



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo

ÁDLA KELLEN DIONISIO SOUSA DE OLIVEIRA

**EFEITO DA CURA SOB PRESSÃO E ALTA
TEMPERATURA NO CIMENTO OXISSULFATO DE
MAGNÉSIO**

CAMPINAS
2020

ÁDLA KELLEN DIONISIO SOUSA DE OLIVEIRA

**EFEITO DA CURA SOB PRESSÃO E ALTA
TEMPERATURA NO CIMENTO OXISSULFATO DE
MAGNÉSIO**

Tese de Doutorado apresentada a Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, para obtenção do título de Doutora em Engenharia Civil na área de Construção.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Marmorato Gomes

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA PELA ALUNA ADLA KELLEN DIONISIO
SOUSA DE OLIVEIRA E ORIENTADA PELO PROF. DR.
CARLOS EDUARDO MARMORATO GOMES

ASSINATURA DO ORIENTADOR

**CAMPINAS
2020**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

OL4e Oliveira, Ádla Kellen Dionisio Sousa de, 1988-
Efeito da cura sob pressão e alta temperatura no cimento oxissulfato de magnésio / Ádla Kellen Dionisio Sousa de Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2020.

Orientador: Carlos Eduardo Marmorato Gomes.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Cimento. 2. Óxido de magnésio. 3. Autoclave. 4. Microestrutura. 5. Materiais - Propriedades mecânicas. I. Gomes, Carlos Eduardo Marmorato, 1971-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Influence of under pressure and high temperature curing on magnesium oxysulfate cement

Palavras-chave em inglês:

Cement

Magnesium oxide

Autoclave

Microstructure

Materials - Mechanical properties

Área de concentração: Construção

Titulação: Doutora em Engenharia Civil

Banca examinadora:

Carlos Eduardo Marmorato Gomes [Orientador]

Patricia Stella Pucharelli Fontanini

Rosa Cristina Cecche Lintz

Ana Elisabete Paganelli Guimarães de Avila Jacintho

João Adriano Rossignolo

Data de defesa: 16-12-2020

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-4830-9803>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/0641752587053504>

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO**

**EFEITO DA CURA SOB PRESSÃO E ALTA TEMPERATURA
NO CIMENTO OXISSULFATO DE MAGNÉSIO**

ÁDLA KELLEN DIONISIO SOUSA DE OLIVEIRA

Tese de Doutorado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:

**Prof. Dr. Carlos Eduardo Marmorato Gomes
Presidente e Orientador/Universidade Estadual de Campinas**

**Profa. Dra. Patricia Stella Pucharelli Fontanini
Universidade Estadual de Campinas**

**Profa. Dra. Rosa Cristina Cecche Lintz
Universidade Estadual de Campinas**

**Profa. Dra. Ana Elisabete Paganelli Guimarães de Avila Jacintho
PUC - Pontifícia Universidade Católica de Campinas**

**Prof. Dr. João Adriano Rossignolo
FZEA - Universidade de São Paulo**

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 16 de dezembro de 2020

Dedicatória:

Aos meus pais, Ana Lúcia e Alcimário, por toda dedicação e amor.

Agradecimentos

À Leo, com todo amor, pelo amor, alegria e companheirismo.

À minha irmã Arissia e minha sobrinha Liz pelos momentos de conversa, trazendo um pouco de alegria para o meu dia.

Ao prof. Carlos, pela orientação e apoio, por confiar e acreditar na minha capacidade, e, pela humanidade durante todo o processo do doutorado.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais de Construção – LMC, Ademir, André e Zé Luis pela ajuda e suporte durante a produção do material e os ensaios.

À Elaine, Emília, Karen e Sara, companheiras que conheci na FEC e viraram amigas, e, contribuíram para que o processo do doutorado fosse mais alegre. Agradeço pelas conversas descontraídas sem assunto de estudos.

À Eduardo e Rosana, funcionários da FEC, por toda disposição em ajudar nas dúvidas e necessidades durante o doutorado.

À profa. Vitória Sá pelo incentivo para realização do doutorado e ao prof. Neres, por ter intermediado o início do doutorado.

À UFERSA e todos os seus profissionais, por fazerem possível a realização desse doutorado. Em especial, a Adelson, Marília e Wesley por de alguma forma apoiarem essa caminhada. E à Sandelir pela contribuição com as dúvidas de química.

À IBAR Nordeste Ltda pelo apoio à pesquisa.

À todos os amigos que fiz em Campinas, que de alguma forma contribuíram para tornar o processo do doutorado mais leve.

*Um dos indiretos modos de entender
é achar bonito. Do lugar onde estou
de pé, a vida é muito bonita.
Entender é um modo de olhar.
Porque entender, aliás, é uma atitude.
O que a gente não entende, se resolve
com amor.*

Clarice Lispector

Resumo

Neste estudo, inédito, determinou-se se a cura em autoclave e o uso de ácido cítrico influenciam nas propriedades mecânicas e na microestrutura do cimento oxissulfato de magnésio (cimento MOS). Para isso, foram produzidas três tipos de pastas de cimento oxissulfato de magnésio, com razão molar $MgO/MgSO_4$ de 12, 13 e 14, que foram estudadas também em relação à adição de ácido cítrico. As pastas foram submetidas à cura ambiente e cura em autoclave para verificar o efeito da adição do ácido cítrico e da cura em autoclave nas propriedades mecânicas do cimento MOS, através da resistência à flexão e à compressão e, ainda, variação linear. Para verificar a influencia da formação das fases na microestrutura e nas propriedades do cimento MOS, foram realizadas análises de Difração de raio-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS). Os resultados mostram que o emprego da autoclave no cimento MOS favorece as propriedades mecânicas apenas nas formulações sem adição de ácido cítrico. Por outro lado, nas pastas submetidas à cura ambiente, o uso do ácido cítrico melhorou os resultados de resistência mecânica, principalmente de resistência à compressão. O aumento da resistência à compressão se deve ao fato do ácido cítrico inibir a formação do hidróxido de magnésio e promover a formação das fases subsulfatadas. A microscopia mostrou que a cura em autoclave contribui na densificação da pasta, porém, por acelerar a hidratação, afeta o desenvolvimento da fase-5, principal fase responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica. Portanto, as pastas com ácido cítrico submetidas à cura ambiente apresentam-se como tecnologia mais efetiva para aplicação do cimento MOS na construção civil.

Palavras-chave: Cimento oxissulfato de magnésio; Autoclave; Propriedades mecânicas; Microestrutura.

Abstract

The purpose of this study was to determine if autoclave cure and use of citric acid influence mechanical properties and microstructure of magnesium oxysulfate cement (MOS cement). To do this, 3 types of pastes were produced with a molar ratio MgO/MgSO_4 of 12, 13, and 14, which was also studied in relation to citric acid addition. The pastes were submitted to air and autoclave cure to verify the effect of the addition of citric acid and the autoclave cure in the mechanical properties of MOS cement, through flexural and compressive strength, and, also rate of linear dimensional change. To investigate the influence of phase formation in the microstructure and properties of MOS cement were realized analysis of X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed that the use of the autoclave in MOS cement benefits the mechanical properties only in mixtures without citric acid. On the other hand, in the pastes subjected to air curing, citric acid improved mechanical strength, mainly compressive strength. The increase in compressive strength is due to the citric acid inhibiting the magnesium hydroxide formation and promoting the formation of 5-phase. Microscopy shows that the autoclave cure contributes to the densification of the paste, however, by accelerating hydration, it affects the development of 5-phase, the main phase that improves mechanical strength. Therefore, citric acid samples exposed to air curing are the most effective technology for the application of MOS cement in civil construction.

Keywords: Magnesium oxysulfate cement; Autoclave; Mechanical properties; Microstructure.

Lista de Ilustrações

Figura 1.1	Objetivos dos estudos dos artigos, obtidos por meio da RSL.	30
Figura 1.2	Tipos de cura empregados nas pesquisas.	31
Figura 1.3	Estrutura geral da tese.	34
Figura 2.1	Diagrama de fases para o sistema MgO-MgSO ₄ -H ₂ O.	42
Figura 2.2	Esquema da casca de hidratação do MgO no cimento MOS.	44
Figura 2.3	pH: (a) MgO hidratado em água; (b) cimento MOS.	46
Figura 2.4	Taxa de liberação de calor do cimento MOS com ácido tartárico. AT - ácido tartárico, PP - período de pré-indução, PI - período de indução, PA - período de aceleração, PD - período de desaceleração e PE - período estável. . .	47
Figura 2.5	Efeito de aditivos e/ou adições na resistência à compressão de cimentos MOS. ATMP - ácido amino trimetileno fosfônico; CLFC - cinza de leito fluidizado circulante.	50
Figura 2.6	Resistência à compressão do cimentos MOS com e sem adições.	51
Figura 2.7	Coefficiente de resistência à água para amostras de cimento MOS com e sem adição de ácido fosfórico e fosfatos.	53
Figura 2.8	Taxa de variação dimensional de amostras do cimento MOS curadas a diferentes idades.	54
Figura 2.9	Termograma diferencial do cimento oxissulfato de magnésio.	55
Figura 2.10	Fase 517: (a) curva de Tg e DSC; (b) projeção bidimensional.	56
Figura 2.11	DRX das fases: (a) 318; (b) 517, em condições ambientes.	57
Figura 2.12	Espectros de DRX mostrando o efeito da relação molar na formação das fases (a/c = 0,6).	58
Figura 2.13	DRX do cimento MOS com e sem aditivos após imersão em água.	59

Figura 2.14	Microscopia do cimento MOS.	59
Figura 2.15	Microscopia da fase 3-1-8.	60
Figura 2.16	Microscopia da fase-5: (a) 5-1-2; (b) 5-1-7.	60
Figura 2.17	Microscopia do cimento MOS com ácidos (a) Ácido fosfórico e sem imersão em água; (b) após 28 dias de imersão em água.	61
Figura 2.18	Microscopia do cimento MOS: (a) com ácido tartárico, (b) com ácido cítrico.	62
Figura 3.1	Delineamento da pesquisa.	64
Figura 3.2	Materiais utilizados para preparo do cimento MOS	65
Figura 3.3	Condução do ensaio de massa específica do MgO.	65
Figura 3.4	(a) Mistura do MgO com a solução de MgSO ₄ , (b) Mistura em argamas-sadeira.	69
Figura 3.5	Diagramas esquemáticos dos regimes de cura.	70
Figura 3.6	Ensaio de abatimento: (a) mini cone preenchido com a pasta; (b) medição do abatimento.	72
Figura 3.7	Ensaio tempo de pega da pasta de cimento MOS.	72
Figura 3.8	Equipamento para realização do ensaio de calorimetria: (a) recipiente de isopor preenchido com espuma de poliuretano; (b) sistema de monitoramento.	73
Figura 3.9	Ensaio de resistência à flexão (a) e à compressão (b) do cimento MOS.	74
Figura 3.10	Medição da variação linear do corpo do prova.	76
Figura 4.1	Caracterização do MgO: (a) curva granulométrica; (b) composição mineralógica.	78
Figura 4.2	Aspecto visual do cimento MOS endurecido.	79
Figura 4.3	Abatimento x tempo do cimento MOS. Amostras sem ácido cítrico: MX_1; amostras com ácido cítrico: MX_2. X = razão molar MgO/MgSO ₄ do cimento MOS.	80
Figura 4.4	Razão molar x Tempo de pega do cimento MOS sem e com ácido cítrico.	83

Figura 4.5	Cinética de hidratação do cimento MOS. Amostras sem ácido cítrico: MX_1; amostras com ácido cítrico: MX_2. X = razão molar MgO/MgSO ₄ do cimento MOS.	86
Figura 4.6	Temperatura x tempo do cimento MOS com ácido cítrico. Estágio de hidratação. (a) M12 e M13, (b) M14.	88
Figura 4.7	Resistência à flexão cimento MOS em relação a idade. Amostras sem ácido cítrico: MX_1; amostras com ácido cítrico: MX_2. X = razão molar MgO/MgSO ₄ do cimento MOS. Em A e B, a cura em autoclave até 2h exerce efeito na R _f em idades avançadas (teste Tukey, p < 0,01). Em D e F, há efeito da cura ambiente em relação a cura em autoclave, principalmente até os 28 dias de cura (teste Tukey, p < 0,01).	91
Figura 4.8	Resistência à compressão do cimento MOS em relação a idade. Amostras sem ácido cítrico: MX_1; amostras com ácido cítrico: MX_2. X = razão molar MgO/MgSO ₄ do cimento MOS. Em A, C e E há efeito da autoclave como avanço da idade (teste Tukey, p < 0,01). Em B, D e F, o efeito da cura ambiente é maior e no sentido de melhorar a R _c (teste Tukey, p < 0,01).	96
Figura 4.9	Influência da razão molar MgO/MgSO ₄ na resistência à compressão do cimento MOS aos 28 dias de idade.	101
Figura 4.10	Comparação de dados da literatura de R _c do cimento MOS aos 28 dias de idade – apresentados no Apêndice C – com os dados desta pesquisa de amostras submetidas a cura ambiente e em autoclave. Os resultados de R _c das amostras da literatura foram retiradas de pesquisas que também adotaram o teor de 0,5% de ácido cítrico (em relação ao teor de MgO) e a cura ambiente.	103
Figura 4.11	Resistência à compressão do cimento MOS com idade de 28 dias e após imersão em água por 24h, e coeficiente de resistência à água. Amostras sem ácido cítrico: MX_1; amostras com ácido cítrico: MX_2. X = razão molar MgO/MgSO ₄ do cimento MOS.	104
Figura 4.12	Fissuração do cimento MOS com M igual a 12 sem ácido cítrico, submetido a cura ambiente e após imersão em água por 24 h	106
Figura 4.13	Variação linear do cimento MOS.	107
Figura 4.14	Difratogramas do cimento MOS, aos 28 dias de idade, para as diferentes razões molares e tempos de cura.	112

Figura 4.15 MEV do cimento MOS sem ácido cítrico submetido à cura ambiente (5.000x): (a), (c) e (e) aos 7 dias; (b), (d) e (f) aos 28 dias de idade.	117
Figura 4.16 MEV (10.000x) do cimento MOS sem ácido cítrico submetido à cura ambiente e respectivo espectrograma.	119
Figura 4.17 MEV do cimento MOS sem ácido cítrico submetido a cura em autoclave e com 28 dias de idade (5.000x): (a), (c) e (e) por 2h; (b), (d) e (f) por 4h	120
Figura 4.18 MEV da amostra M14_1, submetida ao processo de autoclave por 2h e com 28 dias de idade, mostrando agulhas mais largas.	122
Figura 4.19 MEV do cimento MOS com ácido cítrico submetido à cura ambiente (5.000x): (a), (c) e (e) 7 dias; (b), (d) e (f) 28 dias de idade.	124
Figura 4.20 Amostra do cimento MOS M13_2 submetido à cura ambiente e com 28 dias de idade: (a) Imagem mostrando as agulhas nos poros (1.000x); (b) Ampliação (10.000x) do detalhe; e (c) EDS das agulhas da ampliação.	125
Figura 4.21 MEV do cimento MOS com ácido cítrico submetido à cura em autoclave e com 28 dias de idade (5.000x): (a), (c) e (e) por 2h; (b), (d) e (f) por 4h	128
Figura 4.22 MEV do cimento MOS M14_2 submetido ao processo de autoclave por 2h e com 28 dias de idade: (a) Imagem mostrando as agulhas nos poros (1.000x); (b) Ampliação (10.000x) do detalhe; e (c) EDS das agulhas da ampliação. . . .	129
Figura 4.23 Rede interconectada entre as agulhas da fase-5 proporcionando o fechamento de abertura no interior do cimento MOS com M igual a 14 e 28 dias de idade (amostras submetida a cura ambiente).	131
Figura 4.24 Modelos da microestrutura: (a), (b), (d) e, (e), sem ácido cítrico; (c) e (f), com ácido cítrico.	132
Figura A.1 Evolução da triagem de artigos.	155
Figura A.2 Quantidade de artigo publicados por ano.	156
Figura A.3 Adições utilizados nas publicações. Legenda: * - Cinza de leito fluidizado circulante, ** - Gesso de dessulfuração de gases de combustão, e *** - Resíduo da indústria de pintura	157
Figura A.4 Aditivos utilizados nas publicações.	157
Figura B.1 Média e desvio padrão para M12.	163

Figura B.2	Média e desvio padrão para M13.	165
Figura B.3	Média e desvio padrão para M14.	167
Figura B.4	Resistência à flexão: média e desvio padrão de todas as amostras.	168
Figura B.5	Média e desvio padrão para M12.	170
Figura B.6	Média e desvio padrão para M13.	172
Figura B.7	Média e desvio padrão para M14.	174
Figura B.8	Resistência à compressão: média e desvio padrão de todas as amostras.	178

Lista de Tabelas

2.1	Classificação MgO produzido	37
2.2	Composição do cimento MOS após 28 e 360 dias de cura.	44
2.3	Resultados de densidade e de absorção de água com diferentes tamanhos do grão de MgO.	48
2.4	Análise quantitativa do teor de composição do cimento MOS.	62
3.1	Composição química do óxido de magnésio e do sal-Epsom.	66
3.2	Características do Sal-Epsom	66
3.3	Características do ácido cítrico ($C_6H_8O_7$).	66
3.4	Codificação das amostras.	68
3.5	Composição das amostras	68
3.6	Propriedades estudadas.	71
4.1	Composição química do sal-Epsom.	79
4.2	Efeito da autoclave na densidade aparente do cimento MOS.	89
A.1	Opções de buscas aplicadas nas bases.	152
A.2	Artigos incluídos na meta-análise devido ao snowballing process.	155
A.3	Resultados obtidos nas pesquisas através do uso de técnicas de caracterização.	159
A.4	Achados sobre propriedades do cimento MOS nos estudos selecionados.	159
B.1	Dados do ensaio de flexão com variação da idade e do tempo de autoclave.	162
B.2	Análise de Variância dos resultados de flexão para M12_1.	162
B.3	Análise de Variância dos resultados de flexão para M12_2.	163

B.4	Dados do ensaio de flexão com variação da idade e do tempo de autoclave. . . .	164
B.5	Análise de Variância dos resultados de flexão para M13_1.	164
B.6	Análise de Variância dos resultados de flexão para M13_2.	165
B.7	Dados do ensaio de flexão com variação da idade e do tempo de autoclave. . . .	166
B.8	Análise de Variância dos resultados de flexão para M14_1.	166
B.9	Análise de Variância dos resultados de flexão para M14_2.	167
B.10	Análise de Variância dos resultados de flexão.	169
B.11	Dados do ensaio de compressão com variação da idade e do tempo de autoclave.	171
B.12	Análise de Variância dos resultados de compressão para M12_1.	171
B.13	Análise de Variância dos resultados de compressão para M12_2.	172
B.14	Dados do ensaio de compressão com variação da idade e do tempo de autoclave.	173
B.15	Análise de Variância dos resultados de compressão para M13_1.	173
B.16	Análise de Variância dos resultados de compressão para M13_2.	174
B.17	Dados do ensaio de compressão com variação da idade e do tempo de autoclave.	175
B.18	Análise de Variância dos resultados de compressão para M14_1.	175
B.19	Análise de Variância dos resultados de compressão para M14_2.	176
B.20	Análise de Variância dos resultados de compressão.	177
C.1	Artigos dos quais os dados de resistência a compressão foram retirados para comparar com os dados obtidos neste trabalho.	180

