando interromper a hidratação do cimento. Em seguida, o material foi colocado em estufa a 40 ± 2 °C, durante 24 horas, para volatilizar o álcool. Por fim, as amostras foram acondicionadas em microtubos Eppendorf de 2 mL e armazenadas em um dessecador contendo sílica gel, a fim de evitar a umidade do ambiente.

Tabela 4 - Conteúdo de cimento, sílica ativa e água nas composições de pastas

Séries analisadas	Composição das pastas de cimento Portland			
	Cimento (g)	Sílica ativa (g)	Água (g)	Relação a/ag
CP V ARI	500	0	300	0,60
CP V + SA	450	50	300	0,60

Fonte: adaptado de Souza *et al.* (2024).

Os ensaios de difração de raios X, realizados por Souza *et al.* (2024), foram conduzidos pelo equipamento RIGAKU Ultima IV X-ray diffractometer. O experimento consistiu na realização de 5° a 75° 2θ, com passo angular de 0,02° 2θ e velocidade tempo de 1°/minuto. Para a investigação mineralógica, foi utilizado um tubo com ânodo de cobre, 40 kV / 30 mA e fenda divergente de 1°.

Em relação ao ensaio termogravimétrico, ao submeter as pastas a aquecimento controlado até 1000 °C, observa-se uma sequência definida de perdas de massa: a primeira, referente à água quimicamente ligada aos produtos de hidratação; a segunda, à água constitutiva da portlandita; e a última, à volatilização do anidrido carbônico dos compostos carbonáticos. Na derivada termogravimétrica (DTG), entre 50 °C e 450 °C, ocorre a desidratação de C-S-H, etringita (AFt), monossulfato (AFm) e gipsita. Em seguida, a decomposição da portlandita ocorre geralmente entre 450 °C e 600 °C, enquanto a descarbonatação do carbonato de cálcio ocorre entre 600 °C e 800 °C (Lothenbach; Scrivener; Hooton, 2011; Zhang; Du; Pang, 2024). Cada etapa representa a decomposição de componentes químicos precipitados durante a hidratação do cimento Portland. Enquanto que as variações na magnitude da perda de massa e posição dos picos (DTG) para cada composição exposta em cada solução fornecem indicativos acerca da quantidade e natureza dos compostos reagidos e formados em razão da reação com os íons sulfatos.

Tendo isso em vista, Souza *et al.* (2024) empregaram um analisador termogravimétrico TA Instruments Q500 para determinar as perdas de massa, por volatilização da água e do anidrido carbônico, em função da temperatura. As amostras foram aquecidas de 35 °C a 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min sob uma atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). Os dados de perda de massa possibilitaram a quantificação do teor de umidade residual, decomposição dos compostos hidratados e dos carbonatos com a variação da temperatura. Para o presente trabalho, a normalização para 100 gramas de pasta (Equação 4) e para 100 gramas de cimento anidro (Equação 5) foi realizada com o propósito de reescalonar a fração sólida da amostra em função ao processo de hidratação e exposição à solução de sulfato (Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2016).

$$\text{Ca(OH)}_{2,\text{pasta}} = \frac{\text{Conteúdo de Ca(OH)}_2}{\text{Massa em 600 °C} \cdot \left(1 + \frac{a}{c}\right)} \quad \text{Eq. 4}$$

$$\text{Ca(OH)}_{2,\text{anidro}} = \frac{\text{Conteúdo de Ca(OH)}_2}{\text{Massa em 600 °C}} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde o conteúdo de Ca(OH)_2 corresponde à perda de massa entre 400 e 500 °C, multiplicada pela razão entre a massa molar da portlandita e a massa molar da água.

O conteúdo de portlandita calculado com base em 100 gramas de pasta (Equação 4) será empregado para comparar as amostras com sílica ativa e sem a adição mineral na TG/DTG. A normalização em relação a 100 g de cimento anidro (Equação 5) será utilizada para determinar em que ponto as amostras após 210 dias, em solução agressiva de Na_2SO_4 e MgSO_4 , se encontram conforme a modelagem termodinâmica. Isso foi realizado com o intuito de confrontar os resultados obtidos na modelagem termodinâmica com os ensaios experimentais realizados por Souza *et al.* (2024).

4.4 Modelagem termodinâmica

O cálculo termodinâmico foi realizado a partir do *software* GEM-Selektor (GEMS) (v.3.7.0) de Wagner *et al.* (2012) e Kulik *et al.* (2013), considerada uma ferramenta de ampla utilização em estudos de modelagem termodinâmica aplicada a materiais cimentícios. Esse *software* permite simular condições de equilíbrio químico entre fases sólidas e líquidas, auxiliando na previsão de produtos de hidratação e fases secundárias em sistemas expostos a ambientes agressivos.

O *software* foi utilizado com o objetivo de prever a formação de fases nas pastas de cimento, com e sem a presença de sílica ativa (composição química de acordo com as Tabelas 2 e 3). Além disso, foi considerado, para a modelagem termodinâmica, o incremento crescente de volume de solução de sulfato de sódio e sulfato de magnésio (ml/100 gramas de cimento) em concentrações de 10% e 8,47% na matriz cimentícia

respectivamente. Para que fosse possível realizar o cálculo termodinâmico, utilizou-se o banco de dados “Cemdata” (v.18.1) que possui os dados termodinâmicos para os hidratos comuns de cimento, como as fases C-S-H (utilizando a solução de sólidos CSHQ), AFm, AFt, hidrogranada, hidrotalcita, zeólitas e M-S-H que são válidas em temperaturas que variam de 0 a 100 °C (Lothenbach *et al.*, 2019).

Para o presente trabalho, os minerais que podem geralmente ser encontrados em rochas foram excluídos da modelagem, conforme realizado por Kunther e Lothenbach (2018). Uma vez que sua formação não é esperada na temperatura de exposição da amostra nem no período de tempo de exposição ao sulfato considerado por Souza *et al.* (2024) (210 dias). Esses minerais são: quartzo, dolomita, goetita, hematita, pirita, grafite, troilita, melanterita, gipsita, caulinita, magnetita e feridrita. Além dessas fases, também foram excluídas a maienita ($C_{12}A_7$), os aluminatos de cálcio hidratado (C_3AH_6 , C_4AH_{11} , C_4AH_{13} , C_4AH_{19}) e a cal. Essas fases não são previstas para a formação em condição de exposição e algumas são consideradas metaestáveis (C_3AH_6 , C_4AH_x) (Matschei; Lothenbach; Glasser, 2007). Ressalta-se que algumas fases presentes apenas em períodos intermediários da fase de hidratação são consideradas instáveis pela modelagem termodinâmica, o que dificulta prever a sequência de reações (Jansen; Lothenbach, 2023). Nesse sentido, ferramentas de cálculos termodinâmicos, no caso do GEMS que é baseado na minimização da energia livre de Gibbs, auxiliam a prever o arranjo das fases termodinamicamente estáveis (Kulik *et al.*, 2013; Lothenbach *et al.*, 2008).

Quanto à taumasita, de acordo com Rahman e Bassuoni (2014) e Kunther, Lothenbach e Scrivener (2013), a estabilidade para sua formação ocorre em temperaturas baixas, entre 5-15 °C, tendo sua precipitação dificultada para temperaturas maiores. Desse modo, a taumasita também foi excluída pela modelagem termodinâmica.

Apesar da robustez do *software* GEMS e da precisão do banco de dados Cemdata, é importante reconhecer algumas limitações inerentes à modelagem termodinâmica:

- ausência de cinética de reação: a modelagem considera o equilíbrio químico entre as fases, mas não aborda as taxas de reação, o que pode diferir do comportamento observado experimentalmente em períodos curtos de exposição;
- simplificação das condições de exposição: as simulações foram realizadas com base em parâmetros fixos de temperatura e concentração, o que pode não refletir completamente as variações em condições reais de campo; e
- validação experimental: embora os resultados forneçam *insights* valiosos, é fundamental integrá-los com dados experimentais, como DRX e TG, para validação e ajuste das previsões.

