

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

JUAN CAMILO ADRADA MOLANO

**Desenvolvimento e avaliação de um cimento de oxissulfato de magnésio
para aplicações de construção e engenharia civil.**

Pirassununga

2022

JUAN CAMILO ADRADA MOLANO

**Desenvolvimento e avaliação de um cimento de oxissulfato de magnésio
para aplicações de construção e engenharia civil.**

“Versão corrigida”

Dissertação apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais voltados à Agroindústria.

Orientador: Prof. Dr. Holmer Savastano Junior

Pirassununga

2022

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M717d Molano, Juan Camilo Adrada
Desenvolvimento e avaliação de um cimento de oxissulfato de magnésio para aplicações de construção e engenharia civil / Juan Camilo Adrada Molano ; orientador Holmer Savastano Junior. -- Pirassununga, 2022.
97 f.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

1. Óxido de Magnésio. 2. Sulfato de Magnésio. 3. Calcário Dolomítico. 4. Oxissulfato de Magnésio. 5. Fibrocimento. I. Junior, Holmer Savastano, orient. II. Título.

Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - o autor

Dedico este trabalho aos meus pais, Roosevelt e Alexandra, por sempre me incentivar e apoiar nos meus estudos, e ao meu irmão, Jorge Alberto, por todo o apoio que sempre me ofereceu. Gratidão sempre.

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por sempre ser um lugar de tranquilidade e paz quando estou passando por momentos ruins.

Aos meus pais Roosevelt e Alexandra, por sempre me apoiar e guiar nas minhas decisões, com paciência e carinho.

Ao meu irmão Jorge Alberto, sua esposa Karem e meu sobrinhos Martin e Mariana, por todo o carinho e apoio.

Ao Prof. Dr. Holmer Savastano Junior pela orientação, ensinamentos e compreensão durante o desenvolvimento do trabalho.

A minha namorada, Katheryn Cecilia, por todo o apoio e amor que sempre me ofereceu.

À Universidade de São Paulo e a Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos pela oportunidade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG EnCiMat) e ao serviço de Pós-Graduação da FZEA/USP principalmente à Maria Cecília e Érica Cristina, por todo o suporte.

Ao laboratório de Construções Rurais e Ambientais (CONSTRAMBI) e a todos os meus grandes amigos que estiveram comigo neste período, Adriano, Alda, Arash, Carlos, Daniela, Douglas, Igor, Laís, Leo, Letícia, Maju, Marzieh, Rafael, Rômulo, Taís.

Aos técnicos Diego, Mariana e Zaqueu pela colaboração e auxílio no desenvolvimento do trabalho experimental.

À equipe do projeto CIVINDA, pelo suporte no desenvolvimento do projeto e providenciar equipamentos e matéria-prima.

O presente trabalho foi realizado com o apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, e da Unidade EMBRAPPII CICS Poli USP através do projeto "Produtos para a construção civil a partir de processamento inovador de minério contendo Silicatos Básicos de Magnésio Hidratados" Subprojeto: Cimento de Oxissulfato de Magnésio (MOS).

RESUMO

MOLANO, J. C. A. **Desenvolvimento e avaliação de um cimento de oxissulfato de magnésio para aplicações de construção e engenharia civil.** 2022. 97f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2022.

O cimento de oxissulfato de magnésio (MOS) é um aglutinante não convencional, produzido pela reação de óxido de magnésio (MgO) e uma solução de sulfato de magnésio, apresenta vantagens de resistência ao fogo, leveza, baixa alcalinidade e baixo consumo de energia, sendo a produção de painéis leves a principal aplicação. No entanto, sua instabilidade em condições de alta umidade, que resulta na redução de sua resistência mecânica, diminuiu sua inserção no mercado em uma escala maior. Nesse contexto, esta pesquisa teve como objetivo desenvolver e avaliar diferentes composições de cimento MOS a partir de reagentes comerciais de pureza industrial e analítica e adições minerais, visando a produção de painéis leves reforçados com fibras celulósicas. Para esse fim, esta pesquisa está estruturada em duas etapas, a primeira investigou os efeitos da relação molar $MgO/MgSO_4$ e a substituição de óxido de magnésio (MgO) por calcário dolomítico (CD) nas propriedades mecânicas, físicas e reológicas, e na formação das fases de hidratação. Os mecanismos de ação correspondentes foram identificados e explorados em vários aspectos, incluindo testes de resistência à compressão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), Calorimetria Isotérmica e Análise Termogravimétrica (TGA). Os resultados mostraram que, a substituição de MgO por CD diminuiu a velocidade de reação e taxa de liberação de calor gerado no processo de hidratação do cimento MOS, como também, reduziu a quantidade de MgO não hidratado e formação de $Mg(OH)_2$ tardia; a substituição contribuiu também, com o aumento da porosidade aparente, promovendo uma maior formação de carbonatos de magnésio ($MgCO_3$) e melhorando a resistência mecânica. Através da caracterização da matriz cimentícia (DRX e TGA) foi possível identificar fases como brucita, periclase e a fase 318. Com base nos resultados obtidos na primeira etapa, o sistema combinado ideal para a produção de painéis leves reforçados com fibras foi selecionado. Diferente ao sistema tradicional de produção de compósitos pelo método de ‘Sucção à Pressão Negativa e Prensagem’, foi necessário adaptar uma relação água/cimento menor para os painéis de cimento MOS, e conseguir a formação de fases de hidratação no

sistema $\text{MgO}:\text{MgSO}_4:\text{H}_2\text{O}$. A caracterização de placas comerciais de cimento MOS mostrou a necessidade de produzir fases de hidratação mais estáveis, como a fase 517, para melhorar a durabilidade dos compósitos. Dessa forma, o desenvolvimento desta pesquisa determinou a capacidade de aplicação do cimento de oxissulfato de magnésio em materiais de construção civil, como painéis leves.

Palavras-chave: Óxido de Magnésio; Sulfato de Magnésio; Calcário Dolomítico; Cimento Portland; Oxissulfato de Magnésio; Fibrocimento.

ABSTRACT

MOLANO, J. C. A. **Development and evaluation of a magnesium oxysulfate cement for construction and civil engineering applications.** 2022. 97p. Dissertation (Master) – Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2022.

Magnesium oxysulfate cement (MOS) is a non-conventional binder, produced by the reaction of magnesium oxide (MgO) and a magnesium sulfate solution, has advantages of fire resistance, lightness, low alkalinity, and low energy consumption, with the production of lightweight panels being the main application. However, its high instability under high humidity conditions, which reduces its mechanical performance, has prevented it from entering the market on a larger scale. In this context, this research aimed to develop and evaluate different MOS cement compositions from commercial reagents and minerals will be produced and evaluated to achieve this target. This research is structured in two steps. The first step investigated the effects of substitution magnesium oxide (MgO) by dolomitic limestone (DL) on the mechanical, physical and rheological properties and the formation of hydration phases, and examined, the effect of the molar ratio on the performance of magnesium oxysulfate (MOS) cement. The corresponding action mechanisms was identified and explored in various aspects, including compressive strength tests, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), isothermal calorimetry and thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that, the replacement of MgO by DL decreased the reaction speed and heat release rate generated in the hydration process of the MOS cement, reduced the amount of unhydrated MgO, and delayed Mg(OH)₂ formation. This lower formation contributed to the increase of the apparent porosity of pastes with DL, alleviating the internal stresses caused by the appearance of Mg(OH)₂ and improving the mechanical strengths at 28 days of cure. On the other hand, the increase of porosity, improved the CO₂ diffusion in the structure, promoting the formation of magnesium carbonates (MgCO₃). Through the characterization of the cement matrix (XRD and TGA), it was possible to identify phases such as brucite, periclase, and 318 phase. Based on the results obtained in the first step, the optimal combined system for the production of lightweight fiber-reinforced panels was selected. Different from the traditional system of composites production by the 'Negative Pressure Suction and Pressing' method, it was necessary to adopt a lower water-to-cement ratio for MOS

cement panels, and to achieve the formation of hydration phases in the MgO:MgSO₄:H₂O system. The characterization of commercial MOS cement boards showed the need to produce more stable hydration phases, such as phase 517, to improve the durability of the composites. Thus, the development of this research determined the ability to apply magnesium oxysulfate cement in construction materials, such as lightweight panels.

Keywords: Magnesium oxide; Magnesium Sulphate; Dolomitic limestone; Portland cement; Magnesium oxysulfate; Fiber cement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de documentos de cimento MOS por ano e por área.	23
Figura 2. Produção mundial de Magnesita ($MgCO_3$)	24
Figura 3. Imagens MEV da (A) fase 5-1-2 e (B) a fase 3-1-8.	28
Figura 4. Tipo de ácidos utilizados nas pesquisas	29
Figura 5. Tipos de adições utilizadas nas pesquisas.....	29
Figura 6. Efeito da sílica ativa na resistência mecânica (esquerda) e na água (direita).	32
Figura 7. Placas de cimento magnesiano (A) e corpos de prova (B).....	34
Figura 8. Malha secundária (A) e principal (B) de fibras de vidro	35
Figura 9. Direção paralela (esquerda) e perpendicular (direita) das fibras na malha principal.....	35
Figura 10. Identificação dos corpos de prova	36
Figura 11. Distribuição discreta e acumulada dos tamanhos das partículas do MgO e CD.	39
Figura 12. Fluxograma experimental das atividades referentes à ETAPA 1	41
Figura 13. Regime de cura dos cimentos MOS produzidos.	43
Figura 14. Câmara climática com controle de temperatura e umidade.	43
Figura 15. Procedimento de moldagem “Sucção à Pressão Negativa e Prensagem” para produção de fibrocimento.	47
Figura 16. Medição de colorimetria em 4 pontos.....	50
Figura 17. Procedimento de envelhecimento acelerado das placas comerciais.....	51
Figura 18. Tempo de pega de pastas de cimento MOS (A) e cinética de hidratação de MgO (B).....	53
Figura 19. Gráficos dos resultados das curvas de desaceleração usadas para comparar o comportamento reológico das diferentes misturas de cimento MOS: tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento, (a) M8, (b) M9 e (c) M10.	54
Figura 20. Absorção de água e porosidade aparente dos cimentos MOS aos 7 dias de cura controlada.....	55
Figura 21. Densidade aparente dos cimentos MOS aos 7 dias de cura controlada .	55
Figura 22. Fissuração dos corpos de prova após secagem – 60 e 105 °C. Amostra M8	56

Figura 23. Fratura dos corpos de prova após secagem e imersão em água, aos 28 dias de cura. Amostras M8 (esquerda) e M9 (direita)	57
Figura 24. Resistência à compressão das pastas de cimento MOS curadas durante 7 e 28 dias.....	58
Figura 25. Difratogramas das pastas de cimento MOS curadas por 7 dias e 28 dias.	59
Figura 26. Difratogramas das pastas de cimento MOS após 28 dias de imersão em água.	60
Figura 27. Curvas termogravimétricas de pastas de cimento MOS após 7 dias de cura ao ar.....	61
Figura 28. Curvas termogravimétricas de pastas de cimento MOS após 28 dias de cura ao ar.....	62
Figura 29. Perda de massa de cada componente das pastas de cimento MOS aos 7 e 28 dias de cura ao ar.....	63
Figura 30. Curvas de calorimetria isotérmica para pastas de cimento MOS.....	64
Figura 31. Calor de hidratação acumulado das pastas de cimento MOS.....	65
Figura 32. O mecanismo de hidratação do oxissulfato de magnésio no período de aceleração com (A) e sem calcário dolomítico (B).	66
Figura 33. Morfologia da superfície fraturada das amostras de cimento MOS após 28 dias de cura.....	67
Figura 34. Resistencia à compressão do cimento MOS após 28 dias de cura controlada e mais 28 dias imersão em água (56 d).....	70
Figura 35. Coeficiente de perda de resistência mecânica após 28 dias de imersão em água.	70
Figura 36. Composição das placas comerciais de cimento MOS.....	71
Figura 37. Mudança de cor no espectro RGB em placas de 3 mm em 7 dias de imersão em água.	75
Figura 38. Mudança de cor no espectro RGB em placas de 6 mm em 7 dias de imersão em água.	75
Figura 39. Curvas termogravimétricas das placas de cimento MOS de 3 mm e 6 mm.	76
Figura 40. Difratogramas sobrepostos: placas comerciais de cimento MOS (3mm e 6mm)	77

Figura 41. Gráfico dos valores obtidos para módulo de ruptura das placas. Condição de umidade: saturado (a) e seco (b).	79
Figura 42. Resultados de modulo de ruptura (a), limite de proporcionalidade (b), módulo de elasticidade (c) e energia específica (d) das placas na condição de umidade saturada.	80
Figura 43. Curvas típicas de tensão e deformação para as placas de 3 mm (a) e 6mm (b).....	81
Figura 44. Densidade aparente (a), absorção de água (b) e porosidade aparente (c) das placas comerciais expostas aos ciclos de envelhecimento acelerado (0-50-100-200)	82
Figura 45. Módulo de ruptura e porosidade aparente das placas comerciais em relação aos ciclos de envelhecimento acelerado	83
Figura 46. Curva de tensão x deformação – placas de 3 mm	84
Figura 47. Curva de tensão x deformação – placas de 6 mm	84
Figura 48. Produção de painéis leves de cimento MOS reforçados com polpa celulósica de fibra de eucalipto.	86
Figura 49. Resultados de MOR dos testes de flexão das placas de cimento MOS aos 7 dias de cura.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Minerais de magnésio identificados em cimentos MgO	25
Tabela 2. Fases identificadas em cimentos de oxissulfato de magnésio	27
Tabela 3. Formulações dos cimentos MOS	Erro! Indicador não definido.
Tabela 4. Técnicas de caracterização das matérias-primas	37
Tabela 5. Composição química do MgO e CD.....	38
Tabela 6. Composição dos cimentos de oxissulfato de magnésio.....	42
Tabela 7. Resumo dos resultados dos testes de calorimetria isotérmica.	65
Tabela 8. Efeito do calcário dolomítico (CD) na taxa de liberação de calor do cimento MOS.	66
Tabela 9. Propriedades físicas das placas comerciais de cimento MOS.....	71
Tabela 10. Resultados de variação dimensional das placas comerciais de cimento MOS.....	72
Tabela 11. Resultados do teste de colorimetria para placas de 3 mm em 7 dias de imersão em água.....	73
Tabela 12. Resultados do teste de colorimetria para placas de 6 mm em 7 dias de imersão em água.....	74
Tabela 13. Intervalos de decomposição de fases	76
Tabela 14. Detalhamento dos constituintes da placa de MOS de 3 mm.....	78
Tabela 15. Detalhamento dos constituintes da placa de MOS de 6 mm.....	78
Tabela 16. Composição dos compósitos utilizados nos testes de produção de painéis leves.....	85

Lista de Abreviaturas y Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Área Superficial Específica
C°	Graus Celsius
CD	Calcário Dolomítico
CO ₂	Dióxido de Carbono
CP	Cimento Portland
CPV-ARI	Cimento Portland de Alta Resistência Inicial
DL	<i>Dolomitic limestone</i> (Calcário dolomítico)
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FRX	Fluorescência de raios X
LBM	<i>Light-burned</i> MgO
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MgCl ₂	Cloreto de Magnésio
MgCO ₃	Magnesita
MgO	Oxido de Magnésio ou Magnésia
MgSO ₄	Sulfato de Magnésio
MgSO ₄ .7H ₂ O	Sulfato de Magnésio Heptahidratado
MOC	Oxicloreto de Magnésio
MOR	Módulo de Ruptura
MOS	Oxissulfato de Magnésio
MOS#	Relação molar MgO/MgSO ₄ (8, 9 ou 10)
MPC	Fosfato de Magnésio
MQ	Massa do material submetido à temperatura de 1000 °C
MS	Massa do material antes da queima
MSH	Silicato de Magnésio Hidratado

PF

Perda ao fogo

TGA

Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivo geral	22
2.2. Objetivos específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
3.1. Cimentos de Oxidreto de Magnésio (Sorel)	24
3.2. Cimentos de Carbonato de Magnésio e Cimentos de Magnésia Reativa	25
3.3. Cimentos de Oxissulfato de Magnésio (MOS)	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1. Materiais	33
4.1.1. Constituintes do cimento de oxissulfato de magnésio	33
4.1.2. Materiais para a produção de painéis leves de MOS reforçados com fibras de celulose	34
4.1.3. Placas comerciais de cimento de oxissulfato de magnésio	34
4.2. Metodologia	36
4.2.1. Preparação e caracterização de materiais	36
4.2.2. ETAPA 1	40
4.2.3. ETAPA 2	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1. EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR E CALCÁRIO DOLOMÍTICO NAS PROPRIEDADES DO CIMENTO DE OXISSULFATO DE MAGNÉSIO	52
5.1.1. Tempo de pega	52
5.1.2. Comportamento reológico	53
5.1.3. Propriedades físicas	54
5.1.4. Resistência à compressão	57

5.1.5.	Análise de difração de raios X (DRX)	58
5.1.6.	Análise Termogravimétrica (TGA)	60
5.1.7.	Evolução do calor de hidratação	63
5.1.8.	Análise microestrutural	66
5.1.9.	Resistencia à água	69
5.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS COMERCIAIS DE CIMENTO DE OXISSULFATO DE MAGNÉSIO	70
5.2.1.	Propriedades físicas	71
5.2.2.	Análise de DRX e TGA	75
5.2.3.	Propriedades mecânicas	79
5.2.4.	Envelhecimento acelerado por ciclos de imersão/secagem	81
5.3.	PRODUÇÃO DE PAINÉIS LEVES DE CIMENTO MOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CELULOSE	85
6.	CONCLUSÕES	88
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	90
8.	REFERÊNCIAS	91

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a redescoberta de materiais alternativos para a indústria da construção teve um grande aumento nas últimas décadas, como é o caso dos cimentos à base de óxido de magnésio (MgO). O Brasil é um dos principais produtores de magnesita (GEOLOGICAL SURVEY, 2022), principal precursor do MgO do mundo nos últimos anos, no entanto, os estudos de materiais de construção à base de MgO são limitados, necessitando de novas pesquisas para aprimorar sua aplicação na área.

Apesar das previsões inconclusivas dos próximos efeitos das mudanças climáticas, existe uma relação direta entre o aumento da temperatura no planeta e a maior concentração de gases de efeito estufa na atmosfera. Particularmente preocupante é a emissão de dióxido de carbono (CO₂) pela combustão de combustíveis fósseis devido ao efeito estufa desse gás (MÁRMOL DE LOS DOLORES, 2017). Uma fonte importante de emissão de CO₂ é a produção do cimento Portland (CP) (BENHELAL *et al.*, 2013; JUENGER *et al.*, 2011), o CP é o cimento mais comumente utilizado na indústria de construção e, o processo de fabricação, implica uma alta emissão de CO₂ proveniente, principalmente, da decomposição de carbonatos, como calcário e a queima de carvão em temperaturas elevadas, em torno de 1500°C (HE *et al.*, 2019). Foi relatado que as emissões geradas na produção de cimento consistem em 5 a 7% das emissões globais totais de CO₂ (CHEN *et al.*, 2010; MADDALENA; ROBERTS; HAMILTON, 2018) portanto, é necessário desenvolver materiais cimentícios alternativos para substituir os materiais usados convencionalmente.

O MgO produzido comercialmente, também conhecido como Magnésia ou Periclase, não é extraído na mineração direta devido à sua disponibilidade limitada em formações geológicas comercialmente viáveis. O MgO é obtido principalmente por via seca pela calcinação da magnesita (MgCO₃) ou por via úmida a partir de soluções de salmoura ou água do mar contendo magnésio; no entanto, a rota úmida demanda mais energia no processo de produção (FRAUKE SCHORCHT, *et al.*, 2013). Recentemente, rotas alternativas estão em desenvolvimento, o minério de serpentino pode ser usado como fonte de magnésia, mas os recursos globais, inclusive em

rejeitos de minas de amianto, ainda não foram quantificados. (GEOLOGICAL SURVEY, 2022; LUONG *et al.*, 2018).

Semelhante à produção de cimento Portland a partir de calcário, a magnesita é aquecida para produzir MgO. Comparando as temperaturas de calcinação dos processos, a temperatura de calcinação da magnesita (aproximadamente 750°C), é menor quando comparada à temperatura utilizada na produção do clínquer, principal constituinte do CP (aproximadamente 1450°C), para obter MgO reativo, o que reduz o consumo de energia utilizada no processo (CHAU; CHAN; LI, 2009; QIN; GAO; CHEN, 2018). No entanto, a produção de MgO reativo libera uma quantidade significativa de dióxido de carbono (CO₂) (RUAN; UNLUER, 2016), sendo necessário integrar a captura de carbono no processo de fabricação dos cimentos à base de MgO (GRÜNHÄUSER SOARES *et al.*, 2022).

Entre os principais materiais cimentícios à base de magnésia encontram-se o cimento de oxiclreto de magnésio (MOC), cimento de hidrato de silicato de magnésio (MSH), cimento de fosfato de magnésio (MPC) e o cimento de oxissulfato de magnésio (MOS). O MOC, também chamado cimento Sorel, foi o primeiro cimento à base de MgO desenvolvido, relatado pela primeira vez por Stanislas Sorel em uma patente de 1866 (SOREL, 1886).

O cimento de oxiclreto de magnésio (MOC), é um tipo de cimento não hidráulico, obtido pela mistura de óxido de magnésio com uma solução concentrada de cloreto de magnésio (MgCl₂). O sistema MOC é um sistema ternário típico com óxido de magnésio, cloreto de magnésio e água (DEHUA; CHUANMEI, 1999). As propriedades mecânicas do cimento MOC dependem amplamente da formação de fases de seus principais produtos de reação, os quais são, 5Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O (fase 5) e 3Mg(OH)₂·MgCl₂·8H₂O (fase 3).

Em referência ao cimento de oxissulfato de magnésio, objetivo desta pesquisa, similar ao cimento Sorel, é um tipo de aglomerante à base de magnésia, obtido pela reação entre o óxido de magnésio (MgO) e uma solução de sulfato de magnésio (MgSO₄) (BEAUDOIN; RAMACHANDRAN, 1978; MATHUR; SHARMA, 2008; WALLING; PROVIS, 2016). Este tipo de cimento apresenta as vantagens de

resistência ao fogo, leveza, baixa alcalinidade, e baixo consumo de energia (BA *et al.*, 2019a; GU *et al.*, 2021; HAO; LI; ZHAO, 2019; ZHANG *et al.*, 2019a).

As propriedades mecânicas do cimento MOS dependem principalmente das reações de hidratação e do tipo e conteúdo relativo à fase de hidratação no cimento endurecido. De acordo com o sistema ternário de MgO-MgSO₄-H₂O, quatro fases de oxissulfato são encontradas em temperaturas entre 30°C e 120°C. a) 3Mg(OH)₂·MgSO₄·8H₂O (fase 3-1-8), b) 5Mg(OH)₂·MgSO₄·3H₂O (fase 5-1-3 ou 5-1-2), c) Mg(OH)₂·MgSO₄·5H₂O (fase 1-1-5) y d) Mg(OH)₂·2MgSO₄·3H₂O (fase 1-2-3) (DEMEDIUK; COLE, 1957).

Inicialmente, considerou-se que o principal produto de hidratação que contribuiu na resistência mecânica do cimento MOS é a formação da fase 3Mg(OH)₂·MgSO₄·8H₂O (fase 3-1-8) (DEMEDIUK; COLE, 1957). Mais recentemente, Dinnebier *et al.*, (DINNEBIER; PANNACH; FREYER, 2013) realizaram uma investigação do sistema MgO-MgSO₄-H₂O entre 25 e 100°C, a partir da qual concluíram que a fase 3-1-8 é metaestável à temperatura ambiente e a fase 5-1-2 é relatada como a mais estável a 25°C.

Em 2005, Deng Dehua (DENG, 2005) relatou um novo produto de hidratação produzido com aditivos químicos que tem a propriedade de aumentar consideravelmente as resistências e a estabilidade do cimento MOS em condições térmicas e aquáticas. No entanto, a composição deste novo produto de hidratação era desconhecida. Recentemente, Runcevski *et al.*, (RUNČEVSKI *et al.*, 2013) analisaram com sucesso com técnicas mais modernas, a composição química e a estrutura cristalina do novo produto de hidratação, descobrindo que o novo produto de hidratação é o 5Mg(OH)₂·MgSO₄·7H₂O (fase 5-1-7). Também foi determinado que as fases 5-1-3 e 5-1-2 eram essencialmente a mesma estrutura, sendo 5-1-2 uma descrição mais correta da química básica desta fase.

Micrografias eletrônicas das duas fases revelaram morfologias de cristal muito diferentes; a fase 5-1-2, forma longas fibras como agulhas, enquanto a fase 3-1-8, produz cristais aglomerados em forma de flocos. A estrutura semelhante a uma agulha entrelaçada e suas propriedades de preenchimento de espaço são agora entendidas como as razões pelas quais a fase 5-1-n é preferida para ganho de resistência em aplicações industriais (DINNEBIER; PANNACH; FREYER, 2013; SHAND, 2020).

No entanto, a instabilidade do cimento MOS em condições de alta umidade gerada pela formação tardia de $Mg(OH)_2$ a partir de MgO não hidratado, causa a perda de resistência mecânica (SHAND, 2006), juntamente com a solubilidade reduzida do $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ à temperatura ambiente e a demanda de altas temperaturas para formar fases hidratadas estáveis, são fatores que dificultam seu uso em aplicações em larga escala. Portanto, é necessário desenvolver novos processos para a produção desse tipo de cimento com propriedades mecânicas aprimoradas e minimizando os custos de produção (WU *et al.*, 2018).

Uma possível alternativa que ajudaria a resolver os problemas relacionados à estabilidade volumétrica e durabilidade, é a incorporação de cargas minerais, e elementos de reforço, como fibras celulósicas, que podem contribuir para melhorar a estabilidade do cimento e ganho de resistência mecânica.

Nesse contexto, esta pesquisa tem como objetivo desenvolver e avaliar cimentos de oxissulfato de magnésio a partir de materiais comerciais de pureza industrial e analítica, adições minerais, e incorporando fibras à base de celulose como elementos de reforço para diferentes aplicações de engenharia civil, como a produção de painéis leves.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Desenvolvimento e avaliação de diferentes formulações de cimento de oxissulfato de magnésio a partir de materiais comerciais e adições minerais visando a produção de painéis leves reforçados com fibras de celulose.

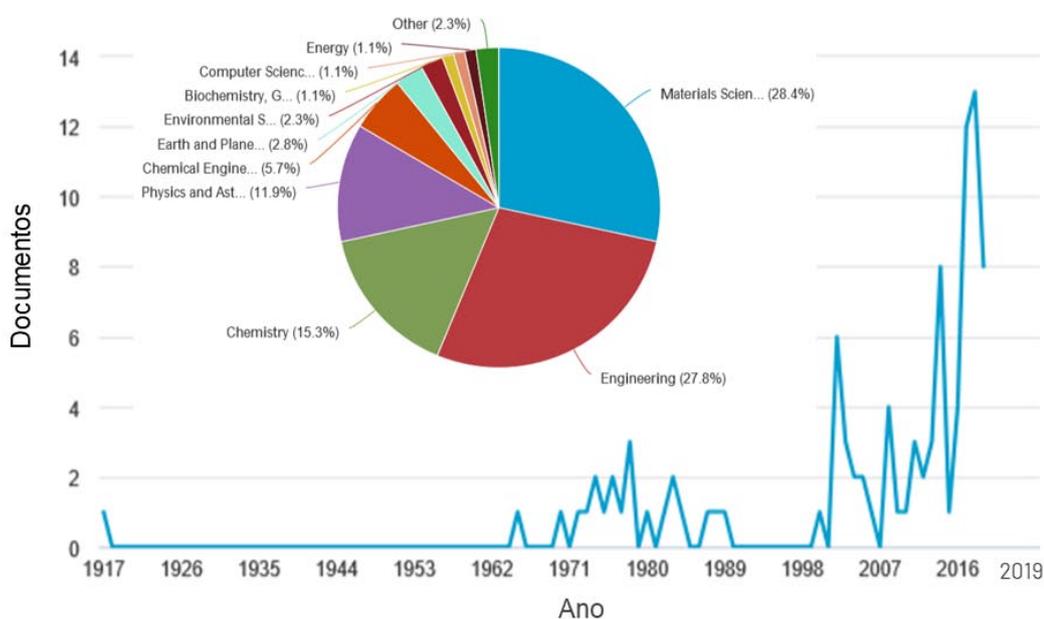
2.2. Objetivos específicos

- Estudar a influência da formação das fases de hidratação na microestrutura e nas propriedades do cimento MOS;
- Avaliar as propriedades mecânicas dos cimentos MOS, após imersão prolongada em água;
- Estudar os efeitos da substituição do óxido de magnésio (MgO) por calcário dolomítico (CD) nas propriedades e formação das fases de hidratação do cimento MOS;
- Avaliar e produzir painéis leves de oxissulfato de magnésio reforçados com fibras de celulose.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o intuito de obter a maior quantidade de informações sobre cimentos à base de oxissulfato de magnésio, foi realizada uma revisão bibliográfica, com ênfase nas composições dos materiais, aditivos, agregados e resultados obtidos, o que permite o desenvolvimento de uma metodologia adequada durante o programa experimental. Uma análise dos resultados da pesquisa bibliográfica evidencia um aumento no número de pesquisas em cimentos MOS, que durante uma década (1989-1998) ficaram estagnadas, como pode ser observado na Figura 1. No entanto, dada a necessidade de buscar alternativas ao uso do cimento Portland, estamos enfrentando uma situação em que a indústria global está redescobrando o interesse em larga escala de materiais que, por muito tempo, tiveram grande valor de nicho ou curiosidade. Isso levou à reinvenção de uma grande quantidade de informações que antes eram mais amplamente compreendidas.