Lista de Abreviaturas e Siglas

$3\text{MgO}_4\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	Silicato de magnésio
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a/c	Relação água/cimento
a/MgO	Relação água/óxido de magnésio
Al_2O_3	Óxido de alumínio
AT	Ácido tartárico
ATMP	Ácido Amino Trimetileno Fosfônico
CaCO_3	Carbonato de Cálcio
CaO	Cal calcítica ou Óxido de cálcio
CaO.MgO	Cal dolomita
Cimento MOC	Cimento Oxiclureto de Magnésio
Cimento MOS	Cimento Oxissulfato de Magnésio
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Ácido cítrico
Cl^-	Íon cloreto
CLFC	Cinza de Leito Fluidizado Circulante
CO_2	Dióxido de carbono
DAP - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Fosfato diamônico
DRX	Difração de Raios-X
Fase 318	$3\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Fase-5	$5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot(2 \text{ ou } 3 \text{ ou } 7)\text{H}_2\text{O}$
Fase 512 ou 513	$5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot(2 \text{ ou } 3)\text{H}_2\text{O}$
Fase 517	$5\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
FRX)	Fluorescência de raios-X
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
LiCO_3	Carbonato de Lítio
M	Relação ou razão molar MgO/MgSO_4

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
Mg	Magnésio
Mg^{2+}	íon de magnésio
$MgCl_2$	Cloreto de Magnésio
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	Cloreto de Magnésio Hexahidratado
$MgCO_3$	Carbonato de Magnésio
MgO	Óxido de magnésio
$Mg(OH)_2$	Hidróxido de magnésio ou Brucita
$MgSO_4$	Sulfato de Magnésio
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	Sulfato de Magnésio Heptahidratado ou Sal-Epsom
MnO	Óxido de manganês
NaOH	Hidróxido de Sódio
NH_3	Amônia
$NH_4H_2PO_4$	Fosfato de magnésio de amônio
$(NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O)_n$	Estruvita
NH_4OH	Hidróxido de Amônio
O	Oxigênio
$(OH)^-$	Hidroxila
R_a	Resistência à água
R_c	Resistência à compressão
R_f	Resistência à flexão
RSL	Revisão Sistemática da Literatura
S	Enxofre
SiO_2	Sílica
SO_3	Óxido sulfúrico
SO_4^{-2}	íon sulfato

TempoAU

Tempo de autoclave

Tg

Análise termogravimétrica

Lista de Símbolos

ΔH_f°	Calor de formação
R_c	Resistência à compressão
R_f	Resistência à flexão
α_r	Coefficiente de resistência à água
$R_{(c, n)}$	Resistência à compressão da amostra após imersão em água por n dias
$R_{(c, 28)}$	resistência à compressão da amostra curada ao ar por 28 dias
$R_{(c, s)}$	Resistência à compressão da amostra seca com n dias

Sumário

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Contextualização e Justificativa da Pesquisa	24
1.2	Ineditismo	32
1.3	Questões de pesquisa e hipóteses	32
1.4	Objetivos	33
1.4.1	Objetivo geral	33
1.4.2	Objetivos específicos	33
1.5	Estrutura da tese	33
2	CIMENTO OXISSULFATO DE MAGNÉSIO (cimento MOS)	35
2.1	Produção do óxido de magnésio	35
2.2	Preparação do cimento MOS	38
2.3	Hidratação e formação das fases	40
2.4	Propriedades Gerais	45
2.4.1	Propriedades químicas e térmicas	45
2.4.2	Propriedades físicas	47
2.4.3	Propriedades mecânicas	48
2.5	Uso de técnicas microestruturais para estudo do cimento MOS	55
2.5.1	Análise Térmica	55
2.5.2	Difração de Raios-X (DRX)	57
2.5.3	Microscopia Eletrônica de varredura	58
3	MATERIAIS E MÉTODOS	63
3.1	Materiais	63
3.2	Preparação das amostras	67
3.3	Análise das amostras	70
3.3.1	Propriedades	70

3.3.2	Análise microestrutural	75
3.3.3	Análise estatística	77
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	78
4.1	Caracterização dos materiais	78
4.2	Aspecto visual do cimento MOS	79
4.3	Abatimento ou mini-Slump	80
4.4	Tempo de pega	83
4.5	Calorimetria	85
4.6	Densidade aparente	89
4.7	Resistência mecânica	90
4.8	Efeito do ácido cítrico e da autoclavagem na resistência à água do cimento MOS	104
4.9	Variação dimensional	107
4.10	Caracterização microestrutural do cimento MOS	111
4.10.1	Difratometria de raios-X	111
4.10.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	116
5	CONCLUSÕES	134
5.1	Possíveis linhas de pesquisas	135
	Referências	136
	Apêndice A Revisão Sistemática da Literatura	151
A.1	Questões da pesquisa	151
A.2	Processo da pesquisa	151
A.3	Critérios de inclusão e exclusão	152
A.4	Dados coletados	153
A.5	Dados analisados	153
A.6	Resultados da RSL	154
A.6.1	Análise bibliométrica	154
A.6.2	Principais descobertas	158
A.6.3	Como as fases formadas influenciam nas propriedades do cimento MOS?	158
A.6.4	Quais as lacunas no conhecimento relacionada ao cimento MOS?	160
	Apêndice B Resultados das análises estatísticas	161

B.1	Análise de Variância	161
B.1.1	Resistência à flexão	161
B.1.2	Resistência à compressão	170
Apêndice C	Dados da literatura de pesquisas com 0,5% de ácido cítrico	179

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização e Justificativa da Pesquisa

O desenvolvimento de cimentos alternativos tem aumentado nos últimos anos devido ao aumento das preocupações ambientais principalmente relacionadas às emissões globais de dióxido de carbono (CO_2). Alguns tipos de cimentos alternativos são os compósitos à base de óxido de magnésio (MgO), ou seja, que tem como ligante principal o MgO . Gartner e Sui (2018) afirmam que existem várias tecnologias já conhecidas para a utilização do MgO na produção de cimentos para aplicações na construção civil. Em relação a isso, Walling e Provis (2016) consideram a afirmação “tudo que é antigo é novo de novo” muito relevante nos tempos atuais para os cimentos produzidos com MgO . Essa alegação é verdadeira, pois o primeiro cimento à base de MgO foi descoberto por Sorel em 1867 e pesquisas sobre esse assunto tem ressurgido nos últimos anos.

O uso de sistemas construtivos industrializados, que produzem menos resíduos, requer também o avanço no desenvolvimento de materiais. Por esse motivo, também, as pesquisas com cimentos à base de MgO têm sido retomadas. Esses cimentos podem ser aplicados na construção, principalmente para produção de painéis leves isolantes e materiais resistentes ao fogo (refratários). Comparado ao cimento Portland, os cimentos à base de MgO têm várias vantagens: peso leve, baixa condutividade, baixa alcalinidade e alta resistência à abrasão e ao fogo (BEAUDOIN; RAMACHANDRAN, 1975). Além disso, o MgO empregado na produção é geralmente calcinado, o que requer o emprego de baixa temperatura. A temperatura de calcinação do MgO é de ≈ 700 a 1000°C , enquanto a temperatura para produção do cimento Portland é de $\approx 1450^\circ\text{C}$ (WANG et al., 2016; RUAN; UNLUER, 2017).

Diversos estudos (HARRISON, 2003; CHAU et al., 2009; MO; PANESAR, 2012; RUAN; UNLUER, 2017) afirmam que a menor temperatura de calcinação durante a produção do MgO reduz o consumo de energia na produção, e conseqüentemente a emissão de CO_2 . Isso é uma

vantagem, pois contribui para o desenvolvimento sustentável da indústria da construção civil. Adicionalmente, conforme Vandepierre e Al-Tabbaa (2007) e Ruan e Unluer (2017) esse tipo de cimento ganha resistência enquanto sequestra CO_2 , o que acaba compensado a sua produção. Ainda com relação aos impactos ambientais, acrescenta-se o fato de que, conforme Ruan e Unluer (2016) cimentos à base de MgO , quando comparado ao cimento Portland, causam menor impacto ambiental aos ecossistemas e recursos, pois o impacto em relação à acidificação, uso da terra e ecotoxicidade¹ é menor. Esses fatores fazem com que os cimentos de base MgO , a depender do tipo de MgO empregado, tenham potencial de um ligante sustentável (QIN et al., 2018a).

O primeiro cimento à base de MgO desenvolvido foi com adição de cloreto de magnésio (MgCl_2) em solução, na época chamado de cimento de alta qualidade. O estudo do cimento Sorel, também conhecido como cimento oxiclreto de magnésio (cimento MOC) ou cimento magnesiano (NEWMAN et al., 1952), não é recente, no entanto é pouco estudado. Os primeiros estudos datam da década de 50 e 60 (DEMEDIUK; COLE, 1957; NEWMAN, 1964). Além do cimento MOC, existem outros tipos de cimentos magnesianos, que são derivados do cimento Sorel, que são: o cimento oxissulfato de magnésio (cimento MOS) e o cimento de fosfato de magnésio. Esses cimentos são constituídos de MgO e outro componente em solução, que pode ser cloreto de magnésio (MgCl_2) ou sulfato de magnésio (MgSO_4) ou fosfato de magnésio (di-hidrogenofosfato de amônio ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) ou fosfato diamônico (DAP - (NH_4)₂ HPO_4)).

Dos três cimentos à base de MgO , o mais estudado e utilizado para fabricação de produtos é o cimento MOC. Isso se deve à resistência mecânica de compressão (R_c), flexão (R_f) e abrasão maior do que o cimento MOS (GOMES, 2013). O uso de cimentos oxiclretos é antiga, há registros de aplicações em pisos, estuque e até mesmo fundações para armas na I Guerra Mundial, que eram usadas um dia após a moldagem (STEWART, 1927). Skoulikidis et al.² (1994) apud Maravelaki-Kalaitzaki e Moraitou (1999) relatam que argamassas à base de cimento MOC foram usadas para restaurar o mármore danificado dos monumentos da Acrópole de Atenas.

O cimento MOC é formado pela mistura MgO com MgCl_2 em solução. A partir dessa mistura são formados oxiclretos de magnésios, conhecidos também como fases. Existem duas principais que são formadas durante o processo de hidratação do cimento MOC: $3\text{Mg}(\text{OH}) \cdot 1\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e $5\text{Mg}(\text{OH}) \cdot 1\text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (FEITKNECHT; HELD, 1944). A quantidade de moléculas de água nas fases difere entre os pesquisadores, a maioria (COLE; DEMEDIUK, 1955; DEHUA; CHU-

¹Estudo dos efeitos químicos no ecossistema e seus componentes.

²SKOULIKIDIS, Th. et al., Study for the restoration of the Parthenon, Athens: Ministry of Culture, Committee for the Preservation of the Acropolis Monuments, vol. 3, 1994.

ANMEI, 1999; SORRELL; ARMSTRONG, 1976; URWONGSE; SORRELL, 1980a) concorda que existem 8 moléculas de água em cada fase $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, que são formadas em temperatura abaixo de 100°C . Embora outras duas fases possam se formar, acima de 100°C , as fases 3 e 5 são mais importantes, pois influenciam consideravelmente nas propriedades mecânicas, uma das vantagens do cimento MOC em relação aos outros ligantes.

Além disso, o cimento MOC tem alta resistência inicial, alta adesão e rápido tempo de pega e não requer cura úmida (MISRA; MATHUR, 2007). Apesar das inúmeras vantagens, um dos problemas dos cimentos oxicloretos (assim como do cimentos à base de MgO), principalmente para aplicações externas, é o contato com a água, devido a sua baixa resistência à água (R_a). Essa deficiência pode resultar em problemas de instabilidade, além de liberação de produtos corrosivos (SORRELL; ARMSTRONG, 1976; MARAVELAKI-KALAITZAKI; MORAITOU, 1999). Para contornar esse problema, alguns pesquisadores optaram por testar o uso de adições nesse cimento como a cinza volante (CHAU et al., 2009; LI; YU, 2010; HE et al., 2017a) e cinza de esgoto incinerada (HE et al., 2017b) para viabilizar seu uso em ambientes externos.

No que diz respeito ao cimento fosfato de magnésio, é formado pela reação entre o óxido de magnésio e alguns compostos contendo íons de amônio e fosfato. O produto da reação do MgO com o fosfato de amônio é a estruvita (SOUDÉE; PÉRA, 2000; RIBEIRO; MORELLI, 2009), normalmente representada como $(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})_n$ (SOUDÉE; PÉRA, 2000). Esse cimento tem pega rápida e resistência inicial alta, devido a esses fatores tem sido utilizado como argamassa de reparo em rodovias e pistas de aeroportos, que podem ser liberadas para uso após aproximadamente 45 min do reparo (SHAND, 2006). Além disso, também pode ser utilizado no reparo de pontes e para solidificação e estabilização de resíduos radioativos (POPOVICS et al., 1987; SEEHRA et al., 1993) e ainda para tratamento de resíduos industriais.

Além dos cimentos já citados, outras iniciativas de pesquisa têm focado no estudo de outros cimentos à base de MgO, chamados de cimento de magnésia reativa (*reactive magnesia cement* - RMC). Esses cimentos são utilizados sozinhos ou em combinação com outros ligantes, como o cimento Portland, e dependem da hidratação seguida de carbonatação para endurecer (LISKA et al., 2012). Logo, ganham resistência por carbonatação (UNLUER, 2018). Os cimentos de magnésia reativa são uma mistura de MgO e cimento Portland, e são produzidos com adição de pozolanas, como cinza volante (cinza de combustível pulverizada) (VANDEPERRE et al., 2007; VANDEPERRE et al., 2008) e escória granulada de alto forno (JIN et al., 2013). Ainda existem estudos sobre cimentos de silicato de magnésio (MgO-SiO_2), que são uma mistura de MgO e sílica (MITSUDA; TAGUCHI, 1977; LOTHENBACH et al., 2015; JIN; AL-TABBAA, 2014a). O sistema MgO-SiO_2 se hidrata e forma um gel de silicato de magnésio hidratado (M-S-

H) resultando em um material com boas propriedades mecânicas (JIANGXIONG et al., 2006) e baixa alcalinidade (ZHANG et al., 2011).

Em relação ao cimento MOS, objeto de estudo deste trabalho, a primeira patente concedida foi em 1891 para Enricht chamada “*Artificial stone or cement*”, que relata a composição pela combinação do MgO, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e água. Em 1892 foi concedida uma patente semelhante, que incluía albumina (ENRICHT, 1892). Logo, o cimento MOS é similar ao cimento MOC e é formado pela reação entre o MgO e MgSO_4 em solução, que ocorre devido a substituição do cloreto (cimento MOC) por sulfato (cimento MOS). Essa reação depende da composição da mistura, da formação do sal e do equilíbrio deste em solução (DINNEBIER et al., 2013). A combinação do MgO e MgSO_4 em solução, forma oxissulfato de magnésio, que quando seco se torna uma pedra ou um cimento muito duro (ENRICHT, 1891).

O cimento oxissulfato de magnésio pode ser utilizado em materiais refratários e não-refratários. Devido as propriedades ligantes, alta resistência mecânica (maior do que o cimento Portland), resiliência, alta elasticidade, baixa densidade (STEWART, 1927), boa resistência ao fogo (STEWART, 1932; BEAUDOIN; RAMACHANDRAN, 1978; HERRERA, 1983) e baixa condutividade térmica (STEWART, 1932; BEAUDOIN; RAMACHANDRAN, 1978; WU et al., 2015) o cimento MOS tem diversas aplicações. Além disso, a possibilidade do uso em conjunto com outros materiais como fibras e o uso de pigmentos para alterar a cor proporcionam a esse cimento um diferencial.

Em relação aos materiais refratários, o cimento MOS pode ser usado na preparação de concreto e argamassas (CHAUDHURI, 1987) e blocos de concreto para suportar altas temperaturas. Conforme Chaudhuri (1987) a estabilidade térmica das fases do cimento magnesiano tem papel fundamental no preparo dos materiais refratários produzidos com esse cimento.

Quanto ao uso para produção de materiais não-refratários pode ser aplicado para estuques, pisos, painéis isolantes leves, telhas, como reforço, entre outros. Quando aplicado adequadamente permite diferentes detalhes arquitetônicos. Outro uso comum dos cimentos à base de MgO é em pisos (STEWART, 1927) devido a boa resistência a vários produtos químicos, como óleo, gasolina e benzeno (WALO BERTSCHINGER, 2018). Adicionalmente o material pode ser antiderrapante. Como piso, pode ser usado, por exemplo, em diversos tipos de fábricas, escritórios, residências, escolas, apartamentos, entre outros usos.

A principal aplicação do cimento MOS é na produção de painéis isolantes leves (ZHOU; LI, 2012; GOMES; CAMARINI, 2014) devido principalmente as vantagens de baixa densidade, boa resistência ao fogo e baixa condutividade térmica. Qin et al. (2018a) desenvolveram materiais leves a base de cimento MOS com incorporação de casca de arroz e bolhas de espuma.

Embora os autores tenham observado uma boa adesão entre a casca de arroz e a pasta de cimento, ocorreu aumento da porosidade, e, conseqüentemente redução da resistência à compressão. Apesar disso, foi destacada a importância da melhoria na matriz do material e do uso do resíduo para o meio ambiente. Gomes (2013) estudou o cimento MOS com carbonato de cálcio (CaCO_3) como substituição parcial ao MgO e incluiu na mistura fibra de vidro e fibra de celulose. Os resultados promissores mostraram a possibilidade de uso de ambas as fibras para produção de painéis e elementos de cobertura (telhas). Os painéis podem ser aplicados verticalmente e horizontalmente e podem ser instalados em diversos tipos de construções, como: teatros, escolas, casas, ginásios, escritórios e em vários tipos de construções industriais (GRECIAN MAGNESITE S. A., 2000).

Apesar de ainda não existirem pesquisas, para o cimento oxissulfato especificamente, estudos têm mostrado que o cimento magnésiano pode ser usado também para produção de argamassas, concretos e talvez como material de reparo. Além disso, devido alta resistência à abrasão o cimento magnésiano pode ser usado para fabricação de pedras abrasivas, de polimentos e de esmerilhamento (GRECIAN MAGNESITE S. A., 2018).

Nesse contexto, verifica-se que a descoberta do cimento de oxissulfato de magnésio não é algo recente, no entanto, há pouca literatura publicada quando comparada ao cimento MOC e bem menos ainda em relação do cimento Portland. Na verdade, dentre os cimentos magnésianos, o cimento MOS é o que tem menos estudos na literatura internacional e não há estudos na literatura nacional acerca desse material. A existência de poucos estudos se deve provavelmente à baixa resistência à compressão, menor que do cimento MOC, e segundo Beaudoin e Ramachandran (1978), à perda de resistência devido a exposição prolongada à água, sendo este um dos principais motivos para não se usar o cimento MOS ou apenas aplicá-lo em materiais para uso em ambientes secos. Para Gartner e Sui (2018) os cimentos magnésianos em geral, são adequados apenas para ambientes secos devido ao problema de resistência à água. Li et al. (2020a) acrescentam que a baixa resistência à água do cimento MOS quando comparado ao cimento Portland, limita sua aplicação em larga escala. Fator imprescindível para produção de materiais para sistemas construtivos industrializados. Outro fator que pode ter influencia na baixa quantidade de estudos sobre o cimento MOS, deve-se ao fato de que o sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - sal-Epsom), utilizado para produzir o cimento MOS, tem solubilidade limitada à temperatura ambiente (WALLING; PROVIS, 2016), maior do que o cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Acrescenta-se a isso o fato de o cimento MOS ser mais fraco do que o cimento MOC (STEWART, 1932).