4.5 Pressão de cristalização

A pressão de cristalização foi avaliada fazendo uso da modelagem termodinâmica. Nessa perspectiva, a Eq. 6 (Scherer, 1999) determina a pressão de cristalização ocasionada por produtos expansivos nos poros de um material:

$$\Delta p = \frac{R.T}{V_m} \cdot \ln \frac{IAP}{K_{s0}} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde: Δp é a pressão dos cristais confinados (MPa), R é a constante dos gases ($8,3145 \text{ MPa} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin, IAP é a atividade iônica da solução analisada, K_{s0} é o produto de solubilidade teórico do cristal, (IAP/K_{s0}) é a supersaturação (SI), e V_m é o volume molar do cristal.

O índice de supersaturação (IAP/K_{s0}) governa a pressão de cristalização exercida pelos cristais confinados e o seu valor pode ser obtido pelo *software* GEMS. Para este estudo, foi investigada a pressão de cristalização da etringita e da gipsita. O volume molar da etringita ($707,03 \text{ cm}^3/\text{mol}$) e da gipsita ($74,69 \text{ cm}^3/\text{mol}$) foi obtido por meio do banco de dados CEMDATA 18 do *software* GEM-Selektor. A modelagem termodinâmica excluiu certos produtos de hidratação além dos suprimidos na seção 4.4, como $SO_4 \cdot CO_3 \cdot AFt$ e $CO_3 \cdot SO_4 \cdot AFt$, para focar na cristalização da etringita durante a exposição às soluções de sulfato de sódio e magnésio. O índice de supersaturação foi recalculado para refletir essas condições durante todo o período de teste.

4.6 Dados de referência de Souza *et al.* (2024)

Esta seção apresenta os resultados obtidos por Souza *et al.* (2024) para fins de validação e comparação com as modelagens. À vista disso, as expansões, conforme a NBR 13583 (ABNT, 2014), e as variações de massa máximas observadas no ataque externo por Na_2SO_4 e $MgSO_4$, em argamassas de CP-V ARI e 90% CP-V ARI + 10% SA são apresentadas nas Tabelas 5 e 6.

Na Tabela 5, após 210 dias de exposição ao Na_2SO_4 , observa-se que as barras de argamassa contendo sílica ativa apresentaram expansão inferior em comparação às barras compostas apenas por CP-V ARI. A expansão para o grupo sem a adição pozolânica foi 3900% maior do que com o material pozolânico. Além disso, conforme os resultados de Souza *et al.* (2024), a variação de massa (Tabela 6) indicou que a utilização de sílica ativa propiciou menores incrementos de massa nas argamassas, equivalente a uma redução de 274%.

Em relação ao ataque por sulfato de magnésio (MgSO_4), as amostras também apresentaram expansão, porém as argamassas com sílica ativa mostraram valores menores que aquelas sem o material pozolânico, com diferença de 269%. No que tange à variação de massa, verificou-se perda para a argamassa com sílica ativa, enquanto o CP-V ARI apresentou um ganho de 0,48%.

5 Resultados e discussões

Os dados obtidos na parte experimental do trabalho de Souza *et al.* (2024) (DRX e TG/DTG) apresentam constatações significativas sobre a interação das pastas com os sulfatos de sódio e de magnésio após 210 dias. Esses resultados servirão de base para subsidiar as discussões frente aos comportamentos observados a partir das modelagens termodinâmicas.

5.1 Difratograma de raios X

Os difratogramas permitem a identificação qualitativa e semi-quantitativa das fases formadas durante a exposição a ambientes sulfáticos. Em sistemas expostos ao sulfato de sódio, os difratogramas (Figura 2) mostram uma diminuição acentuada dos picos correspondentes à portlandita ($34,2^\circ 2\theta$). Isso pode ser associada às alterações significativas na intensidade dos picos de fases expansivas, predominantemente etringita ($9,1^\circ 2\theta$). Essa transformação reflete uma reação de substituição iônica: os íons sulfato penetram na matriz porosa, reagindo com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e fases AFm (monosulfoaluminato, monocarboaluminato, e hemicarboaluminato de cálcio hidratado) liberados durante a hidratação, promovendo a cristalização de fases expansivas (etringita). Esse processo, ao consumir portlandita, não apenas altera o equilíbrio do sistema, mas também gera tensões internas, as quais podem comprometer a integridade da matriz.

A incorporação de sílica ativa no sistema modificou a cinética de precipitação de etringita, reduzindo o percentual de aluminatos na mistura devido ao menor conteúdo de clínquer. Essa alteração modificou a quantidade de fases disponíveis para interagir com os íons sulfatos, suprimindo o processo de degradação. Além disso, a reação pozolânica da sílica ativa consome parcialmente o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, formando quantidades adicionais de produtos C-S-H (não apontados nos difratogramas por não possuírem estrutura cristalina), o que densifica a microestrutura e limita a difusão dos íons sulfato (Torii; Kawamura, 1994; Ortega *et al.*, 2018). Entretanto, a densificação da microestrutura, devido à ação pozolânica, potencializa as tensões internas decorrentes da precipitação de etringita, oriunda do ataque por sulfato. Sendo assim, a Figura 2 retrata que após 210 dias de exposição em condição acelerada de ataque por sulfato, a intensidade dos picos de etringita ($9,1^\circ$, $15,8^\circ$, $18,2^\circ$ e 23°) nos difratogramas das pastas com SA são menores que os da série CP-V.

Tabela 5 - Variação dimensional linear das argamassas expostas à solução de Na_2SO_4 e MgSO_4 por 210 dias

CP-V ARI	Na_2SO_4	1,95%
CP-V ARI + SA		0,05%
CP-V ARI	MgSO_4	0,78%
CP- ARI + SA		0,29%

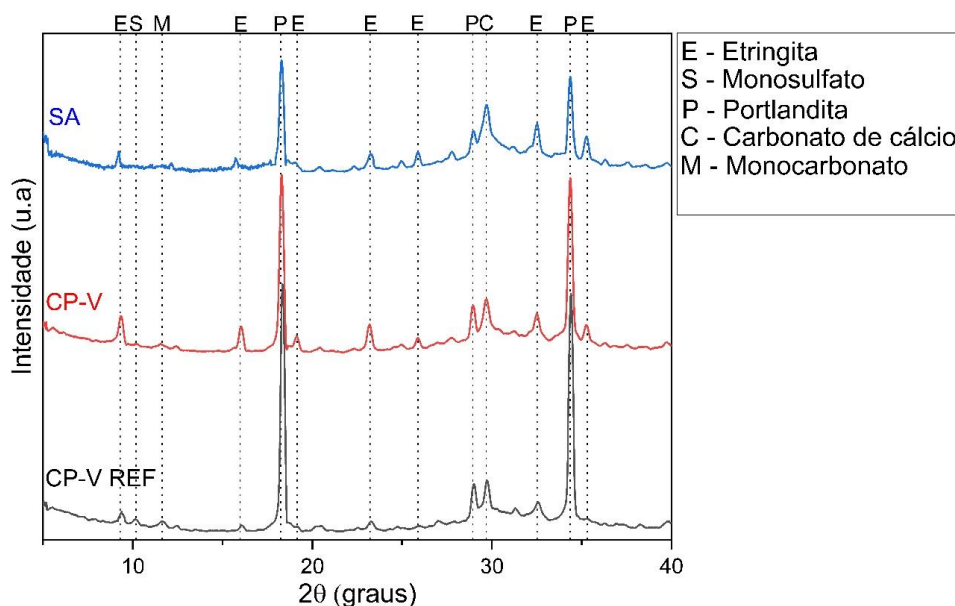
Fonte: adaptado de Souza *et al.* (2024).

Tabela 6 - Variação de massa das argamassas expostas à solução de Na_2SO_4 e MgSO_4 por 210 dias

CP-V ARI	Na_2SO_4	1,89%
CP-V ARI + SA		0,69%
CP-V ARI	MgSO_4	0,48%
CP- ARI + SA		-2,42%

Fonte: adaptado de Souza *et al.* (2024).

Figura 2 - Difratrogramas das pastas de cimento em Na_2SO_4 e em CaOH_2 (CP-V REF) com sílica ativa (SA) e sem (CP V ARI) por um período de 210 dias



Fonte: adaptado de Souza *et al.* (2024).