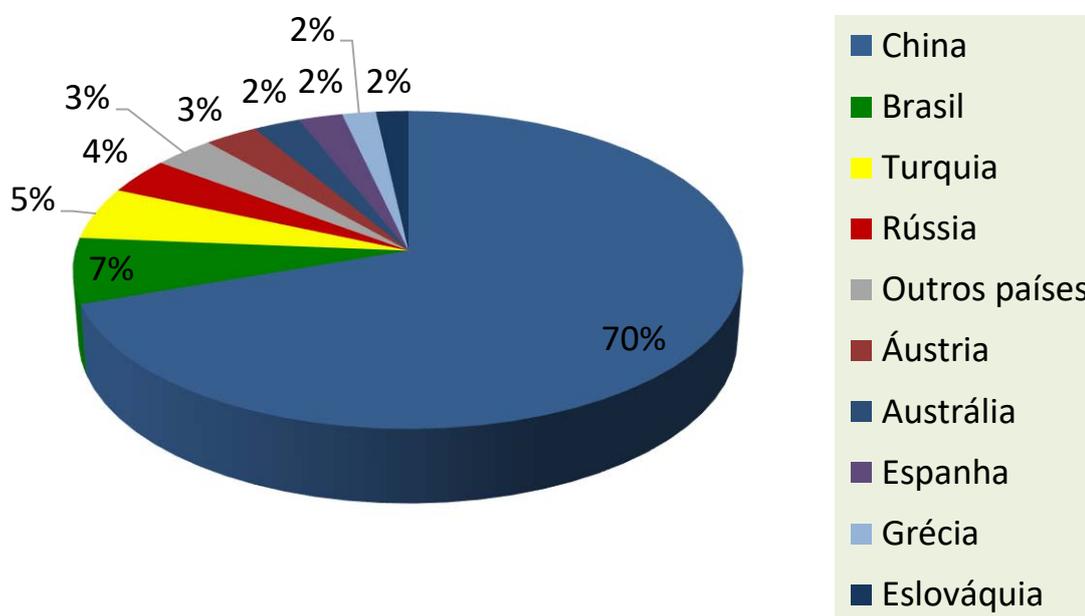
Figura 1. Número de documentos de cimento MOS por ano e por área.



Fonte: SCOPUS, *Analyze search results*.

Como observado na Figura 2, o Brasil é um dos principais produtores de $MgCO_3$ (GEOLOGICAL SURVEY, 2022), principal precursor do MgO do mundo nos últimos anos, no entanto, os estudos em cimentos de oxissulfato de magnésio no país são limitados (GOMES *et al.*, 2021a; GOMES; DE OLIVEIRA, 2018; MARMORATO; GLADIS, 2014), necessitando de novas pesquisas para aprimorar sua aplicação na área.

Figura 2. Produção mundial de Magnesita ($MgCO_3$)



Fonte: *Mineral Commodity Summaries*, 2022.

Com o objetivo de abordar o uso da magnésia (MgO) em materiais cimentícios e obter uma perspectiva mais ampla dos principais desafios e problemas encontrados na literatura, um resumo dos principais materiais cimentícios à base de magnésia é apresentado a seguir.

3.1. Cimentos de Oxidoreto de Magnésio (Sorel)

O cimento oxidoreto de magnésio (MOC), também chamado cimento Sorel, é um sistema ternário típico com MgO , cloreto de magnésio ($MgCl_2$) e água (DEHUA; CHUANMEI, 1999). É um tipo de cimento não hidráulico, no qual, suas propriedades mecânicas dependem, principalmente, da formação das fases de seus principais produtos de reação, que são $5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (fase 5) e $3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$ (fase 3). Quando comparado ao cimento Portland, o MOC possui uma variedade de propriedades superiores, como alta resistência à compressão, alta resistência ao fogo, baixa condutividade térmica, alta resistência à abrasão e a produtos químicos e não requer cura por via úmida (LI *et al.*, 2018; TANG *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019).

No entanto, o MOC apresenta sérios problemas como material estrutural, não sendo uma matriz adequada para o uso em compósitos reforçados com aço, devido à sua baixa alcalinidade (pH em torno de 10 a 11) e ao alto teor de íons cloreto livre (1,5% - 6,0%) do MOC. Sugere-se que “o cimento de oxiclreto de magnésio não seja combinado com reforço de aço ou entre em contato com superfícies de ligas metálicas, pois os íons cloretos presentes na solução porosa, e com baixo pH, promovem a corrosão” (SKALNY, 2000). Além disso, o concreto MOC tem pouca resistência à água, em um ambiente úmido, a integridade do concreto MOC se deteriora significativamente devido à lixiviação do cloreto de magnésio, resultando em uma perda significativa da resistência mecânica, gerando fissuras macroscópicas, e limitando, conseqüentemente, o seu uso. (WANG *et al.*, 2019).

3.2. Cimentos de Carbonato de Magnésio e Cimentos de Magnésia Reativa

Os cimentos de carbonato de magnésio e magnésia reativa (MgO) ganharam grande popularidade na última década, em grande parte devido a preocupações com as mudanças climáticas e, em particular, pela intenção e necessidade de redução das emissões de CO₂ associadas à fabricação convencional de cimento Portland. O magnésio pode formar uma ampla gama de carbonatos e hidroxicarbonatos (Tabela 1) (WALLING; PROVIS, 2016).

Tabela 1. Minerais de magnésio identificados em cimentos MgO

Mineral	Composição	Densidade (g/cm ³)
Brucite	Mg(OH) ₂	2,38
Magnesita	MgCO ₃	3,01
Nesquehonita	MgCO ₃ ·3H ₂ O	1,85
Lansfordite	MgCO ₃ ·5H ₂ O	1,70
Artinita	Mg ₂ CO ₃ ·(OH) ₂ ·3H ₂ O	2,93
Hidromagnesita	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O	2.25
Dypingita	Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·5H ₂ O	2.15
Huntita	CaMg ₃ (CO ₃) ₄	2,70

Fonte: Adaptado de Sam A. Walling and John L. Provis (WALLING; PROVIS, 2016).

Como mencionado anteriormente, a produção do óxido de magnésio, é originado principalmente pela calcinação da magnesita (MgCO_3), por causa do maior consumo energético para a produção por via úmida. Em geral, o MgO é classificado em quatro tipos (SHAND, 2006), MgO *light-burned* (LBM) ou *caustic-calcined* (calcinado a $700\text{--}1000^\circ\text{C}$), com a maior reatividade e a maior área superficial específica; MgO *hard-burned* (calcinado a $1000\text{--}1500^\circ\text{C}$), com menor reatividade e área de superfície específica quando comparado ao MgO *light-burned*; MgO *dead-burned* ou periclase (calcinado a $1400\text{--}2000^\circ\text{C}$), com a área de superfície específica mais baixa, tornando-os quase não reativos; e MgO *fused* (calcinado a 2800°C) com a menor reatividade (JOSÉ *et al.*, 2020).

O LBM, também conhecido como magnésia reativa, é o principal tipo de MgO utilizado na indústria da construção (cimentos à base de magnésia, revestimento de piso e isolamento) devido à maior reatividade deste tipo de magnésia (DIONISIO SOUSA DE OLIVEIRA, 2020). No caso de materiais de construção porosos, a magnésia reativa sofre reações de carbonatação, sob condições apropriadas de cura, por absorção de dióxido de carbono, obtendo assim uma resistência mecânica significativa. Além disso, a composição pode ter uma alta proporção de materiais industriais reciclados, como cinzas volantes, alcançando assim menores emissões totais de CO_2 quando comparado ao CP (HARRISON; EC, 2005). A carbonatação de MgO em geral pode ser descrita com a formação de magnesita a partir de MgO por meio da absorção de dióxido de carbono, como descrito abaixo:



Ou incorporando água para formar nesquehonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), como em:



Os hidratos formados, dependendo das condições de cura, como Nesquehonita, Dypinguita e Hidromagnesita, levam a um desenvolvimento significativo de resistência devido à sua própria resistência e à sua alta capacidade de ligar partículas agregadas (LISKA *et al.*, 2012).

O cimento reativo de magnesita destinava-se a substituir uma grande fração ou a maior parte do cimento Portland em um sistema de ligantes. No entanto, os padrões regulatórios atualmente impõem restrições estritas ao conteúdo de MgO em cimentos

baseados em CP devido à instabilidade dimensional à longo prazo que é produzido quando os grãos de MgO estão presentes no CP (WALLING; PROVIS, 2016).

3.3. Cimentos de Oxissulfato de Magnésio (MOS)

O cimento de oxissulfato de magnésio (MOS) é um tipo de material cimentício à base de magnésia, preparado com MgO ativo e uma solução de MgSO₄ (WU *et al.*, 2017). Possui as vantagens de peso leve, baixo consumo de energia, baixa alcalinidade, alta coesão e isolamento térmico (BA *et al.*, 2019a; GU *et al.*, 2021; HAO; LI; ZHAO, 2019; ZHANG *et al.*, 2019a). Comparado ao cimento de oxiclreto de magnésio, o cimento MOS não absorve a umidade nem devolve o cloro e, portanto, tem poucos efeitos de corrosão nas barras de aço (WU *et al.*, 2017), no entanto, apresenta a mesma falta de resistência à água que o cimento Sorel (MÁRMOL DE LOS DOLORES, 2017).

Como mencionado, as propriedades mecânicas do cimento MOS dependem principalmente do tipo e conteúdo das fases de hidratação no cimento MOS, bem como da porosidade. De acordo com o relatório do Demediuk (DEMEDIUK; COLE, 1957) e Runčevski *et al.* (RUNČEVSKI *et al.*, 2013), no sistema ternário MgO-MgSO₄-H₂O, cinco fases de oxissulfato de magnésio são encontradas entre 25°C e 120°C (3-1-8; 5-1-3; 1-1-5; 1-2-3 e 5-1-7) detalhadas na Tabela 2.

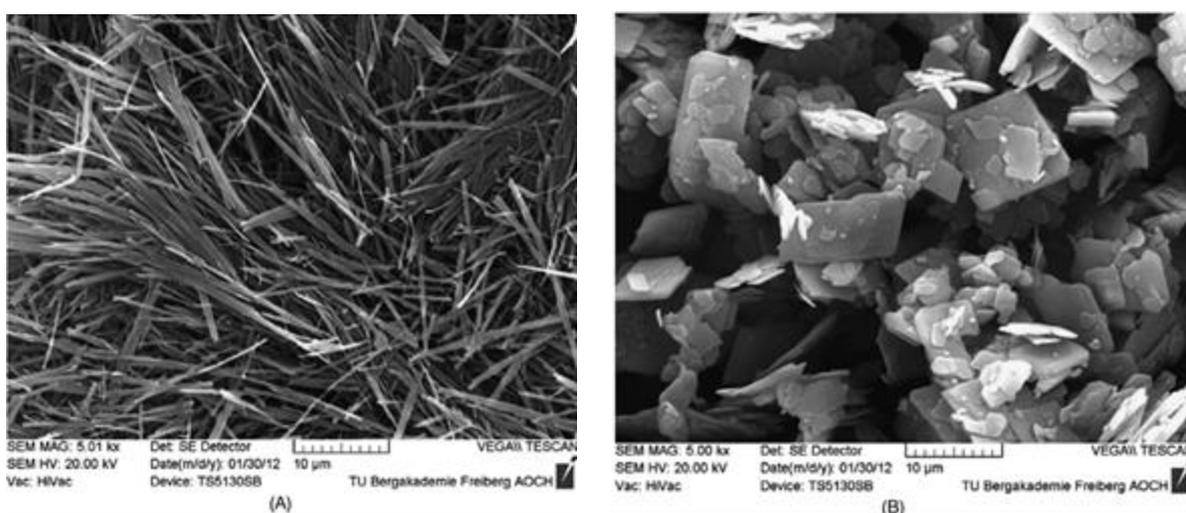
Tabela 2. Fases identificadas em cimentos de oxissulfato de magnésio

Fase	Composição	Referência
3-1-8	3Mg(OH) ₂ ·MgSO ₄ ·8H ₂ O	Dinnebier <i>et al.</i> (DINNEBIER; PANNACH; FREYER, 2013)
5-1-3 (ou 5-1-2)	5Mg(OH) ₂ ·MgSO ₄ ·3H ₂ O (ou 5Mg(OH) ₂ ·MgSO ₄ ·2H ₂ O)	Demediuk e Cole (DEMEDIUK; COLE, 1957)
1-1-5	Mg(OH) ₂ ·MgSO ₄ ·5H ₂ O	Demediuk e Cole (DEMEDIUK; COLE, 1957)
1-2-3	Mg(OH) ₂ ·2MgSO ₄ ·3H ₂ O	Demediuk e Cole (DEMEDIUK; COLE, 1957)
5-1-7	5Mg(OH) ₂ ·MgSO ₄ ·7H ₂ O	Runčevski <i>et al.</i> (RUNČEVSKI <i>et al.</i> , 2013)

As fases 3-1-8 e 5-1-N são os principais produtos de hidratação que contribuem na resistência mecânica do cimento MOS, no entanto, a fase 3-1-8 pode se tornar instável à temperatura ambiente, causando uma diminuição na resistência mecânica

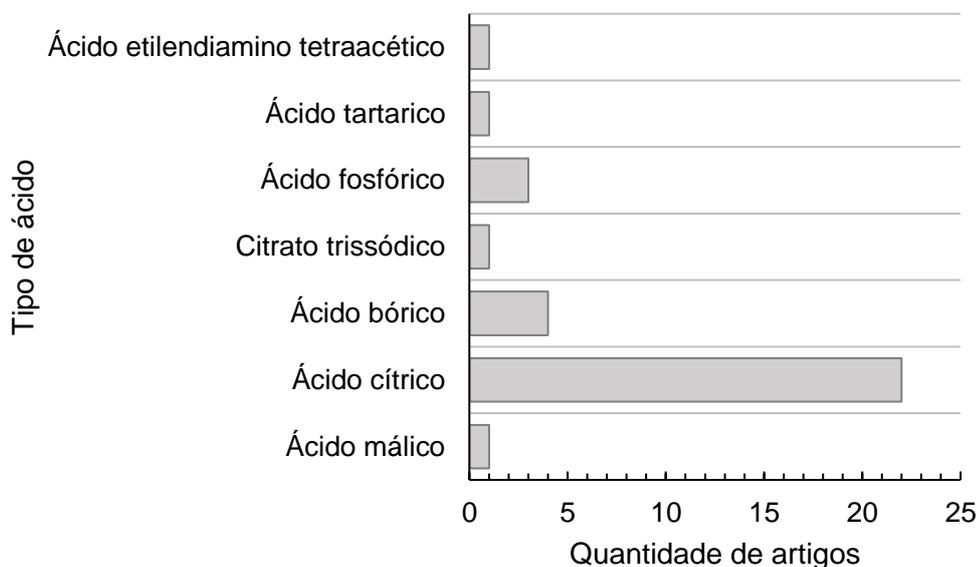
do cimento MOS (DEMEDIUK; COLE, 1957). A morfologia das fases é agora entendida como a principal razão do aumento no desempenho mecânico do cimento MOS, a estrutura semelhante a uma agulha entrelaçada e suas propriedades de preenchimento da fase 5-1-n, resultam em melhores propriedades mecânicas em comparação com a fase 3-1-8, que possui cristais aglomerados em forma de flocos, como pode ser observado na Figura 3.

Figura 3. Imagens MEV da (A) fase 5-1-2 e (B) a fase 3-1-8.



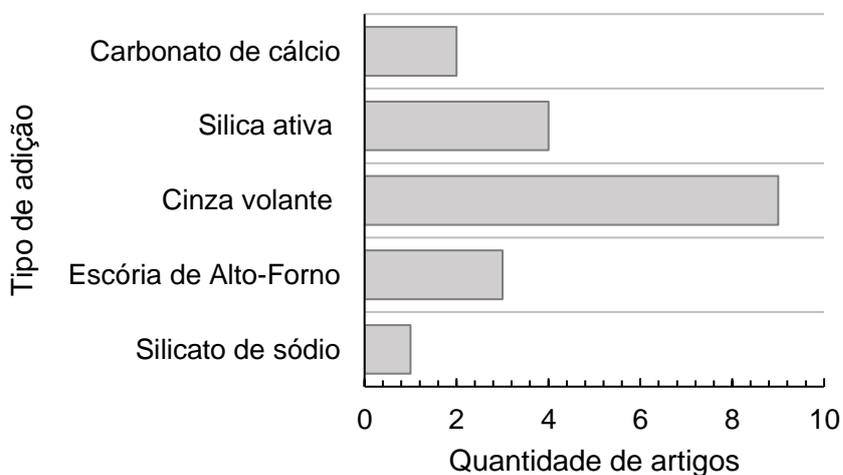
Fonte: (DINNEBIER; PANNACH; FREYER, 2013), © Wiley 2013.

A revisão sistemática da literatura sobre cimentos de oxissulfato de magnésio mostra um aumento no número de pesquisas na última década, mas continua sendo uma área com informações limitadas. A aplicação do cimento MOS não é muito difundida devido à sua baixa resistência mecânica em condições de alta umidade. Nas últimas décadas, algumas pesquisas foram conduzidas para melhorar o desempenho mecânico, um método simples e eficaz é a introdução de aditivos no cimento MOS. Por exemplo, a adição de diferentes tipos de ácidos poderia aumentar a resistência à compressão do cimento após a cura, observa-se na Figura 4, que há uma tendência na utilização do ácido cítrico nas pesquisas, o emprego desses aditivos pode melhorar significativamente o desempenho mecânico, promovendo a formação da fase de resistência predominante (fase 5-1-7) (CHEN *et al.*, 2018a; QIN *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2018).

Figura 4. Tipo de ácidos utilizados nas pesquisas

Fonte: SCOPUS, *Analyze search results*.

Outras adições empregadas nas pesquisas foram a utilização de subprodutos industriais (Figura 5), como a cinza volante e escória de aço. Os estudos mostraram que as adições de esses materiais melhoram significativamente o desempenho mecânico e estabilidade do cimento MOS, produzindo menos $Mg(OH)_2$ nos produtos hidratados e promovendo a formação da fase 5-1-7 (LI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019b, 2020). Essa fase é a principal responsável por uma microestrutura mais compacta diminuindo a porosidade aparente e melhorando as propriedades mecânicas do cimento (WU *et al.*, 2015).

Figura 5. Tipos de adições utilizadas nas pesquisas

Fonte: SCOPUS, *Analyze search results*.

Ba et al., (BA *et al.*, 2021) utilizaram em pesquisas recentes o silicato de sódio como aditivo para melhorar as propriedades dos cimentos MOS. No estudo os autores utilizaram uma mistura de sulfato de magnésio hepta-hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e pó de óxido de magnésio (*light-burned*) fabricado pela calcinação da Magnesita a 700°C . O silicato de sódio de pureza analítica e o ácido cítrico foram adotados como aditivos químicos. Analisando os ensaios realizados pelo estudo, o aumento do silicato de sódio como aditivo reduziu a fluidez das pastas de cimento MOS, diminuindo também o tempo de pega inicial. Um aumento de até 0,5% em peso de MgO de silicato de sódio, aumentou significativamente o desenvolvimento da resistência mecânica das amostras e da resistência à água. Esse mesmo aumento, promoveu o desenvolvimento de melhores produtos de hidratação, refinando os poros das matrizes e, portanto, aumentando a densidade do cimento MOS, melhorando as propriedades de maneira geral.

Um estudo realizado por Li et al. (LI *et al.*, 2020), investigou a influência da adição de cinza de combustível pulverizado e da escória de alto forno granulada moída como pozolanas, na melhoria de propriedades mecânicas e de resistência à água de pastas de cimento MOS. Os autores utilizaram para o estudo pó de óxido de magnésio *light-burned* MgO, sulfato de magnésio hepta-hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e ácido cítrico, numa razão molar de $\text{MgO}:\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$ de 21:1:12, adicionando 0,5% em peso de MgO de ácido cítrico. O MgO foi substituído na pesquisa em 10%, 20% e 30%, em massa, por cinza de combustível pulverizado e escória de alto forno. Dois tipos de cura também foram analisados, sendo cura ao ar em ambiente controlado e cura por carbonatação. De maneira geral a reação pozolânica induzida pela adição dos materiais pozolânicos e a cura por carbonatação, melhorou as resistências mecânicas e à água das pastas de cimento MOS analisadas.

A utilização de escória de aço em substituição ao MgO no cimento MOS, também foi estudada por Hu et al. (HU *et al.*, 2020). Os autores estudaram a influência da utilização da escória de aço e a cura por carbonatação nas resistências à compressão e à água do cimento MOS. Eles utilizaram no estudo óxido de magnésio, obtido a partir da calcinação da Magnesita a uma temperatura de 850°C por três horas, sulfato de magnésio hepta-hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ácido cítrico na proporção de 0,5% em peso e escória de aço em substituição a 10%, 20%, 30%, 40% e 60% em peso de MgO. Foi possível observar uma diminuição nas resistências à compressão

e à água das amostras com o aumento do teor de adição da escória de aço. No entanto, essas resistências aumentaram com o tratamento da cura por carbonatação. Os produtos da carbonatação exibiram boa estabilidade à água à medida que densificaram a matriz, levando a uma resistência à compressão melhorada do cimento MOS. Os autores concluíram que a utilização da escória de aço em substituição parcial ao MgO pode reduzir as emissões de CO₂, como alternativa para o desenvolvimento sustentável do cimento MOS.

Com o intuito de expandir a faixa de aplicação dos cimentos de oxissulfato de magnésio (MOS), Zhang et al. (ZHANG *et al.*, 2019b), analisaram a utilização de cinzas volantes com baixo e alto teores de cálcio, na resistência à água dos cimentos MOS. Os autores observaram que a utilização das cinzas volante promoveu a formação da fase mais estável dos cimentos MOS, a fase 5-1-7, promovendo uma melhor compactação da matriz cimentícia. No estudo eles utilizaram uma razão molar de MgO/ MgSO₄·7H₂O constante em 8, e a razão molar de MgSO₄·7H₂O/H₂O foi fixada em 11, os autores utilizaram em todas as misturas ácido cítrico no teor de 0,5% do peso de MgO e o teor utilizado das cinzas volante foi de 50% do peso de MgO. Os autores concluíram que o produto de hidratação da fase 5-1-7 é extremamente estável em água e pode continuar a cristalizar na presença de excesso de MgSO₄·nH₂O.

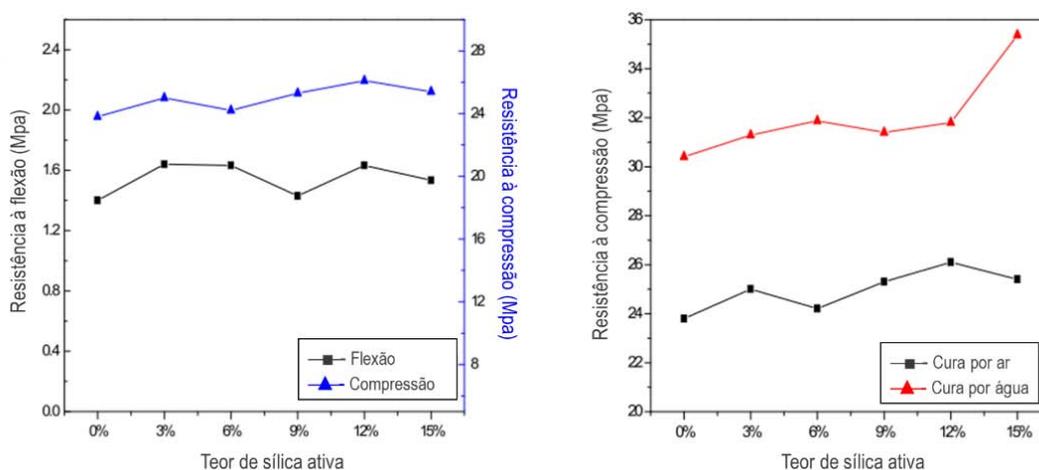
Gomes e Oliveira (GOMES; DE OLIVEIRA, 2018) investigaram a influência de aditivos minerais em pastas de cimento MOS, especialmente a substituição de MgO por carbonatos, e seus efeitos na cinética de hidratação, microestrutura e propriedades mecânicas. Para isso, o MgO foi substituído por MgCO₃ ou CaCO₃. Os resultados indicaram que os pós carbonáticos permitiram diminuir a razão molar de MgO/MgSO₄ e também puderam controlar a quantidade de água disponível no processo de hidratação. Embora tenha diminuído a resistência à compressão, algumas pastas otimizadas com carbonatos tiveram resultados de resistência à flexão superiores do que a referência (sem carbonatos). Enquanto a resistência à compressão, os autores afirmam que uma possível forma de melhorar o desempenho no cimento MOS com carbonatos, pode ser por cura térmica ou adição de ácido.

A carbonatação do cimento MOS tem sido um estudo limitado. No entanto, em investigações recentes, foi possível melhorar a resistência mecânica do cimento, até certo ponto, além de reduzir a porosidade e a alcalinidade, por meio da carbonatação

(BA et al., 2019), com esses resultados é possível aumentar a durabilidade de fibras celulósicas neste tipo de matriz. De acordo com Qiyan Li et al. (LI; SU; GAO, 2022a), integrar a captura de CO₂ durante a cura das pastas, melhora notavelmente a resistência aos ciclos de imersão e secagem. Os resultados indicam que o hidróxido de magnésio e algumas fases básicas do oxissulfato de magnésio são neutralizadas com dióxido de carbono para formar fases de carbonato de magnésio no cimento MOS, o que leva a estruturas com poros refinados e ao aumento da resistência.

Em estudos para avaliar a influência da sílica reativa na resistência mecânica e à água do cimento MOS, Hao, Li e Zhao, (2019) (HAO; LI; ZHAO, 2019) demonstraram que a resistência à compressão e à flexão do cimento MOS aumenta substancialmente à medida que o teor de sílica é aumentado, do mesmo modo, após a cura imerso em água, a resistência à compressão das amostras é significativamente maior que a resistência das amostras curadas em ambiente controlado (Figura 6). A incorporação de sílica gera novos produtos de hidratação, um gel MSH, com uma estrutura semelhante ao talco, facilita a formação de microestrutura interligada e densa. Assim, a melhoria das propriedades mecânicas é principalmente atribuída à melhoria da microestrutura. Conclui-se que a adição de sílica tem um efeito positivo e significativo na resistência à água do cimento MOS. O procedimento utilizado nesta pesquisa para avaliar a resistência à água do cimento, foi adaptado na metodologia experimental do projeto.

Figura 6. Efeito da sílica ativa na resistência mecânica (esquerda) e na água (direita).



Fonte: Figura adaptada de Hao, Li e Zhao, (2019)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O método de pesquisa experimental foi adotado para o desenvolvimento do projeto, como um método eficaz para analisar as relações de causa e efeito entre as variáveis que serão utilizadas. A metodologia experimental foi desenvolvida em condições laboratoriais, para tanto, contou com toda a estrutura do Laboratório de Construções e Ambiente da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da USP Pirassununga e associações com outros laboratórios da USP.

4.1. Materiais

A matéria-prima adotada para o desenvolvimento desta pesquisa foi a seguinte: óxido de magnésio (MgO), sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), calcário dolomítico (CD) como carga inerte e fibras de eucalipto branqueadas.

4.1.1. Constituintes do cimento de oxissulfato de magnésio

Para compor a matriz do cimento MOS, o MgO adotado foi o óxido de magnésio reativo, (Q-MAG-200-AR), obtido pela calcinação controlada do MgCO_3 a 1000°C e fornecido por RHI Magnesita, MG, Brasil.

Como carga mineral nas composições foi utilizado o calcário dolomítico (CD), fornecido pela Infibra situada em Leme-SP, Brasil. A incorporação do calcário na matriz contribui na diminuição do calor liberado durante a formação exotérmica do cimento, além de reduzir choques térmicos que podem ocorrer (STANDARD, 2017), como também, pode causar a densificação da microestrutura através do efeito de preenchimento (RUAN; UNLUER, 2017). Além disso, foi relatado que a adição do calcário tem um efeito positivo na difusão de dióxido de carbono nas pastas de cimento (LI; SU; GAO, 2022b).