Apesar desses fatores, que limitam o uso do cimento MOS, ele apresenta baixo peso, baixa alcalinidade, alta resistência e boa proteção ao fogo (GOMES; CAMARINI, 2014; QIN

et al., 2018a). Assim como o cimento MOC, o cimento MOS também tem boas propriedades de ligação entre os compostos. Além disso, outro fator que influenciou o interesse no cimento MOS é o fato de a natureza do sulfato de magnésio ser menos higroscópica do que do cloreto de magnésio (JEROCH, 1906; STEWART, 1932). Esse fato pode proporcionar maior resistência à degradação (MATSUURA, 1934). Acrescenta-se ainda que o uso de materiais à base de sulfatos evita o uso de cloretos (um dos constituintes do cimento MOC), que são prejudiciais ao aço (WALLING; PROVIS, 2016).

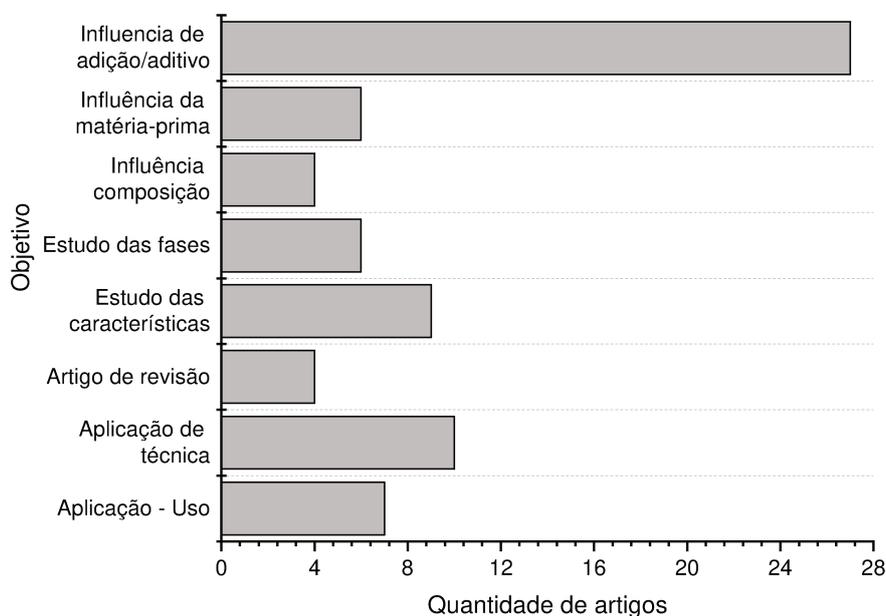
A respeito disso, Xing et al. (2017) verificaram que a corrosão causada pelo cimento MOS em barras de aço é menor do que a causada pelo cimento MOC e ainda, que essa taxa de corrosão reduz com a evolução do processo de hidratação. Zeng et al. (2019) acrescentam que, em idades avançadas a taxa de corrosão do cimento MOS é menor do que do cimento Portland, proporcionando seu possível uso para produção do concreto. Sabe-se que íons cloretos são umas das principais causas da corrosão do aço em estruturas de concreto de cimento Portland (BAMFORTH et al., 1997; ZHU et al., 2012). O ataque por íons cloretos quebra o filme protetor (película passivadora) ao redor do aço e acelera o processo de corrosão do material. Em condições ambientais com presença de íon cloreto, Zeng et al. (2019) afirmam que o desenvolvimento da resistência à compressão do cimento MOS é semelhante quando o material é curado ao ar. Isso pode ser propício para que o material seja utilizado em lugares com alto teor de sal, como em ambientes de zonas costeiras. Logo, o cimento MOS tem boas propriedades de proteção do aço devido à ausência de cloreto (Cl^-) em sua mistura e, portanto pode causar menos danos ao aço do que o cimento MOC. Isso reforça sua possível aplicação em vários campos, inclusive na preparação de concreto (WU et al., 2017; XING et al., 2017).

É evidente o interesse por cimentos alternativos nos últimos anos, entre eles o cimento MOS. No entanto, não se observa na literatura estudos sobre a influência da cura no cimento MOS. Esse conhecimento é fundamental para compreensão do endurecimento e da durabilidade desses compostos. Diante disso uma Revisão Sistemática da Literatura (RSL) foi conduzida nas pesquisas sobre cimento MOS para delinear o cenário científico e identificar a lacunas de pesquisa à cerca desse assunto. O protocolo de pesquisa para a condução da RSL e os resultados obtidos encontram-se no Apêndice A.

A RSL conduzida delineou um panorama científico de pesquisas estagnadas de 1957 até 2009. Após esse período houve um aumento nas pesquisas sobre o cimento MOS. Em relação ao objetivo proposto nos estudos selecionados (Figura 1.1), os artigos iniciais trataram essencialmente sobre estudo das fases, que se formam durante a hidratação, e aplicação de alguma técnica, como preparo sob compressão ou uso de hélio. Em seguida houve uma evolução dos artigos publicados sobre a ação da matéria-prima, MgO ou relação molar entre os constituintes.

Com o avanço do conhecimento do cimento magnésiano e do próprio cimento MOS, observa-se que há uma tendência de abordagem das pesquisas com o objetivo de avaliar a influência de aditivos e/ou adições.

Figura 1.1: Objetivos dos estudos dos artigos, obtidos por meio da RSL.

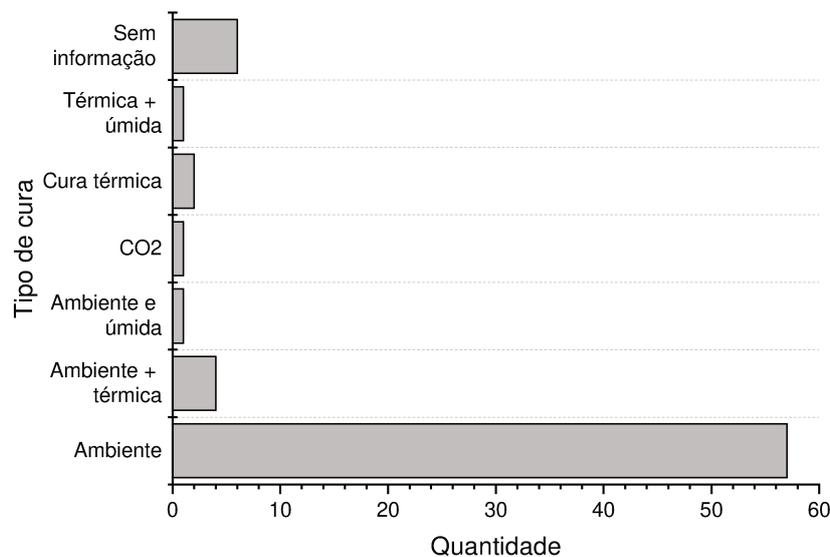


No que diz respeito ao uso de aditivos e/ou adições, a maioria dos estudos (quatro) empregou a cinza volante como adição e em relação ao aditivo o mais utilizado foi o ácido cítrico. Esses dois componentes, a cinza volante e o ácido cítrico, foram utilizados em algumas pesquisas (WU et al., 2014; LI et al., 2014) sozinhos ou em conjunto com o objetivo de avaliar o efeito de cada um ou da combinação de ambos. Os estudos mostram que os aditivos, com destaque para o ácido cítrico, proporcionam maior formação e desenvolvimento das fases subsulfatas (WU et al., 2015; WANG et al., 2018; QIN et al., 2018b). Essas fases são responsáveis por uma microestrutura mais compacta e que conseqüentemente diminui a porosidade melhorando as propriedades mecânicas e, portanto, a resistência à água (WU et al., 2015).

Quanto ao tipo de cura (Figura 1.2), a maioria dos estudos adotou a cura ambiente para o material. Mesmo em estudos do cimento MOS com emprego de adições e/ou aditivos optou-se pela cura ambiente.

Acrescenta-se que os estudos selecionados, mostram que diversos fatores podem influenciar na formação da microestrutura e melhorar as propriedades mecânicas do cimento MOS. Um desses fatores é a condição de preparo do cimento. Por exemplo, a utilização de pressão para compactar a pasta de cimento de oxissulfato de magnésio reduz a porosidade, sobretudo devido a eliminação de alguns poros maiores (BEAUDOIN; RAMACHANDRAN, 1978). Sabe-se que,

Figura 1.2: Tipos de cura empregados nas pesquisas.



a presença de poros influencia diretamente na resistência dos compósitos e, conseqüentemente na resistência à água. Outro fator relevante é a formação das fases, que proporcionam uma microestrutura mais compacta, com menor vazios e, portanto, com melhores propriedades mecânicas. A formação das fases pode ser induzida por diversas fontes, como uso de aditivos e/ou adições e talvez até pelas condições de cura.

No cimento Portland o emprego de aditivos ou adições, bem como as diferentes condições de cura também podem influenciar nas propriedades. Estudos sobre sistemas cimentícios a base de cimento Portland curados em condições de autoclave mostram que a cura em autoclave aumenta consideravelmente a resistência à compressão em idades iniciais (YAZICI et al., 2005; MEDUCIN et al., 2008; GESOĞLU, 2010). A autoclavagem é um tipo de cura com vapor saturado à alta temperatura e pressão, normalmente realizada na faixa de temperatura entre 160 - 200°C (KAKEMI; HANNANT, 1996). No caso de compósitos de cimento MOS, esse tipo de cura seria interessante para produção de placas de fechamento e telhas.

Dos estudos analisados a maioria aplicou a condição de cura ambiente no cimento MOS, sendo que alguns estudos aplicaram cura ambiente associada a cura térmica. Logo, os 71 estudos obtidos na RSL não abordam a cura em autoclave. De fato, não se sabe como se comporta o cimento MOS à alta temperatura e pressão. Além disso, não se sabe se o tipo de cura influencia na microestrutura e nas propriedades do cimento oxissulfato de magnésio. O entendimento do processo de endurecimento aplicando um tipo diferente de cura que não seja a ambiente representa um desafio para esta pesquisa.

1.2 Ineditismo

Com base na RSL realizada, nota-se que não foram encontrados trabalhos publicados que verificaram a influência do tipo de cura e da combinação de variação de tipo de cura e uso de ácido, com vistas as modificações causadas nas propriedades mecânicas e microestrutura do cimento MOS.

Nesse sentido, o ineditismo dessa tese é mostrar a influência do uso da autoclave como método de cura no cimento MOS e a importância do uso do ácido como modificador do processo de hidratação e, portanto, da microestrutura do cimento MOS.

1.3 Questões de pesquisa e hipóteses

A partir do contexto exposto foi possível delinear uma série de questões de pesquisa. A presente tese de doutorado focou as seguintes:

- O tipo de cura do cimento MOS afeta a microestrutura?
- Quais fatores podem levar a uma melhoria na resistência à compressão?
- Durante o enrijecimento do cimento de oxissulfato de magnésio quais fases são formadas?

Procurando responder a estas questões de pesquisa, foram verificadas as seguintes hipóteses:

- (i) A cura sob pressão e a alta temperatura altera a microestrutura e as propriedades mecânicas do cimento MOS;
- (ii) A predominância de alguma fase cristalina durante o processo de endurecimento promove a melhoria da resistência à água;
- (iii) O uso de ácido associado ao emprego em conjunto da cura sob pressão e a alta temperatura aumentam a resistência à compressão e a resistência à água do cimento MOS.

Dentro desse contexto, considerando o caráter inovador da presente pesquisa, foram estabelecidos os objetivos descritos a seguir.

1.4 Objetivos

1.4.1 Objetivo geral

Determinar se a cura sob pressão e a alta temperatura (cura em autoclave), a razão molar MgO/MgSO_4 e a adição de ácido influenciam na microestrutura e nas propriedades mecânicas do cimento oxissulfato de magnésio.

1.4.2 Objetivos específicos

- Avaliar se a adição de ácido afeta o processo de hidratação da pasta de cimento MOS;
- Verificar se a cura em autoclave melhora as propriedades mecânicas do cimento MOS com o tempo;
- Comparar a microestrutura do cimento MOS exposto à cura ambiente com as amostras submetidas à cura em autoclave;
- Analisar se a cura em autoclave interfere na formação das fases subsulfatadas.

1.5 Estrutura da tese

O presente texto está estruturado em seis capítulos (Figura 1.3). Neste primeiro capítulo, são apresentadas a contextualização e justificativa da pesquisa, bem como os objetivos e estrutura de organização desta tese. A seguir é apresentada uma descrição de cada um dos capítulos.

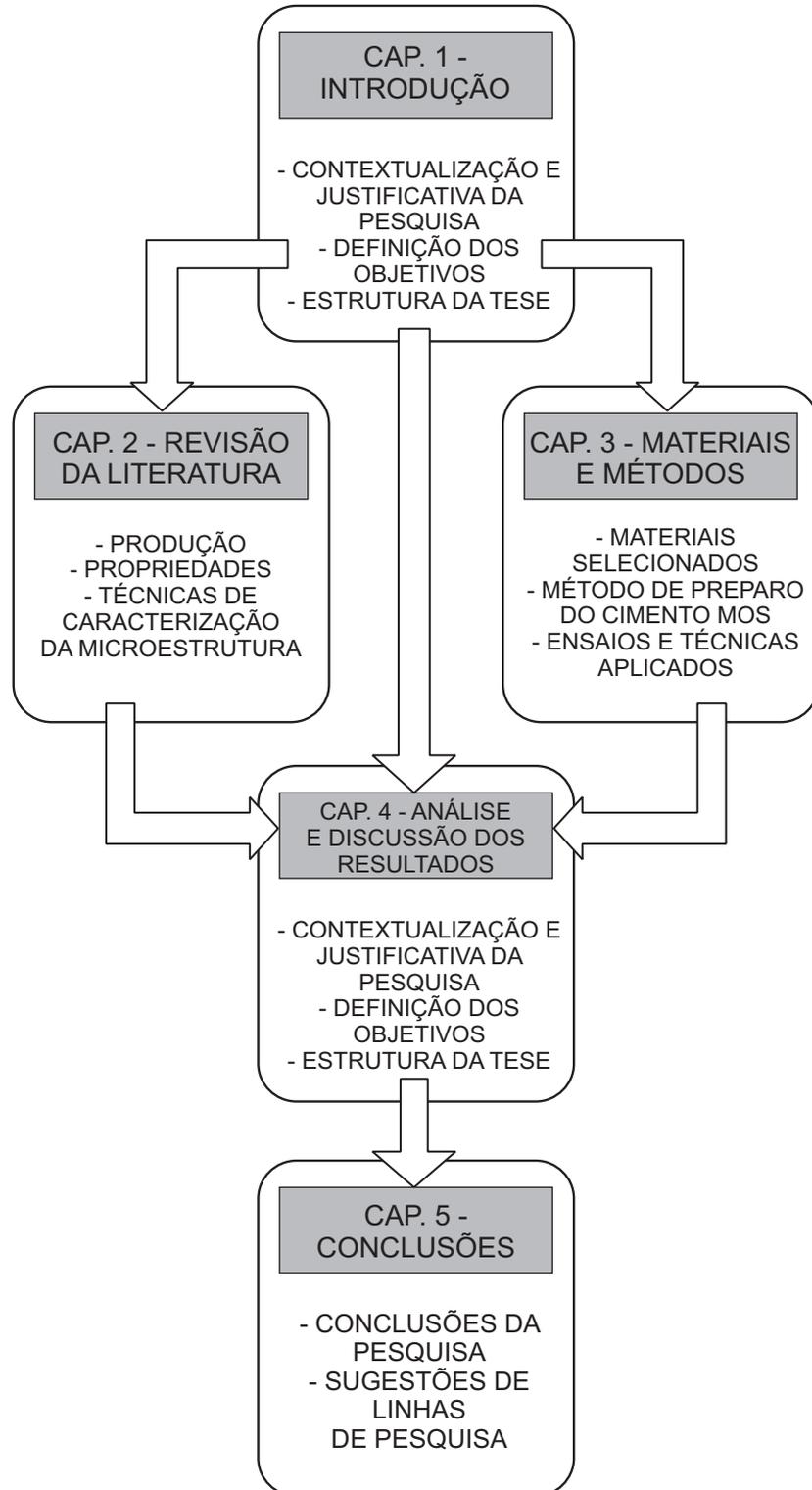
No **Capítulo 2** apresenta uma revisão da literatura acerca do cimento oxissulfato de magnésio, principal constituinte, produção, propriedades, estudos por meio de técnicas microestruturais e aplicações.

O **Capítulo 3** descreve a abordagem metodológica adotada. Os materiais escolhidos e sua caracterização bem como os ensaios que foram realizados e técnicas de caracterização da microestrutura que foram aplicadas.

No **Capítulo 4** apresenta-se os resultados e discussões dos ensaios realizados e das técnicas aplicadas para estudo da influencia da cura no cimento oxissulfato de magnésio. É mostrado como a cura em autoclave influencia na formação das fases, na microestrutura e nas propriedades mecânicas.

O **Capítulo 5** mostra as conclusões finais da pesquisa, a contribuição para a literatura e possíveis futuras linhas de pesquisa.

Figura 1.3: Estrutura geral da tese.



Capítulo 2

CIMENTO OXISSULFATO DE MAGNÉSIO (cimento MOS)

Com o aumento das pesquisas sobre o cimento MOS, para estudo desse material é preciso conhecer mais acerca desse assunto. Sendo assim, este capítulo apresenta as matérias-primas empregadas, produção, hidratação, propriedades e sua microestrutura .

2.1 Produção do óxido de magnésio

O MgO, também conhecido como magnésia, é um importante componente industrial. Embora largamente empregado em vários setores como a indústria alimentícia e de produção de rações animais, sua principal aplicação é na indústria de refratários e de produção do aço (SCHORCHT et al., 2013). A magnésia pode ser obtida de duas maneiras: (a) naturalmente a partir de minerais à base de magnésio, como o carbonato de magnésio (magnesita - $MgCO_3$), dolomita (CHEN et al., 2018) ou a brucita ($Mg(OH)_2$), e (b) sinteticamente a partir da água do mar, de salinas ou água residuais e ainda por meio de precipitação química (U.S. Geological Survey, 2002; SHAND, 2006; SCHORCHT et al., 2013).

Geralmente o MgO é obtido por via seca pela calcinação do $MgCO_3$ extraído de jazidas ou por via úmida pela água do mar ou a partir de soluções de salmoura. A extração do MgO por calcinação do $MgCO_3$ é realizado pela queima desse material a diferentes temperaturas, a depender do tipo de MgO que se quer obter. O $MgCO_3$, em geral, é a principal fonte de obtenção do MgO. A reserva mundial desse material tem crescido nos últimos anos, provavelmente devido à descoberta e/ou extração de novos depósitos, ou, ainda à melhoria na extração. A Rússia dispõe da maior reserva, a China está em 4º lugar seguido pelo Brasil em 5º, que segundo relatório do Ministério de Minas e Energia (BRASIL, 2009), também ocupa o 5º lugar no que diz respeito à oferta mundial. No país, a maior parte das reservas desse bem mineral está localizada no estado da Bahia, seguido pelo estado do Ceará.