Diferentemente do Na_2SO_4 , a exposição ao sulfato de magnésio (Figura 3) desencadeia mecanismos distintos. Os íons Mg^{2+} interagem preferencialmente com o hidróxido de cálcio, promovendo a precipitação de brucita (100% de intensidade em $37,9^\circ 2\theta$ e 74% de intensidade em $18,6^\circ 2\theta$). Esse processo está associado a uma queda acentuada no pH do meio, conforme exemplificado por Souza, Medeiros e Hoppe Filho (2020). Segundo os autores, essa redução do pH desestabiliza as fases de C-S-H, resultando na formação de produtos sem propriedades aglomerantes, como o M-S-H. Além disso, a redução do pH do sistema também compromete a estabilidade da etringita, favorecendo sua conversão em gipsita (conforme observado com os picos de 100% de intensidade da gipsita em $12^\circ 2\theta$). Nas amostras contendo sílica ativa, embora o menor teor de portlandita reduza a formação de fases expansivas (etringita e gipsita), o equilíbrio iônico alterado e a queda do pH podem intensificar o efeito desestabilizador sobre a etringita e o C-S-H (este não indicado graficamente), potencializando os efeitos deletérios do ataque por sulfato de magnésio.

5.2 Análise termogravimétrica (TG)

Nas pastas expostas ao Na_2SO_4 , aos 210 dias (TG e DTG) (Figura 4(a) e 4(b)), nota-se que o CP-V ARI, representado pela Figura 4(b), apresenta maior variação de massa entre 50°C e 450°C referente ao C-S-H, etringita, monossulfato e gipsita, em comparação à amostra CP-V REF (Figura 4(e)). Além disso, para a faixa de decomposição da portlandita ($450\text{--}600^\circ\text{C}$) e da calcita ($600\text{--}800^\circ\text{C}$), observa-se uma menor perda de massa se comparado à pasta de referência, sugerindo diminuição nas quantidades de portlandita e calcita em função das reações com os íons sulfato. Já a pasta com sílica ativa (SA) (Figura 4(a)) apresentou comportamento distinto da pasta sem adição (Figura 4(b)), devido ao efeito pozolânico da SA, que resultou em menores quantidades de portlandita. Por meio da Eq. 4, tem-se que o conteúdo de portlandita para as pastas com SA e sem a adição pozolânica foi de 3,36 g e 9,10 g respectivamente. Isso representa uma diferença de 171% entre a pasta CP-V e CP-V + SA.

No caso do ataque por sulfato de magnésio após 210 dias (Figura 4(c) e 4(d)), o comportamento diverge daquele observado no ataque por sulfato de sódio. Possivelmente isso ocorre porque o sulfato de magnésio consome o cálcio da portlandita e do C-S-H, gerando brucita, silicato de magnésio hidratado, etringita e gipsita, conforme reportado na literatura (Yildirim; Sümer, 2013; Zhang; Du; Pang, 2024). Na faixa de $50\text{--}450^\circ\text{C}$, nota-se um pico mais evidente para a pasta com sílica ativa (Figura 4 (c)), indicando maior quantidade de compostos hidratados (C-S-H, AFt, AFm e gipsita) em comparação ao CP-V ARI (Figura 4(d)). Quanto à normalização do conteúdo de portlandita em pasta (Equação 4), verificam-se valores de 3,62 g e 7,11 g para as amostras de CP – V + SA e CP – V respectivamente. Isso representa uma diferença aproximada de 96%.

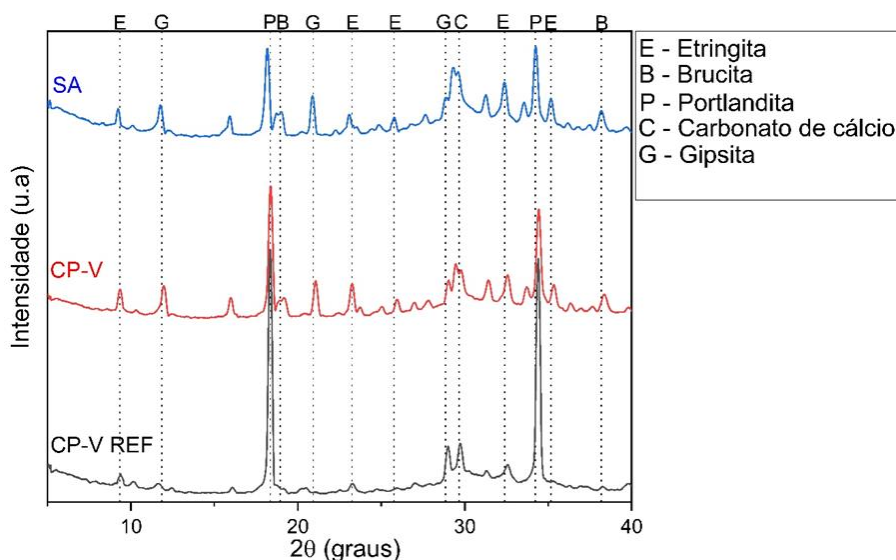
Em relação ao teor de portlandita em 100 g de cimento anidro, a Equação 5 foi utilizada para sua determinação. Desse modo, verifica-se que as amostras de CP V-ARI expostas às soluções de sulfato continham 14,50% em Na_2SO_4 e 11,40% em MgSO_4 . Em relação à pasta de referência, verificou-se uma quantidade de 23% em relação a 100 gramas de cimento anidro, isso representa reduções de, aproximadamente, 36,96% e 50,44%, evidenciando o efeito deletério dos íons sulfato, que reduzem a alcalinidade e formam produtos expansivos, conforme observado durante a DRX que apresentou picos de etringita, gipsita e brucita (Figura 2 e 3).

Nada obstante, o teor de portlandita em 100g de cimento anidro das pastas de cimento com sílica ativa expostas à solução de íons sulfato, CP-V + SA - Na_2SO_4 e CP-V + SA - MgSO_4 , apresentaram teores de portlandita inferiores aos observados nas demais misturas sem a adição pozolânica, tendo um teor de 5,40% e 5,80%. Quando comparado com as pastas de CP-V ARI em solução sulfática, essa redução foi de 62,76% para a que se encontrava em sulfato de sódio e 49,12% em sulfato de magnésio. Essa redução no teor de portlandita entre as pastas analisadas está relacionada ao efeito pozolânico da sílica ativa e também à redução do clínquer na mistura, o que irá alterar o teor de compostos hidratados nos sistemas cimentícios.