A fase líquida das composições foi preparada utilizando sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), no estado sólido, com solubilidade na água, e fornecido através do Projeto “EMBRAPII MCE - Aproveitamento integral do serpentinito: desenvolvimento de insumos para a construção”.

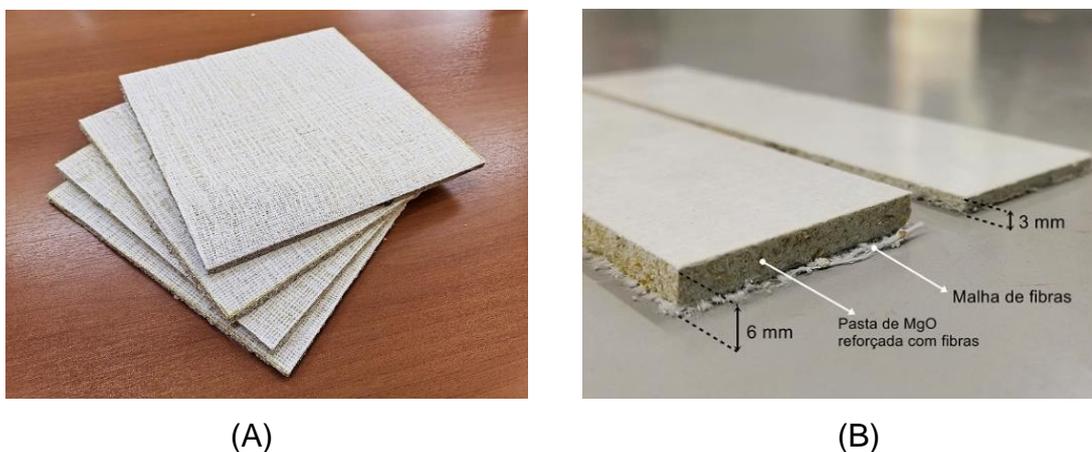
4.1.2. Materiais para a produção de painéis leves de MOS reforçados com fibras de celulose

Os compósitos foram confeccionados pelo método de sucção e prensagem, com o intuito de avaliar a aplicação das fibras celulósicas em materiais compósitos com matriz de cimento MOS, e otimizar o procedimento de moldagem. Como elemento de reforço, foi utilizada a polpa celulósica de *Eucalyptus urograndis*, formado pelas espécies de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, por ser uma das polpas mais comumente utilizadas pela indústria de papel no Brasil, além de ser usadas em anteriores pesquisas com matrizes à base de magnésia, obtendo satisfatórios resultados em suas propriedades (MÁRMOL DE LOS DOLORES, 2017).

4.1.3. Placas comerciais de cimento de oxissulfato de magnésio

Recentemente, o uso desse tipo de cimento tem sido utilizado principalmente na produção de painéis leves para coberturas na construção civil. No entanto, sua instabilidade em condições de alta umidade, ocasionam a redução de sua resistência mecânica e, conseqüentemente, diminuiu sua inserção no mercado em uma escala maior. Nesse contexto, com o objetivo estudar o comportamento de placas comerciais de cimento MOS frente a ciclos de envelhecimento acelerado, foram obtidas 30 placas de cimento magnésiano (Figura 7 (A)) com dimensões de 200 x 200 x 3 mm e 30 placas com dimensões de 200 x 200 x 6 mm, através do projeto “EMBRAPII MCE – Produtos para a construção civil a partir de processamento inovador de minério contendo Silicatos Básicos de Magnésio Hidratados” da empresa CIVINDA indústria e comércio de materiais para construção civil Ltda.

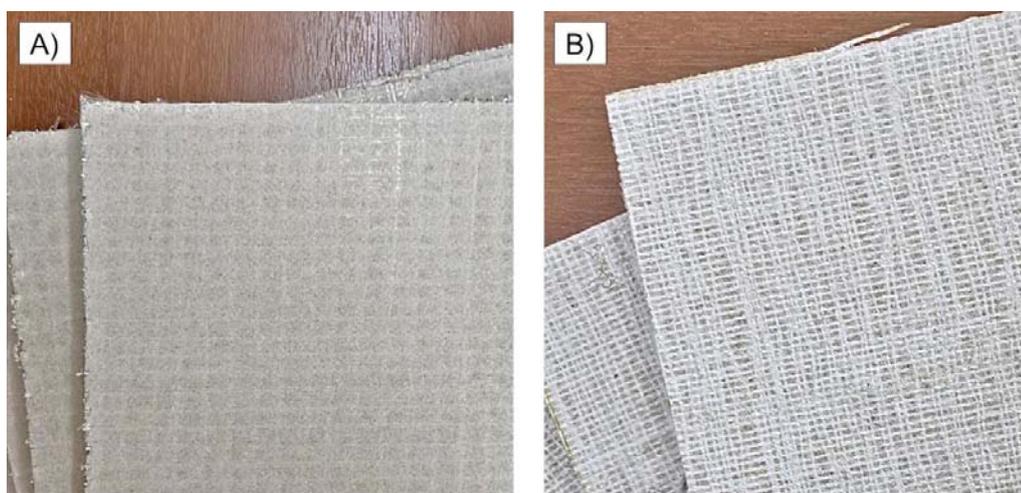
Figura 7. Placas de cimento magnésiano (A) e corpos de prova (B)



Fonte: Própria autoria.

As placas são compostas por uma matriz cimentícia de cimento MOS reforçada com partículas lignocelulósicas e duas malhas de fibra de vidro localizadas na parte superior e inferior das placas. As fibras de vidro têm diferenças em sua composição, a malha de fibras posicionada na superfície das amostras (malha principal) possui maior quantidade de fios nas fibras em relação a malha localizada entre a superfície lisa das amostras e a matriz cimentícia (malha secundária). A Figura 8, ilustra a diferença de composição das malhas de fibras de vidro.

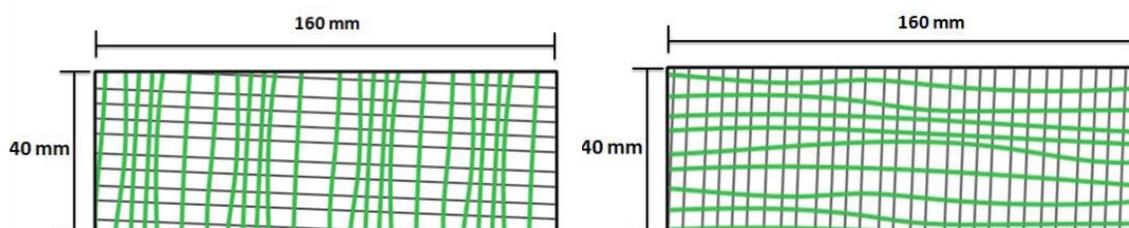
Figura 8. Malha secundária (A) e principal (B) de fibras de vidro



Fonte: Própria autoria.

Os dois grupos das placas foram cortadas por via úmida, nas seguintes dimensões: 160 x 40 x 3 mm e 160 x 40 x 6 mm. O corte das placas foi feito em relação à orientação da malha principal de fibras de vidro. A malha principal tem fibras orientadas em diferentes direções, sendo a direção principal denominada como paralela, onde as fibras estão mais ordenadas e paralelas à seção de corte das amostras. Já no corte da outra orientação, as fibras estão ordenadas de maneira perpendicular à seção de corte das amostras. A distribuição da malha de vidro pode ser observada na Figura 9.

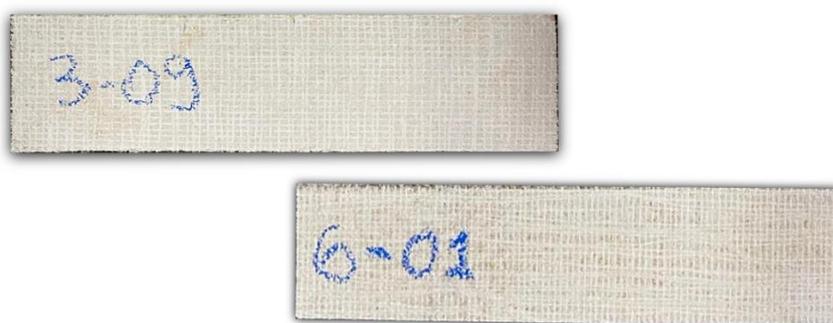
Figura 9. Direção paralela (esquerda) e perpendicular (direita) das fibras na malha principal



Fonte: Própria autoria.

Os corpos de prova foram identificados por marcador lápis dermatográfico de cera, no seguinte padrão de identificação, conforme exemplo: 3-0N (sendo 3 a espessura da placa e N o número do corpo de prova) e 6-0N (sendo 6 a espessura da placa e N o número do corpo de prova) assim por diante (Figura 10), para todos os corpos de prova.

Figura 10. Identificação dos corpos de prova



Fonte: Própria autoria.

4.2. Metodologia

A pesquisa foi desenvolvida em duas etapas diferentes. Na **ETAPA 1**, o objetivo principal foi o desenvolvimento e avaliação de diferentes formulações de cimento MOS a partir de materiais comerciais de pureza industrial (MgO) e analítica (MgSO₄) e adições minerais, a fim de determinar a composição com as melhores propriedades a ser aplicada na produção dos materiais compósitos. Durante a **ETAPA 2**, foram produzidos painéis leves com matriz de cimento MOS reforçados com fibras celulósicas com objetivo de otimizar o procedimento de moldagem de 'Sucção à Pressão Negativa e Prensagem', nesta etapa também foram caracterizadas as placas comerciais de cimento MOS.

4.2.1. Preparação e caracterização de materiais

As técnicas de caracterização para determinar as propriedades da matéria-prima estão resumidas na Tabela 3. Algumas das propriedades desses materiais foram fornecidas pelos fabricantes dos materiais.

Tabela 3. Técnicas de caracterização das matérias-primas

Método de ensaio	Característica
Picnometria de gás hélio	Densidade real
Granulometria laser	Distribuição granulométrica
Difração de raios X (DRX)	Fases cristalinas
Fluorescência de raios X (FRX)	Composição química em óxidos elementares
Método de hidratação	Teor de magnésia ativa (α MgO)
Ensaio de Área Superficial (BET)	Área de superfície específica

Fonte: Própria autoria.

A caracterização das placas comerciais de cimento MOS foi realizada com base na metodologia experimental apresentada na ETAPA 2.

4.2.1.1. Caracterização dos constituintes da matriz cimentícia

Durante a primeira fase do projeto, foi realizada a caracterização dos constituintes da matriz cimentícia (MgO, CD).

A composição química foi determinada pela técnica de análise de fluorescência de raios X (FRX), utilizando o espectrômetro da marca Malvern Panalytical, modelo Zetium, do Laboratório de Caracterização Tecnológica, no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Universidade de São Paulo. A Perda ao Fogo (PF) foi realizada a 1020°C, a fim de calcular o teor dos materiais voláteis presentes nos materiais, o ensaio consiste na calcinação de 1000 g de material durante 2 horas em forno do tipo mufla. Para calcular os valores de perda ao fogo, a Equação (1) foi utilizada.

$$PF = \frac{MQ - MS}{MS} \times 100 \quad (1)$$

Onde,

PF: Perda ao fogo;

MQ: Massa do material submetido à temperatura de 1020°C;

MS: Massa do material antes da queima.

Os valores da composição química e perda ao fogo do óxido de magnésio (MgO) e calcário dolomítico (CD) são apresentados na Tabela 4. O sulfato de magnésio heptahidratado (sal de Epsom de grau comercial, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi produzido com uma pureza de 99,83%.

Tabela 4. Composição química do MgO e CD.

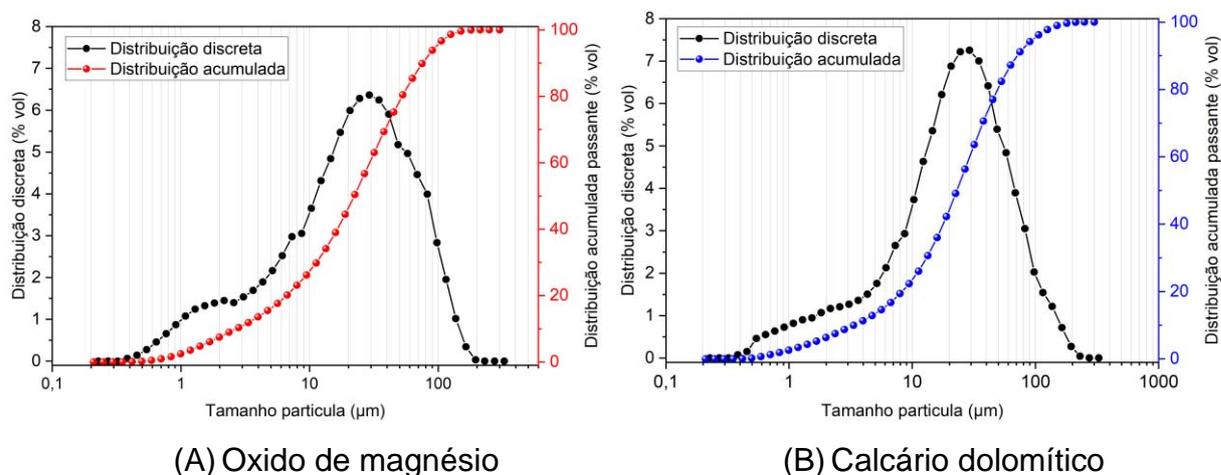
Material	% em massa									
	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	Cl	K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	PF
MgO	94,1	0,09	0,28	0,26	0,06	-	1,47	0,18	0,91	2,62
CD	7,60	1,03	3,99	0,13	-	0,22	43,9	0,09	0,42	42,4

Fonte: Própria autoria.

A distribuição granulométrica foi determinada em um granulômetro a laser Helos KR (Sympatec), com intervalo de análise de 0,1 a 350 μm . Enquanto a densidade real foi determinada através de picnometria de gás Hélio, utilizando o picnômetro Ultrapycnometer 1000, da marca Quantachrome, por meio de uma variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido, este tipo de gás, é utilizado devido à sua natureza inerte e facilidade de penetração nos poros acessíveis da amostra, por causa do pequeno tamanho dos seus átomos (CARVALHO DE ARRUDA, 2014).

O MgO apresentou área superficial específica de 26,71 m^2/g (SSA) e densidade de 3,45 g/cm^3 . O calcário dolomítico (CD) apresentou densidade aparente de 2,79 g/cm^3 . As distribuições de tamanho do MgO e CD são apresentadas na Figura 11. Os tamanhos médios de partícula (D50) de LBM e CD são 22,20 μm e 23,10 μm , respectivamente.

Figura 11. Distribuição discreta e acumulada dos tamanhos das partículas do MgO e CD.



Fonte: Própria autoria.

O teste de hidratação é uma metodologia chinesa, padronizada pelo WB/T1019 (2002). De acordo com (DONG; YU; ZHANG, 2010), apenas o MgO ativo pode reagir com a água para formar $Mg(OH)_2$. Com base nessa perspectiva, podemos determinar o conteúdo de MgO ativo no LBM pela Equação (2).

$$\eta = \frac{40(m_2 - m_1)}{18m_1} \quad (2)$$

Onde, m_1 é a massa (g) do MgO antes de reagir com água e m_2 é a massa (g) após reagir com água durante 3 h a 105°C, respectivamente.

Foi utilizado um Erlenmeyer com 125 mL de água deionizada, que foi aquecida até atingir a temperatura indicada de 80°C; atingida a temperatura desejada, adicionou-se o MgO (2,5 g), e a solução foi misturada com um agitador magnético, cobriu-se com papel alumínio para evitar o escape de água por evaporação. Os tempos de hidratação foram de 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150 e 180 minutos, a fim de estudar a cinética de hidratação. Posteriormente os produtos foram filtrados e lavados com álcool para se remover toda a água, e finalmente secos a 105°C durante 24 h para remover toda a água que não havia sido quimicamente combinada. Com base na Equação (2), o peso da amostra preparada foi utilizado para calcular a taxa de hidratação do MgO. O teor de MgO ativo foi determinado em 63%, após 3h de hidratação.

4.2.1.2. Preparação de polpa celulósica de eucalipto

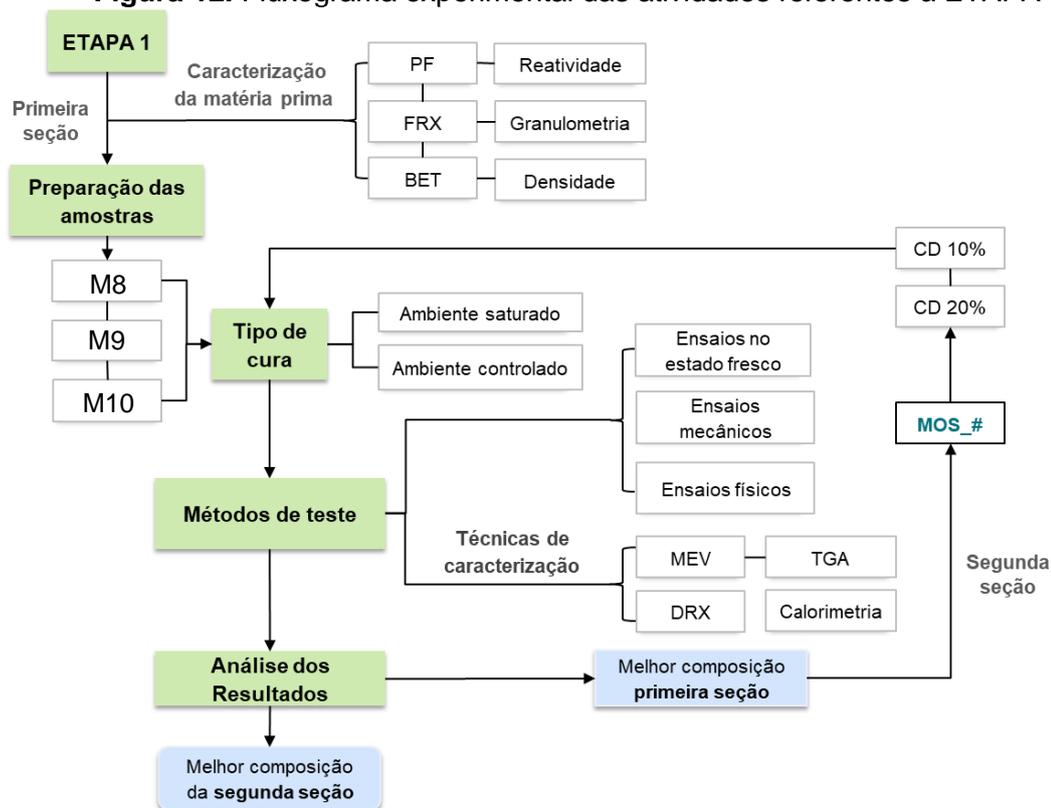
Foram adquiridas folhas secas de papel à base de eucalipto branqueado. Para preparar a polpa celulósica, foi necessário passar por um processo de desintegração das folhas, antes de realizar a produção dos painéis leves. O procedimento experimental para a produção da polpa celulósica de eucalipto foi o seguinte:

1. Corte das folhas em tamanhos menores ao inicial até obter 420 g;
2. Desintegração das folhas separadas, em um misturador Siemens, modelo LA7083-4LB90-Z, com 20 L de água, durante 1h;
3. Após a desintegração, foi realizado uma drenagem manual da água com ajuda de um filtro de tecido;
4. O excesso de água, foi drenado por centrifugação durante 10 min;
5. A desintegração final das polpas celulósicas foi realizada por meio de um misturador mecânico, durante 5 minutos;
6. As polpas celulósicas foram guardadas em sacos plásticos, e armazenadas em refrigeração controlada (0 – 7°C).

4.2.2. ETAPA 1

A primeira etapa da pesquisa é dividida em duas seções, a fim de estudar o efeito dos materiais presentes nas formulações e determinar a composição que será utilizada para a produção de compostos na segunda etapa. A primeira seção tem como objetivo estudar o efeito da relação molar no desempenho das pastas de cimento oxissulfato de magnésio (MOS) e suas reações de hidratação. A segunda seção analisará os efeitos da substituição de óxido de magnésio (MgO) por calcário dolomítico (CD) nas propriedades mecânicas, físicas e reológicas e a formação das fases de hidratação. De acordo com os resultados mecânicos e físicos obtidos na segunda seção, o sistema combinado ideal para a produção de compostos reforçados com fibras na segunda etapa foi selecionado. O procedimento experimental da etapa 1 é apresentado na Figura 12.

Figura 12. Fluxograma experimental das atividades referentes à ETAPA 1



Fonte: Própria autoria.

4.2.2.1. Preparação das amostras

Para a produção do cimento MOS, serão preparadas pastas a partir da mistura do óxido de magnésio, sulfato de magnésio em solução com água e calcário dolomítico, separando a produção em duas seções, como se descreve no ponto 4.2.2.

Com base em pesquisas anteriores, as amostras foram preparadas de acordo com a relação molar $\text{MgO}:\text{MgSO}_4:\text{H}_2\text{O}$, foram produzidas três composições sem adição de calcário dolomítico, para avaliar o efeito do aumento da relação molar MgO/MgSO_4 nas propriedades do cimento MOS. A relação molar $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ foi definida em 20 para todas as formulações considerando estudos recentemente publicados (CHEN *et al.*, 2018a, 2018b; LI *et al.*, 2021; TANG *et al.*, 2020a); a porcentagem de MgSO_4 em solução deve ser maior ou igual de 25%, para promover a formação de fases de hidratação com melhores propriedades mecânicas, como a fase 318 e fase 512, porcentagens de até 50% foram avaliados em outras pesquisas, proporcionando bons rendimentos em propriedades mecânicas e durabilidade de fibras (BA *et al.*, 2019b; MARMORATO; GLADIS, 2014). Para estudar o efeito da incorporação do calcário dolomítico como substituição do MgO , foram preparadas

duas misturas com 10% e 20% de substituição em massa do MgO. As proporções de mistura são dadas na Tabela 5.

A relação água-cimento (A/C) das pastas de cimento MOS foi calculada de acordo com a Equação (3). Nesta equação, M_{A75} , M_{MgO} , M_{SM25} , e M_{CD} são os pesos de água em solução de sulfato de magnésio (75% em peso), MgO, sulfato de magnésio anidro em solução de sulfato de magnésio (25% em peso) e CD, respectivamente.

$$\frac{A}{C} = \frac{M_{A75}}{M_{MgO} + M_{SM25} + M_{CD}} \quad (3)$$

Tabela 5. Composição dos cimentos de oxissulfato de magnésio.

Misturas	Relação molar MgO:MgSO ₄ :H ₂ O	Calcário dolomítico (% em massa do MgO)	Relação A/C
M8	8:1:20	-	0,70
M9	9:1:20	-	0,64
M10	10:1:20	-	0,59
M_DL10*	10:1:20	10	0,59
M_DL20*	10:1:20	20	0,59

DL = *Dolomitic limestone* (Calcário dolomítico)

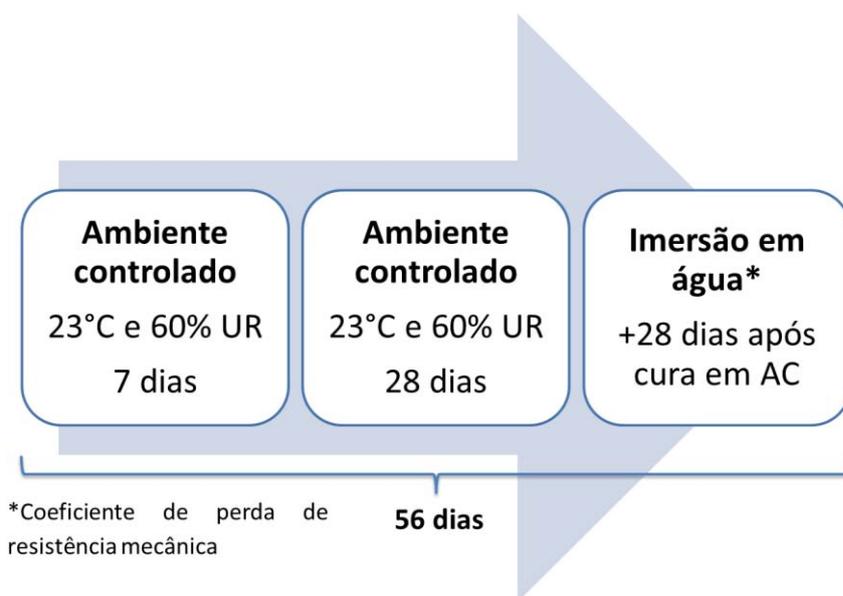
Fonte: Própria autoria.

Para preparação das amostras, o MgSO₄·7H₂O foi dissolvido em água deionizada em aproximadamente 80°C, resultando em uma solução com 25% de concentração de MgSO₄. Em seguida, a quantidade necessária de pó de MgO foi homogeneizada com calcário dolomítico por 1 minuto, no caso das misturas com CD, e logo depois, a solução foi adicionada à mistura seca e em seguida quatro minutos de mistura foram aplicados para preparar as pastas de cimento MOS. Uma variedade de pastas de cimento MOS com diferentes razões molares MgO:MgSO₄:H₂O foram moldadas em moldes cilíndricos de 50 mm de altura x 25 mm de diâmetro (6 amostras de teste cilíndricas replicadas, por tempo de cura).

As pastas frescas foram curadas nas primeiras 24 horas em cura selada com umidade relativa superior a 80%, logo após, os corpos de prova foram para câmara climática com temperatura de 23 ± 2°C, e, umidade relativa de 60 ± 5% até as idades

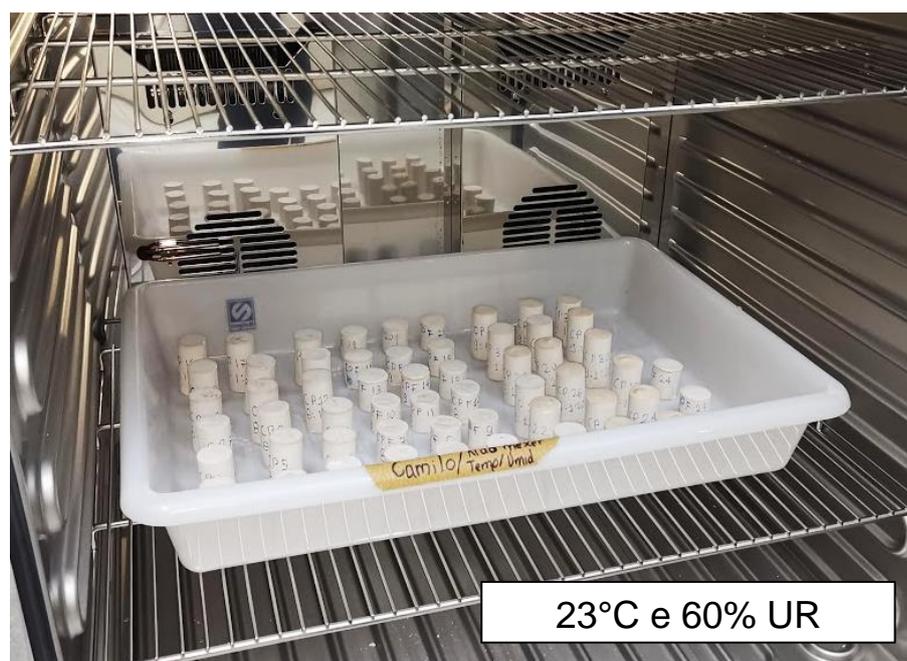
de análise (7 d e 28 d), conforme mostrado na Figura 14. Após a cura em ambiente controlado durante 28 dias, alguns corpos de prova foram imersos em água a $20 \pm 3^\circ\text{C}$ durante 28 dias, para estudar a resistência à água do cimento, conforme apresentado na Figura 13.

Figura 13. Regime de cura dos cimentos MOS produzidos.



Fonte: Própria autoria.

Figura 14. Câmara climática com controle de temperatura e umidade.



Fonte: Própria autoria.

4.2.2.2. Métodos de teste

O teste de tempo de pega das pastas, foi realizado de acordo com a norma ASTM C807-05 "*Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement Mortar by Modified Vicat Needle*", com o auxílio do aparelho Vicat. A reometria rotacional foi também aplicada às pastas de cimento MOS, utilizando um reómetro HAAKE™ MARS™, que é um recipiente cilíndrico rotativo com uma cabeça de medição que mede a quantidade de torque gerado num impulsor fixado concentricamente devido à resistência ao cisalhamento do material que flui em torno das suas lâminas (CARDOSO *et al.*, 2014).

Foi realizado o teste de resistência à compressão da pasta de cimento MOS, conforme a norma (ASTM INTERNATIONAL, 2014), aos 7 e 28 dias de cura controlada, foram utilizadas amostras de teste cilíndricas (50 mm de altura × 25 mm de diâmetro), o procedimento experimental foi feito no Laboratório de Construções e Ambiente da FZEA – USP, na máquina universal de ensaios EMIC, modelo DL3000. A taxa de deformação foi de 0,3 mm/min. O valor médio de seis amostras foi registado como a resistência à compressão final para cada mistura.