No processo de obtenção do MgO por via úmida, a matéria-prima é primeiro sinterizada

e em seguida calcinada. Segundo, Heasman¹ (1979) apud Petric et al. (1997), no processo de obtenção do MgO pela água do mar, o hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) é precipitado usando um base alcalina como a cal calcítica (óxido de cálcio - CaO) (CHESNY, 1936) ou a cal dolomita (CaO.MgO) (PETRIC et al., 1997) que atua como agente precipitante. Por outro lado, no processo de extração do MgO a partir da salmoura, é utilizado um tipo de adição que pode ser: hidróxido de amônio (NH_4OH) (DONG et al., 2017), hidróxido de sódio (NaOH), amônia (NH_3) ou CaO (DONG et al., 2018). O MgO obtido por via úmida, através dessas duas fontes, tem alta pureza e reatividade quando comparado ao MgO calcinado (JIN; AL-TABBAA, 2014b). Todavia, na produção por via úmida o custo em termos de energia consumida é muito maior do que a produção por meio da calcinação da magnesita (via seca) (CANTERFORD, 1985; SCHORCHT et al., 2013). Um forma de alcance do MgO por via úmida e que pode contribuir para redução dos impactos ambientais é a extração a partir do carbonato de lítio (Li_2CO_3) da salmoura de lago de sal (TAN et al., 2014; WU et al., 2018). O MgO oriundo dessa fonte é também calcinado e sua reatividade aumenta com o aumento da temperatura de calcinação (WU et al., 2018). Apesar disso, não se tem dados na literatura a cerca dos custos de produção do MgO a partir dessa fonte. Por esses motivos, a maior parte da produção mundial do óxido magnésio é originada da calcinação da magnesita.

A depender do fim proposto, o MgO produzido, seja por via seca ou úmida, é proveniente da calcinação a várias temperaturas. O fator que influencia na escolha dessa temperatura é o grau de reatividade requerido pelo MgO a ser produzido. Canterford (1985) afirma que comercialmente o óxido de magnésio é classificado em três formas, *caustic – calcined*, *dead – burned* e *fused*. A Tabela 2.1 mostra quatro tipos de classificação do MgO. Schorcht et al. (2013) no relatório da Comissão Européia, diferencia esses tipos em relação a temperatura. No Brasil, o MME (BRASIL, 2009) também adota a classificação em relação a temperatura, mas com valores diferentes.

As características físico-químicas diferenciam esses três tipos de MgO. Diversos estudos (EUBANK, 1951; GREEN, 1983; HIROTA et al., 1992; KOTERA et al., 1963; BIRCHAL et al., 2000; STRYDOM et al., 2005) mostram que a temperatura e o tempo de calcinação influenciam nas características do MgO. De acordo com essas pesquisas, o aumento do tempo de permanência do material nos calcinadores e o aumento da temperatura de calcinação reduz a área superficial do MgO e aumenta o tamanho da partícula resultando em diminuição da reatividade da magnésia.

¹HEASMAN, N. New developments in seawater magnesia. *Gas Wärme International*, 28, p. 392-397, 1979.

Tabela 2.1: Classificação MgO produzido

Canterford (1985)	Schorcht et al. (2013)	BRASIL (2009)	Jin e Al-Tabbaa (2014b)
<i>caustic-calcined</i> (T<900°C)	<i>caustic-calcined</i> (600-1.300°C)	magnésia cáustica (800-1.000°C)	<i>light-burned</i> (700-1.000°C)
-	-	-	<i>hard-burned</i> (1000-1.400°C)
<i>dead-burned</i> (T >1.200°C)	<i>dead-burned</i> (1.600-2.200°C)	-	<i>dead-burned</i> (periclase) (1.400–2.000°C)
<i>fused</i> (T>2.800°C)	<i>fused</i> (T=2.800°C)	magnésia sinterizada (1.800-2.000°C)	<i>fused magnesia</i> (T>2.800°C)

A magnésia *light-burned* ou magnésia cáustica (magnesita calcinada cáustica ou ainda sínter magnesiano), também é conhecida como magnésia reativa. Isso se deve a maior reatividade desse tipo de magnésia. Esse tipo de MgO é utilizado na indústria farmacêutica, de papel, da construção civil (cimento sorel, revestimento de piso e isolamento), na agricultura, e muitas outras aplicações (BRASIL, 2009; SEEGER et al., 2011; SCHORCHT et al., 2013). O teor de MgO no produto final da magnésia *light-burned* pode variar entre 85% a mais de 90% (BRASIL, 2009).

O óxido de magnésio *hard-burned* tem sido usado na China como aditivo expansivo no concreto, especificamente na construção de barragens. O MgO *dead-burned* é usado na indústria de refratários (SALOMÃO et al., 2007; SILVA et al., 2011) e para produção de compósitos cimentícios (SOUDÉE; PÉRA, 2000; CHAU et al., 2011). A *fused magnesia* é produzida acima do ponto de fusão (2800°C) do MgO (JIN; AL-TABBAA, 2014b) e tem estabilidade química e resistência à abrasão maior do que a magnésia *dead-burned* (CANTERFORD, 1985). Jin e Al-Tabbaa (2014b) afirmam que a maioria das aplicações da *fused magnesia* é na indústria de refratários e para produção de materiais isolantes elétricos.

Ainda que, a origem principal do MgO seja a partir $MgCO_3$, existem outras formas mais sustentáveis de obtenção desse material, como a partir de rochas de silicato de magnésio ($3MgO.4SiO_2.H_2O$). Essas rochas, que são ricas em MgO (SCRIVENER et al., 2018a), existem em abundância - podendo suprir a demanda global de cimento -, mas são mais concentradas nos Estados Unidos e em alguns países da Europa (ZIOCK et al., 2001). Além disso, conforme Gartner e Sui (2018), diferente das rochas de $MgCO_3$, as rochas de silicato de magnésio não contêm CO_2 quimicamente combinado, o que pode permitir a produção de MgO sem emissão

de CO₂ proveniente da matéria-prima². Acrescenta-se a isso o fato de que o silicato de magnésio para originar o MgO queima a menor temperatura, e, portanto as emissões de CO₂ derivadas da queima do combustível são menores (SHEN et al., 2016).

Apesar de existirem outras fontes de obtenção do MgO, o MgCO₃ é a principal fonte desse material. Acrescenta-se a isso o fato de que a produção de MgO, a partir do MgCO₃, causa menos impactos ambientais do que a produção de cimento Portland. No entanto, conforme Ruan e Unluer (2016) o MgO obtido a partir do MgCO₃ pode causar maiores danos à saúde humana do que o cimento Portland. Isso se deve a maior emissão de agentes cancerígenos, como resultado da elevada quantidade de carvão utilizada no processo de produção do MgO. Ruan e Unluer (2016) consideram que medidas como: a reciclagem dos gases emitidos durante a produção do MgO, a substituição do carvão por fontes de combustível mais sustentáveis ou o uso de tecnologias mais atualizadas, como as usadas em fornos para produção do cimento Portland, poderiam reduzir os danos à saúde humana e contribuir para maior mitigação dos impactos ambientais. Considerando esses fatores observa-se que devido ao potencial técnico para uso na indústria da construção civil, o estudo do MgO aplicado a materiais de construção tem aumentado consideravelmente.

2.2 Preparação do cimento MOS

O MgO pode ser obtido a partir de várias condições, no entanto, na maioria das pesquisas, de cimento MOS, o MgO utilizado é obtido a partir da calcinação do MgCO₃. O MgSO₄ em solução é alcançado pela dissolução do sal-Epsom em água.

Estudos mais antigos (ENRICHT, 1891; JEROCH, 1906; STEWART, 1932) relatam diferentes modos de preparo ou melhoria do cimento oxissulfato de magnésio. Por exemplo, Enricht (1891) preparou o cimento MOS simples, apenas com MgO e MgSO₄ diluído em água. Já Stewart (1932) produziu com o que ele chamou de “substâncias benéficas”.

Irwin (1979) afirma que durante a preparação do cimento MOS, e até mesmo do cimento MOC, é importante controlar a temperatura da mistura para que não ocorra aumento brusco no momento do preparo. Relata ainda, que o procedimento de mistura deve se manter a baixa velocidade até a adição de 75% do óxido de magnésio. Assim, a energia do sistema é menor, o que ajuda a manter a temperatura da mistura abaixo de cerca de 54°C. Além disso, afim de evitar a pega prematura, até 20% da solução de sulfato deve ser adicionada a mistura após introdução completa do MgO. O autor considera que a quantidade total de óxido a ser empregada deve

²As emissões de CO₂ resultantes da matéria-prima são derivadas de compostos de carbonatos fósseis presentes na matéria-prima, logo não estão relacionadas a queima de combustível no processo de produção.

ser misturada com pelo menos 80% da solução de sulfato no preparo do cimento MOS. Assim, a adição do volume final da solução de MgSO_4 após a mistura inicial contribui para reduzir ou eliminar a necessidade de resfriamento para manter a mistura abaixo de 54°C , o que evita a pega prematura do cimento.

A substituição do sal-Epsom pelo ácido sulfúrico (H_2SO_4) não acarretou diferenças nos produtos das reações com o uso das mesmas composições Urwongse e Sorrell (1980b). No entanto, quando a mistura entre os compostos, MgO e H_2SO_4 em solução é realizada rapidamente ocorre a formação de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, o que impede a formação de outros compostos.

Dinnebier et al. (2013) produziram o cimento MOS com $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mas a solução com MgSO_4 foi preparada com água deionizada fervida antes do uso para remover o CO_2 . Além disso, utilizou diferentes soluções molar de MgSO_4 e filtração após a mistura do cimento. Procedimento semelhante foi realizado por Runčevski et al. (2013), que misturou 100g de MgO com 122,3g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em solução em água destilada (98,3mL de H_2O). Wu et al. (2014) fizeram um procedimento idêntico mas variaram a relação molar MgO/MgSO_4 (M) de 3 a 13 e a fim de evitar a variação da densidade fixaram a relação água/cimento (a/c) variando de 0,50 a 1,00. Enquanto Kandeel (2015), variou o tamanho do grão de MgO , mas fixou as porcentagens do óxido de magnésio (83,34%) e do sulfato de magnésio em solução (16,66%).

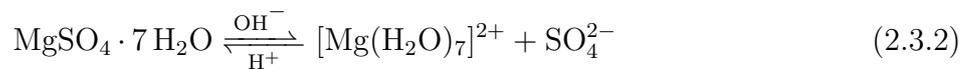
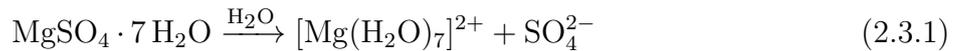
Várias pesquisas (RUNČEVSKI et al., 2013; LI; JI, 2015; WU et al., 2015) prepararam o cimento MOS da seguinte forma: primeiro preparo da solução de sulfato de magnésio, em seguida colocação no misturador e depois adição o MgO em pó. Wu et al. (2015) seguiu essa sequência, mas fixou a relação MgO/MgSO_4 em 7 e dissolveu o $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água até formar uma solução a 25% de MgSO_4 .

Pesquisas mais recentes (RUNČEVSKI et al., 2013; LI et al., 2014; ZHANG et al., 2019a; XUN et al., 2020) acrescentaram aditivo e/ou adições ao cimento MOS. Alguns tipos de aditivos foram: o ácido fosfórico, ácido amino trimetileno fosfônico (ATMP) (WU et al., 2016a), ácido tartárico (WU et al., 2017) e ácido cítrico (QIN et al., 2018b; WANG et al., 2018; GU; CHEN, 2020). Quanto as adições, algumas já empregadas foram: cimento Portland (MATHUR et al., 2009), bicarbonato de sódio (MATHUR; SHARMA, 2008) e cinza volante (LI et al., 2014; WU et al., 2014; LI et al., 2020a). Na preparação do cimento MOS os aditivos foram misturados com a solução de MgSO_4 antes da mistura com o MgO . No caso das adições, foram misturadas com MgO primeiro.

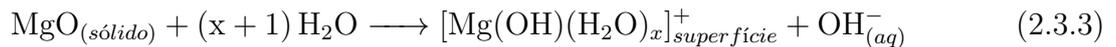
Nesse contexto, percebe-se que desde a descoberta do cimento Sorel não há um método claro de preparo do cimento MOS. No entanto, a maioria das pesquisas segue a seguinte sequência: 1) Preparo da solução de MgSO_4 ; e 2) Mistura do MgO à solução de MgSO_4 .

2.3 Hidratação e formação das fases

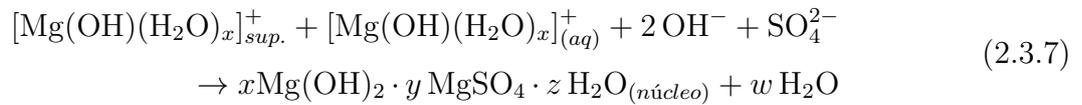
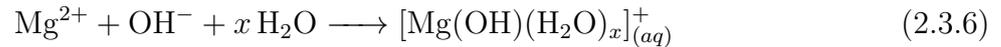
Quando o sal-Epsom é dissolvido em água, a molécula de MgSO_4 se dissocia formando SO_4^{2-} e íons de magnésio aquoso $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ (Equação 2.3.1). Esse processo é semelhante ao que ocorre no cimento MOC (DEHUA; CHUANMEI, 1999). Além disso, devido à polarização dos íons de Mg^{2+} alguns íons de magnésio aquoso $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ podem se hidrolisar levemente gerando íons H^+ ou OH^- (Equação 2.3.2).



Durante a mistura do MgO com a solução de MgSO_4 ocorre a hidrólise do MgO , que leva a dissolução deste, e aumento do valor do pH da mistura. O MgO reage com as moléculas de água da solução (Equação 2.3.3) formando íons $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ e OH^- , que com o prosseguimento da hidrólise do MgO , podem reagir para formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Equação 2.3.4) (FRUHWIRTH et al., 1985; DEHUA; CHUANMEI, 1999; SALOMÃO et al., 2007). Essa reação, de formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ocorre com redução do pH, e é influenciada pela temperatura e pela área específica superficial do MgO (ROCHA et al., 2004; MATABOLA et al., 2010; AMARAL et al., 2010). Adicionalmente a Equação 2.3.4, é possível ocorrer também reação de hidratação com formação de MgCO_3 , devido à reação do MgO com H_2O e CO_2 do ar (Equação 2.3.5).



A dissolução do MgO e o aumento do pH na solução de MgSO_4 induz a formação e ligação de hidrólise entre dois íons Mg^{2+} para formar $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+_{(aq)}$ (Equação 2.3.6). A depender das condições de preparo, características do MgO , concentração do MgSO_4 na solução e condições de cura, pode ocorrer as reações das Equações 2.3.3 e 2.3.4 ou somente as reações das Equações 2.3.3 e 2.3.6 ou ainda todas as reações. Quando as reações das Equações 2.3.3 e 2.3.6 ocorrem simultaneamente, o $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]_{superfície}^+$ reage com o íon $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+_{(aq)}$, a hidroxila (OH^-) e também com o íon SO_4^{2-} (Equação 2.3.7). Essa reação resulta na formação das fases subsulfatas, com nomenclatura $x\text{Mg}(\text{OH}).y\text{MgSO}_4.z\text{H}_2\text{O}$.



Inicialmente é gerado o núcleo dos cristais que gradualmente cresce até se tornar um cristal completo (WU et al., 2014), como mostra a Equação 2.3.8.



Um estudo do sistema MgO-MgSO₄-H₂O foi realizado por Demediuk e Cole (1957) através da análise de vários teores de solução saturada de MgSO₄ a taxa de temperatura de 30-120°C. Foram identificadas quatro fases:

- 5Mg(OH)₂.MgSO₄.(2 ou 3)H₂O (fase-5) (512 ou 513)
- 3Mg(OH)₂.MgSO₄.8H₂O (fase-3) (318)
- Mg(OH)₂.MgSO₄.5H₂O (1-fase) (115)
- Mg(OH)₂.2MgSO₄.3H₂O (1/2-fase) (123)

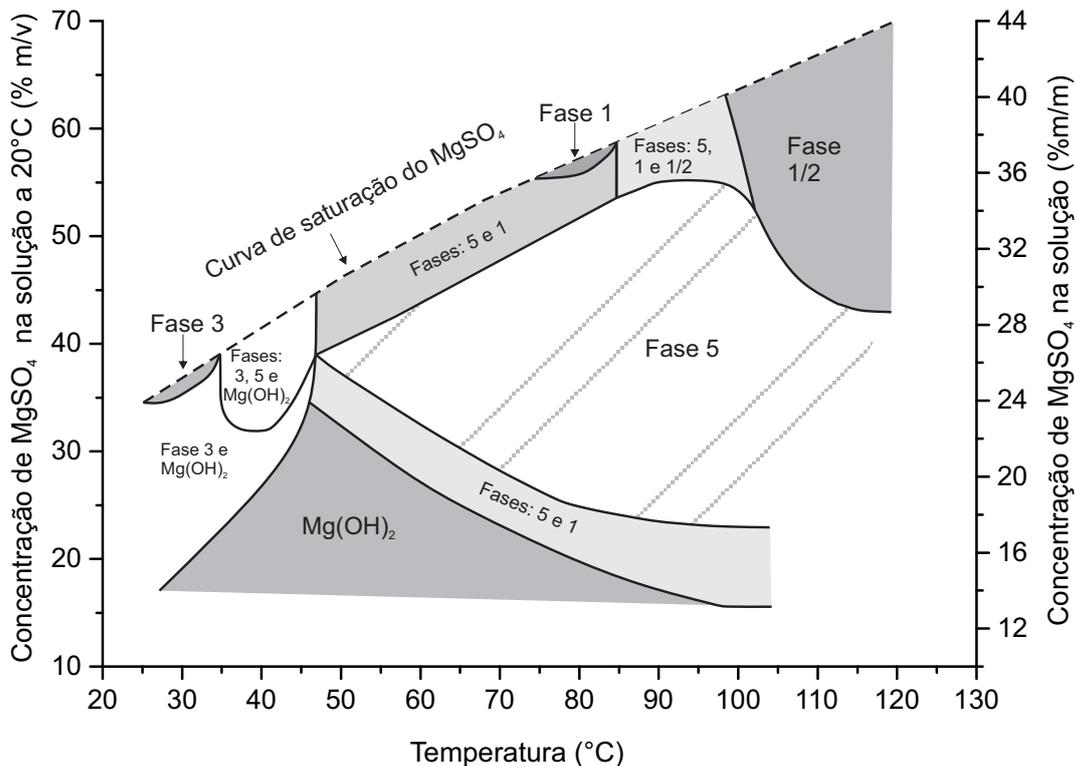
Outros estudos encontraram outra variação da fase-5, 5Mg(OH)₂.MgSO₄.7H₂O (fase 517) (RUNČEVSKI et al., 2013; WU et al., 2015; WU et al., 2016b). A formação da fase-5 dessas fases pode ser inibida pela formação do Mg(OH)₂ (Equação 2.3.4). A existência de maior ou menor quantidade das fases depende de vários fatores, entre eles, a relação entre a área superficial e o tamanho dos grãos do pó de MgO, ou seja, da reatividade do pó de MgO. Assim, o Mg(OH)₂ após um período de supersaturação normalmente se precipita na superfície do MgO (FRUHWIRTH et al., 1985; DEHUA; CHUANMEI, 1999), isso inibe a reação com o íon SO₄²⁻ (Equação 2.3.7), e, portanto a formação das fases.