5.3 Modelagem Termodinâmica das amostras de cimento

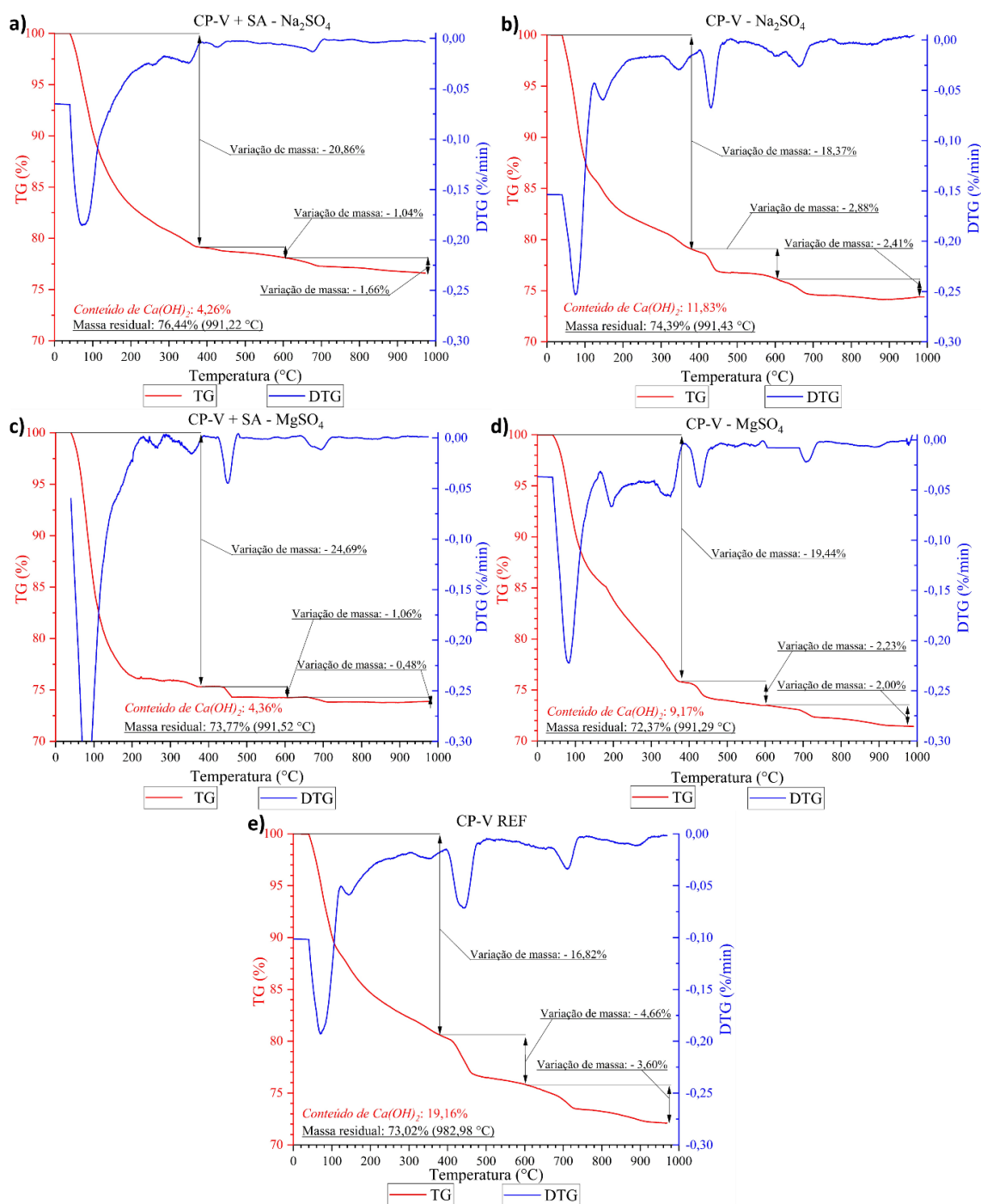
As modelagens realizadas para as pastas de CP-V ARI e CP-V ARI + SA são apresentadas nas Figuras 5 e (exposição ao sulfato de sódio) 6 (exposição ao sulfato de magnésio). Nas análises termodinâmicas, a linha tracejada vermelha especifica o ponto de concentração de portlandita por 100 gramas de cimento anidro, calculada na seção 5.2. As simulações evidenciaram mudanças significativas nos produtos de hidratação, estabelecendo uma relação entre a adição da solução de sulfato e as alterações nas fases.

Figura 3 - Difratogramas das pastas de cimento em MgSO_4 e em CaOH_2 (CP-V REF) com sílica ativa (SA) e sem (CP V ARI) por um período de 210 dias



Fonte: adaptado de Souza *et al.* (2024).

Figura 4 - Termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) das pastas em solução de Na_2SO_4 , MgSO_4 e Ca(OH)_2 (Referência) aos 210 dias



Fonte: adaptado de Souza *et al.* (2024).

No estado inicial (concentração de solução de 0,01), conforme ilustram as Figuras 5 e 6, as pastas de CP-V ARI e de CP-V ARI + SA já exibem diferenças relevantes na composição mineralógica e no pH dos poros. Na pasta de CP-V ARI puro, inicialmente se observa maior disponibilidade de portlandita, além de uma matriz de C-S-H de 26,11 cm^3 por 100 gramas de cimento, conferindo alta alcalinidade ao sistema, com pH próximo de 12,6 para a pasta em sulfato de sódio e de 12,0 para a pasta em sulfato de magnésio. Também são previstas as presenças de etringita primária, hidrotalcita ($\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_7(\text{H}_2\text{O})_{10}$), hidrogranada ($(\text{Ca}_3\text{O}_3(\text{SiO}_2)_{0.84}(\text{H}_2\text{O})_{4.32})$) e calcita, contribuindo para a estabilidade química da pasta.

Figura 5 - Modelagem das amostras com CP-V ARI (a) e CP V ARI + SA (b) expostas à solução de sulfato de sódio

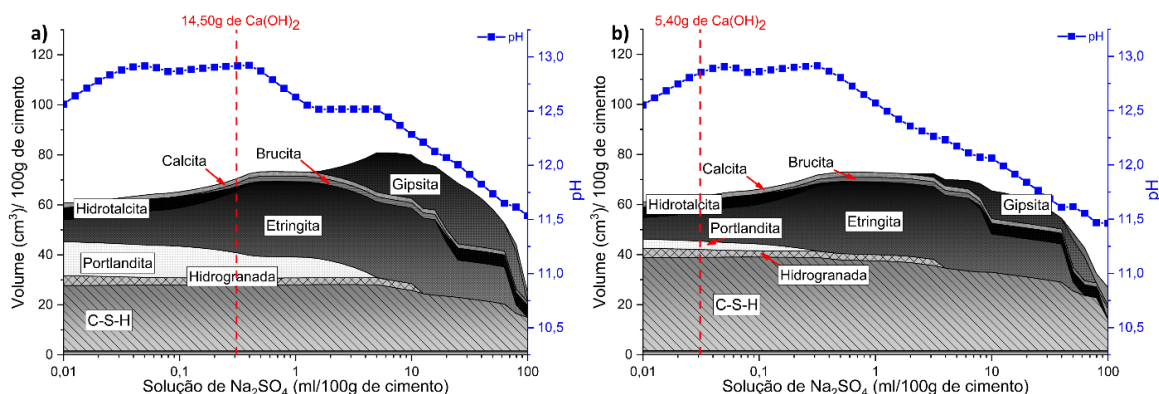
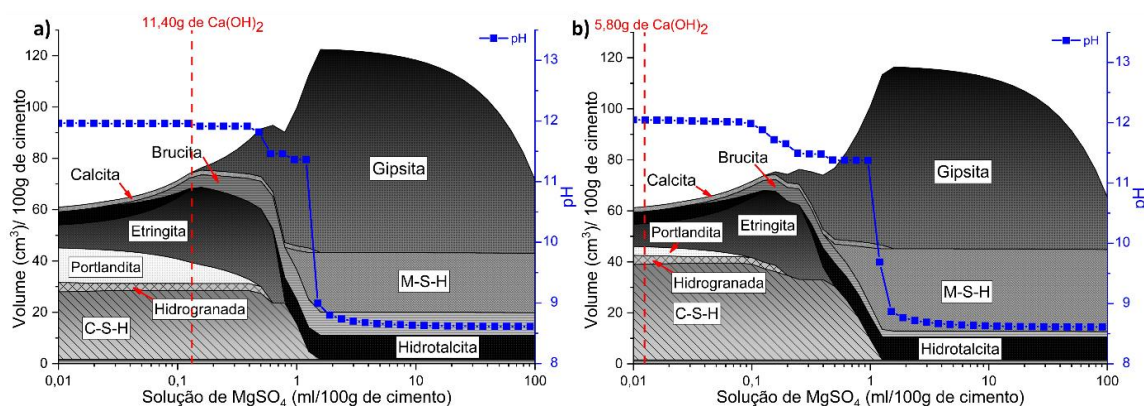


Figura 6 - Modelagem das amostras com CP-V ARI (a) e CP V ARI + SA (b) expostas à solução de sulfato de magnésio



Por outro lado, na pasta de CP-V ARI com adição de SA, a reação pozolânica consome parte da portlandita para formar C-S-H adicional, resultando em uma microestrutura mais densa e menos permeável (Martins *et al.*, 2021). Isso confere uma quantidade adicional de C-S-H em razão da ação pozolânica, 37,14 cm³ para 100 gramas de cimento. Inicialmente, em razão da atividade pozolânica, isso representa um aumento de 42,24% de C-S-H na matriz cimentícia. Em consequência, a quantidade inicial de portlandita disponível se reduz, o que pode influenciar a resistência ao ataque por sulfatos. Tendo-se conforme a modelagem termodinâmica resultados de pH semelhantes ao observado para a pasta de CP V ARI puro.

Quanto à alcalinidade obtida na modelagem termodinâmica para o sulfato de sódio, verificou-se que ela permanece relativamente elevada quando comparada ao ataque por sulfato de magnésio. Nas pastas com adição de SA, a menor disponibilidade inicial de portlandita reduz a precipitação de gipsita (Figuras 5 (b) e 6 (b)). Contudo, em termos volumétricos, a formação máxima de etringita secundária é semelhante nos pontos com concentração de 3,16 e 6,30 ml / 100 g de cimento para as amostras de CP-V ARI e CP V ARI + SA expostas à solução de sulfato de sódio, e 0,39 e 0,25 ml / 100 g de cimento para aquelas expostas ao sulfato de magnésio respectivamente.