O coeficiente de perda de resistência é utilizado para determinar a resistência à água das amostras, conforme (GOMES *et al.*, 2021a; HAO; LI; ZHAO, 2019; HU *et al.*, 2020; ZHANG *et al.*, 2020). Após a cura em ambiente controlado por 28 dias, 6 corpos de prova foram colocados em água a $20 \pm 3^\circ\text{C}$, a resistência à compressão das amostras após 28 dias de imersão em água foi medida e utilizada para calcular o coeficiente de perda de resistência à compressão na água (K_{cn}) da amostra. O coeficiente é calculado de acordo com a Equação (4).

$$K_{cn} = \frac{R_{C,N}}{R_{C,28}} \quad (4)$$

Onde,

K_{cn} : Coeficiente de perda de resistência à compressão;

$R_{C,N}$: Resistencia à compressão da amostra após imersão em água por N dias;

$R_{C,28}$: Resistencia à compressão da amostra curada ao ar (cura controlada) por 28 dias.

As propriedades físicas de massa específica real (ρ_r), absorção de água por imersão (A) e índice de vazios (I_v) foram determinadas após a cura ao ar de 7 e 28 dias, com base na norma ABNT NBR 9778 (ABNT NBR, 2005), o cálculo é feito de acordo com as Equações (5), (6) e (7).

$$I_v = \frac{m_{sat} - m_s}{m_{sat} - m_i} \quad (5)$$

$$\rho_r = \frac{m_s}{m_s - m_i} \quad (6)$$

$$A = \frac{m_{sat} - m_s}{m_s} \times 100 \quad (7)$$

Onde,

m_{sat} é a massa da amostra saturada em água após imersão e fervura (g)

m_s é a massa da amostra seca em estufa à $105 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 72 h (g)

m_i é a massa da amostra saturada imersa em água (g)

As reações de hidratação das pastas de cimento MOS foram monitoradas por Calorimetria Isotérmica, Difração de raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise Termogravimétrica (TGA). Com essa finalidade, amostras após o teste de resistência à compressão foram utilizadas. Para a execução dos ensaios, as amostras foram trituradas em moinho de almofariz, da marca Marconi, modelo MA590 e, em seguida, imersas em acetona com o objetivo de interromper as reações de hidratação. Apenas partículas que passaram por uma peneira de 75 μm (malha #325) foram consideradas para os testes de DRX e TGA. Já para o ensaio de MEV, fragmentos com comprimento aproximado de 5 mm foram incorporados em resina epóxi misturada com relação de resina e catalisador de 7:1 e, após endurecimento, polidos com lixas metalográficas de carboneto de silício.

A liberação de calor durante a hidratação das pastas de cimento MOS foi quantificada usando Calorimetria Isotérmica com TAM Air, TA Instruments, com precisão de $\pm 20 \mu\text{W}$, por 72 h. A coleta de dados começou 4 minutos após a adição de MgO e CD à solução de sulfato de magnésio. A identificação da composição

cristalina foi obtida com o DRX das amostras em pó e foi realizada utilizando um difratômetro de raios X Horiba LA-960 com radiação $\text{CuK}\alpha$ gerada a uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 30 mA, e varredura entre 5–65° (2θ) a 10°/min. A termobalança, Libra 209 F1, Netzsch, foi utilizada para medir a decomposição térmica de produtos hidratados, em atmosfera de N_2 , de 30 a 1000°C a uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto, a interpretação e identificação das fases presentes nos ensaios de TGA e no DRX, foi realizada a partir dos dados do *Handbook of thermogravimetric system of minerals* (FÖLDVÁRI, 2011) e fichas cristalográficas do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD®). Um microscópio eletrônico de varredura, Hitachi TM3000, foi utilizado para coletar imagens, e as medições EDS foram realizadas com um SwiftED3000, de Oxford Instruments. A tensão de aceleração usada para a análise MEV foi de 15 kV.

4.2.3. ETAPA 2

Durante a etapa 2 do projeto de pesquisa, foram produzidos painéis leves reforçados com fibras de celulosa, compostos por uma matriz de cimento MOS desenvolvida na etapa 1, reforçada com polpa de eucalipto. Nesta etapa é apresentada também, a metodologia utilizada na caracterização das placas comerciais de cimento MOS.

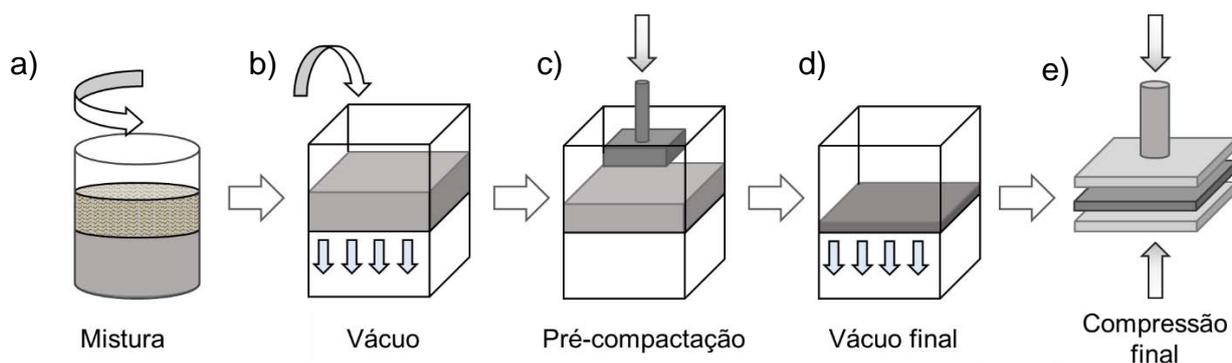
4.2.3.1. Produção de painéis leves de cimento MOS reforçados com fibras de celulose

Os painéis de fibrocimento foram confeccionados em escala laboratorial utilizando o procedimento de moldagem de ‘Sucção à Pressão Negativa e Prensagem’, conforme descrito em detalhes por Savastano et al. (SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, 2000), e apresentado na Figura 15.

O processo de fabricação dos painéis começa com a mistura de todos os componentes presentes nas formulações (a), para esse fim é utilizado um agitador mecânico com altura e velocidade de rotação da lâmina variáveis, em seguida, a suspensão é transferida para uma caixa de moldagem para iniciar a consolidação dos painéis, um vácuo é aplicado para drenar o excesso de água (b), posteriormente, é realizada uma pré-compactação manual (c), logo após, uma drenagem final por vácuo (550mm Hg) (d) é aplicada, uma vez que a maior parte da água é removida e

superfícies planas são alcançadas, os painéis são colocados entre placas de aço e é aplicada uma pressão de compactação de 3,2 MPa durante 5 minutos (e) para obter a conformação do produto final, com medidas de 200 x 200 mm e espessura aproximada de 6 mm.

Figura 15. Procedimento de moldagem “Sucção à Pressão Negativa e Prensagem” para produção de fibrocimento.



Fonte: Própria autoria.

4.2.3.2. Métodos de teste dos compostos

O objetivo principal da produção dos painéis leves foi de otimizar o procedimento de moldagem de ‘Sucção à Pressão Negativa e Prensagem’, nesse contexto, a caracterização das propriedades, será realizada em estudos posteriores. No entanto, com o intuito de estudar o comportamento de placas comerciais de cimento MOS, e avaliar a degradação deste tipo de cimento, foi realizada a caracterização de placas comerciais de cimento MOS, frente a ciclos de envelhecimento acelerado. Os métodos de ensaios mecânicos, físicos e microestruturais são apresentados a seguir.

A caracterização da matriz cimentícia, para a identificação das fases e os intervalos de decomposição destas, foi realizada por meio de difração de raios X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA), respectivamente. As amostras foram preparadas por meio da trituração do material em moinho com almofariz para redução das partículas em tamanhos menores que 75 μm , conforme descrito anteriormente. As propriedades físicas foram determinadas de acordo com a norma ASTM-C948-81 (ASTM INTERNATIONAL, 2016a). Sendo as seguintes propriedades analisadas: absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA).

Para a caracterização mecânica das placas comerciais e painéis leves, foram realizados ensaios de flexão em 4 pontos, de acordo com a ASTM C1185 – 08 (2016) (ASTM C1185-12, 2012), antes e após os ciclos de envelhecimento. Os testes foram executados em uma máquina universal de ensaios (EMIC), modelo DL 30000, equipada com uma célula de carga de 1 kN e empregando uma configuração de flexão de 4 pontos com um comprimento máximo suportado de 135 mm, para a determinação dos valores médios de módulo de ruptura (MOR), módulo elástico (MOE), limite de proporcionalidade (LOP) e energia específica (EE), de acordo com as Equações (8), (9), (10) e (11), respectivamente. As configurações e os cálculos seguem os procedimentos sugeridos pela norma ASTM C1185 – 08 (2016) (ASTM INTERNATIONAL, 2016b).

$$MOR = \frac{P_{max} \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (8)$$

$$MOE = \frac{276 \cdot L^3}{b \cdot h^3} \cdot m \quad (9)$$

$$LOP = \frac{P_{lop} \cdot L}{b \cdot h^2} \quad (10)$$

$$EE = \frac{\int F \cdot d\varepsilon}{b \cdot h} \quad (11)$$

Onde,

P_{max} é a carga máxima aplicada;

P_{lop} é a carga máxima aplicada na região elástica, ou seja, na parte linear da curva força x deflexão;

h é o maior intervalo entre os suportes;

b é a largura do corpo de prova

Para um melhor controle do teor de umidade dos corpos de prova a serem ensaiados, serão adotadas duas condições a serem realizadas antes dos ensaios:

- Imersão por 24 horas em água à temperatura ambiente ($25 \pm 5^\circ\text{C}$);

- Secagem por 24h a temperatura de $100 \pm 5^\circ\text{C}$.

As propriedades físicas, densidade aparente (DA), absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) dos compostos, após a cura acelerada, foram determinadas seguindo os procedimentos especificados pela norma ASTM ASTM-C948-81 (ASTM INTERNATIONAL, 2016a). Os cálculos serão realizados de acordo com as Equações (12), (13) e (14).

$$DA = \frac{M_S}{M_{SA} - M_I} \times \rho \quad (12)$$

$$AA = \frac{M_{SA} - M_S}{M_S} \times 100 \quad (13)$$

$$PA = \frac{M_{SA} - M_S}{M_{SA} - M_I} \quad (14)$$

Onde,

M_{SA} é a massa da amostra saturada em água e com superfície seca (g);

M_S é a massa da amostra seca à 105°C durante 24h (g);

M_I é a massa da amostra imersa em água (g);

ρ é a densidade da água (g/cm^3).

A variação dimensional dos painéis, foi realizada antes dos ciclos de envelhecimento, de acordo com a norma NBR 15498 (ABNT, 2018). Os valores da variação dimensional por umidade são calculados pela média aritmética dos valores obtidos, conforme a Equação (15).

$$v = \frac{l_i - l_f}{l_f} \cdot 100 \quad (15)$$

Onde,

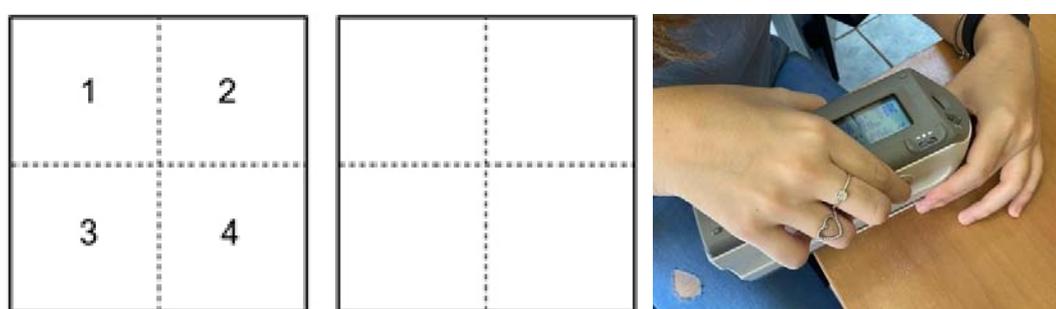
v , é a variação dimensional, expressa em porcentagem (%);

l_i , é o comprimento inicial;

l_f , é o comprimento final.

Com o intuito de realizar uma análise preliminar da degradação superficial das placas, o teste de colorimetria foi realizado para avaliar a mudança de cor na superfície. Após a cura acelerada, as placas foram imersas em água durante 7 e 14 dias, seguido pela secagem a uma temperatura de 60°C durante 24 h, para cada tempo de imersão, com o propósito de eliminar a água superficial das amostras. A medição foi realizada por meio do espectrofotômetro Konica Minolta CM-2500d em 4 pontos diferentes de cada painel, de acordo com a Figura 16, não foi realizado qualquer tratamento de superfície, tipo alisamento ou lixamento.

Figura 16. Medição de colorimetria em 4 pontos.



Fonte: Própria autoria.

O espaço de cor $L^*a^*b^*$, também conhecido como espaço de cor CIELAB, foi utilizado, dado que correlaciona consistentemente os valores de cor com a percepção visual. As diferenças de cor são definidas pela comparação numérica entre a amostra imersa e o padrão (após cura acelerada). Ela indica as diferenças absolutas nas coordenadas de cor entre a amostra e o padrão e são conhecidas como Deltas (Δ). Os Deltas para L^* (ΔL^*), a^* (Δa^*) e b^* (Δb^*) podem ser negativas (-) ou positivas (+). A diferença total, Delta E (ΔE), todavia, é sempre positivo. São expressas como:

ΔL^* = diferença em mais claro e escuro (+ = mais claro, - = mais escuro)

Δa^* = diferença em vermelho e verde (+ = mais vermelho, - = mais verde)

Δb^* = diferença em amarelo e azul (+ = mais amarelo, - = mais azul)

ΔE = diferença total de cor

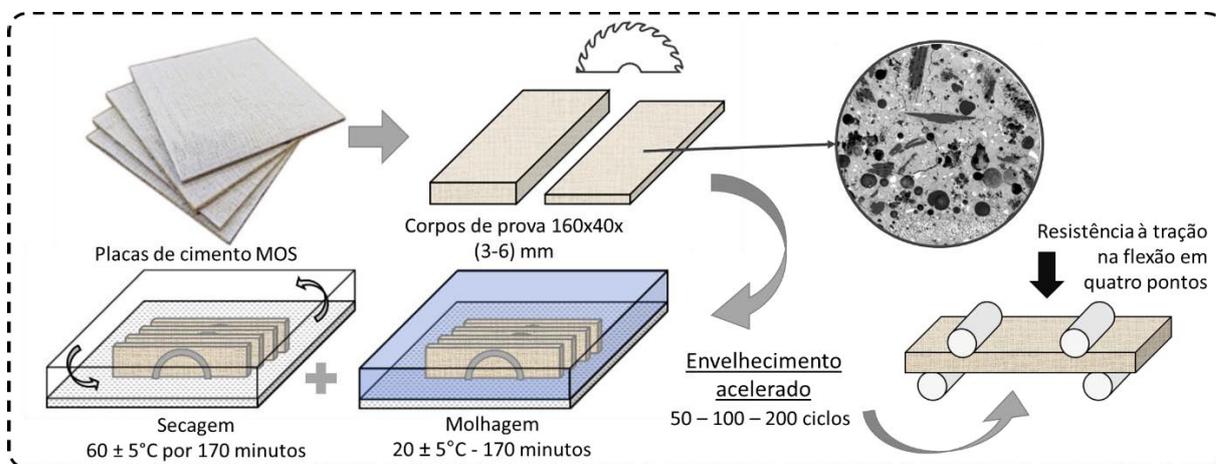
Para determinar a diferença total de cor entre as três coordenadas é utilizada a seguinte equação (16):

$$\Delta E = [\Delta L \times 2 + \Delta a \times 2 + \Delta b \times 2] \times 0.5 \quad (16)$$

As placas comerciais de cimento magnesiano foram expostas a ciclos de envelhecimento acelerado. Esse ensaio visa acelerar o processo de deterioração natural das placas, utilizando ciclos de imersão e secagem, permitindo um melhor entendimento do comportamento do material a longo prazo. Os corpos-de-prova são sucessivamente saturados em água a $20 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 170 minutos, após um intervalo de 10 minutos, a água é retirada e os corpos são aquecidos à temperatura de $60 \pm 5^\circ\text{C}$ por 170 minutos, em estufa ventilada; para início de um novo ciclo é dado outro intervalo de 10 min à temperatura ambiente, conforme o recomendado pela Norma EN 494:2012 (EN494, 2007).

A duração de um ciclo é dada pela saturação e posterior secagem total dos corpos-de-prova. Foram realizados 50, 100 e 200 ciclos de envelhecimento acelerado. Um resumo do procedimento experimental aplicado nas placas comerciais para o teste de envelhecimento acelerado é apresentado na Figura 17.

Figura 17. Procedimento de envelhecimento acelerado das placas comerciais.



Fonte: Própria autoria.

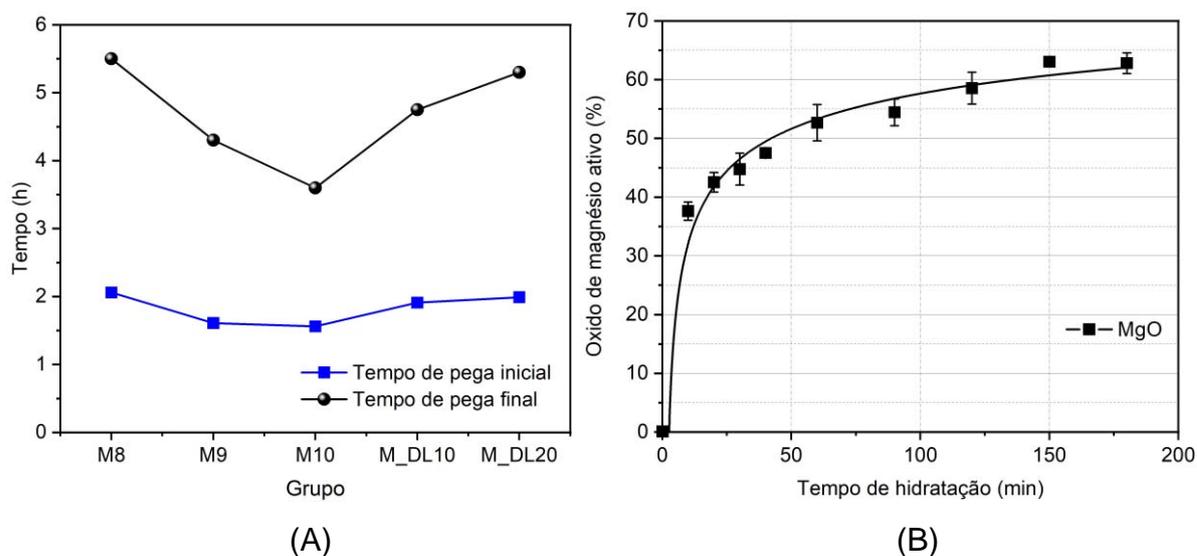
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. EFEITO DA RELAÇÃO MOLAR E CALCÁRIO DOLOMÍTICO NAS PROPRIEDADES DO CIMENTO DE OXISSULFATO DE MAGNÉSIO

5.1.1. Tempo de pega

A Figura 18 mostra o tempo de pega das pastas de cimento MOS com diferentes razões molares de $MgO/MgSO_4$ e teores de CD. Pode-se observar, que o aumento da relação molar diminui significativamente os tempos de pega final das pastas. Para as amostras M9 e M10, os tempos de pega final foram diminuídos em 22% e 34%, respectivamente, quando comparados com M8. Entretanto, para tempos de pega inicial, o aumento da relação molar, não teve um efeito significativo no tempo, isso deve-se ao processo de hidratação do óxido de magnésio. Conforme ilustrado na Figura 18 (B), a hidratação do MgO sofre um rápido crescimento seguido de uma desaceleração, e os pontos de inflexão das curvas apareceram no tempo de hidratação de 2 horas, o que corresponde aos tempos de pega inicial das composições (XING *et al.*, 2018). Além disso, o aumento da quantidade de calcário dolomítico como substituição do MgO aumentou substancialmente o tempo de pega final, embora não tenha alterado significativamente o tempo de pega inicial da mistura M10. Em geral, uma menor concentração de MgO no cimento MOS, retarda e prolonga o processo de hidratação e tempo de pega final das pastas, respectivamente. No entanto, o tempo de pega inicial das pastas, depende principalmente do teor de MgO ativo e a cinética da hidratação. O efeito retardador da substituição de MgO por CD pode ter influência no desenvolvimento das resistências iniciais, explicado em detalhes em 5.1.4, posteriormente.

Figura 18. Tempo de pega de pastas de cimento MOS (A) e cinética de hidratação de MgO (B)

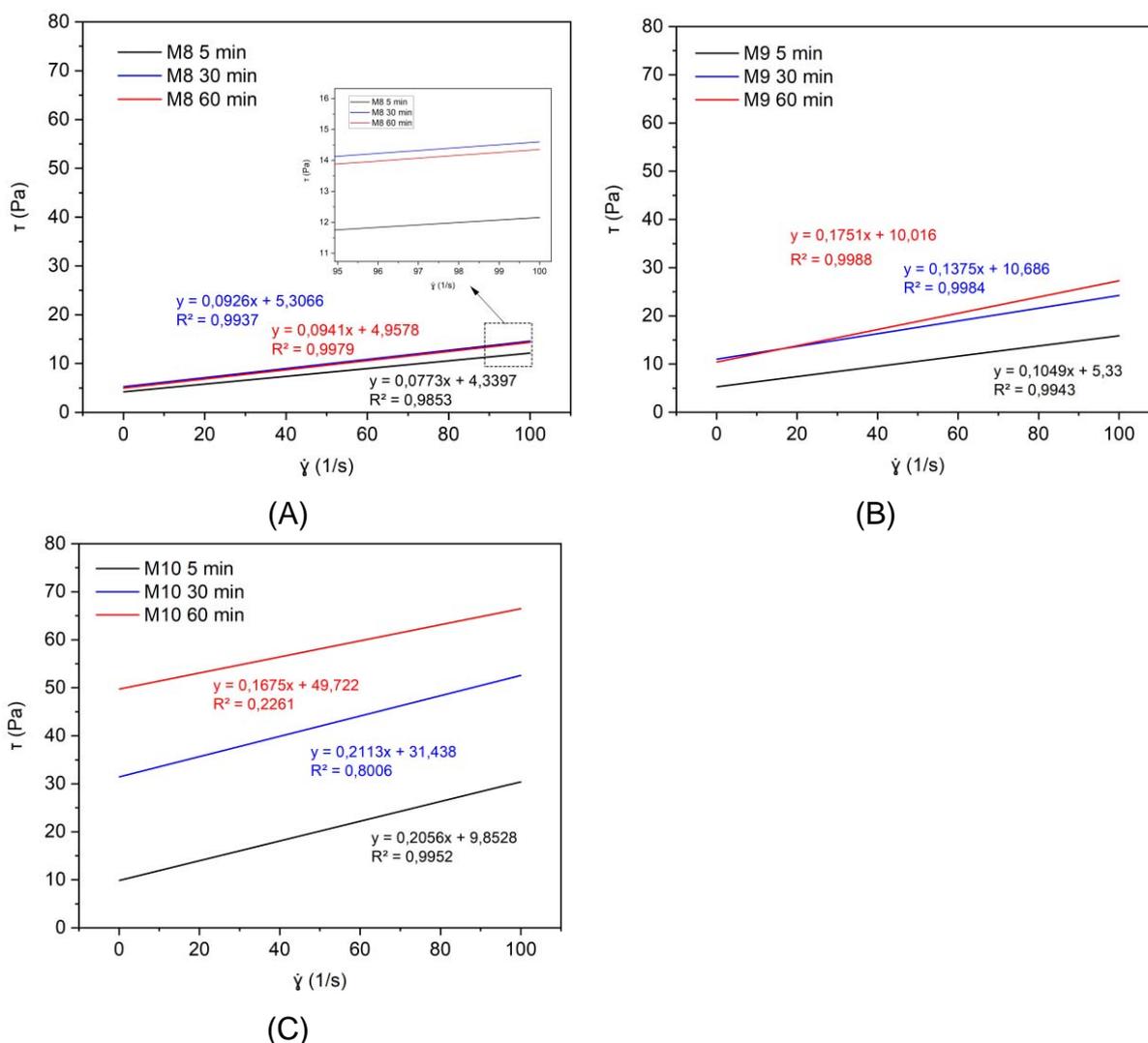


Fonte: Própria autoria.

5.1.2. Comportamento reológico

Os resultados do teste de reometria (tensão vs. taxa de cisalhamento) das pastas de cimento MOS sem adição do filler em diferentes tempos de mistura/repouso (5 min, 30 min e 60 min) são mostrados na Figura 19. Nos gráficos é apresentado o modelo linear das curvas de desaceleração dos ciclos de cisalhamento aplicados às pastas de cimento MOS, observa-se que, a diminuição da relação W/C, relacionado ao aumento da relação molar MgO/MgSO₄, incrementa a tensão de cisalhamento do cimento. Além disso, para menores relações molares, como é o caso da pasta M8, o comportamento reológico, não muda significativamente após 30 e 60 minutos de repouso, nesses tempos foi possível desestruturar a pasta com aplicação de cisalhamento, e obter uma fluidez similar à inicial, por outro lado, a pasta M10, com a maior relação W/C, apresenta maior consistência, e após 60 min de repouso, seu comportamento com aplicação de cisalhamento, muda significativamente em comparação com o inicial (5 min), relacionado ao menor tempo de pega mostrado na Figura 18.

Figura 19. Gráficos dos resultados das curvas de desaceleração usadas para comparar o comportamento reológico das diferentes misturas de cimento MOS: tensão de cisalhamento vs. taxa de cisalhamento, (a) M8, (b) M9 e (c) M10.



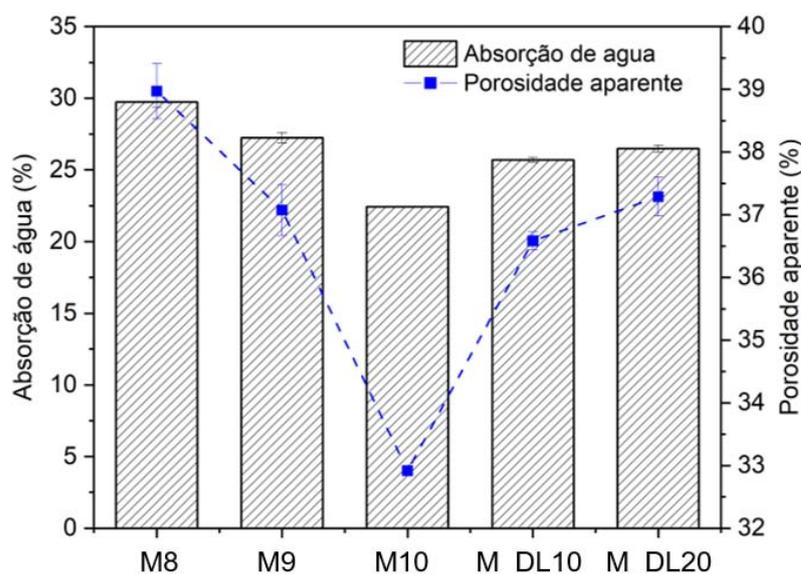
Fonte: Própria autoria.

5.1.3. Propriedades físicas

A Figura 20 e Figura 21 mostram os resultados dos testes de propriedades físicas dos cimentos MOS aos 7 dias de cura controlada. Observa-se que o aumento da relação molar MgO/MgSO₄, diminuiu a porosidade aparente das amostras, do mesmo modo, o menor teor de poros na estrutura, diminuiu a absorção de água, causando a densificação das amostras conforme mostrado na Figura 20. Por outro lado, a substituição de MgO por calcário dolomítico, teve um efeito diferente, o aumento da substituição, incrementou a porosidade aparente e absorção de água das amostras, enquanto incrementou a densidade aparente do cimento MOS, isso é

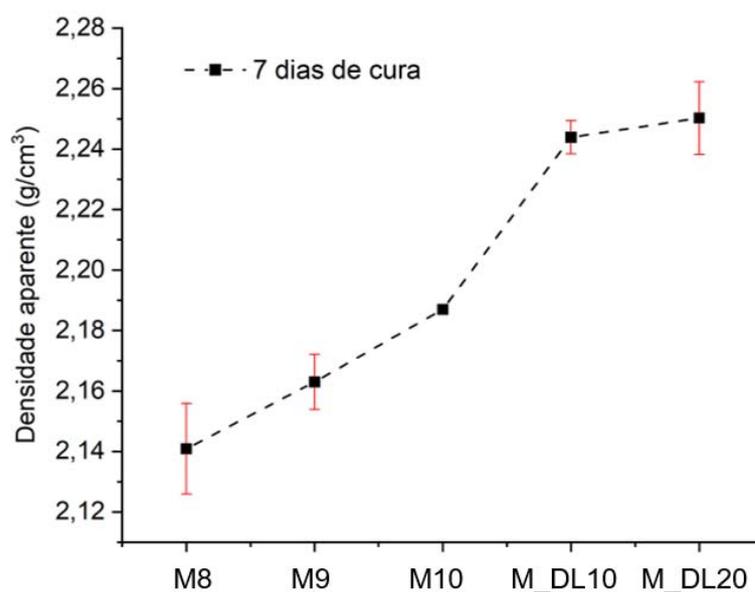
devido ao efeito de preenchimento das partículas de filler calcário (RUAN; UNLUER, 2017), que pode ter efeitos positivos na melhora da resistência mecânica do cimento.