Além das razões acima, a formação das fases é altamente influenciada pela temperatura, pela concentração do MgSO₄ em solução (DEMEDIUK; COLE, 1957) e solubilidade do MgSO₄, que aumenta com o aumento da temperatura. A Figura 2.1 mostra um diagrama de fases do sistema MgO-MgSO₄-H₂O considerando a relação Mg(OH)₂/MgSO₄ a diferentes temperaturas e concentrações de MgSO₄ em solução. Verifica-se que as fases puras, ou seja, somente a existência de uma fase aparece mais nos limites de algumas regiões do diagrama. Elevadas concentrações de Mg(OH)₂/MgSO₄, acarreta aumento da quantidade de Mg(OH)₂. Em outras palavras, quando

se trabalha com baixas concentrações de MgSO_4 em solução existe uma região monofásica de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Em relação as fases formadas, a fase-3 (318) ocorre a baixa temperatura, a fase-5 ocorre tanto a baixa como a alta temperatura, a fase-1 ocorre a temperatura intermediária e alta concentração, e a fase-1/2 a alta temperatura e alta concentração. Até a temperatura de 30°C somente a fase-3 e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ são observados. Logo, a fase $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ é estável somente a baixa temperatura e ocorre na forma pura para relação molar $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{MgSO}_4$ de aproximadamente de 3,2. Ao estudar o cimento MOS preparado a temperatura ambiente Newman (1964) observou que a 25°C a fase-3 se precipita espontaneamente para concentração de MgSO_4 em solução maiores do que 12%. Quanto a fase-5, existe sozinha a taxa de temperatura de 50°C a 100°C , embora só seja estável a alta temperatura.

Figura 2.1: Diagrama de fases para o sistema $\text{MgO-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.



fase 3: $3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; fase 5: $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;
 fase 1: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e fase 1/2: $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Fonte: Demediuk e Cole (1957), adaptada.

Beaudoin e Ramachandran (1978) também constataram a presença das fases 3 e 5 no estudo do cimento MOS e notaram que o peso específico do $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ também pode influenciar a formação das fases. Sulfato de magnésio heptahidratado de peso específico menor

resultou em mais presença da fase-3, já para valores de peso específico maiores foi detectada a presença da fase-5. Kahle (1972) mostrou que o cimento MOS pode conter simultaneamente a fase-3 e a fase-5 se submetido em condições de cura a vapor e com relação molar $\text{MgO}:\text{MgSO}_4$ de 5:1. Nessas condições de cura, o limite de solubilidade do sulfato de magnésio heptahidratado a 23°C pode ser superado (URWONGSE; SORRELL, 1980b). Em relação a fase-5 Urwongse e Sorrell (1980b) concluíram que a fase 513 é uma fase de ligação no cimento comercial, e, portanto, desejável no produto final.

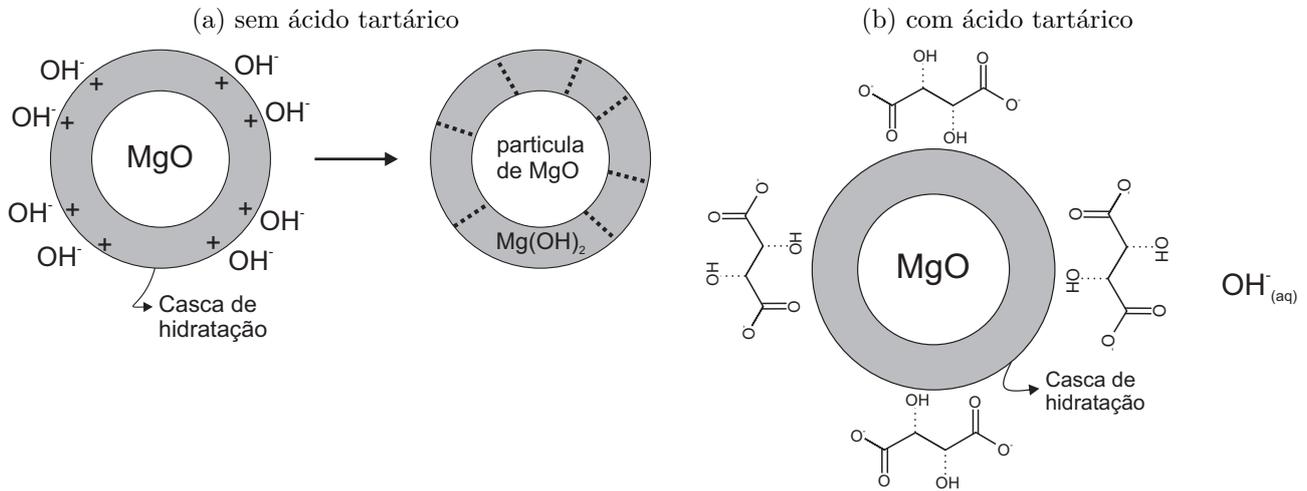
Mais recentemente, Dinnebier et al. (2013), Runčevski et al. (2013), Wu et al. (2014), Kandeel (2015) e Wu et al. (2015) estudaram o cimento MOS com técnicas mais modernas. Dinnebier et al. (2013) concluíram que a fase 318 é formada a 25°C como uma fase metaestável e precipitada a partir do OH^- da solução supersaturada de MgSO_4 . Chen (2017), estudou o uso de vários aditivos em conjunto com cinza volante, observou que quando a fase 318 é a principal fase, grande quantidade de MgSO_4 não reage. Isso ocorre na fase líquida do cimento MOS, pois Gomes e Oliveira (2018) afirmam que a fase-3 é a principal fase formada na fase líquida do cimento MOS.

No que diz respeito a modificadores, como ácidos, pesquisas (WU et al., 2017; WANG et al., 2018; WU et al., 2019) mostram que o uso desse material retarda o tempo de pega, o que influencia diretamente no processo de hidratação do cimento MOS. Em estudos para avaliar a influência do ácido cítrico na formação das fases do cimento MOS, Runčevski et al. (2013) observaram que ocorreu maior produção da fase 517, que influenciou positivamente nas propriedades no cimento MOS. Wu et al. (2014) notaram que para valores de M acima de 5 ocorre reação entre o excesso de $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ e OH^- para formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que se deposita na superfície das fases inibindo seu crescimento. Pesquisas (WU et al., 2017; GUO et al., 2017; WANG et al., 2018) tem observado que a adição de ácidos restringe a reação $[\text{Mg}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ com o OH^- e leva a exposição da superfície do MgO com consequente prosseguimento da hidratação e aumento do tempo de pega. Wu et al. (2017) constataram que no cimento MOS com ácido tartárico (Figura 2.2), a casca de hidratação com carga positiva em torno do MgO pode absorver o íon tartarato com carga negativa, isso pode reduzir a energia de interface da casca de hidratação do MgO e dificultar a reação com o OH^- em solução para formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Com isso são formadas mais fases subsulfatadas, como a fase 517, e menos hidróxido de magnésio (Tabela 2.2). Consequentemente, ocorre melhoria das propriedades, como a resistência à compressão, à flexão e a porosidade.

Wu et al. (2014) constataram que o uso da cinza volante em excesso pode inibir o crescimento das fases e que a relação a/c também pode influenciar na formação das fases. Zhang et al. (2019b) afirmam que o emprego do teor de até 20% de cinza volante associada à escoria

granulada de alto forno acelera o processo de hidratação do MgO e aumento a quantidade de Mg(OH)₂ e fase-5. Como resultado da aceleração do processo de hidratação o tempo de endurecimento do material diminui (ZHANG et al., 2019a).

Figura 2.2: Esquema da casca de hidratação do MgO no cimento MOS.



Fonte: Wu et al. (2017), adaptada.

Outra forma de encontrar as fases oxissulfato de magnésio, é em condições químicas hidrotermais da água do mar a elevada temperatura e pressão em aberturas no fundo do oceano (BISCHOFF; SEYFRIED, 1978; HAYMON; KASTNER, 1986). Nestas condições, o aquecimento da água do mar a 325°C resulta em uma fase de oxissulfato de magnésio precipitada (BISCHOFF; SEYFRIED, 1978). Existem vários estudos sobre as fases que podem ser encontradas em aberturas hidrotermais ou a partir do aquecimento da água do mar, como as fases: 1-3-1 (KEEFER et al., 1981; HOHELLA JR et al., 1983), 1-2-2 (TAO et al., 2002), 2-1-0 (FLEET; KNIPE, 1997), 5-1-4 (HAMADA et al., 1996) e 2-5-1 (*caminite*) (HAYMON; KASTNER, 1981; HAYMON; KASTNER, 1986).

Tabela 2.2: Composição do cimento MOS após 28 e 360 dias de cura.

Cimento MOS	Fase 517 (%)	Mg(OH) ₂ (%)	MgO (%)	MgCO ₃ (%)	SiO ₂ (%)
Sem ácido tartárico após cura por 28 dias	-	71,23	19,10	7,82	1,85
Com 1,0% de ácido tartárico após cura por 28 dias	62,68	-	29,55	6,03	1,74
Com 1,0% de ácido tartárico após cura por 360 dias	60,24	24,13	8,83	5,43	1,37

Fonte: Adaptada de Wu et al. (2017)

Além dessas descobertas, existem várias pesquisas (UENO et al., 1992; XIANG et al., 2004; ZHOU et al., 2006; GAO et al., 2009) relacionadas a preparação hidrotérmica do oxissulfato de magnésio em formato de agulhas, comumente designadas como *whiskers*, através da decomposição térmica, que resulta na formação das fases 5-1-2 ou 5-1-3 a temperaturas de até aproximadamente 200°C. O produto final, *whiskers*, pode ser usado como fíler, retardante de chama, compósito polimérico ou para reforço. Embora nenhuma dessas formas de obtenção do oxissulfato de magnésio tenha sido investigada ou usada em compósitos cimentícios, a existência delas mostra que no sistema do cimento MOS as fases subsulfatas podem ser alcançadas por outros meios além dos já estudados. Além disso, a fase-5 pode ser adicionada aos cimento MOS com o objetivo de melhorar ainda mais suas propriedades, como observaram Zhang et al. (2017) e Wu et al. (2019).

2.4 Propriedades Gerais

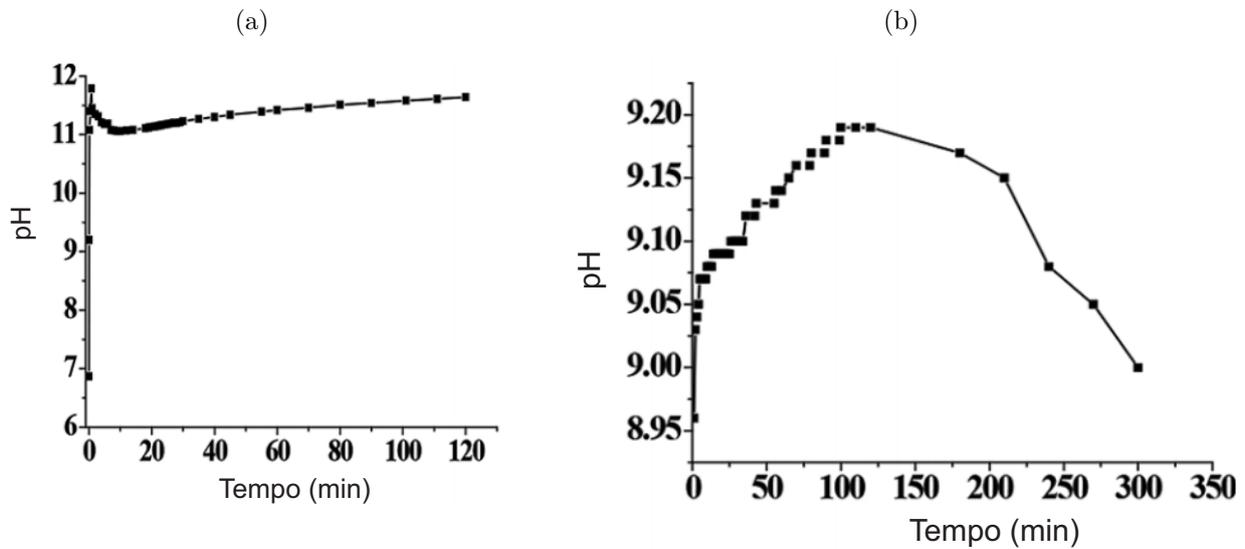
2.4.1 Propriedades químicas e térmicas

Newman (1964) analisou a solubilidade e o calor de formação da fase 318 do cimento MOS. O autor observou que a fase 318 não se formou em soluções contendo menos de 25% de $MgSO_4$. O calor da reação foi calculado usando o calor de formação dos compostos a partir dos elementos, sendo obtido um calor de formação para a fase 318 de $\Delta H_f^\circ = -1.537,9 \text{ kcal/mol}$. Esse valor é semelhante ao definido por Parker et al. (1971) de $-1.543,3 \text{ kcal/mol}$.

Quanto ao pH, Wu et al. (2014) e Wu et al. (2015) observaram que com a mistura do MgO com água, a hidratação do MgO ocorre em 3 estágios (Figura 2.3(a)). No primeiro o pH sobe rapidamente, quando ocorre a reação da Equação 2.3.3, no segundo, quando ocorre a Equação 2.3.4 o pH diminui levemente e no último estágio ocorre a decomposição do $Mg(OH)_2$ para formar os íons Mg^{2+} e $OH_{(aq)}^-$. Na presença do $MgSO_4$ e adição de ácido cítrico a mudança de pH pode ser dividida em dois estágios (Figura 2.3(b)) (WU et al., 2014). Inicialmente o pH sobe a $\approx 9,07$. No segundo estágio, quando ocorre a formações do núcleo dos cristais e depois o desenvolvimento do cristal (Equação 2.3.8), o pH diminui. Portanto, o pH do cimento MOS é básico.

O calor de hidratação liberado ao longo do tempo e a impedância do cimento MOS só começou a ser estudado em 2017 por Wu et al. (2017). Os autores compararam a taxa de calor liberado pelo cimento MOS com e sem ácido tartárico e observaram um processo de hidratação semelhante ao do cimento Portland e do cimento MOC. O processo pode ser dividido em cinco estágios (Figura 2.4): período de pré-indução (PP), período de indução (PI), período de ace-

Figura 2.3: pH: (a) MgO hidratado em água; (b) cimento MOS.

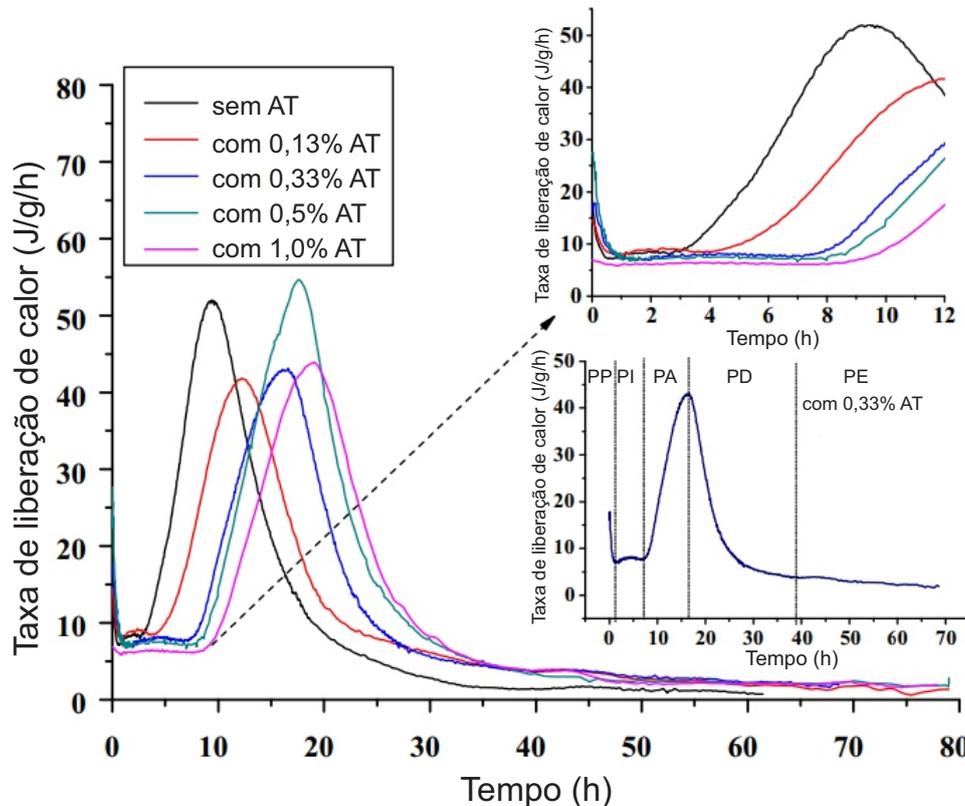


Fonte: Wu et al. (2014), adaptada.

leração (PA), período de desaceleração (PD) e período estável (WU et al., 2017). No período de pré-indução o MgO reagiu com a água e liberou OH^- provocando o aumento do pH. Nesse estágio a impedância diminui levemente devido ao aumento da concentração de íons, principalmente dos íons OH^- . No período de indução ocorreu a diminuição da taxa de liberação de calor e de hidratação do MgO. Ainda nessa etapa, no cimento MOS sem ácido ocorre a formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Nesse período os íons SO_4^{2-} e Mg^{2+} são absorvidos pela concha de hidratação do MgO, e ocorre a formação e desenvolvimento da fase 517. As reações de hidratação, formação e crescimento das fases continuam a ocorrer durante o período de aceleração, quando há aumento da taxa de liberação de calor e maior formação dos produtos de hidratação. Em seguida, o cimento MOS entra em período de desaceleração e depois a taxa de calor liberado se estabiliza devido à diminuição da área superficial do MgO, e também da concentração e taxa de difusão de íons.

As características do MgO, uso de adições e/ou ácidos podem afetar a taxa de liberação do calor do cimento MOS. A temperatura de calcinação influencia no crescimento do cristal de MgO (CHEN et al., 2017). Dependendo do grau de cristalização do MgO ele tem mais ou menos probabilidade de reagir com os íons OH^- e SO_4^{2-} , e com a água na solução de sulfato de magnésio. Assim, maiores temperaturas e tempos de calcinação do MgO acarretam aumento da duração do período de indução e aceleração do cimento MOS, e, portanto afeta a taxa de hidratação (CHEN et al., 2017; WU et al., 2018). Além disso, a quantidade de MgO adicionada a mistura também afeta a taxa de liberação de calor. Maiores quantidades de MgO acarretam

Figura 2.4: Taxa de liberação de calor do cimento MOS com ácido tartárico. AT - ácido tartárico, PP - período de pré-indução, PI - período de indução, PA - período de aceleração, PD - período de desaceleração e PE - período estável.