A maior quantidade de C-S-H gerada pela reação pozolânica tende a tornar a microestrutura mais coesa e menos permeável, dificultando a penetração de íons sulfato. Entretanto, embora estável, a hidrotalcita pode interagir com os sulfatos. As simulações indicam sua decomposição, favorecendo a precipitação de etringita secundária. Segundo Feng *et al.* (2015), a concentração de SO_4^{2-} promove a troca aniônica com a hidrotalcita, liberando aluminatos para a matriz e contribuindo para a formação de etringita secundária. Isso também leva a liberação de íons Mg^{2+} , que precipitam como brucita, conforme mostrado nas Figuras 5 e 6.

Em concentrações de solução superiores a 0,3 ml / 100 g de cimento para o grupo exposto a MgSO_4 (Figura 6), observa-se a reprecipitação da hidrotalcita. Isso possivelmente pode ser atribuído ao fornecimento progressivo de magnésio da solução agressiva, conforme observado por Roy, Sonnenthal e Prave (1985) que verificaram a formação de hidrotalcita após longos períodos de exposição (aproximadamente 9 meses) de

amostras de argamassa com escória granulada de alto forno ao sulfato de magnésio. Para as amostras expostas ao sulfato de sódio, em concentrações superiores a 8 ml/100 gramas de cimento, verifica-se a reprecipitação da hidrotalcita resultante da decomposição da etringita e brucita.

O ataque por sulfato de magnésio (Figura 6) apresenta um mecanismo de degradação mais severo, promovendo reações que afetam a estabilidade da pasta. No CP-VARI puro (Figura 6 (a)), a interação entre os íons magnésio e a portlandita leva à formação de brucita e gipsita, acompanhada pela descalcificação do C-S-H. Esse processo resulta na conversão do C-S-H em M-S-H, uma fase sem propriedades ligantes, o que compromete a resistência do material. Além disso, a decomposição da etringita contribui para a formação adicional de gipsita, intensificando o processo de degradação. O alumínio liberado pela decomposição da etringita pode ser incorporado novamente para formar a fase hidrotalcita, conforme observado na Figura 6.

Em relação ao pH da solução nos poros das amostras em sulfato de magnésio (Figura 6), verifica-se uma queda abrupta para valores próximos de 8,5, comprometendo a durabilidade da matriz cimentícia. Entretanto, segundo Pinto *et al.* (2020) e Souza *et al.* (2024), a brucita formada durante a descalcificação da portlandita do cimento Portland precipita-se na superfície das amostras. Conforme os autores, a barreira de brucita formada na superfície reduz a penetração dos íons sulfato nos poros das amostras, diminuindo a cinética da reação entre os íons sulfatos e a matriz cimentícia.

Nas pastas com adição de SA, conforme observado na Figura 6(b), a menor quantidade inicial de portlandita reduziu a formação de brucita, mas não impediu a descalcificação do C-S-H. Assim que a portlandita remanescente é consumida, o C-S-H começa a decompor-se, formando M-S-H e levando à desestabilização estrutural da matriz. A hidrotalcita, embora totalmente consumida no ataque por sulfato de sódio, passa por transformações quando exposta ao sulfato de magnésio, sendo inicialmente consumida e, em seguida, reprecipita-se novamente com a desestabilização da etringita secundária. A perda de estabilidade do C-S-H e a redução significativa do pH, conforme evidenciado pela modelagem termodinâmica (Figura 6), tornam esse tipo de ataque particularmente agressivo, comprometendo a integridade da pasta cimentícia.

A modelagem termodinâmica demonstra que a adição de sílica ativa contribui para a mitigação do ataque por sulfato de sódio, reduzindo a formação de produtos expansivos e tornando a microestrutura mais resistente à penetração de sulfatos. No entanto, a eficácia da adição pozolânica contra o ataque por sulfato de magnésio é limitada, visto que a conversão do C-S-H em M-S-H compromete a estabilidade da matriz cimentícia. Esses resultados evidenciam a necessidade de estratégias complementares para melhorar a resistência das pastas de cimento em ambientes contendo sulfato de magnésio, como a utilização de adições minerais suplementares ou modificações na composição química do cimento.

A normalização do teor de portlandita para 100 g de cimento anidro tem duas funções:

- (a) remover o efeito de diferentes graus de hidratação/remoção de sólidos; e
- (b) ancorar os dados experimentais no eixo de progresso de ataque usado nas simulações, permitindo posicionar cada pasta no ‘estado termodinâmico’ correspondente.

Em Na_2SO_4 (Figura 5), a redução de portlandita (CPV-ARI $\approx 14,5\%$ vs. CP-V REF $\approx 23\%$) indica consumo por gipsita/AFt sem queda substancial de pH, compatível com manutenção de C-S-H e com o pico de pressão de cristalização de etringita previsto. Já em MgSO_4 (CPV-ARI $\approx 11,4\%$), a depleção mais acentuada de portlandita reflete formação de brucita e acidificação relativa dos poros, conduzindo à descalcificação de C-S-H $\rightarrow$ M-S-H e, portanto, menor capacidade portante da matriz. Nas misturas com sílica ativa, os menores teores normalizados de CH ($\approx 5,5$ - $5,8\%$) decorrem do efeito pozolânico; em Na_2SO_4 isso mitiga a gipsita e retarda AFt, enquanto em MgSO_4 limita brucita, mas não impede a conversão C-S-H $\rightarrow$ M-S-H, explicando a maior severidade do magnésio. Assim, a Figura 5 e 6 não apenas comparam ‘quantidade de CH’, mas localizam o sistema no diagrama de degradação que governa:

- (a) a rota mineralógica (AFt/gipsita vs. M-S-H);
- (b) a evolução do pH; e
- (c) a janela de supersaturação/pressão de cristalização.

Considerando a concentração de solução agressiva por 100 gramas de cimento anidro em função do teor de portlandita calculado, verifica-se que as pastas de CP-V ARI apresentaram uma maior quantidade de solução agressiva do que aquelas com SA. Possivelmente, isso pode estar relacionado ao efeito pozolânico, que consome o hidróxido de cálcio formando C-S-H, resultando em uma matriz mais densa.

5.4 Pressão de cristalização

Por meio da modelagem termodinâmica, buscou-se, com base na Eq. 6, estimar a pressão de cristalização que poderia ocorrer nos poros dos corpos de prova, considerando a formação de etringita e gipsita. Observou-se, entretanto, que a gipsita não gerou pressão de cristalização, uma vez que seu índice de supersaturação (SI) foi inferior a 1, indicando ausência de força motriz para a precipitação com geração de pressão. Como o índice SI aparece em uma função logarítmica natural, o valor calculado para a pressão seria negativo. Dessa forma, adotou-se valor nulo para a pressão de cristalização da gipsita em ambas as soluções e composições cimentícias. Esse comportamento também foi observado por Wagner *et al.* (2023) ao estudar pastas de cimento expostas a sulfato de sódio em diferentes concentrações de íons sulfato (3000 mg^{-1} , 1500 mg^{-1} e 600 mg^{-1}). Segundo os autores, a gipsita pode ser precipitada na vizinhança com a portlandita, o que faz com que sua formação seja cineticamente favorecida em baixas concentrações de sulfato ($\leq 1500 \text{ mg}^{-1}$). Nessa condição, a gipsita caracteriza-se como termodinamicamente metaestável ou com baixa estabilidade local.

Assim, a Figura 7 apresenta os valores de pressão de cristalização da etringita obtidos para as pastas expostas à solução de sulfato de sódio, por meio da modelagem termodinâmica realizada no *software* GEMS. Além disso, a Figura 7 apresenta linhas tracejadas em vermelho e pontilhada azul, indicando, respectivamente, os pontos em que as pastas de CP-V + SA e CP V - ARI se encontram com a sua respectiva concentração de hidróxido de cálcio.