Figura 20. Absorção de água e porosidade aparente dos cimentos MOS aos 7 dias de cura controlada.



Fonte: Própria autoria.

Figura 21. Densidade aparente dos cimentos MOS aos 7 dias de cura controlada

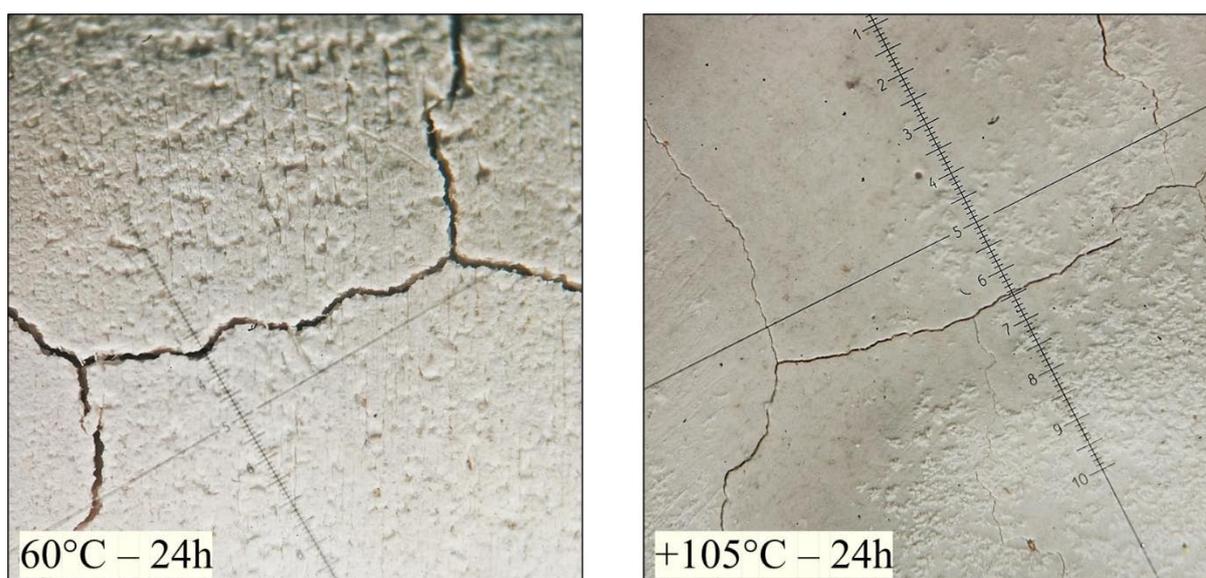


Fonte: Própria autoria.

No entanto, o procedimento experimental para determinação das propriedades físicas das pastas de cimento MOS, apresentou problemas na execução dos ensaios, quando os corpos de prova foram secados a 105°C durante 24 h, fissuras superficiais foram geradas na maioria dos corpos de prova, do mesmo modo, quando foi testada

uma temperatura de secagem menor (60°C), a fissuração dos corpos de prova aconteceu em maior medida, como se observa na Figura 22. Conforme a norma ABNT NBR 9778 (ABNT NBR, 2005), após a secagem durante 72 h, os corpos de prova foram imersos em água durante 72 h, para determinar a massa na condição saturada e imersa em água, após a imersão observa-se que a fissuração dos corpos de prova aumentou, devido à formação do $Mg(OH)_2$, essa formação acarretou na expansão de volume das amostras, que provocou a formação das fissuras na matriz de cimento MOS, esse efeito foi mais evidente nos corpos de prova aos 28 dias de cura, como pode ser observado na Figura 23, por esse motivo, os resultados das propriedades físicas aos 28 dias, não foram concluídas nem apresentadas em este trabalho. A formação do $Mg(OH)_2$ tardio após imersão em água é discutido com mais detalhes nas próximas seções.

Figura 22. Fissuração dos corpos de prova após secagem – 60 e 105 °C. Amostra M8



Fonte: Própria autoria.

Figura 23. Fratura dos corpos de prova após secagem e imersão em água, aos 28 dias de cura. Amostras M8 (esquerda) e M9 (direita)



Fonte: Própria autoria.

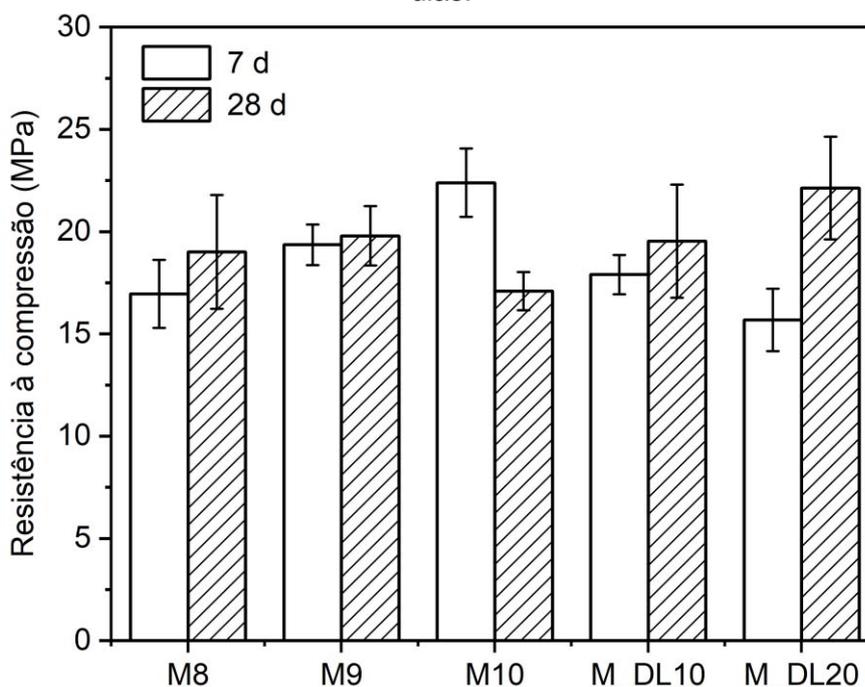
5.1.4. Resistência à compressão

A Figura 24 mostra a resistência à compressão das amostras de cimento MOS aos 7 e 28 dias de cura, preparadas com diferente relação molar $MgO:MgSO_4$ (M8, M9 e M10), e com substituição do MgO por CD em 10% e 20% na amostra M10 (M_DL10 e M_DL20). Observa-se que a resistência à compressão das pastas de cimento MOS, aos 7 dias de cura controlada, aumentou com o acréscimo da razão molar, em 14% e 32% para as amostras M9 e M10, respectivamente, em comparação com M8. Enquanto, o incremento da substituição de MgO por CD, diminuiu a resistência à compressão da amostra M10, em 20% e 28%, quando a substituição do MgO foi de 10% e 20%, respectivamente. No entanto, o desempenho mecânico, aos 28 dias de cura, mostrou um comportamento diferente, para as amostras sem CD, uma maior relação molar diminuiu gradualmente o aumento da resistência a compressão, até chegar em uma perda da resistência para a amostra M10, de 23% em comparação aos 7 dias de cura. Isso é atribuído à formação das fases de hidratação do cimento MOS com sua análise realizada na Seção 5.1.5.

Para pastas com substituição de MgO por CD, contrário aos resultados mecânicos obtidos aos 7 dias de cura, o aumento da substituição, melhorou a resistência à compressão do cimento MOS, aos 28 dias. Em tempos de cura maiores, para pastas com a mesma relação molar $MgSO_4/H_2O$, a menor quantidade de MgO nas composições aumentou a resistência à compressão, até certo ponto, ou seja,

quando se empregou uma menor razão molar MgO/MgSO₄. Isso fica mais evidente comparando as pastas M10 com M_DL10 e M_DL20 nas quais utilizou-se 10% e 20% de substituição do MgO. Em suma, a incorporação de CD nas pastas seria favorável para aumentar a resistência à compressão em idades de cura maiores, enquanto reduziria as resistências em idades de cura iniciais.

Figura 24. Resistência à compressão das pastas de cimento MOS curadas durante 7 e 28 dias.



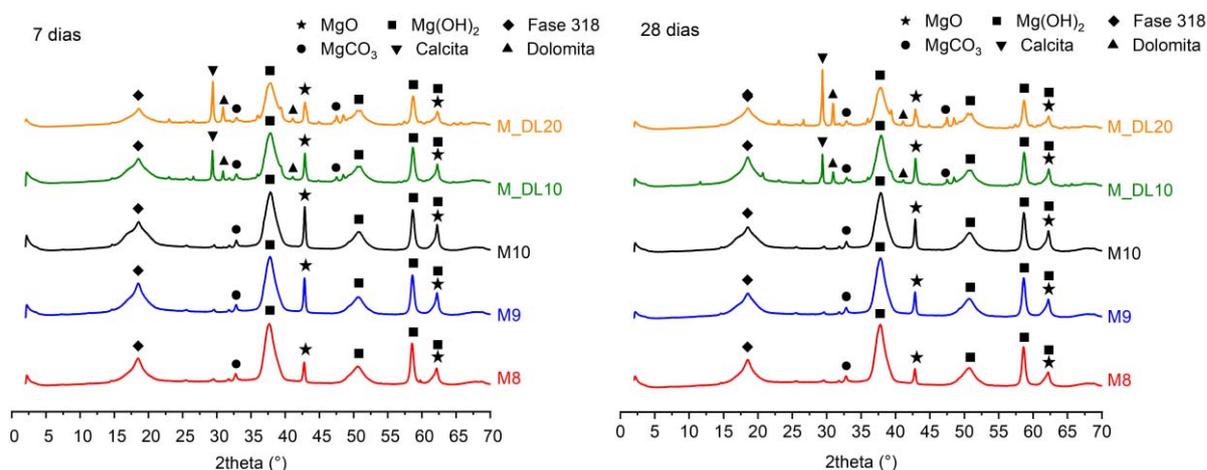
Fonte: Própria autoria.

5.1.5. Análise de difração de raios X (DRX)

O efeito da relação molar e incorporação do CD na formação das fases de hidratação do cimento MOS endurecido nas idades de 7 e 28 dias, é mostrado na Figura 25. Os resultados mostram que os principais produtos de hidratação das misturas são compostos pela fase 318 ($3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e periclase (MgO), e quantidades menores de fases com menor grau de cristalinidade, de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), magnesita (MgCO_3) e calcita (CaCO_3). A presença de MgCO_3 nas pastas na muda significativamente em tempos de cura diferentes e é atribuída à carbonatação da superfície da pasta (TANG *et al.*, 2020b), o sequestro de CO_2 foi mais evidente para as amostras com CD, promovendo a formação de novos picos de MgCO_3 . O principal produto de hidratação cristalizado nas pastas de cimento MOS, e que é o responsável pelo ganho de resistência mecânica do material, é a fase 318, no

entanto, em pesquisas recentes, identificaram que a fase 318 é metaestável à temperatura ambiente (DINNEBIER; PANNACH; FREYER, 2013). Os difratogramas mostraram que a intensidade de pico, aos 7 dias, aumenta com o incremento da relação molar MgO/MgSO₄, contribuindo para o ganho de resistência, no entanto, aos 28 dias, a intensidade de pico da fase 318 diminuiu na pasta M10, resultando na diminuição da resistência à compressão, como mostrado na seção 3.3. Isso indica que o conteúdo decrescente do produto de hidratação (fase 318), um dos principais contribuintes para a resistência mecânica dos cimentos preparados sem aditivos químicos, é responsável pela diminuição da resistência à compressão em tempos de cura maiores. Além disso, as intensidades dos picos do MgO não hidratado diminuíram entre 7 d e 28 d, causado pela maior formação de Mg(OH)₂ (GUAN *et al.*, 2021), do mesmo modo, a presença de MgO não hidratado promove a formação tardia de brucita após imersão em água (VANDEPERRE; LISKA; AL-TABBAA, 2008), atribuindo à baixa resistência à água, que serão analisadas nas próximas seções. Por outro lado, a substituição de MgO por CD diminuiu a quantidade de MgO não hidratado aos 7 d e formação de Mg(OH)₂ aos 28 d, e promoveu a formação de novas fases amorfas de dolomita e calcita, a menor formação de brucita nas primeiras idades de cura resultou em menores resistências mecânicas aos 7 d das amostras com CD. No entanto, o efeito de preenchimento das partículas de CD (RUAN; UNLUER, 2017), menor formação de brucita tardia e maior formação da fase 318 possivelmente pode ser atribuído ao aumento da resistência à compressão em idades de cura maiores nas amostras M_DL10 e M_DL20, em comparação com M10.

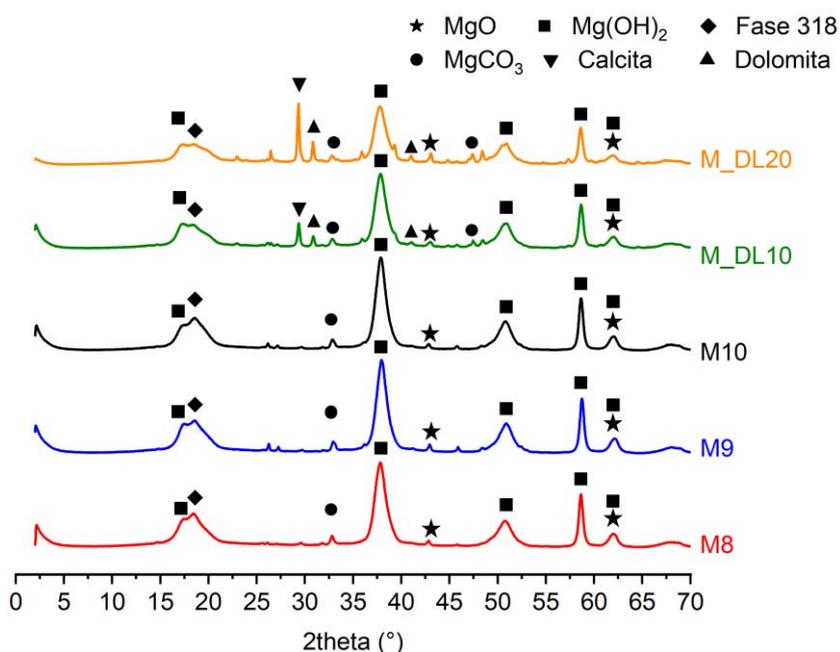
Figura 25. Difratogramas das pastas de cimento MOS curadas por 7 dias e 28 dias.



Fonte: Própria autoria.

A Figura 26 mostra padrões DRX das amostras de cimento MOS após a imersão em água durante 28 d. Depois de imersos em água durante 28 d, os picos da fase 318 ($2\theta = 18^\circ$) ainda são visíveis, no entanto, uma nova fase de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é formada em uma posição próxima ($2\theta = 16^\circ$). Da mesma forma, os picos de difração de MgO foram reduzidos quase completamente e os de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ intensificados, até mesmo, os picos de difração do MgO ao redor de 62° foram deslocados para uma posição próxima à de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ devido à hidratação do MgO residual. O comportamento foi similar para todas as amostras, isso indica que o calcário dolomítico e a formação de novas fases com menor grau de cristalização não tiveram efeitos positivos na formação tardia de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, após imersão em água, conseqüentemente, as resistências mecânicas são diminuídas, como será mostrado na seção 5.1.9.

Figura 26. Difractogramas das pastas de cimento MOS após 28 dias de imersão em água.



Fonte: Própria autoria.

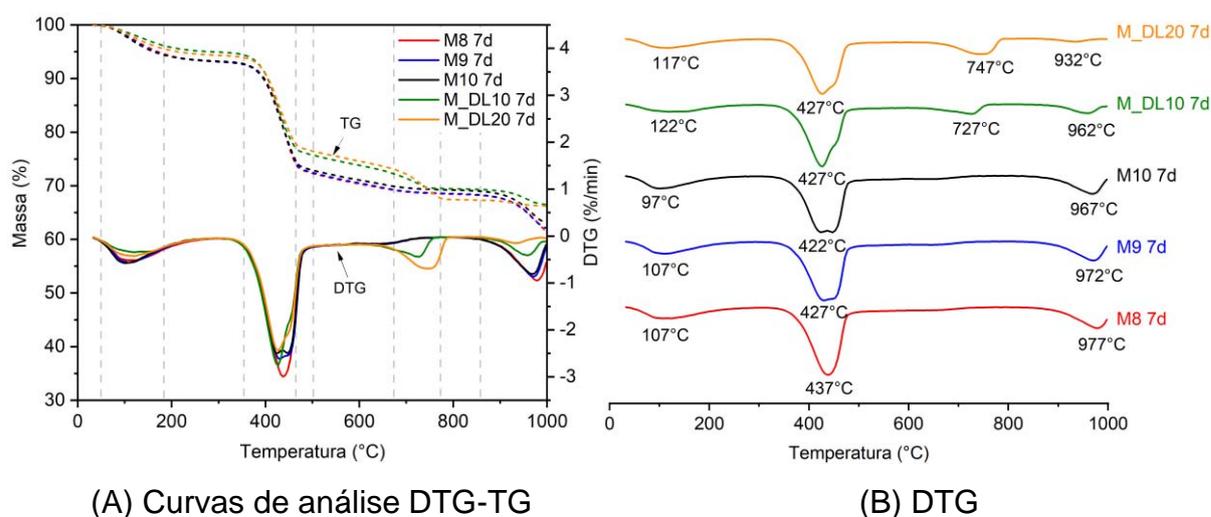
5.1.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada nas pastas de cimento MOS após 7 e 28 dias de hidratação, conforme mostrado na Figura 27 e Figura 28, respectivamente. A partir da derivada da curva termogravimétrica (DTG), é possível verificar mais claramente as faixas de temperatura correspondentes à decomposição das fases presentes no cimento MOS. A primeira perda de massa, na faixa de $50\text{-}180^\circ\text{C}$,

corresponde à desidratação da estrutura da fase 318 pela perda de água adsorvida. Em seguida, a 350-460°C, ocorre a desidroxilação da brucita e, após esse intervalo, ocorre a decomposição de carbonatos, como MgCO_3 e CaCO_3 , nas misturas nas quais o calcário dolomítico foi adicionado. Acima de 900°C ocorre o processo de dessulfuração do sulfato de magnésio, presente na fase 318. As faixas de temperatura de desidratação e decomposição das fases presentes no cimento MOS estão de acordo com os encontrados na literatura (GU *et al.*, 2021; LI; SU; GAO, 2022a).

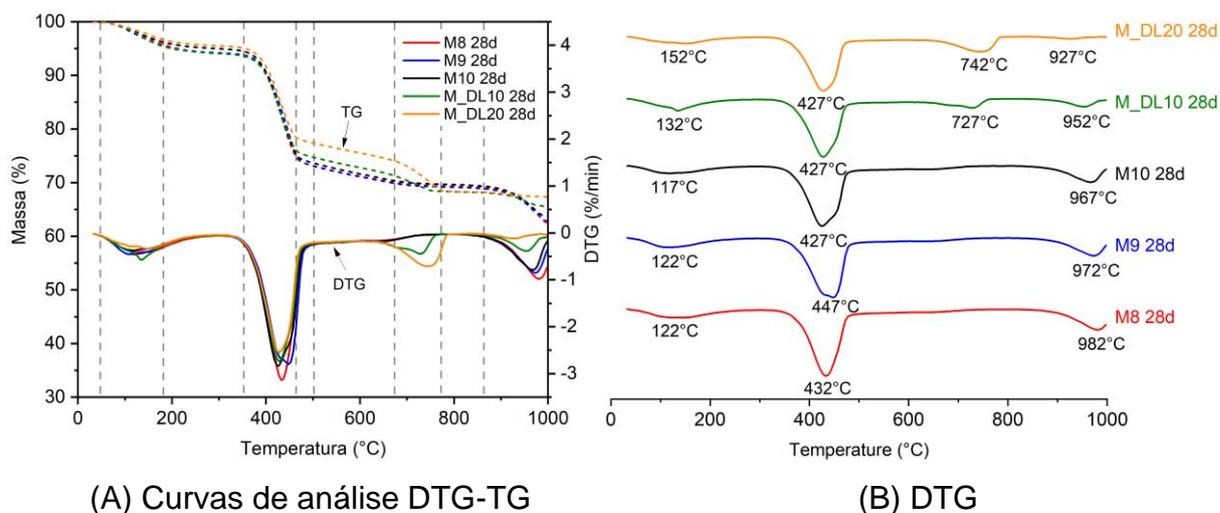
A análise termogravimétrica não mostrou alterações significativas com o aumento da razão molar MgO/MgSO_4 , embora a perda de massa relacionada à decomposição do MgSO_4 pareça diminuir com o aumento do teor de MgO . Com o avanço da hidratação de 7 para 28 dias, notou-se que o MgO se hidrata lentamente neste período para formar a brucita, o que concorda com a redução da intensidade do pico residual de MgO na análise de DRX. O aumento da perda de massa devido à desidroxilação da brucita aos 28 dias também está associado a um leve aumento na perda de massa de MgCO_3 e à formação de uma ondulação no perfil da curva termogravimétrica na faixa de 350-460°C. Essa ondulação também foi encontrada na literatura e está correlacionada com a desidroxilação da brucita presente na estrutura dos carbonatos básicos de magnésio hidratados (DUNG *et al.*, 2019; DUNG; HOOPER; UNLUER, 2020; LI; SU; GAO, 2022a).

Figura 27. Curvas termogravimétricas de pastas de cimento MOS após 7 dias de cura ao ar



Fonte: Própria autoria.

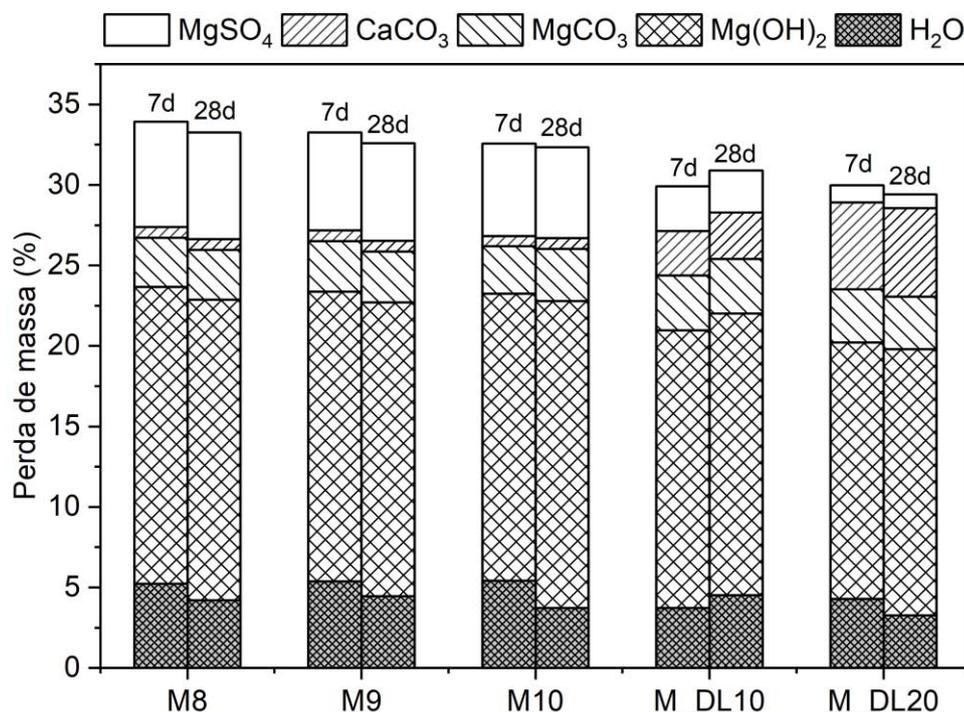
Figura 28. Curvas termogravimétricas de pastas de cimento MOS após 28 dias de cura ao ar



Fonte: Própria autoria.

A substituição de MgO por CD levou a uma redução na formação de brucita e da fase 318, e incrementou o teor das fases de dolomita e calcita. É possível verificar no DTG a formação de um pico relacionado à descarbonatação de MgCO_3 e CaCO_3 , em maior medida nas amostras M_DL10 e M_DL20, como observado na Figura 29. O aumento da substituição do MgO de 10% para 20% reduziu a perda de massa relacionada ao MgSO_4 em 61,6% e 67% aos 7 e 28 dias de hidratação, respectivamente. Esta redução refletiu-se na perda de resistência aos 7 dias; no entanto, foi compensado aos 28 dias pelo efeito de preenchimento do calcário dolomítico com o progresso da hidratação.

Figura 29. Perda de massa de cada componente das pastas de cimento MOS aos 7 e 28 dias de cura ao ar.



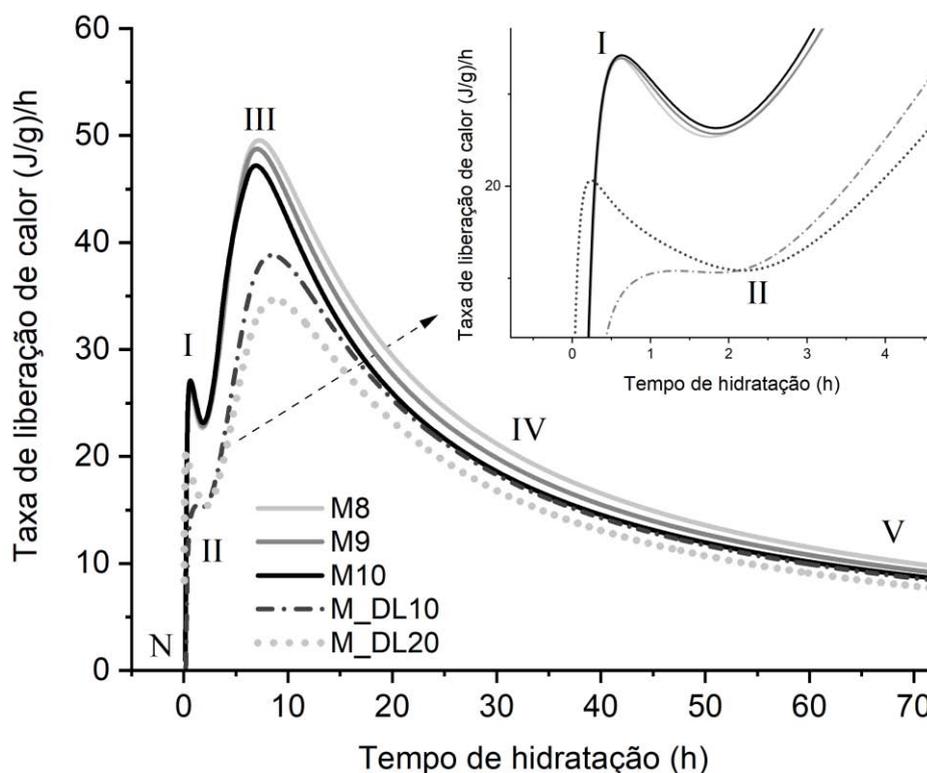
Fonte: Própria autoria.