Fonte: Wu et al. (2017), adaptada.

aumento na temperatura durante o processo de hidratação na mistura (GOMES; OLIVEIRA, 2020), o que afeta a taxa de liberação de calor. Por outro lado, a adição de carbonatos, como CaCO_3 e MgCO_3 , diminuem a temperatura da reação (GOMES; OLIVEIRA, 2020). Em relação o uso de ácidos, Wu et al. (2017) observou que quanto maior a quantidade de ácido maior a duração do período de indução. Isso representa o efeito retardador causado pelo aditivo.

2.4.2 Propriedades físicas

As propriedades físicas já estudadas do cimento MOS foram: densidade, absorção de água, porosidade e expansão. A densidade do cimento MOS varia de 2,10 a 2,60 g/cm^3 (BEAU-DOIN; FELDMAN, 1978). Conforme Kandeel (2015) a diminuição do grão de MgO provoca o aumento da densidade e a redução da absorção de água (Tabela 2.3). No estudo o autor relata que a diminuição do tamanho do MgO influenciou o aumento da formação dos produtos de hidratação, proporcionando uma estrutura mais compacta e com baixa porosidade. Por outro

Tabela 2.3: Resultados de densidade e de absorção de água com diferentes tamanhos do grão de MgO.

Tamanho do grão de MgO em pó	Densidade (g/cm ³)	Absorção de água (%)
Menor do que 3 mm e maior do que 500 μm	1,8	6,8
Menor do que 300 μm	1,86	6,6
Menor do que 150 μm	2,0	3,96

Fonte: Adaptada de Kandeel (2015).

lado, sabe-se que materiais mais finos podem atuar como fíler e preencher os vazios nos compósitos cimentícios, como isso não foi analisado no trabalho os poros também podem ter sido preenchidos pelo MgO, que não reagiu com a solução, ou pelos próprios produtos de hidratação.

Quanto a porosidade, é de conhecimento que os cimentos a base de magnésio são materiais porosos. Sobre isso, Beaudoin e Ramachandran (1978) perceberam que a aplicação de pressão de compactação em pastas de cimento MOS reduz a porosidade, principalmente para valores de pressão de compactação entre 200-800 MPa.

Em relação à pega, o cimento MOS tem pega rápida devido às reações que ocorrem rapidamente, principalmente entre o MgO e a solução. Mathur e Sharma (2008) obtiveram um valor de 30 min para o tempo de pega inicial e 133 min para o tempo de pega final. O tempo de pega, assim como outras propriedades depende de diversos fatores, como relação MgO/MgSO₄ e o uso de ácidos. Wu et al. (2015) que para relação molar M igual a 7 o tempo de pega inicial foi de 150 min e final de 300 min. Além disso, quando se adicionou ácidos o tempo de pega do cimento MOS aumentou (WU et al., 2015; WU et al., 2016a). Logo, dependendo do tipo, o ácido pode retardar a pega, isso proporciona um tempo maior para que as reações ocorram e assim ocorra maior formação das fases subsulfatadas.

2.4.3 Propriedades mecânicas

2.4.3.1 Resistência mecânica

A resistência mecânica é um dos problemas do cimento MOS. Sabe-se que a resistência à compressão e flexão do cimento MOC é maior do que do cimento MOS, mas ambas são maiores do que do cimento Portland (HERRERA, 1983). No que se refere à resistência à abrasão – propriedade importante para produção de pavimentos – do cimento MOS, é 1,5 vezes maior que o cimento Portland, mas segundo Rai e Garg³ (1964) apud Herrera (1983) somente 50% da

³RAI, M.; GARK, S. K., Indian Journal of Technology, Vol. 2, No. 8, Aug. 1964, pp. 274-275.

resistência à abrasão do cimento MOC.

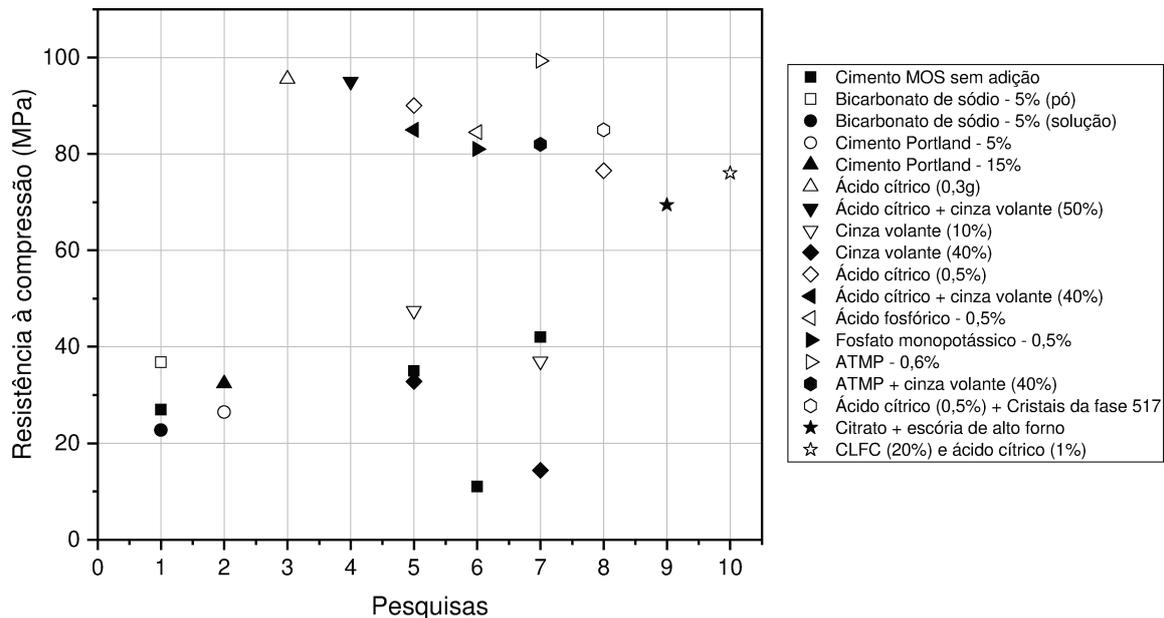
Em relação à resistência à compressão (R_c), pesquisas mostram que os valores variam de ≈ 11 MPa (WU et al., 2015) a 42 MPa (WU et al., 2014). Contudo, quando se emprega aditivos e/ou adições esses valores podem aumentar (Figura 2.5). A adição de cargas, como bicarbonato de sódio, quando adicionados em pó melhoram a resistência, porém na forma de solução reduz essa propriedade. Baixas porcentagens de adições minerais proporcionam pouco aumento na resistência (WU et al., 2014), no entanto, o aumento do teor da adição mineral provoca redução na resistência à compressão (ZHANG et al., 2019a; GOMES; OLIVEIRA, 2020). Wu et al. (2014) e Wu et al. (2016a) observaram que porcentagens altas de cinza volante reduz a resistência a valores menores do que do cimento MOS sem adição.

Embora, a adição de cinza volante reduza R_c os valores obtidos são aceitáveis, pois estão dentro da faixa para o cimento MOS sem adições. Isso é importante, pois a incorporação de cinza volante no cimento MOS é uma forma de reparação ecológica do material, já que essa adição é um tipo de resíduo industrial. Foi com essa justificativa, da cinza volante ser um sub-produto industrial e que seu emprego contribui para redução dos impactos no meio ambiente, que Chau et al. (2009) incorporaram a cinza volante no cimento MOC. A cinza volante também tem sido usada, no cimento MOC, devido ao seu efeito fíler (LI; YU, 2010), por retardar o tempo pega, e melhorar trabalhabilidade e a resistência à água. Outro meio de emprego desse material, ainda não estudado seria a substituição parcial do óxido de magnésio pela cinza volante. Dessa forma, além da cinza colaborar com o meio ambiente pelo uso do resíduo, também seria uma forma de economizar energia, devido ao custo alto para produzir o MgO.

A adição de ácidos, como o ácido cítrico ou ácido fosfórico melhoraram consideravelmente os valores da R_c . Ácidos, como o tartárico, são conhecidos por retardar a hidratação do cimento Portland, e, conseqüentemente prolongar o tempo de pega (BISHOP; BARRON, 2006; XIAOWEI et al., 2016). Estudos (QIN et al., 2018b; WANG et al., 2018; WANG et al., 2020) mostram que o emprego do ácido proporciona melhoria nas propriedades mecânicas, obtendo-se resultados de resistência à compressão maiores do que 100MPa (Figura 2.5). O ácido quando usado em associação a cinza volante, mesmo com teores altos dessa adição mineral, contribui para o aumento da R_c (QIN et al., 2018a; ZHANG et al., 2020; LI et al., 2020a).

A relação a/c e a relação molar MgO/MgSO₄ (M) também pode interferir na resistência à compressão. Valores de M igual 5 parece proporcionar melhores resultados, no entanto pesquisas mostraram que com o uso de adições é possível obter bons resultados de resistência à compressão para relações maiores. Runčevski et al. (2013) verificaram que a adição de ácido cítrico pode melhorar a resistência para relação molar de até 5 (Figura 2.6), acima desse valor a R_c começa

Figura 2.5: Efeito de aditivos e/ou adições na resistência à compressão de cimentos MOS. ATMP - ácido amino trimetileno fosfônico; CLFC - cinza de leito fluidizado circulante.



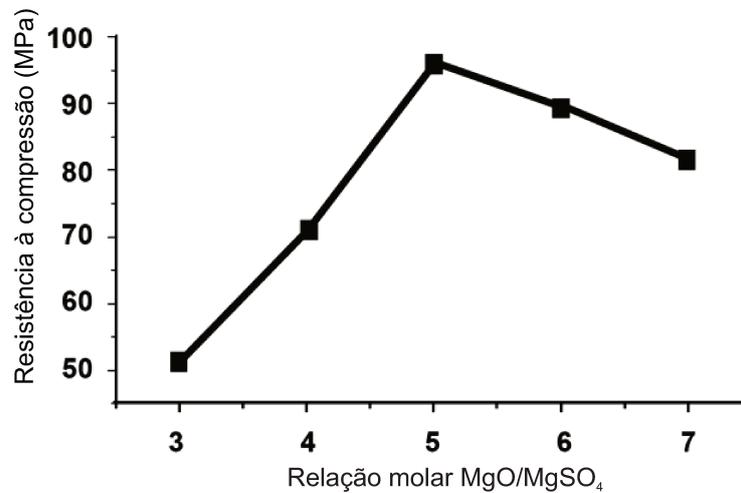
Fonte: 1 - Mathur e Sharma (2008); 2 - Mathur et al. (2009); 3 - Runčevski et al. (2013); 4 - Li et al. (2014); 5 - Wu et al. (2014); 6 - Wu et al. (2015); 7 - Wu et al. (2016a); 8 - Wu et al. (2019); 9 - Zhang et al. (2019a); 10 - Xun et al. (2020).

a diminuir. Com o mesmo tipo de ácido Li e Ji (2015) também encontraram ótimos resultados dessa propriedade, porém para valores de relação molar maiores (7, 9 e 11) e relação molar $H_2O/MgSO_4$ de 18 ou 20. Isso provavelmente se deve a quantidade de ácido empregado em cada estudo, Runčevski et al. (2013) empregaram 0,3 g enquanto Li e Ji (2015) usaram 0,5% em relação ao MgO . Logo, mesmo para M maior do que 5, com o uso do ácido, pode-se obter bons resultados de R_c .

Outro fator que influencia na R_c é o tamanho do grão do MgO . Kandeel (2015) observou que quanto menor o tamanho do grão do MgO maior a resistência à compressão aos 28 dias. Para grãos menores do que $150 \mu m$ o autor obteve uma resistência à compressão de 34,32 MPa, enquanto para grãos menores do que 3 mm e maior do que $500 \mu m$ o valor foi de aproximadamente 17,65 MPa. Com a diminuição do tamanho do grão, ocorre maior preenchimento dos vazios no cimento MOS, o que diminui a absorção de água (Tabela 2.3) e a porosidade da pasta, proporcionando maior resistência à compressão.

No que concerne à resistência à flexão, Wenhai et al. (2016) investigaram essa propriedade no cimento MOS para relação molar M de 5 e 9, e obtiveram 9 MPa e 7,5 MPa, respectivamente. Os autores observaram ainda que a adição de cinza volante, em porcentagens de 10% e 20%, reduziu a R_f para 8,6 MPa e 6,5 MPa, respectivamente.

Figura 2.6: Resistência à compressão do cimentos MOS com e sem adições.



Fonte: Runčevski et al. (2013), adaptada.

No que diz respeito a resistência à água (R_a), a redução dessa propriedade, causada pela exposição prolongada à água, faz com que esse seja o principal problema do cimento MOS. Essa propriedade depende principalmente da estabilidade das fases constituintes quando o cimento MOS é exposto a água (WU et al., 2015). Uma das razões do valor baixo dessa propriedade no cimento MOS é que a maioria do MgO não reagido se hidrata para formar $Mg(OH)_2$ após imersão em água (WU et al., 2016b). Em outras palavras, entende-se que caso tenha muito MgO não reagido, provavelmente não ocorreu elevada formação das fases, o que pode contribuir para que esse MgO forme $Mg(OH)_2$ e que as fases formadas sejam instáveis. A respeito disso, Lu et al. (1994) e Deng (2003) afirmam, em relação ao cimento MOC, que sem qualquer tipo de aditivos e/ou adições a resistência à água do cimento é baixa, devido às fases principais, 518 e 318 serem solúveis em água, ou seja, instáveis. Esse fato foi comprovado por Wu et al. (2015) e Wu et al. (2016b) em relação ao cimento MOS, que observaram que tal como na resistência à compressão, adições e/ou aditivos pode melhorar consideravelmente a resistência à água do cimento MOS.

Wu et al. (2016b) observaram que a relação molar $MgO:MgSO_4:H_2O$ também influencia na resistência à água. Com o emprego de ácido cítrico verificaram que quanto maior essa relação menor a resistência à água e maior a possibilidade da pasta de cimento fissurar ou fraturar. Por exemplo, aos 28 dias para a relação 5:1:18 e 7:1:20, antes da imersão em água a resistência foi 37,5 MPa e 32,4 MPa, respectivamente. Após imersão em água o cimento MOS fissurou para a relação 5:1:18, enquanto para a relação 7:1:20 ocorreu fratura.

A avaliação da R_a , no cimento MOS pode ser realizada a partir do cálculo do coeficiente

de resistência à água (também chamado coeficiente ou índice de resistência à água ou ainda *softening coefficient*), α_r . Segundo Wu et al. (2015), esse coeficiente representa a relação entre a amostra saturada e seca. O valor do α_r pode ser obtido conforme Equação 2.4.1, e é calculado considerando o valor da resistência à compressão do cimento MOS após diferentes tempos de imersão em água.

$$\alpha_r = \frac{R_{(c,n)}}{R_{(c,28)}} \quad (2.4.1)$$

em que α_r ⁴ é o coeficiente de resistência à água, $R_{(c,n)}$ ⁵ e $R_{(c,28)}$ ⁶ representam a resistência à compressão da amostra após imersão em água por n dias e da amostra curada ao ar por 28 dias, respectivamente.

Outra forma de avaliar a resistência à água é pela Equação 2.4.2, utilizada por Deng (2003) no cimento MOC, que se refere a variação correspondente das resistências das amostras após certo tempo de imersão em água. Esse método foi empregado por Kandeel (2015) para diferentes tamanhos de grãos do MgO. O autor constatou que quanto menor o tamanho dos grãos maior o valor do coeficiente. Esses resultados confirmaram os resultados de resistência à compressão realizados após imersão em água por 24h em amostras curadas a diferentes idades. E ainda os resultados de absorção de água apresentados na Tabela 3.2.

$$\alpha_r = \frac{R_{(c,n)}}{R_{(c,s)}} \quad (2.4.2)$$

em que α_r ⁷ é o coeficiente de resistência à água, n é o número de dias da amostra imersa em água; $R_{(c,n)}$ ⁸ e $R_{(c,s)}$ ⁹ representam a resistência à compressão da amostra úmida após imersão em água por n dias e da amostra seca com n dias, respectivamente.

Quanto maior o valor do coeficiente de resistência à água, melhor a resistência à água do cimento MOS. Wu et al. (2015) observaram que para maiores tempos de imersão o α_r diminuiu (Figura 2.7). Para idades maiores, por exemplo 28 e 56 dias, eles observaram que as amostras se desintegraram. No entanto, o uso de aditivos proporcionou o aumento do coeficiente de

⁴O símbolo do coeficiente de resistência à água utilizado por Wu et al. (2015) foi R_f , sendo que nesta tese adotou-se um símbolo único de α_r .

⁵Esse símbolo foi representado por Wu et al. (2015) como $R_{(w,n)}$, sendo que nesta tese adotou-se o símbolo ($R_{(c,n)}$)

⁶Esse símbolo foi representado por Wu et al. (2015) como $R_{(A,28)}$, sendo que nesta tese adotou-se o símbolo ($R_{(c,28)}$)

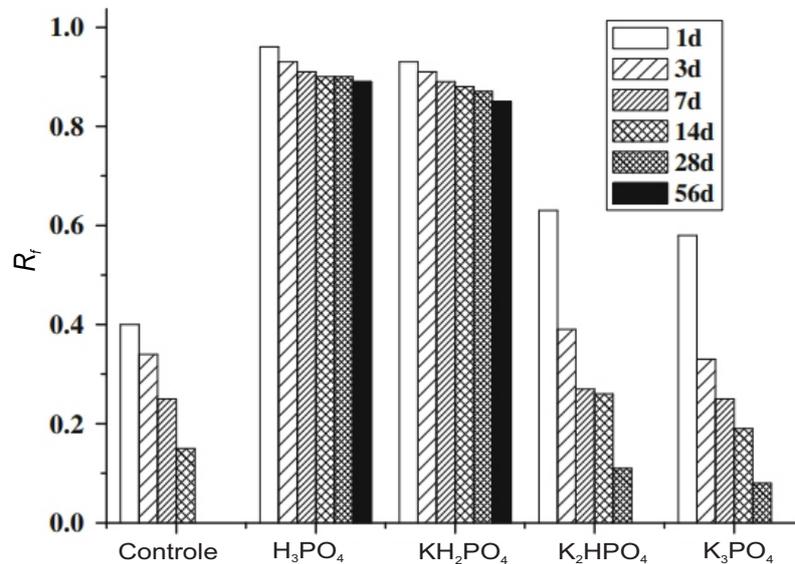
⁷O símbolo do coeficiente de resistência à água utilizado por Deng (2003) foi W_n , sendo que nesta tese adotou-se um símbolo único de α_r .

⁸Esse símbolo foi representado por Deng (2003) como R_{c_n} , sendo que nesta tese adotou-se o símbolo $R_{(c,n)}$

⁹Esse símbolo foi representado por Deng (2003) como R_c , sendo que nesta tese adotou-se o símbolo $R_{(c,s)}$

resistência à água e mesmo para maiores tempo de imersão, o valor do coeficiente ainda se manteve elevado quando comparado a amostra controle.

Figura 2.7: Coeficiente de resistência à água para amostras de cimento MOS com e sem adição de ácido fosfórico e fosfatos.



Fonte: Wu et al. (2015), adaptada.

Percebe-se que os valores da R_c e à R_a depende da quantidade e característica dos materiais empregados, da relação molar empregada, da relação água/óxido de magnésio (a/MgO), das condições de preparo e, ainda do tamanho dos grãos do MgO .