A exposição das pastas cimentícias à solução de sulfato de sódio provoca um aumento progressivo da pressão de cristalização de etringita nas misturas de CP-V + SA e CP V-ARI. Inicialmente, ambas as pastas apresentam índice de supersaturação menor que 1, resultando em pressão de cristalização nula. No entanto, à medida que a solução aumenta, a pasta com adição pozolânica começa a desenvolver pressão de cristalização de etringita antes daquela composta apenas por cimento. Ainda assim, com o acréscimo de Na_2SO_4 , ambas atingem o mesmo patamar, cuja pressão máxima chega a 6,0 MPa.

A partir de aproximadamente 3,1 mL de Na_2SO_4 por 100 g de cimento, nota-se que a pressão interna na pasta com sílica ativa começa a declinar gradualmente. Esse decréscimo ocorre um pouco antes do verificado nas amostras apenas de CP V-ARI, que passam a exibir redução da pressão somente ao redor de 6,5 mL de Na_2SO_4 . Tal comportamento se relaciona ao consumo total de portlandita na mistura com sílica ativa, desestabilizando a etringita e diminuindo a pressão resultante, conforme Figura 5.

Embora as pastas apresentem pressões de cristalização máximas semelhantes, suas resistências mecânicas podem diferir em razão da reação pozolânica da sílica, a qual gera maior quantidade de C-S-H. Nesse sentido, Souza *et al.* (2024) realizaram ensaios de compressão em argamassas de CP V-ARI e CP-V+ SA, obtendo resistências de 49,93 MPa e 60,40 MPa respectivamente. Assim, como a argamassa contendo sílica ativa se encontra submetida a uma pressão de aproximadamente 5,5 MPa, ponto correspondente à concentração de portlandita por 100 gramas de cimento anidro (linha pontilhada em vermelho na Figura 7), possivelmente já apresentaria microfissuras por estar próxima ao seu limiar de resistência à tração, considerando que $f_{\text{ctk}} = 10\% \cdot f_{\text{ck}}$. Em contrapartida, as argamassas sem SA teriam maior propensão a formação de fissuras, pois já teriam ultrassado o teor de portlandita/100 gramas de cimento em que a pressão de cristalização é máxima aos 210 dias de exposição. Devido à pressão interna causada pela etringita nos poros serem maior do que a resistência à tração tem-se a formação de fissuras, permitindo, assim, a entrada de mais agentes agressivos no compósito cimentício.

A Figura 8 apresenta uma representação física adaptada do fenômeno de pressão de cristalização verificado na pasta de CP V-ARI em Na_2SO_4 , correlacionando à modelagem termodinâmica. As formações das fases expansivas, etringita secundária e gipsita (Figura 8), leva a degradações resultantes da interação com os íons sulfato.

De acordo com a Figura 7, a pressão de cristalização na matriz cimentícia está em torno de 6,00 MPa, aproximadamente 20% maior à resistência à tração das amostras (4,99 MPa), conforme Souza *et al.* (2024). Nesse contexto, esse comportamento pode ser alinhado ao aumento da concentração de contaminantes na solução, conforme a modelagem, com o ingresso dos íons sulfatos ao interior da rede de poros do concreto, conforme representado pela linha tracejada em vermelho na Figura 8, indicando o ponto em que se tem a formação de fissuras na amostra.

Quanto às amostras que ficaram na solução de sulfato de magnésio, a Figura 9 gerada com o auxílio do *software* GEMS apresenta a pressão de cristalização da etringita no interior das pastas.

Ao comparar as pastas imersas em sulfato de sódio com aquelas em sulfato de magnésio (Figura 9), nota-se que ambas inicialmente apresentam pressão de cristalização igual a zero. Contudo, à medida que a solução de

Figura 7 - Pressão de cristalização das amostras expostas à solução de sulfato de sódio

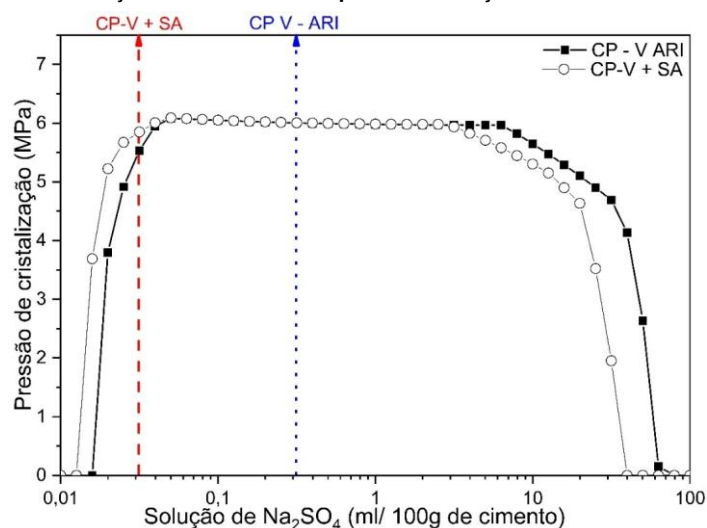


Figura 8 - Correlação das forças expansivas do ataque externo por sulfato de sódio com a modelagem termodinâmica

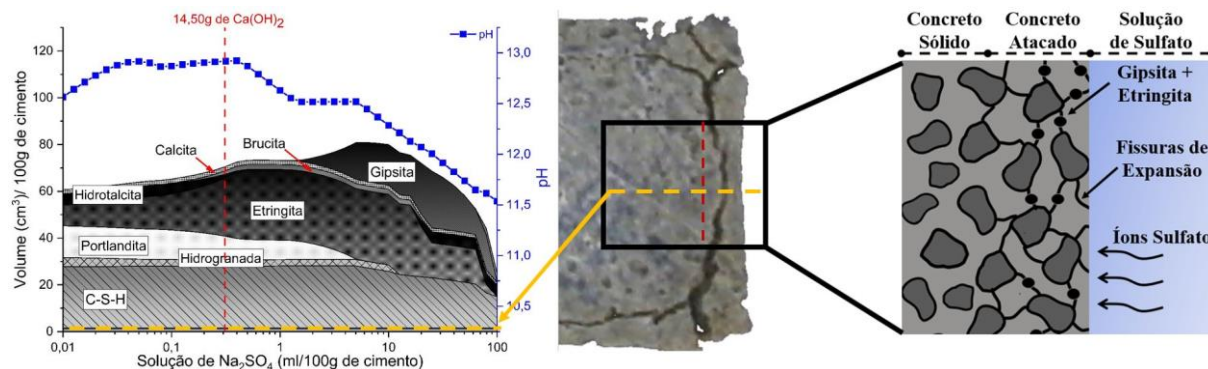
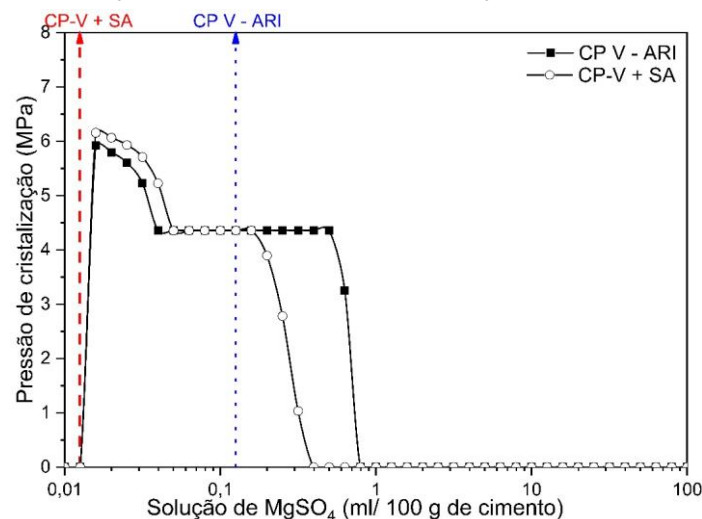


Figura 9 - Pressão de cristalização das amostras expostas à solução de sulfato de magnésio



MgSO_4 avança pelos poros, a pasta CP-V + SA passa a exibir uma pressão de cristalização de etringita superior à do CP V-ARI. Além disso, o *software* indicou picos de 6,15 MPa para CP-V + SA e 5,92 MPa para CP V-ARI, revelando que a pressão de cristalização na pasta com sílica ativa foi ligeiramente maior (3,88%) em

relação àquela sem adição pozolânica. Isso, possivelmente, está relacionado à densificação da estrutura devido à ação pozolânica que atua na formação de C-S-H (Atahan; Arslan, 2016), o que aumenta as pressões internas nos microporos presentes.