5.1.7. Evolução do calor de hidratação

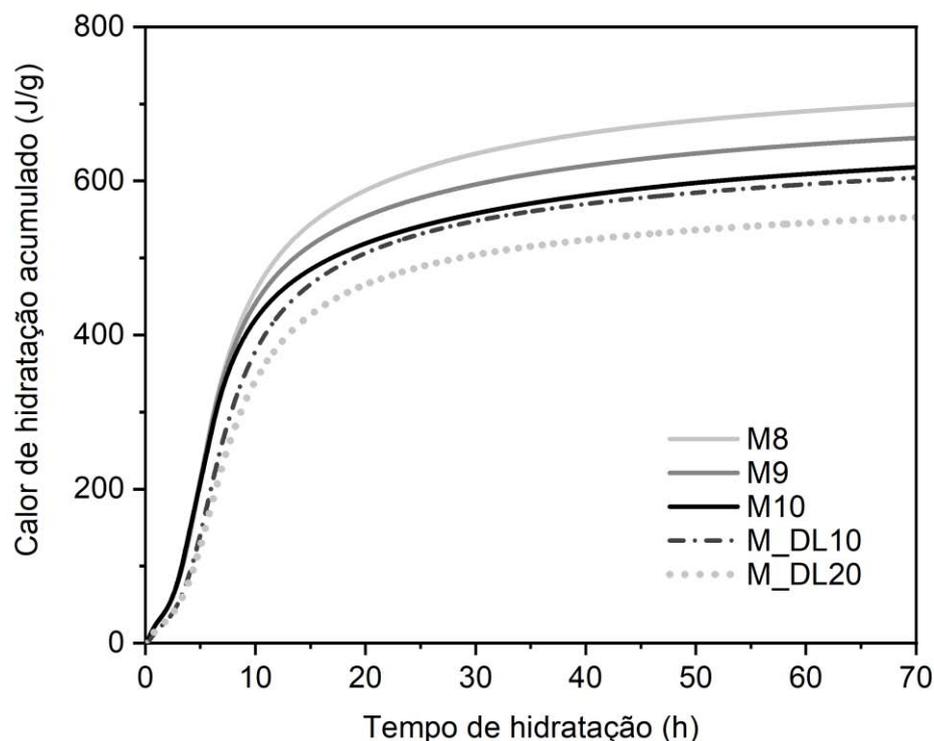
A evolução de calor de hidratação em 72 horas e o calor acumulado do cimento MOS com diferente relação molar MgO:MgSO₄ e substituição de MgO por CD foram medidos por Calorimetria Isotérmica e os resultados são mostrados na Figura 30 e Figura 31, respectivamente. De acordo com a taxa de liberação de calor de hidratação do cimento MOS, o processo de hidratação pode ser dividido em cinco etapas: pré-indução (N – I), indução (I – II), aceleração (II – III), desaceleração (III – IV) e um período estável (IV – V) (BA *et al.*, 2021; CHEN *et al.*, 2018c; DU *et al.*, 2022). O período de pré-indução ocorre no início da mistura do MgO ativo com a solução aquosa de sulfato de magnésio, observa-se que neste período as amostras M8, M9 e M10, não têm uma diferença significativa na taxa calor liberado, no entanto, a inclusão de CD como substituto do MgO diminuiu a quantidade de calor liberado, o que corresponde a uma menor quantidade de OH⁻ gerado (BA *et al.*, 2021). O Mg(OH)₂ insolúvel formado na superfície das partículas de MgO impediu a reação de hidratação posterior, até certo ponto, o que levou a uma diminuição do calor de hidratação mostrada no período de indução, similar ao primeiro período, a taxa de calor liberado foi menor quando o CD é incorporado, em até um 37% em comparação com M10. O

tempo de hidratação até o fim da etapa, foi de aproximadamente 2h para todas as amostras, após esse tempo, a taxa de liberação de calor de hidratação acelerou rapidamente, iniciando o período de aceleração, relacionado ao tempo de pega inicial das pastas, mostrado na Fig. 3a, e à formação dos produtos de hidratação compostos principalmente pela fase 318 e o $Mg(OH)_2$ (DU *et al.*, 2022). Os picos exotérmicos mostrados no estágio III, apresentam uma redução gradativamente nas taxas de liberação de calor quando a relação molar aumenta, e mais evidentemente quando a substituição do MgO por CD é maior, aproximadamente em 34% e 40% para as pastas M_DL10 e M_DL20 respectivamente, em comparação com M10. Após de atingir o valor mais alto de liberação de calor, o processo de hidratação entra no período de desaceleração devido à diminuição da concentração e taxa de difusão de íons, endurecimento da pasta, e menor área de superfície do MgO ativo, até atingir um período estável. Em resumo, como observado na Figura 31 e na Tabela 6, o aumento da razão molar e o incremento da substituição do MgO por CD, diminuiu o calor acumulado da hidratação do cimento MOS.

Figura 30. Curvas de calorimetria isotérmica para pastas de cimento MOS.



Fonte: Própria autoria.

Figura 31. Calor de hidratação acumulado das pastas de cimento MOS.

Fonte: Própria autoria.

Tabela 6. Resumo dos resultados dos testes de calorimetria isotérmica.

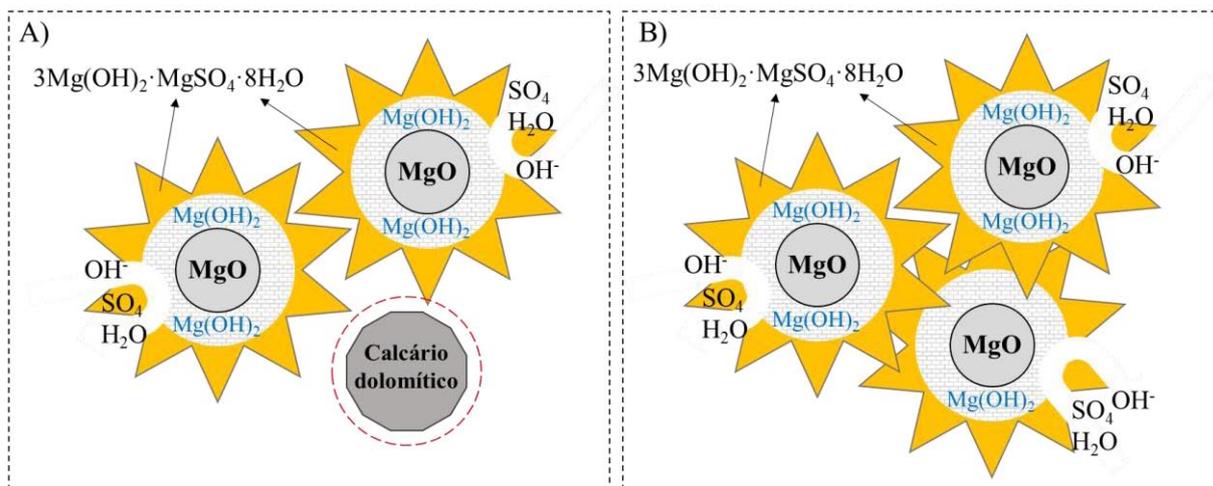
Mistura	Taxa máxima de liberação de calor	Tempo de hidratação	Calor acumulado em 72-h
	(J/g)/h	(h)	(J/g) normalizado por MgO
M8	49,55	7,2	701,14
M9	48,74	7,03	657,41
M10	47,18	6,92	619,6
M_DL10	38,81	8,47	605,66
M_DL20	34,64	8,76	554,06

Fonte: Própria autoria.

Além de diminuir as taxas de liberação de calor em todas as etapas, como mostrado na Tabela 7, o calcário dolomítico retardou ligeiramente a hidratação do MgO e formação de fases cristalizadas (fase 318) no cimento MOS, no período de aceleração, o que pode ter influenciado nas menores resistências à compressão obtidas nas primeiras idades de cura (7d). O comportamento observado no presente trabalho parcialmente pode ser explicado pelo fato de que, uma maior substituição de MgO por CD, diminuiu a quantidade de núcleos de hidratação de MgO ativo, e

aumentou a quantidade de material que não hidrata na composição, dificultando a quebra da camada de hidratação do MgO ativo, conformada por Mg(OH)₂, no cimento MOS e diminuindo a velocidade da reação e a taxa de calor de hidratação total gerado, conforme mostrado na Figura 32.

Figura 32. O mecanismo de hidratação do oxissulfato de magnésio no período de aceleração com (A) e sem calcário dolomítico (B).



Fonte: Adaptado de (DU *et al.*, 2022)

Tabela 7. Efeito do calcário dolomítico (CD) na taxa de liberação de calor do cimento MOS.

Etapa	Redução média da taxa de liberação de calor (%)*	
	M_DL10	M_DL20
(N-I)	51	20
(I-II)	37	31
(II-III)	34	40
(III-IV)	13	22
(IV-V)	2	10

*Quando comparado com a amostra M10

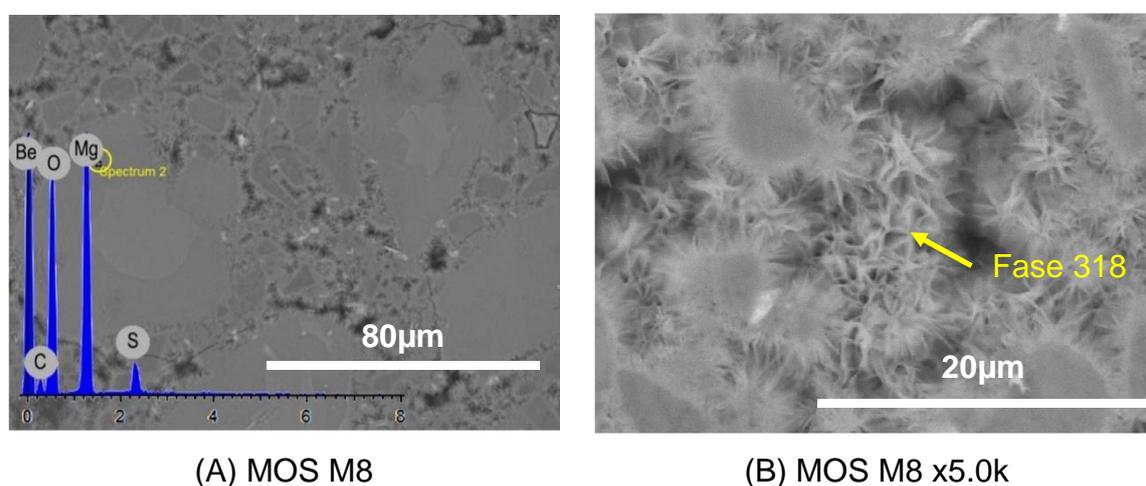
Fonte: Própria autoria.

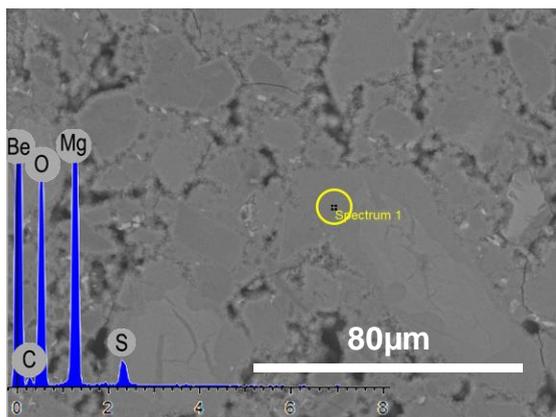
5.1.8. Análise microestrutural

A Figura 33 mostra as imagens SEM das amostras de cimento MOS aos 28 d de cura. Os resultados de DRX e EDS indicam que a fase de cristal em flocos é Mg(OH)₂, enquanto a fase 318, começa a formar-se e a crescer na interface sólido-líquido dos cristais de Mg(OH)₂, como descrito na seção 3.6. De acordo com Huihui Du *et al.* (2022)(DU *et al.*, 2022), considera-se que a fase em forma agulhas no

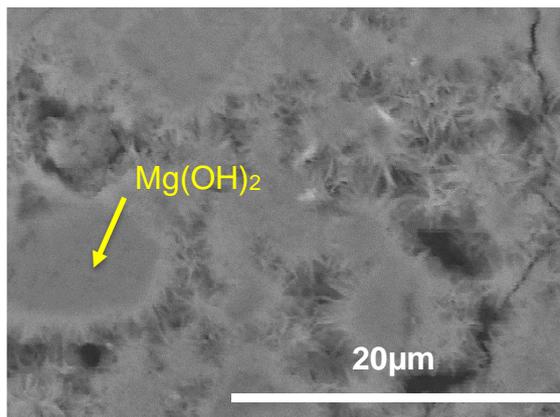
cimento MOS é a fase 318, responsável do desenvolvimento da resistência em tempos de cura maiores, enquanto o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ contribui para o ganho de resistência inicial (DINNEBIER; PANNACH; FREYER, 2013; DU *et al.*, 2022). Observa-se também na Fig. 13 (F), uma grande quantidade de MgO não hidratado, o que poderia explicar o menor calor de hidratação obtido na amostra M10 em comparação com as amostras M8 e M9, essas partículas presentes em todas as amostras são gradualmente cobertas por alguns produtos hidratados. Os resultados de maior resistência à compressão nas matrizes M_DL10 e M_DL20 (Figura 24) podem ser devido aos cristais de agulha da fase 318 que parecem ter um maior crescimento na interface sólido-líquido aos 28 d, em comparação com a matriz M10, que apresenta maior formação dos flocos de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e menor porosidade, como observado na Fig. 13 (E). Por outro lado, as partículas de CD, não mostraram formação de fases de cristalização na superfície, e pode-se observar nas microestruturas mostradas nas Fig. 13 (E), (G) e (I), que a porosidade aumenta com o aumento da substituição do MgO por CD. Os testes de porosidade aparente após 7 dias de cura (Figura 20) confirmaram o aumento da porosidade nas amostras com CD; essas observações podem explicar a formação dos novos picos de MgCO_3 nas pastas M_DL10 e M_DL20, devido à melhor difusão do CO_2 na estrutura do cimento MOS promovida pela maior porosidade (BA *et al.*, 2019a). Verifica-se também que os esforços por tensão interna, produzida pela expansão de hidratação do MgO pode ser aliviada pela existência de poros (WANG; QIN; GAO, 2020). Essas observações são consistentes com os resultados mecânicos e análise de DRX e Calorimetria Isotérmica.

Figura 33. Morfologia da superfície fraturada das amostras de cimento MOS após 28 dias de cura

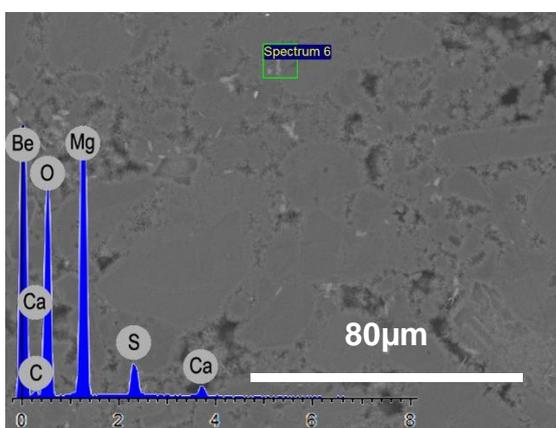




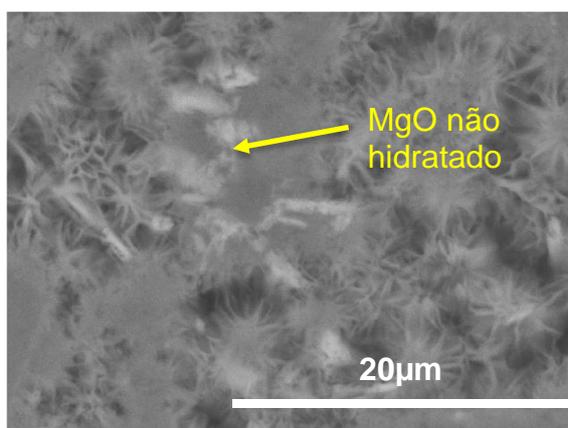
(C) MOS M9



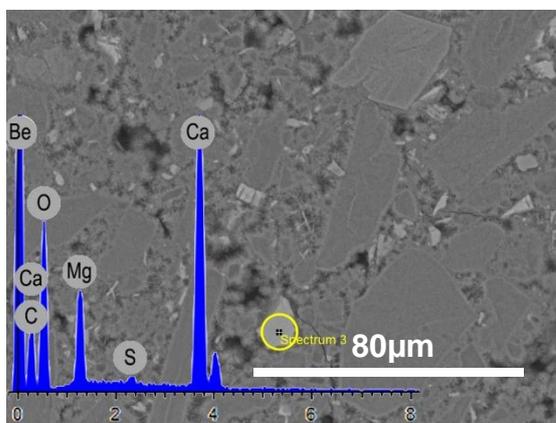
(D) MOS M9 x5.0k



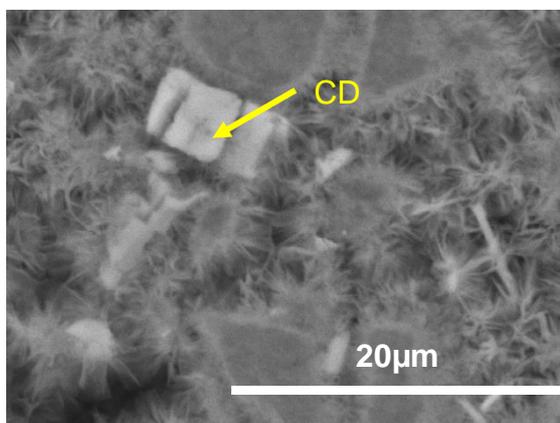
(E) MOS M10



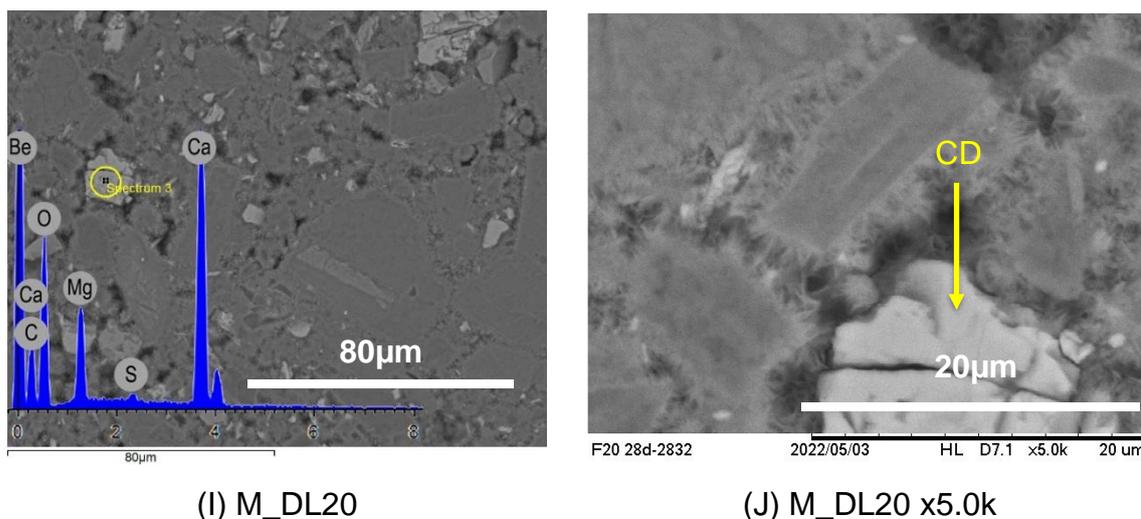
(F) MOS M10 x5.0k



(G) M_DL10



(H) M_DL10 x5.0k



(I) M_DL20

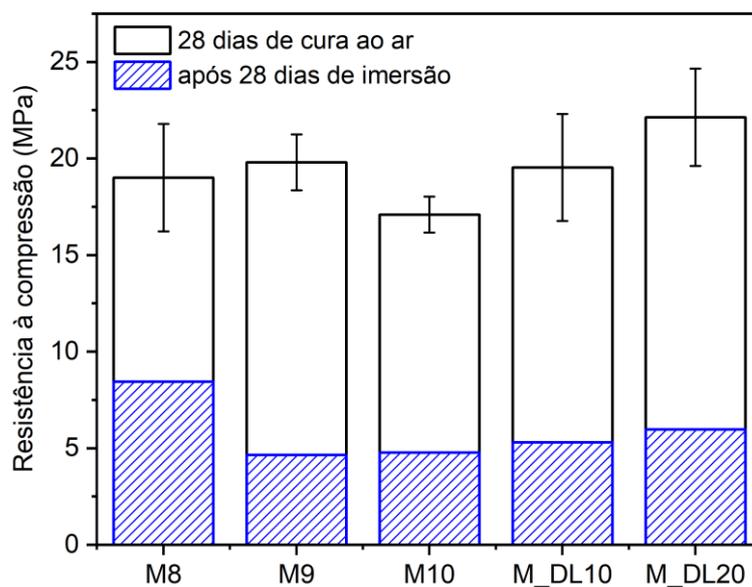
(J) M_DL20 x5.0k

Fonte: Própria autoria.

5.1.9. Resistência à água

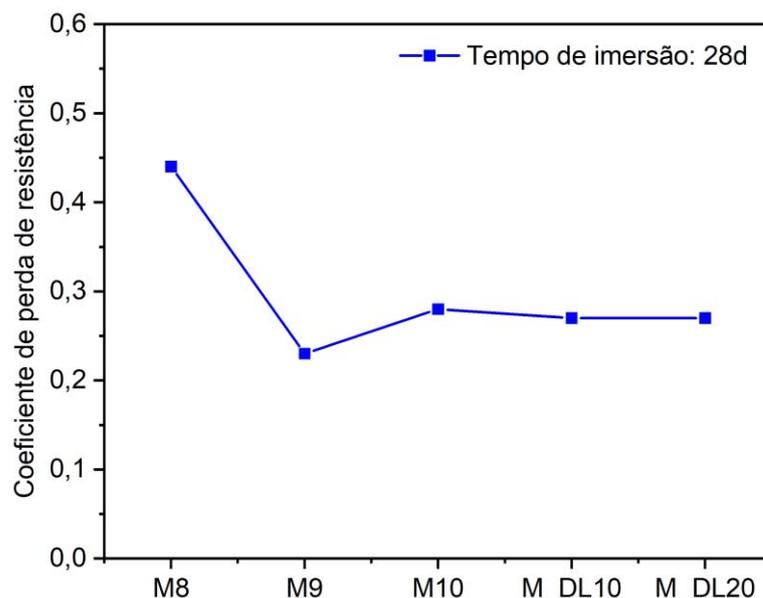
Os resultados do teste de resistência à água das amostras de cimento MOS após 28 d de imersão em água são apresentados na Figura 34. A presença de MgO não hidratado nos compósitos promove a formação de brucita tardia após a imersão em água (HAO; LI; ZHAO, 2019; WANG; QIN; GAO, 2020; WU *et al.*, 2016), como mostrado na seção 5.1.5, após 28 d de imersão em água, os picos de difração de MgO foram reduzidos quase completamente, resultando na formação do $Mg(OH)_2$, essa formação acarretou na expansão de volume das amostras, que provocou a formação de microfissuras na matriz de cimento MOS, diminuindo o desempenho mecânico, mostrado na Figura 34. Similar comportamento foi observado nos ensaios de propriedades físicas após imersão em água. A perda de resistência à compressão das amostras é significativa, os coeficientes de perda de resistência na água para as amostras sem CD, M8, M9 e M10 após 28 d de imersão em água foram 0,44, 0,23 e 0,28, respectivamente. Para amostras com substituição de CD, o desempenho mecânico após a imersão em água foi similar ao mostrado na amostra M10, o coeficiente de perda de resistência na água para ambas as amostras M_DL10 e M_DL20 foi de 0,27 (Figura 35), concluindo-se que a substituição de MgO por CD não teve efeitos significativos na resistência à água do cimento MOS. Para melhorar esta propriedade, é necessário produzir fases de hidratação mais estáveis, como a fase 517, e inibir a hidratação tardia do MgO por meio de aditivos químicos e adições minerais pozolânicas (GOMES *et al.*, 2021b; HAO; LI; ZHAO, 2019; ZHANG *et al.*, 2020).

Figura 34. Resistência à compressão do cimento MOS após 28 dias de cura controlada e mais 28 dias imersão em água (56 d)



Fonte: Própria autoria.

Figura 35. Coeficiente de perda de resistência mecânica após 28 dias de imersão em água.



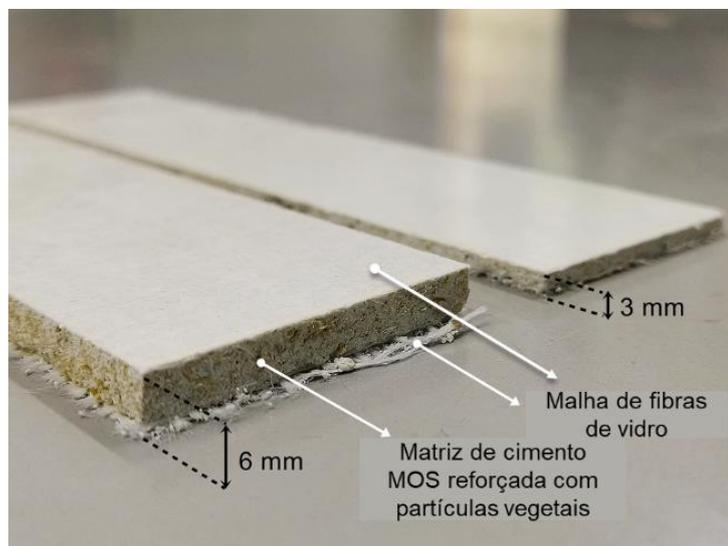
Fonte: Própria autoria.

5.2. CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS COMERCIAIS DE CIMENTO DE OXISSULFATO DE MAGNÉSIO

Com o intuito de estudar as propriedades dos cimentos à base de magnésia, inicialmente, foi realizada a caracterização das placas comerciais de cimento MOS. Foram utilizadas 30 placas com dimensões de 200 x 200 x 3 mm e 30 placas com

dimensões de 200 x 200 x 6 mm a diferença nas espessuras e a composição das placas, podem ser observadas na Figura 36.

Figura 36. Composição das placas comerciais de cimento MOS



Fonte: Própria autoria.

5.2.1. Propriedades físicas

5.2.1.1. Densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente.

Os ensaios físicos foram realizados com base no princípio de Arquimedes (empuxo) para determinação de densidade aparente (DA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA), conforme a norma ASTM C948 – 81.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da caracterização física das placas sem ciclos de envelhecimento acelerado.

Tabela 8. Propriedades físicas das placas comerciais de cimento MOS

Amostras	Densidade aparente (g/cm³)	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)
3 mm	1,42 ± 0,02	24,94 ± 0,75	28,34 ± 0,48
	CV (%) = 1,39	CV (%) = 3,02	CV (%) = 1,69
6 mm	1,19 ± 0,01	33,87 ± 0,02	30,12 ± 0,01
	CV (%) = 1,03	CV (%) = 2,29	CV (%) = 0,95

Fonte: Própria autoria.

Análises indicam que as amostras de placas de 3 mm de espessura são compostas por menores teores de fibras celulósicas, quando comparadas com as

amostras de 6 mm, e conseqüentemente maior teor de matriz cimentícia. Isso pode ser observado analisando os resultados da caracterização física das amostras. No caso das malhas de fibra de vidro, os dois tipos de placas possuem, em princípio, a mesma quantidade de fibras. No entanto, a composição das fases de hidratação em cada amostra, mostra uma maior formação de $Mg(OH)_2$, e maior conteúdo de MgO não hidratado na placa de 6 mm, quando comparado com a placa de 3mm, que possui uma maior quantidade de fases estáveis na composição (fase 517). Conseqüentemente, as amostras de 3 mm apresentaram uma densidade aparente 16% maior, quando comparadas com as amostras de 6 mm, devido principalmente à menor densidade do $Mg(OH)_2$ presente em maior medida nas placas de 6 mm. O aumento do teor das fibras vegetais também influenciou na menor densidade da amostra de 6mm, devido à menor densidade desses enchimentos porosos (CHABANNES *et al.*, 2014; MA; CHEN, 2017), acabou sendo refletido também na porosidade aparente das amostras, onde foi maior para as placas de 6mm.

Analisando a absorção de água, as placas de 6 mm apresentaram maior porcentagem de absorção, em torno de 24%, quando comparadas com as placas de 3 mm. Como as placas de 6 mm possuem um maior teor de partículas vegetais, alguns autores como Cruz *et al* (CRUZ *et al.*, 2011), atribuem o comportamento de maior absorção de água à natureza hidrofílica e à permeabilidade desse tipo de reforço.

5.2.1.2. Variação dimensional

Para fins de comparação com a norma ISO 8336 “Fiber-cement flat sheets” (STANDARD, 2017), a variação dimensional foi expressa em mm/m. Na Tabela 9 são apresentados os resultados dos ensaios de variação dimensional das placas de cimento MOS, sem ciclos de envelhecimento acelerado.

Tabela 9. Resultados de variação dimensional das placas comerciais de cimento MOS

Propriedade	Placa de 3 mm	Placa de 6 mm
Variação dimensional (mm/m)	3,10 ± 0,20	4,70 ± 0,40
Coefficiente de variação (CV)	7,15	7,65

Fonte: Própria autoria.

Analisando os resultados e comparando-os com parâmetros determinados para placas de fibrocimento, as placas deste estudo apresentaram altos valores de variação dimensional, não atendendo aos requisitos da norma internacional ISO 8336 “*Fiber-cement flat sheets*” (ISO, 2002), que indicam que a variação dimensional máxima é de 2 até 2,5 mm/m, para uso das placas em ambientes internos áreas secas ou molhadas (classe B3) e ambientes externos submetidos a intempéries (classe A3).

No entanto, no procedimento experimental da norma internacional, as amostras são analisadas em 28 dias de cura, após a produção, o que não pode ser refletido para as amostras deste estudo, onde o tempo que essas placas estão expostas ao ambiente é desconhecido.