2.4.3.2 Dureza

Beaudoin e Ramachandran (1978) constataram que quanto menor o tamanho das partículas dos materiais empregados na produção e a porosidade da pasta de cimento MOS maior a microdureza. Observaram ainda que a relação molar influencia na dureza e que a compactação dessas pastas, durante o preparo, proporciona uma relação linear entre a microdureza e o módulo de elasticidade do material. Em outras palavras, quando as pastas são compactas quanto maior a dureza, maior o módulo de elasticidade e, conseqüentemente maior será a R_c .

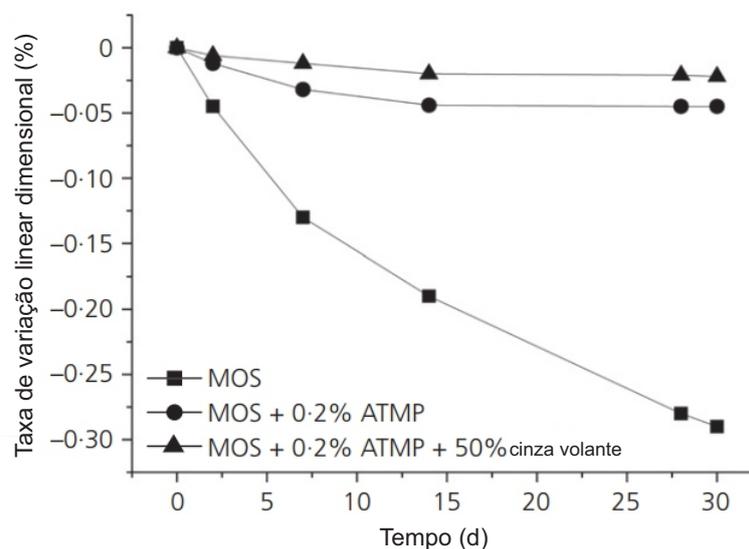
2.4.3.3 Estabilidade volumétrica

A estabilidade volumétrica (variação ou expansão linear) pode ser obtida pelo cálculo da variação linear da amostra. Essa propriedade é importante para evitar a formação fissuras

devido à retração ou expansão do material (HERRERA, 1983). Assim como as propriedades já apresentadas também pode ser influenciada pelas características do MgO. Conforme Hall et al.¹⁰ (1977) apud Herrera (1983) pode-se obter o cimento MOS com estabilidade volumétrica permanente se a seleção da magnésia for realizada considerando o adequado tamanho da partícula e grau de calcinação, especificação de cura e controle de temperatura.

O uso de adições e/ou aditivos também pode controlar a variação dimensional do cimento MOS. Wu et al. (2016a) verificaram que com emprego do ácido ATMP e cinza volante (50%), a taxa de variação dimensional foi muito baixa (-0,01) e após 15 dias essa variação foi praticamente constante (Figura 2.8). O uso de ácido cítrico também reduziu a variação linear do cimento MOS. Esse modificador combinado com sementes da fase 517 contribuíram na melhoria da estabilidade volumétrica do cimento MOS por proporcionar o aumento da quantidade da fase 517 entre a interface pasta-poros e as partículas de MgO (WU et al., 2019). Em relação a adições minerais Zhang et al. (2020) afirmam que a incorporação de cinza volante no cimento MOS com ácido beneficia a estabilidade volumétrica. Os autores observaram que a cinza volante proporciona aumento da expansão nas idades iniciais e redução da fissuração em idades avançadas.

Figura 2.8: Taxa de variação dimensional de amostras do cimento MOS curadas a diferentes idades.



Fonte: Wu et al. (2016a), adaptada.

¹⁰HALL, G. R., READ, G. W., and BRODT, R. C., Setting, Shrinkage and Strength of Magnesia Oxysulfate Cement, 1977.

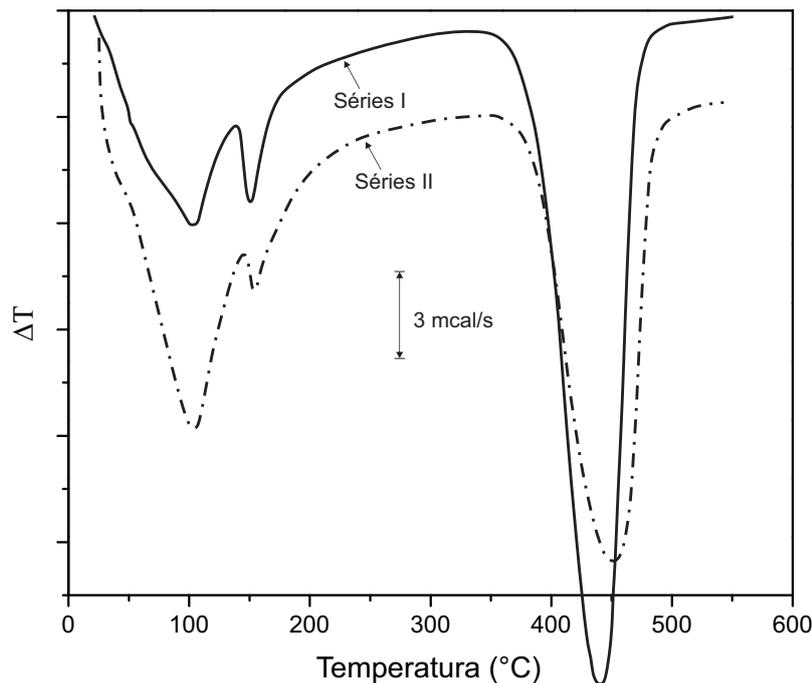
2.5 Uso de técnicas microestruturais para estudo do cimento MOS

As técnicas microestruturais são aplicadas para entender as características e as mudanças que ocorrem na microestrutura dos materiais. A seguir são apresentadas algumas técnicas de análise da microestrutura para estudo do cimento MOS.

2.5.1 Análise Térmica

Beaudoin e Ramachandran (1978) analisaram as transformações que ocorrem no cimento MOS devido à variação da temperatura e constataram que dois picos (105°C e 155°C), que se formam à baixa temperatura, são resultado da desidratação da fase 318, ou seja, perda de moléculas de água (Figura 2.9). Fato confirmando por Newman (1964), que estudou o termograma da fase 318 e atribuiu os picos de 100°C a 140°C à perda de quatro moléculas de água. O pico maior em 475°C é devido à decomposição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Figura 2.9: Termograma diferencial do cimento oxissulfato de magnésio.

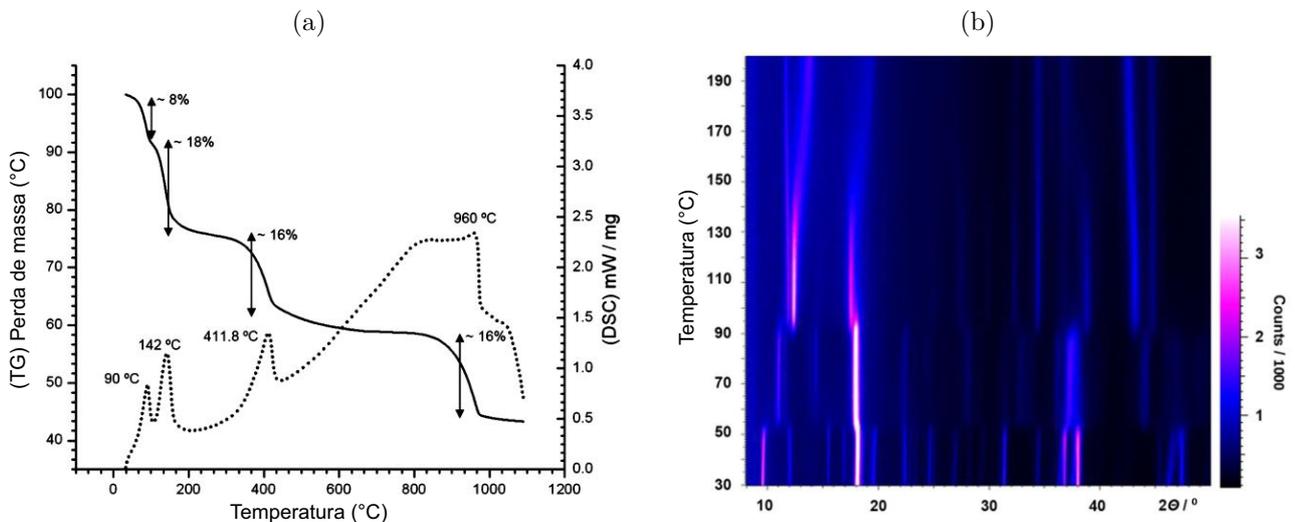


Fonte: Beaudoin e Ramachandran (1978), adaptada.

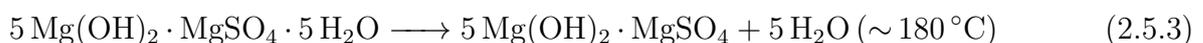
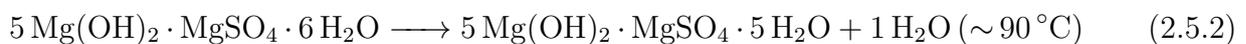
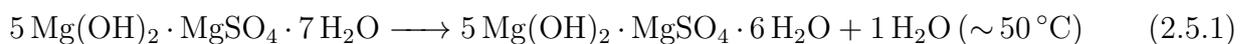
A fase 517 foi estudada por Runčevski et al. (2013) por meio de análise termogravimétrica (Tg) e DSC (Figura 2.10(a)). Após perceber que a estrutura era de um cristal, os autores notaram a existência de 4 etapas. Na primeira etapa, ocorre a perda de moléculas de água ou ânions hidróxidos na região intersticial, com perda de massa de aproximadamente 8%, ou

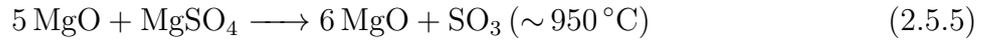
seja, no mínimo duas moléculas de água foram perdidas. Foi monitorado também o processo de desidratação por PXRD, que é um tipo de difração de raios-X de amostras em pó que fornece a intensidade máxima do raio-X e da temperatura durante a medição. A Figura 2.10(b) mostra a projeção bidimensional da intensidade do raio-X em relação ao ângulo de difração e a temperatura. A região de temperatura entre 30°C a 90°C, que diz respeito a primeira parte da curva de Tg, mostra duas fases de transição. Na primeira transição a fase 517 é estável até 52°C e nessa temperatura se decompõe em outra fase que é estável até 90°C. Logo, as duas moléculas de água na primeira parte da Tg são perdidas uma a uma. Na perda da primeira molécula de água é formada outra fase, assim a perda entre uma molécula e outra é feita via uma fase intermediária, $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Equação 2.5.1 e Equação 2.5.2). A segunda perda de massa (Equação 2.5.3) na curva da Tg representa a remoção de cinco moléculas de água e ânions hidróxidos e mudança na estrutura das cadeias, que permanece estável de 90°C até $\sim 150^\circ\text{C}$. A terceira perda de massa ($\sim 16\%$) foi atribuída a perda de água adicional promovendo a formação de MgO e MgSO_4 (Equação 2.5.4). Na última etapa da Tg, ocorreu a remoção do grupo sulfato e produção de MgO (Equação 2.5.5).

Figura 2.10: Fase 517: (a) curva de Tg e DSC; (b) projeção bidimensional.



Fonte: Runčevski et al. (2013), adaptada.

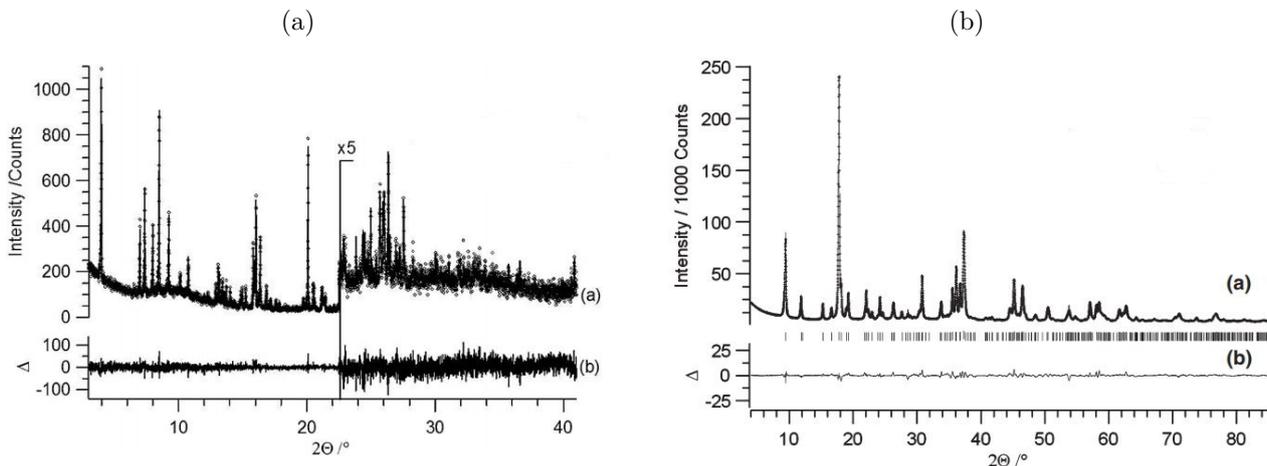




2.5.2 Difração de Raios-X (DRX)

Quanto a Difração de Raios-X (DRX), através de informações químicas associadas a resultados de DRX, Demediuk e Cole (1957) encontraram as 4 fases, mencionadas no Item 2.3. As fases 318 e 517 puras foram estudadas por meio do DRX (Figura 2.11) por Dinnebier et al. (2013) e Runčevski et al. (2013), respectivamente, para analisar os picos de intensidade. A fase 318 tem picos de maior intensidade do que a fase 517 e esses picos são encontrados principalmente em 2θ de menor valor.

Figura 2.11: DRX das fases: (a) 318; (b) 517, em condições ambientes.

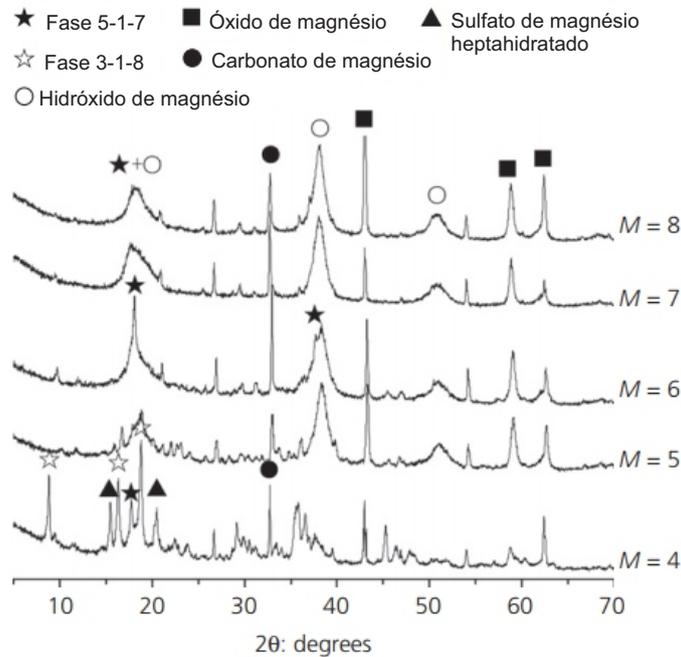


Fonte: (a) - Dinnebier et al. (2013); (b) - Runčevski et al. (2013), adaptada.

Como mencionado anteriormente, essas fases podem existir sozinhas ou coexistirem com outras fases. Vários fatores podem influenciar nisso, principalmente a relação molar MgO/MgSO_4 , como demonstrado por Wu et al. (2014), Wu et al. (2015) e Wu et al. (2016a). A Figura 2.12 mostra resultados de DRX para diferentes relações molares do cimento MOS. Para M igual a 3 e 4 apareceram os mesmos compostos, já para M igual a 6 não houve formação da fase 318, mas correu da fase 517. Entretanto, quando M é maior do que 6 o cimento MOS consiste de principalmente em Mg(OH)_2 e MgO . Wu et al. (2016a) também compararam a relação molar M com resultados de R_c e observaram que, a alta resistência à compressão obtida, nas amostras para M igual a 6, está associada com a formação da fase 517. Assim, para valores de M maiores do que 6 a presença do Mg(OH)_2 levou a expansão e à baixa resistência (WU et al.,

2016a). Consequentemente, a relação $MgO/MgSO_4$ afeta a composição da fase e a resistência à compressão.

Figura 2.12: Espectros de DRX mostrando o efeito da relação molar na formação das fases ($a/c = 0,6$).



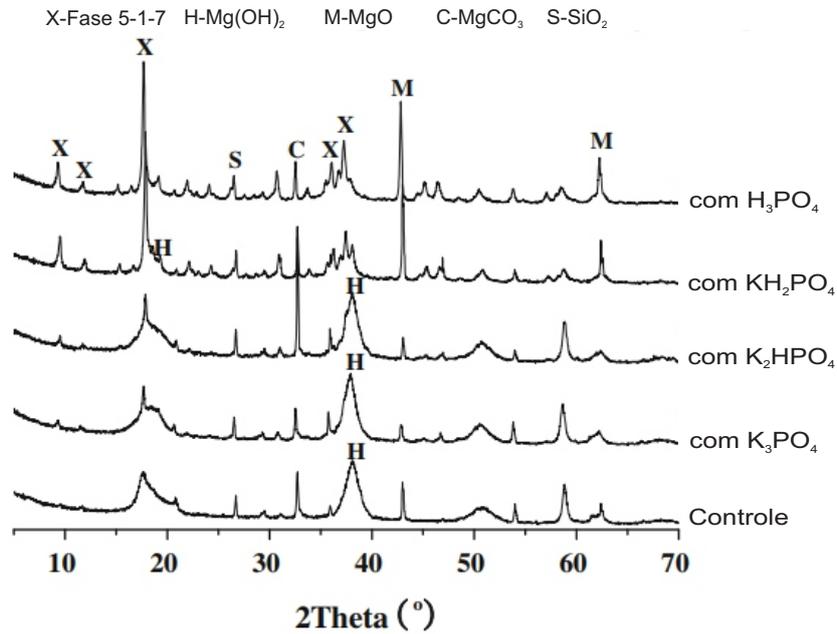
Fonte: Wu et al. (2016a), adaptada.

Em relação a durabilidade frente à ação da água, Wu et al. (2015) e Wu et al. (2016b) verificaram que com o emprego de ácidos mesmo após imersão em água do cimento MOS a fase 517 ainda está presente (Figura 2.13). Isso é um fator importante para a resistência à água e explica os valores elevados do coeficiente de resistência à água do cimento MOS com ácido mesmo após imersão em água (Figura 2.7).