Nesse sentido, considerando a resistência mecânica obtida por Souza *et al.* (2024) para as argamassas, verifica-se que, provavelmente, as argamassas com SA não apresentariam fissuração (linha tracejada em vermelho na Figura 9), por ter uma pressão de cristalização igual a 0. Em contrapartida, as argamassas sem o material pozolânico (linha pontilhada em azul na Figura 9) já apresentariam fissuras, viabilizando a entrada de agentes agressivos no interior do compósito. Isso ocorre porque a resistência à tração estimada da argamassa sem o material pozolânico, em torno de 4,99 MPa, ser menor que a pressão de cristalização máxima, ponto esse já atingido pela amostra ao ser exposta à solução em 210 dias.

Ainda pela Figura 9, observa-se que a pressão de cristalização nas pastas CP V-ARI se mantém até aproximadamente 0,7 mL de MgSO_4 por 100 g de cimento, ao passo que, para CP-V + SA, o declínio dessa pressão ocorre em torno de 0,4 mL de MgSO_4 . Esse comportamento pode estar associado à formação de outras fases (por exemplo, gipsita) e à consequente redução de etringita nas pastas, tal como indicado na modelagem termodinâmica (Figura 7).

6 Conclusões

Esta pesquisa contribuiu para entender as alterações mineralógicas em pastas de CP-V ARI e CP-V ARI + SA expostas às soluções de sulfato de sódio e de magnésio, assim como da pressão de cristalização relacionada pela exposição por essas amostras. A partir dos resultados obtidos pelas fases experimentais e de modelagem termodinâmica, podem ser apresentadas as seguintes conclusões:

- (a) de forma propositiva, a modelagem termodinâmica permitiu não apenas reproduzir as fases identificadas experimentalmente, mas também prever os mecanismos que governam a degradação. Por exemplo, as simulações indicaram que o ataque por sulfato de magnésio reduz o pH do sistema e induz a conversão progressiva do C-S-H em M-S-H, fenômeno dificilmente observável apenas por DRX/TG. Do mesmo modo, a modelagem revelou a sequência de decomposição e reprecipitação da hidrotalcita, explicando a liberação de aluminatos que favorece a formação de etringita secundária. A previsão das condições de supersaturação e das pressões de cristalização também forneceu um parâmetro quantitativo para relacionar o volume de solução agressiva à probabilidade de fissuração, um avanço em relação à mera caracterização mineralógica. Assim, a modelagem se destaca como ferramenta preditiva, capaz de antecipar os estágios de degradação e auxiliar na definição de limites de durabilidade para diferentes ligantes;
- (b) a análise termogravimétrica, em conjunto com a difração de raios X, apresentou resultados convergentes. No que se refere à modelagem termodinâmica, houve coerência com os dados experimentais no caso de sulfato de sódio, mas divergências para o grupo em sulfato de magnésio. No ponto correspondente à quantidade de portlandita medida na pasta ensaiada, as fases gipsita e brucita não foram identificadas pela modelagem no ataque por MgSO_4 , embora tenham sido observadas na análise mineralógica (DRX);
- (c) a modelagem reforça estudos sobre o comportamento do CP V-ARI e CP-V + SA quando expostos a diferentes tipos de sulfatos, indicando que a sílica ativa, por possuir a atividade pozolânica consumindo o hidróxido de cálcio, acarreta uma menor formação de gipsita e brucita. Além disso, observou-se que o sulfato de magnésio apresenta particularmente um ataque mais intenso quando comparado com o sulfato de sódio, possivelmente atrelado à formação de fases não ligantes, como a brucita e silicato de magnésio hidratado, que consome o C-S-H, conforme obtido pelas modelagens para ambas as composições (Figura 6); e
- (d) a sílica ativa apresenta-se como uma adição mineral eficiente para misturas cimentícias expostas a ambientes agressivos com sulfato de sódio e sulfato de magnésio. Embora a pressão de cristalização identificada pelo *software* GEMS em ambas as pastas sejam aproximadas, a resistência mecânica devido ao emprego da adição pozolânica pode modificar seu comportamento. Nesse sentido, constatou-se que em razão da ação pozolânica ao adicionar a sílica ativa na mistura com cimento, tem-se uma maior precipitação do composto C-S-H. Em virtude disso, forma-se uma matriz cimentícia que, quando exposta a altas pressões de cristalização, possui maior resistência à fissuração devido à pressão exercida nos poros internos.

Referências

- AL-DULAIJAN, S. U. *et al.* Sulfate resistance of plain and blended cements exposed to varying concentrations of sodium sulfate. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 4/5, p. 429-437, 2003.
- ALMEIDA, F. C. R. A.; SALES, A. Ação do meio ambiente sobre as estruturas de concreto: efeitos e considerações para projeto. In: RIBEIRO, D. V. **Corrosão e degradação em estruturas de concreto**. 2. ed. Rio de Janeiro: GEN, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13583**: cimento Portland: determinação da variação dimensional de barras de argamassa de cimento Portland expostas à solução de sulfato de sódio. Rio de Janeiro, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15895**: materiais pozolânicos: determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado: método Chapelle modificado. Rio de Janeiro, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16606**: cimento Portland: determinação da pasta de consistência normal. Rio de Janeiro, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: cimento Portland: requisitos. Rio de Janeiro, 2018.
- ATAHAN, H. N.; ARSLAN, K. M. Improved durability of cement mortars exposed to external sulfate attack: The role of nano & micro additives. **Sustainable cities and society**, v. 22, p. 40-48, 2016.
- BOUDACHE, S. *et al.* Towards common specifications for low-and high-expansion cement-based materials exposed to external sulphate attacks. **Construction and Building Materials**, v. 294, p. 123586, 2021.
- BREKAILO, F.; PEREIRA, E.; MEDEIROS, M. H. F. Visão sistêmica sobre publicações relacionadas aos modelos de previsão do ataque por sulfatos em matrizes cimentícias. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 23, n. 3, p. 225-243, jul./set. 2023.
- CAO, Y. *et al.* Thermodynamic modelling and experimental investigation on chloride binding in cement exposed to chloride and chloride-sulfate solution. **Construction And Building Materials**, v. 246, p. 118398, jun. 2020.
- DAMIDOT, D. *et al.* Thermodynamics and cement science. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 679-695, 2011.
- FENG, P. *et al.* Microstructural origins of cement paste degradation by external sulfate attack. **Construction and building materials**, v. 96, p. 391-403, 2015.
- FRARE, A. *et al.* Processo analítico hierárquico (AHP) aplicado ao estudo de diferentes argamassas frente ao ataque por sulfatos. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 24, p. e129416, jan./mar. 2024.
- HERRERA-MESEN, C. *et al.* External sulphate attack of sprayed mortars with sulphate-resisting cement: influence of accelerator and age of exposition. **Cement And Concrete Composites**, [S.L.], v. 114, p. 103614, nov. 2020.
- HUANG, Q.; WANG, Q.; ZHU, X. Contradict mechanism of long-term magnesium and sodium sulfate attacks of nano silica-modified cement mortars: experimental and thermodynamic modeling. **Cement and Concrete Composites**, v. 147, p. 105444, 2024.
- IKUMI, T.; SEGURA, I. Numerical assessment of external sulfate attack in concrete structures: a review. **Cement and Concrete Research**, v. 121, p. 91-105, 2019.
- JANSEN, D.; LOTHENBACH, B. Thermodynamic prediction of complex hydration processes and verification by experiments for the Ca-Al-C (CA, calcite, water) and Ca-Al-S (ye'elimite, gypsum, water) systems. **Cement and Concrete Research**, v. 174, p. 107337, 2023.
- KULIK, D. A. *et al.* GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes. **Computational Geosciences**, v. 17, n. 1, p. 1-24, 2013.
- KUNTHER, W.; LOTHENBACH, B. Improved volume stability of mortar bars exposed to magnesium sulfate in the presence of bicarbonate ions. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 217-229, 2018.
- KUNTHER, W.; LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K. L. On the relevance of volume increase for the length changes of mortar bars in sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 46, p. 23-29, 2013.