5.2.1.3. Análise da mudança de cor das placas

Como mencionado no ponto 4.2.3.2, a medição da cor foi realizada em 4 pontos diferentes das placas, sendo realizadas medições em 4 amostras para cada tipo de placa, de 3 mm e 6 mm, totalizando 16 medições por tipo de placa, os resultados apresentados a seguir, na Tabela 10 e Tabela 11, são a média dessas 16 medições para cada placa.

Tabela 10. Resultados do teste de colorimetria para placas de 3 mm em 7 dias de imersão em água.

Amostra de 3 mm	Dados iniciais			7 dias de imersão		
	L	a	b	L	a	b
Media 1	90,19	-0,39	7,51	103,45	-0,55	8,57
Media 2	89,59	-0,40	8,26	102,73	-0,67	9,74
Media 3	89,86	-0,40	8,00	103,08	-0,57	9,04
Media 4	89,75	-0,35	8,16	102,93	-0,54	9,36
Média total	89,85	-0,39	7,98	103,04	-0,58	9,18

Fonte: Própria autoria.

Diferenças aos 7 dias de imersão em água para a amostra de 3 mm.

$$\Delta L = 13,20 \quad \Delta a = -0,20 \quad \Delta b = 1,20 \quad \Delta E = 14,20$$

Tabela 11. Resultados do teste de colorimetria para placas de 6 mm em 7 dias de imersão em água.

Amostra de 6 mm	Dados iniciais			7 dias de imersão		
	L	a	b	L	a	b
Media 1	85,95	0,31	10,26	97,43	0,36	13,48
Media 2	84,64	0,35	12,04	93,36	0,46	18,00
Media 3	86,29	0,20	9,81	96,97	0,34	13,51
Media 4	84,71	0,44	11,63	94,96	0,31	17,02
Média total	85,40	0,32	10,93	95,68	0,36	15,50

Fonte: Própria autoria.

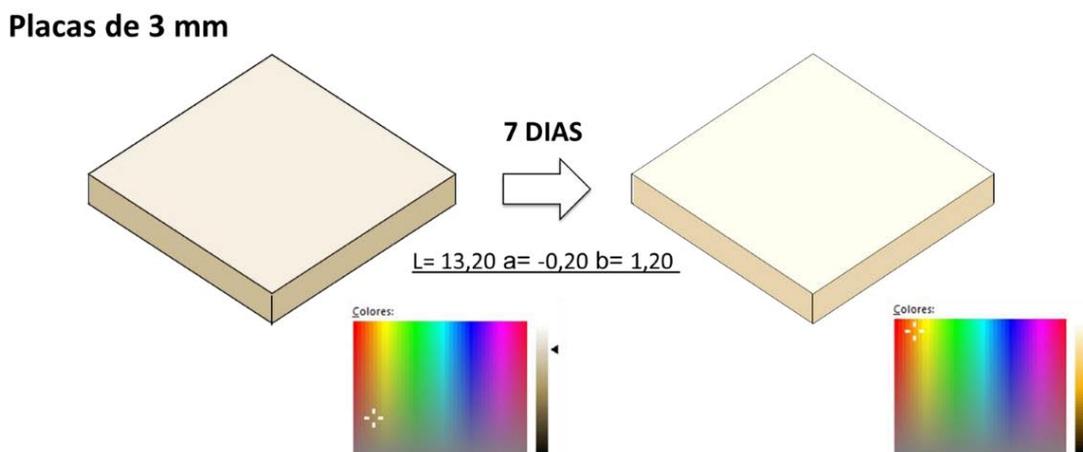
Diferenças aos 7 dias de imersão em água para a amostra de 6 mm.

$$\Delta L = 10,29 \quad \Delta a = 0,04 \quad \Delta b = 4,57 \quad \Delta E = 14,90$$

A mudança na cor das placas de 3 mm e 6 mm após 7 dias de imersão em água se reflete em um aumento significativo da luminosidade, $\Delta L = 13,20$ e $\Delta L = 10,29$ respetivamente, e um pequeno incremento da cor amarela nas coordenadas cromáticas, sendo mais significativo na placa de 6 mm ($\Delta b = 4,57$) quando comparado com a placa de 3 mm ($\Delta b = 1,20$), o que não significa uma mudança muito significativa no aspecto visual das placas, porém pode refletir um possível amarelecimento das placas em tempos de imersão mais longos.

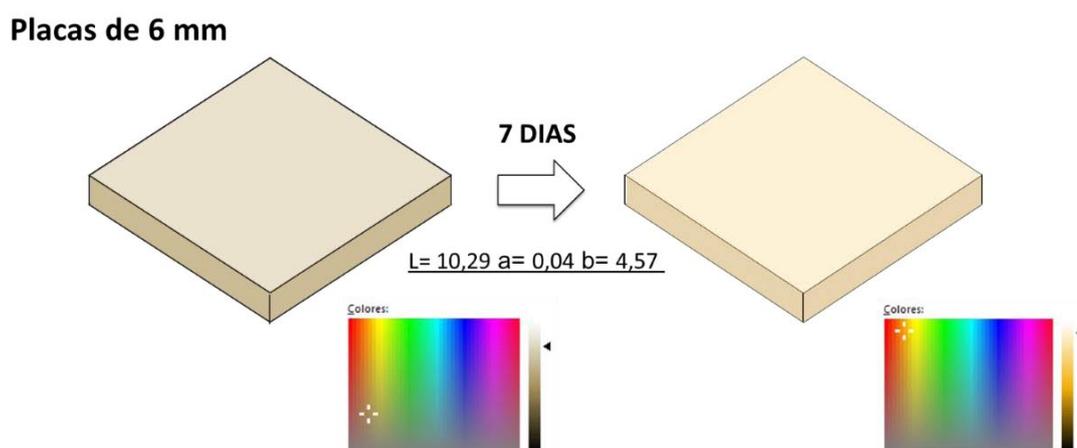
Para visualizar de forma mais gráfica a mudança de cor nas placas, o espaço de cores CIELAB foi transformado em RGB, com isso é possível observar o aumento da luminosidade e uma tonalidade mais amarela nas duas placas de 3 mm e 6 mm, como mostram as Figura 37 e Figura 38.

Figura 37. Mudança de cor no espectro RGB em placas de 3 mm em 7 dias de imersão em água.



Fonte: Própria autoria.

Figura 38. Mudança de cor no espectro RGB em placas de 6 mm em 7 dias de imersão em água.

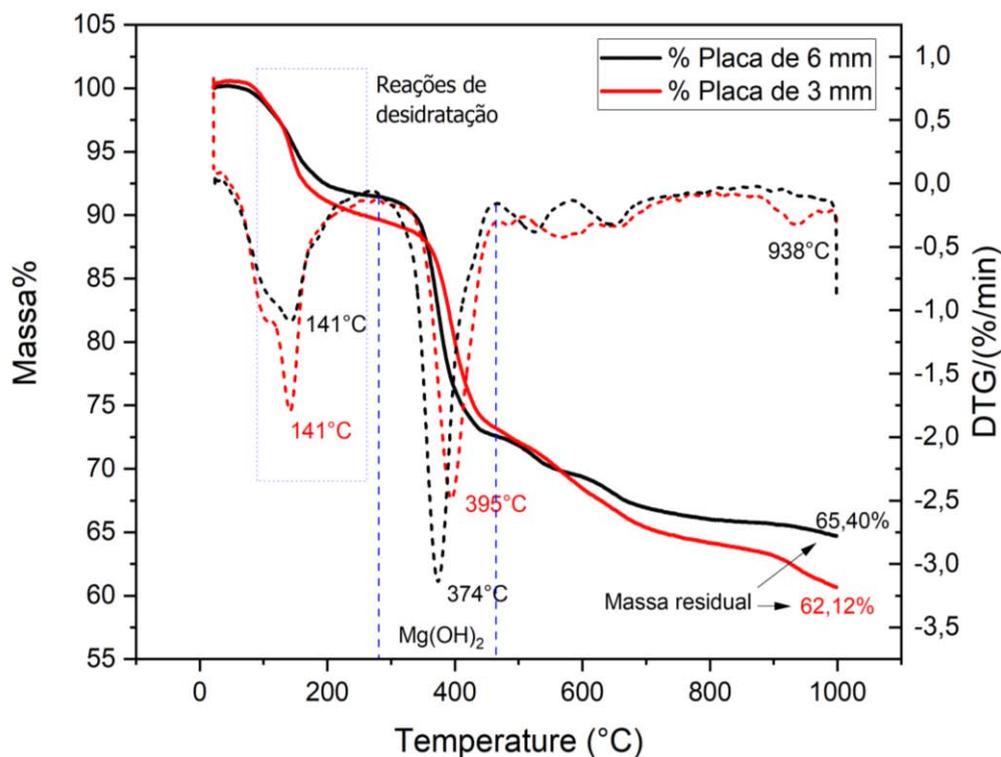


Fonte: Própria autoria.

5.2.2. Análise de DRX e TGA

A partir dos dados do *Handbook of thermogravimetric system of minerals* (2011) (FÖLDVÁRI, 2011) e das curvas termogravimétricas das amostras, placas de 3 mm e 6 mm, foi iniciada a interpretação e identificação das fases presentes (Tabela 12) nos ensaios realizados na TGA e no DRX. Figura 39 apresenta as curvas termogravimétricas das placas.

Figura 39. Curvas termogravimétricas das placas de cimento MOS de 3 mm e 6 mm.



Fonte: Própria autoria.

Tabela 12. Intervalos de decomposição de fases

Fase	Faixa de temperatura, °C	Equação
Hexahidrita	100 a 200	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$
Brucita	350 a 450	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$
Sepiolita	1º evento: 350 a 400 2º evento: 600	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$
Magnesita	620 a 650	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$
Dolomita	1º evento: 750 a 850 2º evento: 840 a 950	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$
Calcita	800 a 1000	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

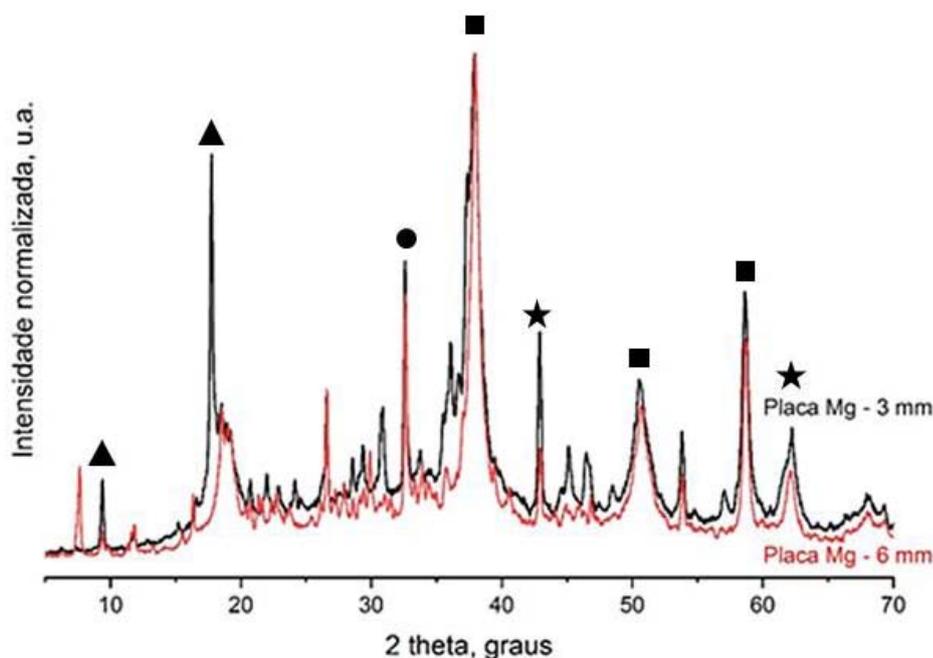
Fonte: Própria autoria.

Com base nos dados das fichas padrão fornecidas pelo COD (Crystallography Open Database), foram analisados os difratogramas das placas de 3 mm e 6 mm. Buscou-se ver as diferenças entre os picos das duas amostras, para isso foi sobreposto um difratograma em outro (Figura 40). É possível ver a presença de picos em mesma posição 2 theta, tanto de mesma intensidade como de diferentes

intensidades. Também há picos próximos a 18° presentes na placa de 3 mm e de menor intensidade na de 6mm, referentes à fase de hidratação 517, a fase mais estável e de melhores propriedades mecânicas no cimento MOS. Também é visto um pico em aproximadamente 7° (2θ) somente na placa de 6 mm. A identificação dos compostos foi realizada com o auxílio computacional através do software *Panalytical X-Pert HighScore Plus* (versão 4.9).

Figura 40. Difratogramas sobrepostos: placas comerciais de cimento MOS (3mm e 6mm)

★ MgO ■ Mg(OH)₂ ● MgCO₃ ▲ 5-1-7 fase



Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 13 e Tabela 14 visualiza-se o detalhamento das fichas utilizadas e encontradas nos difratogramas das amostras referentes às placas de 3 mm e 6 mm, respectivamente, em ambos os casos, a presença de sepiolita indica a formação do gel MSH no cimento MOS, que facilita a formação de microestrutura interligada e densa, e melhorando as propriedades mecânicas (TAN *et al.*, 2021).

Tabela 13. Detalhamento dos constituintes da placa de MOS de 3 mm

Ref. Cód	Pont.	Componente	Escala	Fórmula química
96-900-3526	33	Dolomita	0.283	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
96-900-0974	42	Magnesita	0.536	MgCO_3
96-900-8298	37	Talco	0.190	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
96-100-0028	24	Sulfato de magnésio	0.133	MgSO_4
96-100-0054	41	Periclase	0.470	MgO
96-110-0071	36	Tiosulfato de magnésio hexahidratado	0.266	$\text{MgO}_3\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
96-901-4724	14	Sepiolita	1.544	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
96-100-0055	44	Brucita	0.739	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
96-210-0993	36	Calcita	0.178	CaCO_3
96-101-1160	36	Quartzo	0.200	SiO_2

Fonte: Própria autoria.

Tabela 14. Detalhamento dos constituintes da placa de MOS de 6 mm

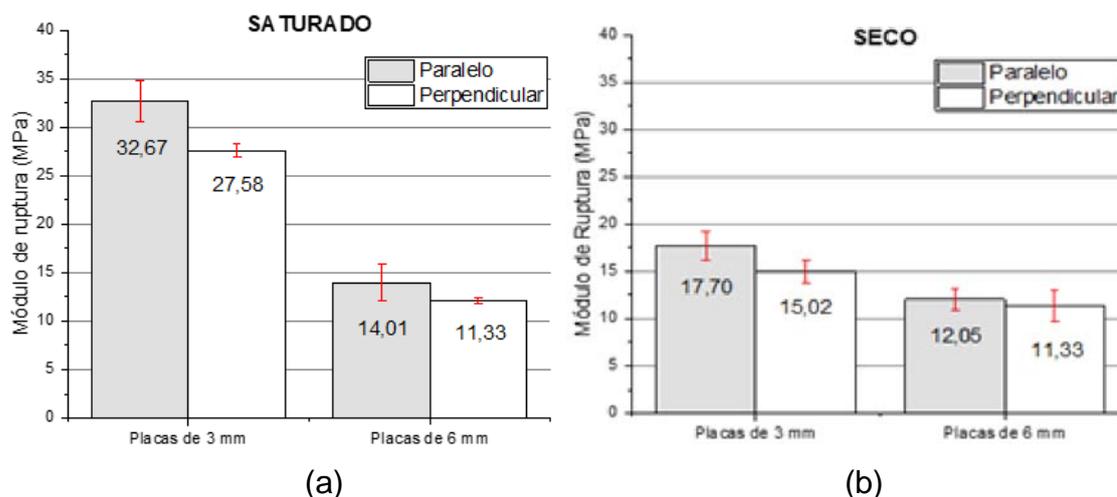
Ref. Cód	Pont.	Componente	Escala	Fórmula química
96-100-0028	24	Sulfato de magnésio	0.133	MgSO_4
96-100-0054	34	Periclase	0.194	MgO
96-110-0071	28	Tiosulfato de magnésio hexahidratado	0.195	$\text{MgO}_3\text{S}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
96-901-4724	24	Sepiolita	0.137	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
96-100-0055	48	Brucita	0.769	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
96-900-0974	39	Magnesita	0.323	MgCO_3
96-900-3526	16	Dolomita	0.105	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
96-210-0993	25	Calcita	0.119	CaCO_3
96-900-8298	42	Talco	0.160	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
96-101-1160	36	Quartzo	0.258	SiO_2

Fonte: Própria autoria.

5.2.3. Propriedades mecânicas

Os gráficos da Figura 41 apresentam, respectivamente, os resultados do módulo de ruptura das placas, considerando as direções paralelas e perpendiculares e as condições de umidade em que as amostras foram ensaiadas.

Figura 41. Gráfico dos valores obtidos para módulo de ruptura das placas. Condição de umidade: saturado (a) e seco (b).

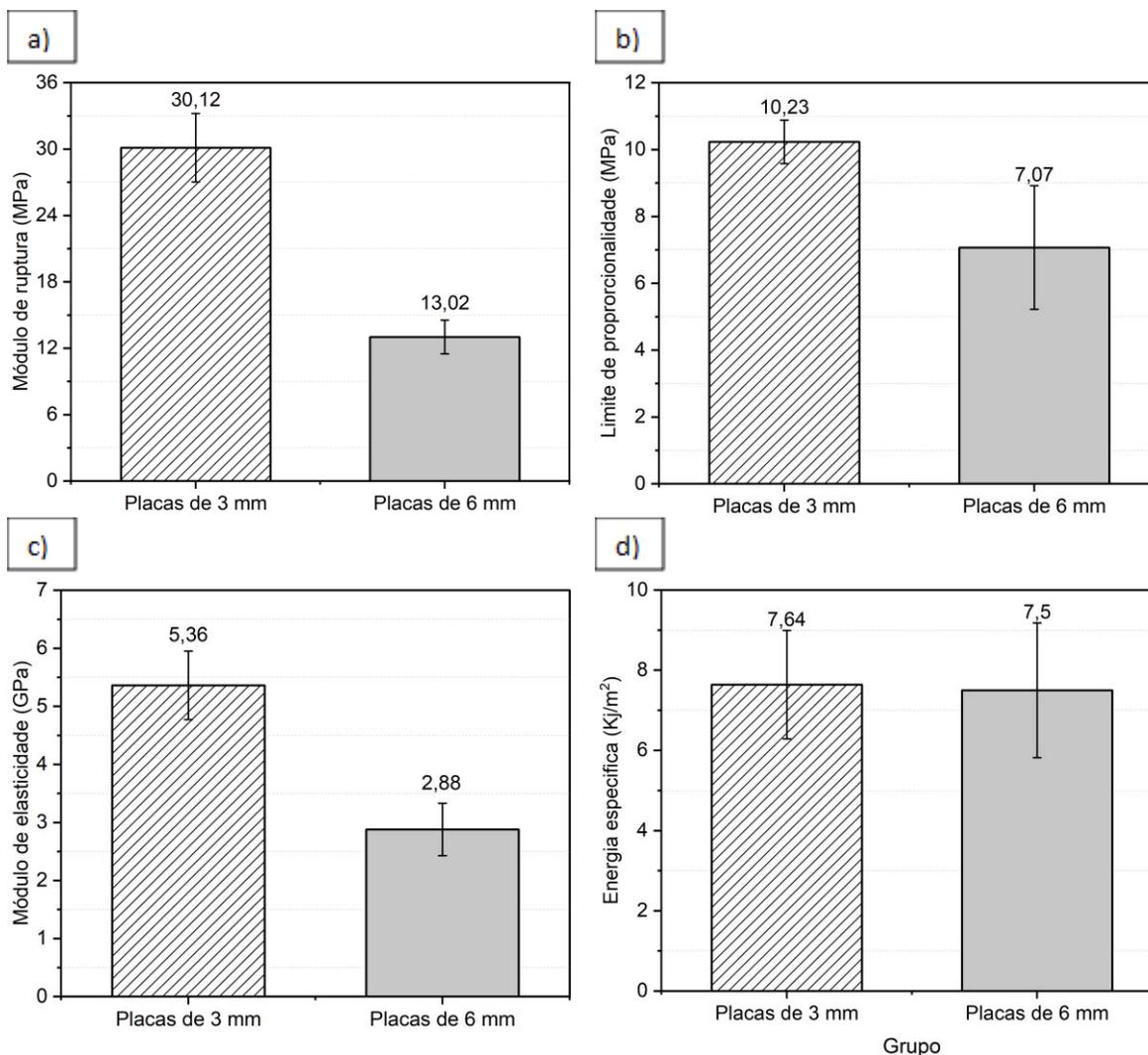


Fonte: Própria autoria.

Os resultados de módulo de ruptura apresentados, indicam que a direção paralela apresentou maiores valores de módulo de ruptura nos dois casos analisados. Para as placas de 3 mm os valores obtidos para a direção paralela foram aproximadamente 15% maiores em relação à direção perpendicular, nas duas condições de umidade. Já para as placas de 6 mm os valores para a condição de umidade saturada foi aproximadamente 19% maior, e para a condição de umidade seca foi em torno de 5% maior, quando comparados à direção perpendicular. Em todos os casos analisados as placas testadas na condição de umidade saturada apresentaram melhor desempenho mecânico, isso pode ser devido à retração por secagem dos corpos de prova.

A Figura 42 apresenta, respectivamente os resultados do módulo de ruptura (a), limite de proporcionalidade (b), energia específica (c) e módulo de elasticidade (d) das amostras na condição de umidade saturada e colocando a malha principal de fibras sobre os roletes de apoio.

Figura 42. Resultados de módulo de ruptura (a), limite de proporcionalidade (b), módulo de elasticidade (c) e energia específica (d) das placas na condição de umidade saturada.

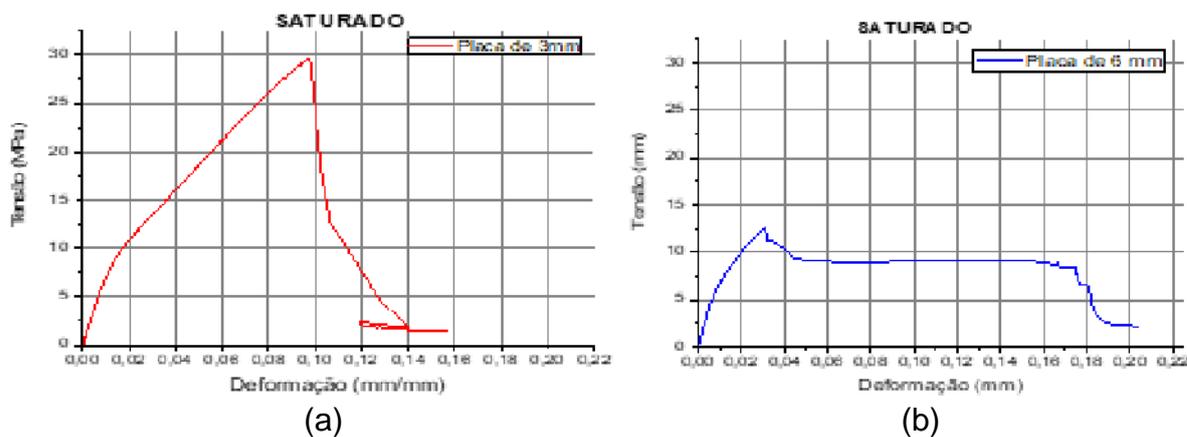


Fonte: Própria autoria.

Os resultados de módulo de ruptura, limite de proporcionalidade, módulo de elasticidade e de energia específica, indicam que as placas de 3 mm apresentaram melhor desempenho mecânico, em comparação com as placas de 6 mm. A maior diferença entre as amostras foi para o valor de módulo de ruptura, onde as placas de 3 mm apresentaram valor 57% maior que as placas de 6 mm. Já a menor diferença foi para o valor de energia específica, onde as amostras não apresentaram diferenças significativas. Em resumo, quanto maior foi o teor de produto de hidratação da fase 517, mais densa é a microestrutura e maior é a resistência à flexão. Os resultados das propriedades físicas e dos produtos de hidratação podem ser encontrados nas Secções 5.2.1 e 5.2.2, respetivamente.

A Figura 43 apresenta as curvas de tensão - deformação para as placas de 3 mm (a) e 6 mm (b), as curvas escolhidas representam um comportamento típico para as amostras testadas.

Figura 43. Curvas típicas de tensão e deformação para as placas de 3 mm (a) e 6mm (b).



Fonte: Própria autoria.

Analisando as curvas de tensão x deformação, observa-se um comportamento mecânico completamente diferente para cada tipo de placa, como também pode ser visto nas propriedades anteriores. Durante a deformação elástica, as placas de 3 mm apresentaram dois trechos lineares na curva de tensão x deformação, isso é devido ao comportamento mecânico dos componentes das placas, as malhas de fibra de vidro e a matriz, apresentaram maior deformação elástica antes da fratura, quando comparado com às placas de 6 mm.

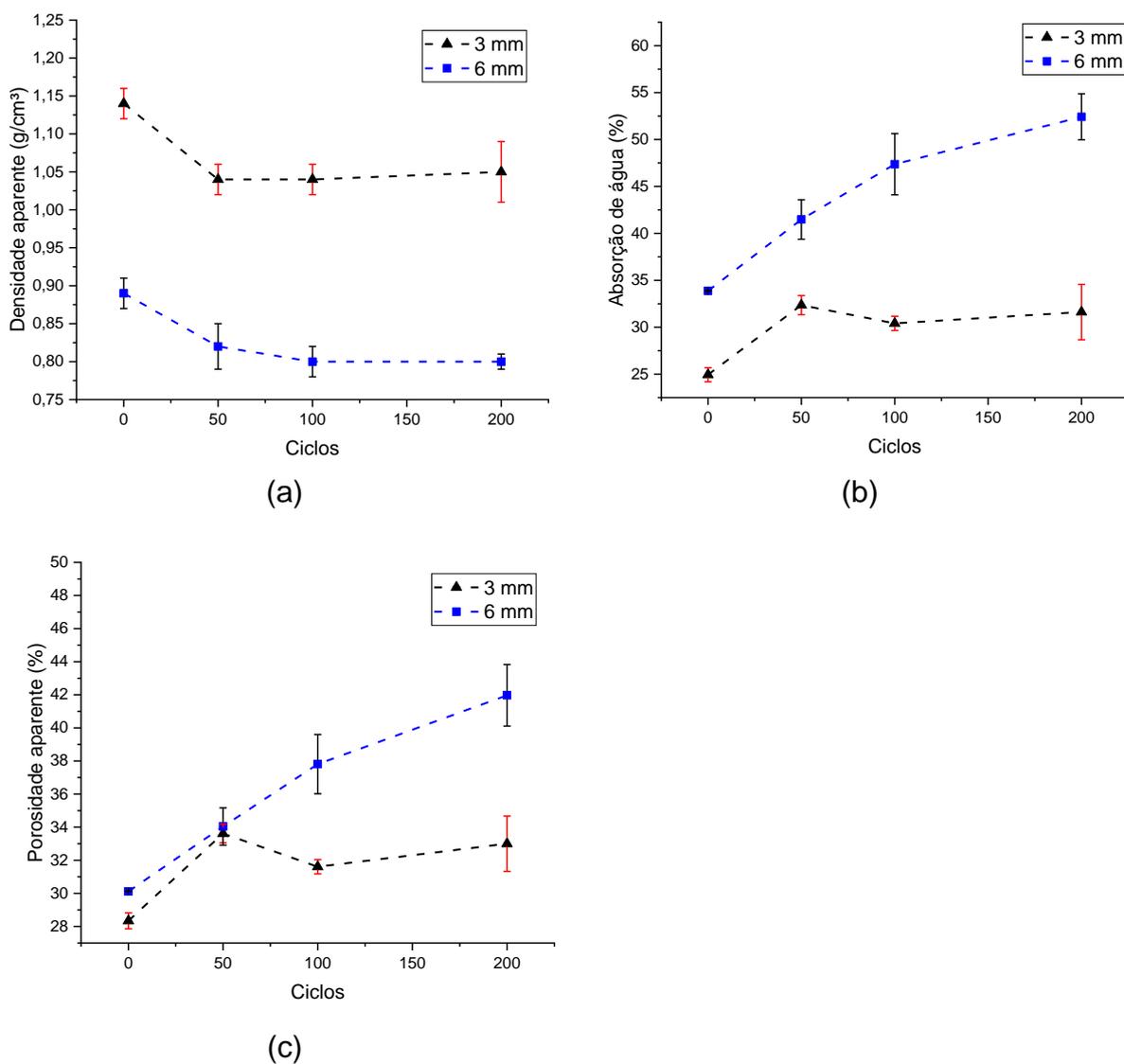
5.2.4. Envelhecimento acelerado por ciclos de imersão/secagem

A Figura 44 apresenta os resultados dos ensaios de densidade aparente, absorção de água e porosidade aparente, das placas comerciais de cimento MOS expostas aos ciclos de envelhecimento acelerado (0-50-100-200). De acordo com os testes físicos, o envelhecimento acelerado causou um aumento na porosidade aparente e absorção de água, nos dois tipos de placas testadas, observando-se um aumento maior no caso das placas de 6 mm. O aumento da porosidade aparente representa uma desvantagem especialmente importante para elementos de fibrocimento reforçados com partículas celulósicas, uma vez que produtos com poros aparentes maiores são menos eficazes contra-ataques químicos ou biológicos. Outra desvantagem, em especial para placas de 6 mm, é o aumento da absorção de água, um aspecto importante em aplicações de elementos de telhado, os produtos com alta

absorção de água são menos resistentes aos ciclos de gelo-degelo (BENTUR; MINDESS, 2007).