- LOTHENBACH, B. *et al.* Cemdata18: a chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 115, p. 472-506, 2019.
- LOTHENBACH, B. *et al.* Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 1, p. 1-18, 2008.
- LOTHENBACH, B.; SCRIVENER, K.; HOOTON, R. D. Supplementary cementitious materials. **Cement and concrete research**, v. 41, n. 12, p. 1244-1256, 2011.
- LOTHENBACH, B.; WINNEFELD, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 2, p. 209-226, 2006.
- LOTHENBACH, B.; ZAJAC, M. Application of thermodynamic modelling to hydrated cements. **Cement and Concrete Research**, v. 123, p. 105779, 2019.
- MARTINS, M. C. *et al.* External ammonium sulfate attack in concrete: analysis of the current methodology. **Construction and building materials**, v. 277, p. 122252, 2021.
- MATSCHEI, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The AFm phase in Portland cement. **Cement and concrete research**, v. 37, n. 2, p. 118-130, 2007.
- MEDEIROS, M. H. F.; ANDRADE, J. J. O.; HELENE, P. R. L. Durabilidade e vida útil das estruturas de concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: ciência e tecnologia**. São Paulo: IBRACON, 2011.
- MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: microestrutura, propriedades e materiais. São Paulo: IBRACON, 2018.
- MINDESS, S. Resistance of concrete to destructive agencies. **Lea's Chemistry of Cement and Concrete**, v. 2019, p. 251-283, 2019.
- NEVILLE, A. The confused world of sulfate attack on concrete. **Cement and Concrete research**, v. 34, n. 8, p. 1275-1296, 2004.
- ORTEGA, J. M. *et al.* Short-term performance of sustainable silica fume mortars exposed to sulfate attack. **Sustainability**, v. 10, n. 7, p. 2517, 2018.
- PINTO, S. R. *et al.* Behavior of mortars exposed to attack by sodium and magnesium sulfate. **Journal of Building Pathology and Rehabilitation**, v. 5, n. 1, p. 14, 2020.
- RAHMAN, M. M.; BASSUONI, M. T. Thaumasite sulfate attack on concrete: Mechanisms, influential factors and mitigation. **Construction and Building Materials**, v. 73, p. 652-662, 2014.
- RAVERDY, M. *et al.* Appreciation of pozzolanic reactivity of minor components. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, 7., Paris, 1980. **Proceedings [...]** Paris, 1980.
- ROY, D. M.; SONNENTHAL, E.; PRAVE, R. Hydrotalcite observed in mortars exposed to sulfate solutions. **Cement and Concrete Research**, v. 15, n. 5, p. 914-916, 1985.
- SCRIVENER, K. L. *et al.* Advances in hydration and thermodynamics of cementitious systems. **Cement and Concrete Research**, v. 174, p. 107332, 2023.
- SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Boca Raton: CRC press, 2016.
- SCHERER, G. W. Crystallization in pores. **Cement and Concrete research**, v. 29, n. 8, p. 1347-1358, 1999.
- SCHERER, G. W. Stress from crystallization of salt. **Cement and concrete research**, v. 34, n. 9, p. 1613-1624, 2004.
- SHAN, Z. Q. *et al.* Numerical simulation on transport-crystallization-mechanical behavior in concrete structure under external sulfate attack and wetting–drying cycles. **Materials & Design**, v. 241, p. 112908, 2024.
- SOUZA, D. J. *et al.* Development of a durability indicator to forecast the efficiency of preventive measures against external sulphate attack. **Cement and Concrete Composites**, v. 145, p. 105349, 2024.
- SOUZA, D. J.; MEDEIROS, M. H. F.; HOPPE FILHO, J. Avaliação do ataque externo por sulfato (Na_2SO_4 e MgSO_4): argamassas de cimento Portland contendo fíleres. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 13, p. 644-655, 2020.

- SOUZA, D. J.; MEDEIROS, M. H. F.; HOPPE FILHO, J. Avaliação do cimento portland RS frente ao ataque por sulfato de sódio e magnésio: Uma análise física e comparativa em argamassas. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 11, p. 1053-1075, 2018.
- STEIGER, M. Crystal growth in porous materials I: the crystallization pressure of large crystals. **Journal of crystal growth**, v. 282, n. 3-4, p. 455-469, 2005.
- TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford Publishing, 1997.
- TORII, K.; KAWAMURA, M. Effects of fly ash and silica fume on the resistance of mortar to sulfuric acid and sulfate attack. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 2, p. 361-370, 1994.
- TRENTIN, P. O.; LUZ, C. A.; MEDEIROS-JUNIOR, R. A. Effect of self-healing in closing cracks from the sulfate attack in Portland, supersulfated and alkali-activated cement. **Ambiente Construído**, Porto Alegre, v. 24, p. e133138, jan./dez. 2024.
- WAGNER, M. *et al.* Gypsum formation mechanisms and their contribution to crystallisation pressure in sulfate resistant hardened cement pastes during early external sulfate attack at low sulfate concentrations. **Cement and Concrete Research**, v. 168, p. 107138, 2023.
- WAGNER, M. *et al.* External sulfate attack on cementitious binders: limitations and effects of sample geometry on the quantification of expansion stress. **Materials**, v. 15, n. 10, p. 3677, 2022.
- WAGNER, T. *et al.* GEM-Selektor geochemical modeling package: TSolMod library and data interface for multicomponent phase models. **The Canadian Mineralogist**, v. 50, n. 5, p. 1173-1195, 2012.
- YILDIRIM, K.; SÜMER, M. Effects of sodium chloride and magnesium sulfate concentration on the durability of cement mortar with and without fly ash. **Composites Part B: Engineering**, v. 52, p. 56-61, 2013.
- YU, C.; SUN, W.; SCRIVENER, K. Mechanism of expansion of mortars immersed in sodium sulfate solutions. **Cement and concrete research**, v. 43, p. 105-111, 2013.
- ZHANG, W.; DU, H.; PANG, S. D. Sulfate resistance of cement paste to internal and external seawater. **Construction and Building Materials**, v. 447, p. 138101, 2024.

Agradecimentos

Os autores expressam sua gratidão às agências brasileiras CNPq, CAPES, PROPPG e Fundação Araucária pelo apoio financeiro. Agradecemos à Universidade Federal do Paraná (UFPR) representada pelo Centro Politécnico, pelo Departamento de Construção Civil (DCC), pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC), pelo Centro de Estudos de Engenharia Civil (CESEC) e pelo Laboratório de Materiais e Estruturas (LAME). Agradecemos também à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR - Campus Toledo), representada pelo Programa de Pós-Graduação em Processos Químicos e Biotecnológicos (PPGQB). Também agradecemos a Universidade Federal do Oeste da Bahia (UFOB) e a Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Declaração sobre IA Generativa e Tecnologias Assistidas por IA no Processo de Escrita

Durante a preparação deste trabalho, os autores utilizaram o ChatGPT para verificar questões gramaticais. Após a utilização desta ferramenta/serviço, os autores revisaram e editaram o conteúdo conforme necessário e assumem total responsabilidade pelo conteúdo da publicação.

Declaração de Disponibilidade de Dados

Dados de pesquisa somente disponíveis mediante solicitação ao autor correspondente.

Conflito de Interesses

Não há conflito de interesse.

Contribuição dos Autores

Igor R. Remenche: Metodologia, Desenvolvimento, Implementação e Teste de Software, Redação do Manuscrito Original, Validação de Dados e Experimentos e Design da Apresentação de Dados. **Diego J. de Souza:** Conceitualização, Curadoria de Dados, Análise de dados, Pesquisa, Metodologia, Administração do Projeto, Supervisão e Redação - Revisão e Edição. **André L. P. Vizzotto:** Validação de Dados e Experimentos, Design da Apresentação de Dados e Redação do Manuscrito Original. **Marcelo H. F. de Medeiros:** Disponibilização de Ferramentas e Redação - Revisão e Edição. **Juarez Hoppe Filho:** Disponibilização de Ferramentas e Redação - Revisão e Edição. **Eduardo Pereira:** Disponibilização de Ferramentas e Redação - Revisão e Edição.

Editor-chefe: **Enedir Ghisi**

Ambiente Construído

Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído

Av. Osvaldo Aranha, 99 - 3º andar, Centro

Porto Alegre - RS - Brasil

CEP 90035-190

Telefone: +55 (51) 3308-4084

www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido

www.scielo.br/ac

E-mail: ambienteconstruido@ufrgs.br



This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.