A densidade aparente teve um comportamento semelhante nos dois tipos de placas; para 50 ciclos de envelhecimento acelerado, as placas de 3 mm e 6 mm tiveram uma redução de 8,71% e 7,86%, respectivamente. Para ciclos de molhagem e secagem maiores, 100 e 200, o valor da densidade aparente não teve uma variação significativa, observa-se na Figura 44 (a), uma tendência a estabilização no valor da densidade a partir dos 50 ciclos.

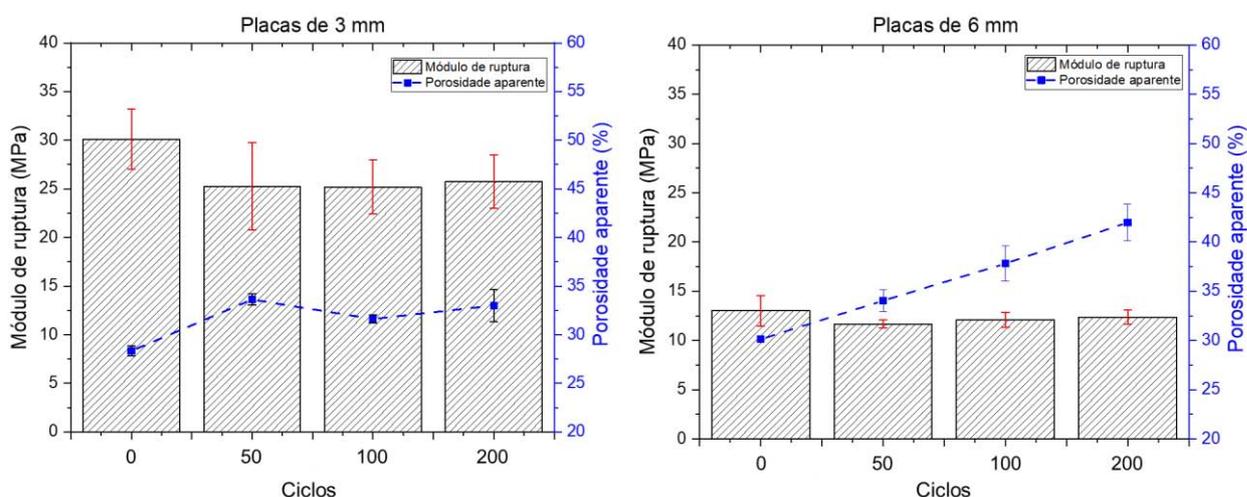
Figura 44. Densidade aparente (a), absorção de água (b) e porosidade aparente (c) das placas comerciais expostas aos ciclos de envelhecimento acelerado (0-50-100-200)



Fonte: Própria autoria.

Os gráficos da Figura 45 mostram o módulo de ruptura (MOR) para placas de 6 mm e 3 mm frente aos ciclos de envelhecimento acelerado, quando comparados aos resultados de porosidade aparente das placas. Por meio da caracterização da matriz cimentícia (TGA e DRX) foi possível identificar fases como brucita, periclase e magnesita, sendo a primeira, o constituinte com maior presença em placas de 6mm. A presença de periclase nos compósitos promove a formação tardia de brucita após os ciclos de imersão em água (VANDEPERRE; LISKA; AL-TABBAA, 2008), essa formação acarretou na expansão das amostras, que provocou a formação de microfissuras na matriz de cimento MOS, diminuindo o desempenho mecânico durante os primeiros ciclos de envelhecimento, de acordo com os resultados do teste de resistência à tração na flexão em quatro pontos, com 50 ciclos de molhagem e secagem o MOR das placas de 3 mm e 6 mm teve uma redução de 16,13% e 10,37%, respectivamente. Similar ao comportamento da densidade aparente, em ciclos maiores (100 e 200 ciclos), os valores do módulo de ruptura não tiveram variações significativas.

Figura 45. Módulo de ruptura e porosidade aparente das placas comerciais em relação aos ciclos de envelhecimento acelerado

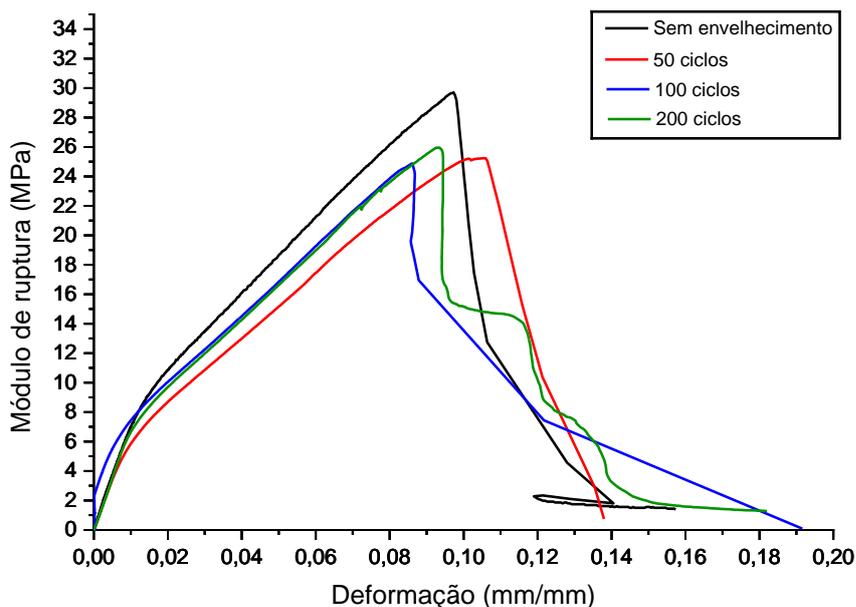


Fonte: Própria autoria.

As curvas de tensão x deformação apresentadas na Figura 46 e Figura 47, correspondem às curvas típicas das amostras de 3 mm e 6 mm ensaiadas em diferentes ciclos de envelhecimento acelerado. Observa-se na zona elástica das curvas, desempenhos mecânicos similares, da mesma forma, identifica-se dois limites de proporcionalidade, associados a diferentes comportamentos dos compósitos e das malhas de fibras; pode-se observar também uma ruptura mais frágil no caso das

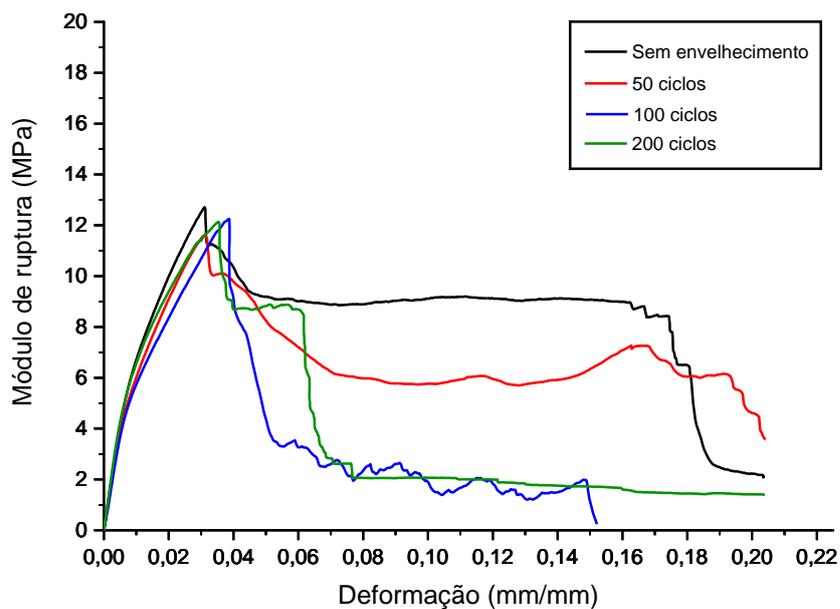
placas de 3 mm, após o esforço máximo. Entretanto, o envelhecimento acelerado causou um aumento na porosidade aparente nos dois tipos de placas, observando-se um aumento maior no caso das placas de 6mm, tal fato promoveu a diminuição da tenacidade do material, diminuição que também está relacionada com a degradação das fibras vegetais e à menor formação do produto de hidratação da fase 517.

Figura 46. Curva de tensão x deformação – placas de 3 mm



Fonte: Própria autoria.

Figura 47. Curva de tensão x deformação – placas de 6 mm



Fonte: Própria autoria.

5.3. PRODUÇÃO DE PAINÉIS LEVES DE CIMENTO MOS REFORÇADOS COM FIBRAS DE CELULOSE

O objetivo principal da produção dos painéis leves foi de otimizar o procedimento de moldagem de 'Sucção à Pressão Negativa e Prensagem', conforme descrito em detalhes por Savastano et al. (SAVASTANO; WARDEN; COUTTS, 2000), para pastas de cimento de oxissulfato de magnésio. Nesse contexto, a caracterização das propriedades, será realizada em maior profundidade em estudos posteriores. Os cálculos das quantidades de material foram feitos para uma placa estandar de 200 x 200 x 5 mm (Vol. 200 cm³), e uma matriz de relação molar de MgO:MgSO₄:H₂O de 10:1:20. Na Tabela 15 é apresentado a porcentagem em massa de cada componente dos painéis para sua produção, com o intuito de não modificar significativamente a reologia da pasta, a polpa de eucalipto branqueado foi adicionada em 2% em massa do MgO.

Tabela 15. Composição dos compósitos utilizados nos testes de produção de painéis leves.

Matéria-prima		% em massa	% m/v do MgSO ₄
Matriz de cimento MOS	Óxido de magnésio	48	
	Solução de sulfato de magnésio	49	25
Polpa celulósica	Eucalipto branqueado	% em massa do MgO	
		2	

Fonte: Própria autoria.

O processo tradicional para produção dos compósitos de fibrocimento de sucção e posterior prensagem, inicialmente é realizado com a dispersão das polpas celulósicas de eucalipto em 1600 mL de água por 5 min, antes de sua mistura com o cimento. Como o cimento MOS consiste na mistura de MgO com uma solução de sulfato de magnésio, adicionar mais mL de água na mistura poderia alterar o volume de MgSO₄ na solução e modificar as fases de hidratação formadas, nesse contexto, foram testadas 3 configurações de mistura diferentes, adicionando 40% de água (1), 40% de solução de sulfato de magnésio (25% m/v de MgSO₄) (2) e sem adição de água (3), com o objetivo de não alterar significativamente a solução de sulfato de magnésio e obter uma fluidez suficiente para moldar as placas.

A Figura 48 mostra as etapas de sucção e compressão final dos painéis de cimento MOS. Para as 3 configurações de moldagem, o resultado de consolidação

das placas foi similar, no entanto, em todos os casos, a espessura das placas foi menor de 5 mm (aproximadamente 3 mm), isso é devido à sucção de uma porcentagem de solução de $MgSO_4$, no processo de moldagem, por tanto é necessário trabalhar com volumes maiores nos cálculos das quantidades para obter placas de maiores espessuras.

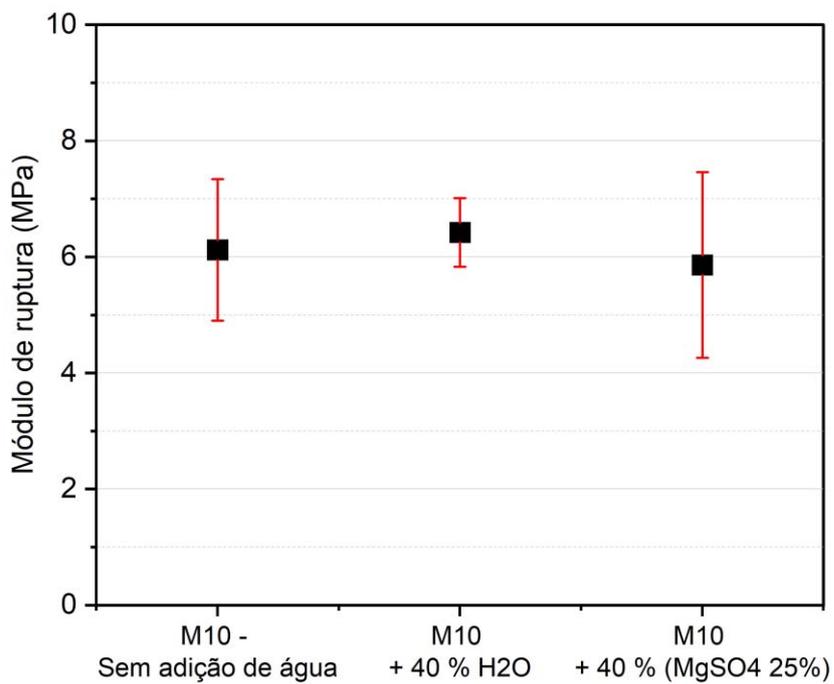
Figura 48. Produção de painéis leves de cimento MOS reforçados com polpa celulósica de fibra de eucalipto.



Fonte: Própria autoria.

A Figura 49 ilustra os resultados de modulo de ruptura dos ensaios mecânicos de resistência à flexão para os compósitos de cimento MOS reforçados com fibras celulósicas de eucalipto branqueado. Observa-se que o valor de MOR para as 3 configurações de moldagem foi de aproximadamente 6 MPa, nota-se também, que no caso da configuração (1) com + 40% de solução de $MgSO_4$, o coeficiente de variação foi maior, em relação com a amostra com adição de 40% de H_2O . Esses resultados mostraram que a configuração da moldagem, não influenciou significativamente no comportamento mecânico das placas, por tanto a utilização de mais água ou solução no processo de produção somente é necessário em casos que a reologia da mistura não seja indicada para o procedimento de ‘Sucção à Pressão Negativa e Prensagem’.

Figura 49. Resultados de MOR dos testes de flexão das placas de cimento MOS aos 7 dias de cura.



Fonte: Própria autoria.

6. CONCLUSÕES

Neste estudo, cimento de oxissulfato de magnésio (MOS) foi desenvolvido com diferentes relações molares $\text{MgO}:\text{MgSO}_4$ e adições minerais de calcário dolomítico como substituição do MgO , para estudar as propriedades mecânicas, físicas, reológicas e formação das fases de hidratação, visando na produção de painéis leves reforçados com fibras de celulose. Os mecanismos de ação correspondentes foram identificados e explorados em vários aspectos, incluindo o mecanismo de hidratação, análise DRX, MEV, TGA, entre outros. Os resultados obtidos revelaram que o aumento da porosidade na microestrutura das pastas de cimento MOS, devido à substituição do MgO por calcário dolomítico, pode aliviar as tensões internas produzidas pela expansão da hidratação do MgO durante a cura ao ar, e melhorar as resistências mecânicas a longo prazo. Além disso, o aumento da porosidade, melhorou a difusão de CO_2 na estrutura do cimento MOS, promovendo a formação de carbonatos de magnésio (MgCO_3). A adição de cargas minerais como o calcário dolomítico é um método promissor para produzir cimento MOS com menor impacto ambiental. Além disso, com base nos resultados do trabalho, as seguintes conclusões específicas foram tiradas deste estudo.

- A substituição de MgO por calcário dolomítico diminui a velocidade de reação e taxa de liberação de calor gerado no processo de hidratação do cimento MOS, como também, reduz a quantidade de MgO não hidratado e formação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tardia;
- O conteúdo decrescente do produto de hidratação, fase 318, e maior formação de brucita, em tempos de cura maiores, diminui a resistência mecânica do cimento MOS preparado sem aditivos químicos.
- A formação de cristais de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir de MgO não hidratado é a principal causa da perda de resistência mecânica do cimento MOS após imersão na água;
- Um menor conteúdo de MgO na composição das pastas, retarda e prolonga o processo de hidratação e tempo de pega final no cimento MOS, enquanto, o tempo de pega inicial das pastas, para uma igual relação molar

MgSO₄:H₂O, depende principalmente do teor de MgO ativo e a cinética da hidratação.

- Os ciclos de envelhecimento acelerado não mostraram uma diminuição significativa no MOR das placas. Não obstante, o envelhecimento acelerado causou um aumento na porosidade aparente nos dois tipos de placas, promovendo a diminuição da tenacidade do material, diminuição que também está relacionada com a degradação das fibras vegetais e à menor formação do produto de hidratação da fase 517.
- Comparando as placas comerciais analisadas, as placas de 3mm apresentaram um desempenho mecânico superior. Desta forma, pode-se inferir que os dois tipos de placas podem ter aplicações totalmente diferentes, placas com maiores espessuras (6mm) podem apresentar melhor desempenho em painéis de isolamento acústico e térmico, enquanto, placas com melhores resistências mecânicas e menor absorção de água (3mm), podem ser utilizadas em ambientes sujeitos às intempéries.
- É possível a produção de placas de cimento MOS pelo procedimento de moldagem de 'Sucção à Pressão Negativa e Prensagem'. No entanto, a utilização de mais água ou solução no processo de produção somente é necessário em casos que a reologia da mistura não seja suficiente.
- Para melhorar a resistência à água e durabilidade do cimento MOS, é necessário produzir fases de hidratação mais estáveis, como a fase 517, e inibir a hidratação tardia do MgO.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir deste trabalho propõe-se sugestões para trabalhos futuros com esta linha de pesquisa:

- (1). Produção de painéis leves de cimento MOS reforçados com fibras celulósicas e com adições de ácidos fracos, e estudar o efeito no pH da matriz e a durabilidade das fibras.
- (2). Efeito da cura por carbonatação acelerada em compósitos à base de cimento MOS e sua influência no desenvolvimento de resistências mecânicas ao longo prazo.
- (3). Aprimoramento dos compósitos de cimento MOS para manufatura aditiva, a partir de materiais comerciais de alta pureza e adições minerais.
- (4). Produção de cinzas volantes com alto teor de sílica ativa para formação de gel MSH no cimento MOS com o intuito de melhorar o desempenho mecânico e durabilidade do cimento.

8. REFERÊNCIAS

ABNT, N. **ABNT NBR-15270-1, Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - determinação da variação dimensional (retratação ou expansão linear)** Associação Brasileira de Normas Técnicas. [s.l: s.n.].

ABNT, N. **ABNT NBR 15498, Placa de fibrocimento sem amianto — Requisitos e métodos de ensaio** Associação Brasileira de Normas Técnicas. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.abnt.org.br>.

ABNT NBR. **ABNT NBR-9778:2005, Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica** Associação Brasileira de Normas Técnicas. [s.l: s.n.].

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C780 - 14, Standard Test Method for Preconstruction and Construction Evaluation of Mortars for Plain and Reinforced Unit Masonry.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C1185 - 08, Standard Test Methods for Sampling and Testing Non-Asbestos Fiber-Cement Flat Sheet, Roofing and Siding Shingles, and Clapboards.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C948-81, Standard Test Method for Dry and Wet Bulk Density, Water Absorption, and Apparent Porosity of Thin Sections of Glass-Fiber Reinforced Concrete.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM INTERNATIONAL. **ASTM C150/C150M-20, Standard Specification for Portland Cement.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.astm.org>.

BA, M. et al. Carbonation of magnesium oxysulfate cement and its influence on mechanical performance. **Construction and Building Materials**, v. 223, p. 1030–1037, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.341>>.

BA, M. et al. Improved hydration and properties of magnesium oxysulfate (MOS) cement using sodium silicate as an additive. **Construction and Building Materials**, v. 267, p. 120988, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120988>>.

BEAUDOIN, J. J.; RAMACHANDRAN, V. S. Strength development in magnesium oxysulfate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 8, n. 1, p. 103–112, 1978.

BENHELAL, E. et al. Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 51, p. 142–161, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.049>>.

BENTUR, A.; MINDESS, S. **Fibre Reinforced Cementitious Composites**. 2nd. ed. London: Taylor & Francis, 2007.

CARVALHO DE ARRUDA, C. **Processos de Hidroxilação do Óxido de magnésio (MgO): Sínter e Magnésia Cáustica**. 2014. São Paulo, 2014.

CHABANNES, M. et al. Use of raw rice husk as natural aggregate in a lightweight insulating concrete: An innovative application. **Construction and Building Materials**, v. 70, p. 428–438, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.025>>.

CHAU, C. K.; CHAN, J.; LI, Z. Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 4, p. 250–254, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.02.011>>.

CHEN, C. et al. Environmental impact of cement production: detail of the different processes and cement plant variability evaluation. **Journal of Cleaner Production**, v. 18, n. 5, p. 478–485, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.12.014>>.

CHEN, C. et al. Effect of boric acid and lithium chloride on magnesium oxysulfate cement. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 186, n. 2, 2018a.

CHEN, Y. et al. Effect of Portland cement on Magnesium Oxysulfate Cement Using Light-burned Dolomite. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 186, n. 2, 2018b.

CRUZ, V. C. A. et al. An experimental study of water absorption in polyester composites reinforced with macambira natural fiber. **Materialwissenschaft und**

Werkstofftechnik, v. 42, n. 11, p. 979–984, 2011.

DEHUA, D.; CHUANMEI, Z. Formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 9, p. 1365–1371, 1999.

DEMEDIUK, T.; COLE, W. F. A study on magnesium oxysulphates. **Australian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 287–294, 1957.

DENG, D. H. The Theories and the Practical Techniques Improve the Properties of MgO-based Basic Cement. **PhD thesis Central South of University Changsha**, 2005.

DINNEBIER, R. E.; PANNACH, M.; FREYER, D. $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: A metastable phase in the system $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 639, n. 10, p. 1827–1833, 2013.

DIONISIO SOUSA DE OLIVEIRA, Á. K. **EFEITO DA CURA SOB PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA NO CIMENTO OXISSULFATO DE MAGNÉSIO**. 2020. Universidade Estadual de Campinas, 2020.

EMBRAPA: DOCUMENTOS 136. **Metodologias para avaliação de alimentos para ruminantes domésticos**. [s.l.: s.n.].

EN494, E. C. for S. EN 494:2004 + A3:2007 Fibre-cement profiled sheets and fittings for roofing – Products specification and test methods. v. 3, p. 1–68, 2007.

FÖLDVÁRI, M. **Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice**. [s.l.] Geological Institute of Hungary (=Magyar Állami Földtani Intézet), 2011.

FRAUKE SCHORCHT, IOANNA KOURTI, BIANCA MARIA SCALET, SERGE ROUDIER, L. D. S. **Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Cement, Lime and Magnesium Oxide: Industrial Emissions Directive 2010/75/EU:(Integrated Pollution Prevention and Control)**. [s.l.: s.n.]

GOMES, C. M.; DE OLIVEIRA, A. D. S. Chemical phases and microstructural analysis of pastes based on magnesia cement. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 615–620, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.083>>.

HAO, Y.; LI, C.; ZHAO, F. Study on water resistance modification of magnesium oxysulfate cement. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 493, n. 1, 2019.

HARRISON, J.; EC, B. S. B. TECECO ECO-CEMENT MASONRY PRODUCT UPDATE – Carbonation = Sequestration. **10th Canadian Masonry Symposium**, v. 32, p. 9, 2005.

HE, Z. et al. Comparison of CO₂ emissions from OPC and recycled cement production. **Construction and Building Materials**, v. 211, p. 965–973, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.289>>.

HU, Z. et al. Effect of Carbonation on the Water Resistance of Steel Slag-Magnesium Oxysulfate (MOS) Cement Blends. **Materials**, 13, no. 21:5006, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/ma13215006>>.

JOSÉ, N. et al. Magnesia (MgO) Production and Characterization , and Its Influence on the Performance of Cementitious Materials : A Review. p. 1–31, 2020.

JUENGER, M. C. G. et al. Advances in alternative cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1232–1243, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.11.012>>.

LI, Q. et al. Effect of pulverized fuel ash, ground granulated blast-furnace slag and CO₂ curing on performance of magnesium oxysulfate cement. **Construction and Building Materials**, v. 230, p. 116990, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116990>>.

LI, X. et al. Experimental investigation of thermal and mechanical properties of magnesium oxychloride cement with form-stable phase change material. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 670–677, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.07.113>>.

LI, Z. G. et al. Effect of modifier and superfine steel slag powder on properties of magnesium oxysulfate (Mos) cement. **Metalurgija**, v. 60, n. 1–2, p. 27–29, 2021.

LISKA, M. et al. Scaled-up commercial production of reactive magnesium

cement pressed masonry units. Part I: Production. **Proceedings of Institution of Civil Engineers: Construction Materials**, v. 165, n. 4, p. 211–223, 2012.

MA, C.; CHEN, B. Experimental study on the preparation and properties of a novel foamed concrete based on magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 137, p. 160–168, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.092>>.

MADDALENA, R.; ROBERTS, J. J.; HAMILTON, A. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 933–942, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.02.138>>.

MÁRMOL DE LOS DOLORES, G. Low-alkalinity matrix composites based on magnesium oxide cement reinforced with cellulose fibres. p. 161, 2017.

MÁRMOL, G.; SAVASTANO, H. Study of the degradation of non-conventional MgO-SiO₂ cement reinforced with lignocellulosic fibers. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 258–267, 2017.

MARMORATO, G. C. E.; GLADIS, C. Magnesium oxysulfate fibercement. **Key Engineering Materials**, v. 600, p. 308–318, 2014.

MATHUR, R.; SHARMA, S. K. Magnesium oxysulphate cement: Change in properties on admixing sodium bicarbonate as an additive. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 620–630, 2008.

QIN, L.; GAO, X.; CHEN, T. Recycling of raw rice husk to manufacture magnesium oxysulfate cement based lightweight building materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 191, p. 220–232, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.238>>.

RUAN, S.; UNLUER, C. Comparative life cycle assessment of reactive MgO and Portland cement production. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, n. x, p. 258–273, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.071>>.

RUNČEVSKI, T. et al. Structural characterization of a new magnesium oxysulfate hydrate cement phase and its surface reactions with atmospheric carbon

dioxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 11, p. 3609–3616, 2013.

SAVASTANO, H.; WARDEN, P. G.; COUTTS, R. S. P. Brazilian waste fibres as reinforcement for cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**, v. 22, n. 5, p. 379–384, 2000.

SHAND, M. A. **The chemistry and technology of magnesia**. [s.l.] Hoboken: Wiley-Interscience, 2006.

SKALNY, J. P. Special inorganic cements. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 9, p. 1511, 2000.

STANDARD, I. **ISO 8336, Fibre-cement flat sheets — Product specification and test methods**. [s.l.: s.n.].

TAN, Y. et al. Review of reactive magnesia-based cementitious materials: Current developments and potential applicability. **Journal of Building Engineering**, v. 40, n. March, p. 102342, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.102342>>.

TANG, S. et al. Modeling on the hydration and leaching of eco-friendly magnesium oxychloride cement paste at the micro-scale. **Construction and Building Materials**, v. 204, p. 684–690, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.232>>.

TANG, S. et al. In situ monitoring of pore structure of magnesium oxysulfate cement paste: Effect of MgSO₄/H₂O ratio. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 83, p. 387–400, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.12.012>>.

WALLING, S. A.; PROVIS, J. L. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? **Chemical Reviews**, v. 116, n. 7, p. 4170–4204, 2016.

WANG, N. et al. Effects of sodium citrate and citric acid on the properties of magnesium oxysulfate cement. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 697–704, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.208>>.

WANG, Y. et al. Mechanical properties of high ductile magnesium oxychloride

cement-based composites after water soaking. **Cement and Concrete Composites**, v. 97, n. December 2018, p. 248–258, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.12.028>>.

WU, C. et al. Effects of phosphoric acid and phosphates on magnesium oxysulfate cement. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 48, n. 4, p. 907–917, 2015.

WU, C. et al. Water Resistance of Basic Magnesium Sulfate Cement. **MATEC Web of Conferences**, v. 67, 2016.

WU, C. et al. The hydration mechanism and performance of Modified magnesium oxysulfate cement by tartaric acid. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 516–524, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.222>>.

WU, C. et al. Preparation of magnesium oxysulfate cement using magnesium-rich byproducts from the production of lithium carbonate from salt lakes. **Construction and Building Materials**, v. 172, p. 597–607, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.005>>.

ZHANG, N. et al. Effects of low- and high-calcium fly ash on magnesium oxysulfate cement. **Construction and Building Materials**, v. 215, p. 162–170, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116951>>.

ZHANG, N. et al. Effects of low- and high-calcium fly ash on the water resistance of magnesium oxysulfate cement. **Construction and Building Materials**, v. 230, p. 116951, 10 jan. 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819323931>>. Acesso em: 14 out. 2019.