2.5.3 Microscopia Eletrônica de varredura

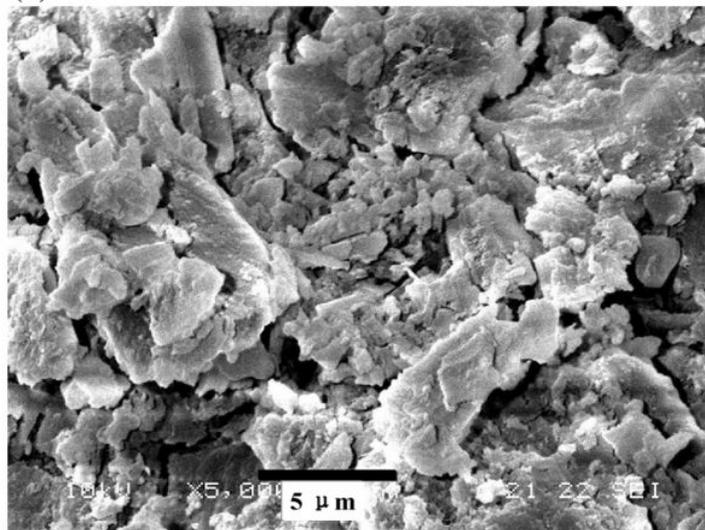
A microestrutura do cimento MOS, assim como as propriedades, depende de vários fatores, já mencionados anteriormente no Item 2.3, e pode ser formada de $Mg(OH)_2$, MgO e pelas fases 3 e/ou 5. A microestrutura do cimento oxissulfato de magnésio (Figura 2.14) é formada por estruturas de vários tamanhos e contém muitos vazios. A formação de mais ou menos $Mg(OH)_2$ no cimento MOS irá depender da massa molar $MgO/MgSO_4$ adotada para a mistura e da existência ou não de aditivos como ácidos, que irão influenciar na formação das fases.

Figura 2.13: DRX do cimento MOS com e sem aditivos após imersão em água.



Fonte: Wu et al. (2015), adaptada.

Figura 2.14: Microscopia do cimento MOS.

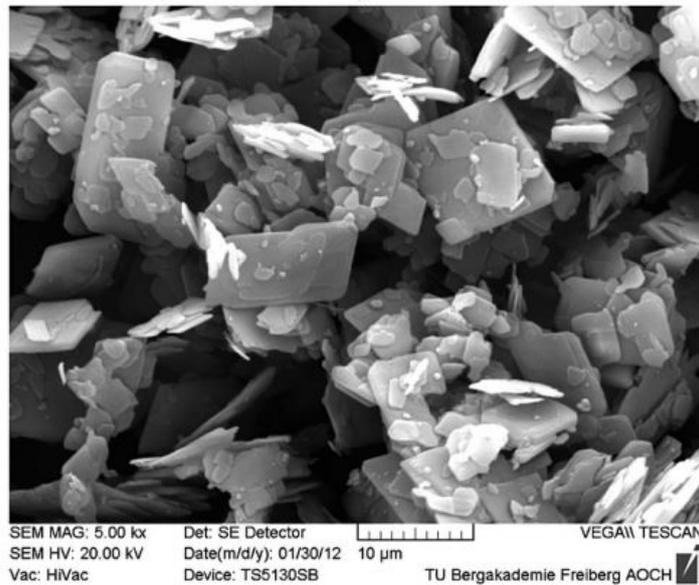


Fonte: Wu et al. (2015).

A forma do cristal das fases oxissulfatadas são diferentes, a fase 318 tem a forma de cristais escamosos (Figura 2.15). Enquanto que, a fase 512 ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tem a forma de longas agulhas (*whiskers*) (Figura 2.16(a)). Runčevski et al. (2013) e Wu et al. (2015) observaram que a fase 517 ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) também tem a forma de cristais em formato de agulha (Figura 2.16(b)), com tamanho médio de 4 – 5 μm . De acordo com

a forma estrutural desses cristais, nota-se que a fase 5 apresenta recursos promissores para a fabricação de materiais funcionais de baixa dimensão (RUNČEVSKI et al., 2013), que tem atraído a atenção de vários pesquisadores (YAN et al., 2007; SUN et al., 2008; FU et al., 2011) devido às suas excelentes propriedade físico-químicas. Além disso, o formato de agulha contribui para melhorar a resistência mecânica.

Figura 2.15: Microscopia da fase 3-1-8.

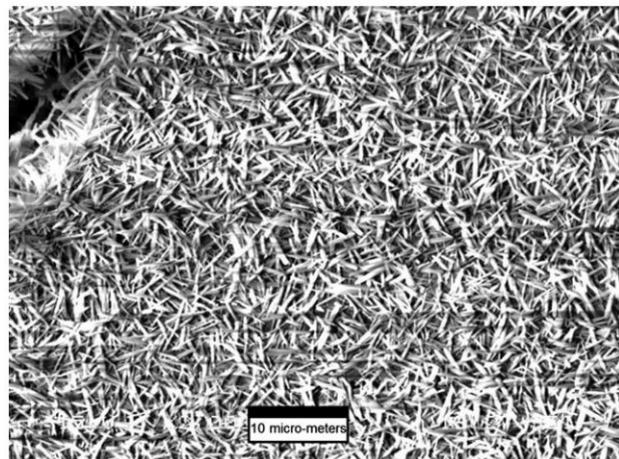
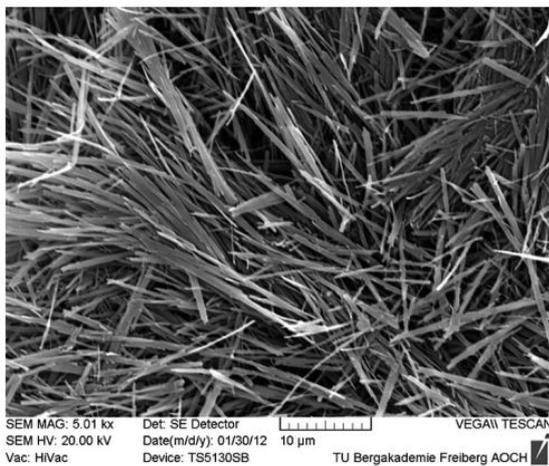


Fonte: Dinnebier et al. (2013).

Figura 2.16: Microscopia da fase-5: (a) 5-1-2; (b) 5-1-7.

(a)

(b)

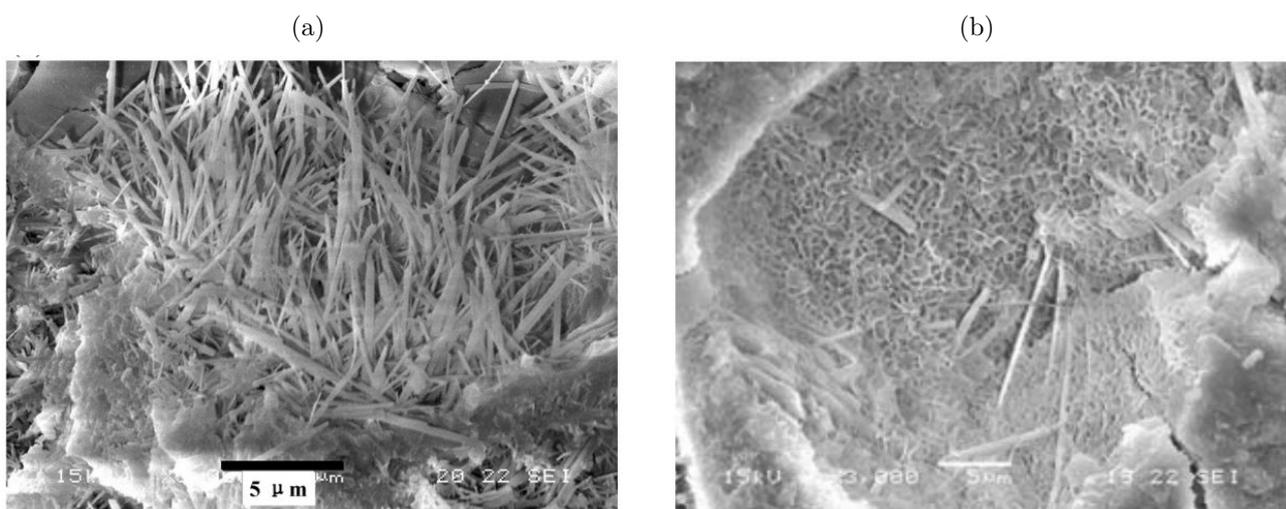


Fonte: (a) - Dinnebier et al. (2013); (b) - Runčevski et al. (2013).

A fase-5 proporciona uma estrutura interna do cimento MOS com menos vazios e mais compacta, conseqüentemente com melhor resistência mecânica (Figura 2.17(a)). Adicionalmente, devido ao maior preenchimento dos vazios a porosidade diminui, o que acarreta aumento da resistência à água – maior problema do cimento MOS, que impede seu uso em ambientes externos. Wu et al. (2016b) notaram que mesmo após 28 dias de imersão em água ainda existia a fase 517 no cimento MOS (Figura 2.17(b)). Com o uso de ácido cítrico os autores constataram, através de análise quantitativa, que após imersão em água por 28 dias a quantidade da fase-5 é muito próxima da quantidade antes da imersão em água (Tabela 2.4). Além disso, a quantidade de MgO diminuiu e de Mg(OH)₂ aumentou, provavelmente devido ao MgO não reagido ter se hidratado e formado Mg(OH)₂. Esses resultados mostram que com o emprego de ácidos a fase-5 é insolúvel em água.

Wu et al. (2016b) consideraram que a elevada resistência à água mesmo após imersão, constatada pelo maior coeficiente de resistência à água do cimento MOS (Figura 2.7), deve-se a existência da fase 517 mesmo após imersão em água. Portanto, a inclusão de ácidos inibe a formação do hidróxido de magnésio e promove a formação da fase-5, que leva a melhoria da resistência mecânica. No entanto, há diferença na ação dos ácidos, Li et al. (2017) afirmam que o ácido cítrico é mais favorável à formação da fase 517 e proporciona uma estrutura mais compacta que o ácido fosfórico. A diferença de influência dos aditivos no cimento MOS foi atribuída por Li et al. (2017) a diferença no efeito da capacidade de absorção dos ácidos no crescimento dos cristais.

Figura 2.17: Microscopia do cimento MOS com ácidos (a) Ácido fosfórico e sem imersão em água; (b) após 28 dias de imersão em água.



Fonte: (a) - Wu et al. (2015); (b) - Wu et al. (2016b).

Tabela 2.4: Análise quantitativa do teor de composição do cimento MOS.

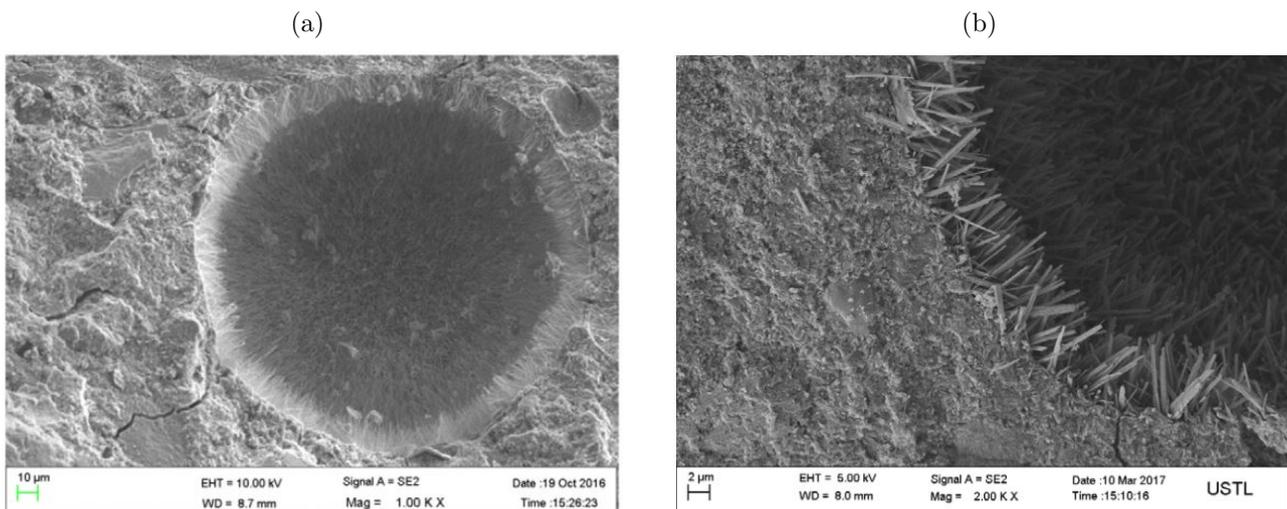
	Fase 517 (%)	Mg(OH) ₂ (%)	MgCO ₃ (%)	MgO (%)
Antes da imersão em água	31,99	45,44	6,39	15,05
Após imersão em água por 28 dias	30,21	62,10	5,22	0,54

Fonte: Adaptada de Wu et al. (2016b)

No que se refere a mudança nos poros, Wu et al. (2017) e Wang et al. (2018) verificaram que no cimento MOS sem aditivos existe uma quantidade elevada de macroporos (> 100 nm) e poros de gel (≤ 10 nm). Wu et al. (2017) atribuiu a grande quantidade de poros de gel à fraca cristalização dos produtos de hidratação. No entanto, com o uso de ácidos ocorreu uma redução na porosidade total e no volume de macroporos. Além disso, os ácidos provocaram o aumento da quantidade de pequenos poros capilares, isso significa que a fase 517 teve um melhor grau de cristalização. Sabe-se que uma quantidade elevada de macroporos é ruim para a resistência mecânica, assim a redução desse tipo de poros e o aumento dos pequenos poros capilares influencia positivamente nos resultados de resistência mecânica.

Com o desenvolvimento e crescimento da fase 517, estudos (GUO et al., 2017; CHEN et al., 2018; WANG et al., 2018; WU et al., 2018) têm mostrado que essa fase também se desenvolve dentro e nas bordas dos poros (Figura 2.18). Esse fenômeno também foi observado por Qin et al. (2018b), que acrescentam que cristais próximos se conectam para formar uma rede entrecruzada que preenche os poros e as microfissuras, isso proporciona melhor resistência e estabilidade volumétrica do material.

Figura 2.18: Microscopia do cimento MOS: (a) com ácido tartárico, (b) com ácido cítrico.



Fonte: (a) - Wu et al. (2017), (b) - Wang et al. (2018).

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

O método de pesquisa adotado neste estudo é pesquisa experimental. Esse método consiste em estabelecer um objeto de estudo, escolher as variáveis que podem influenciá-lo, determinar os métodos de controle e de análise dos efeitos que a variável causa no objeto (GIL, 2017). A pesquisa experimental pode ser sintetizada como um método para analisar o fenômeno físico e as relações de causa e efeito entre variáveis.

Para a comprovação das hipóteses, apresentadas no Item 1.1, as variáveis estudadas foram: a razão molar MgO/MgSO_4 , presença de ácido, tipo de cura e idade. O plano experimental, é o delineamento (Figura 3.1) proposto para esta pesquisa e que consistiu na produção de pastas de cimento MOS, submissão ao processo de cura, preparo das amostras para os ensaios, testes experimentais e aplicação de técnicas de caracterização da microestrutura. O sujeito de estudo foi o cimento MOS que foi preparado em condições laboratoriais. Os dados do material foram coletados através dos ensaios e em seguida analisados e interpretados.

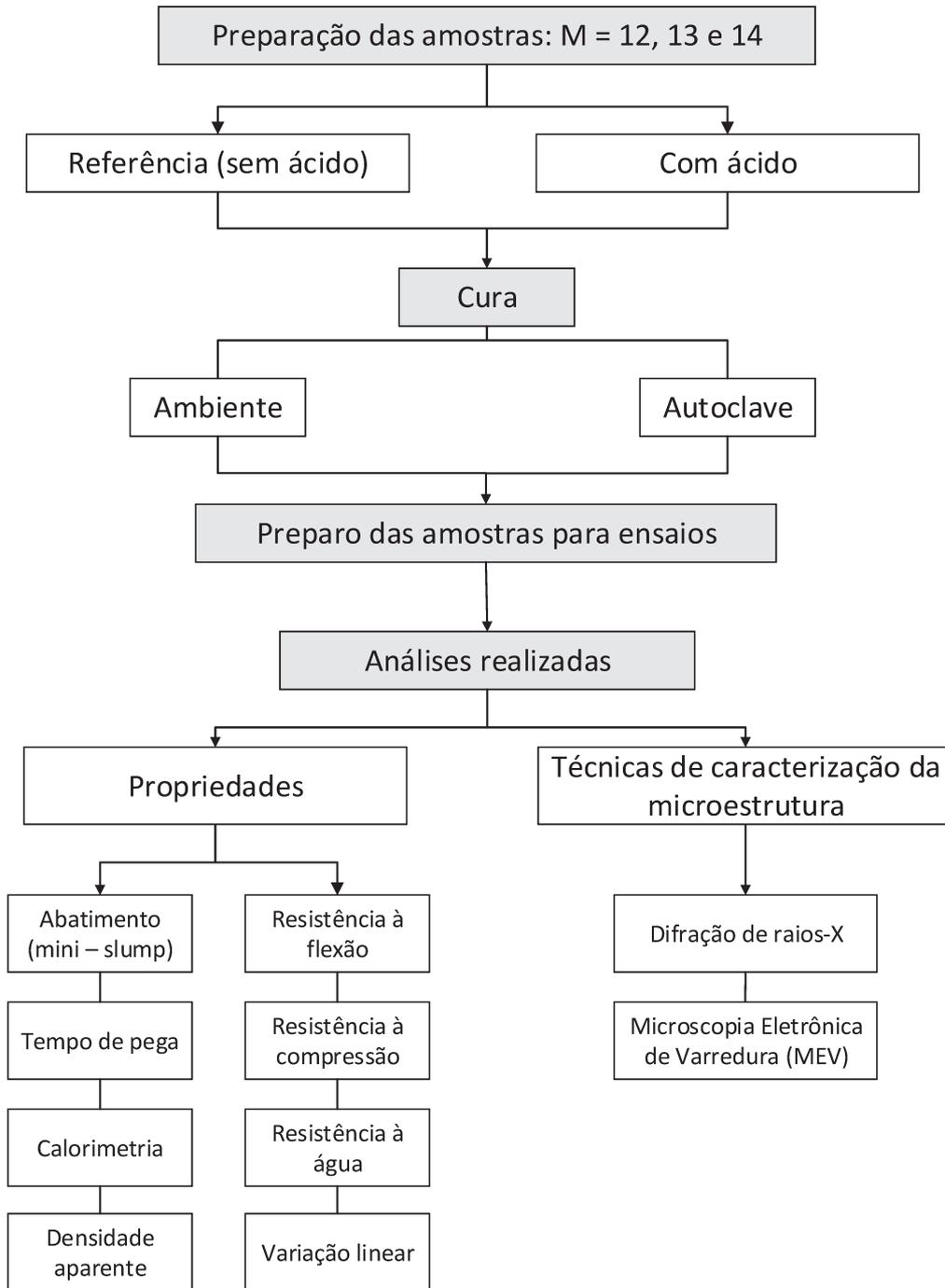
3.1 Materiais

O método proposto nesta pesquisa utiliza os seguintes materiais: óxido de magnésio (MgO), sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - sal Epsom), água (Figura 3.2) e ácido cítrico.

O MgO adotado tem temperatura de queima de $\approx 1.200^\circ\text{C}$, tempo de reação com o ácido acético de 180s e sua composição química, fornecida pelo fabricante, é apresentada na Tabela 3.1. O principal constituinte do material é o MgO e, em menor quantidade o SiO_2 (dióxido de silício, 3,99%), Al_2O_3 (óxido de alumínio, 0,21%), Fe_2O_3 (óxido de ferro, 2,14%), CaO (óxido de cálcio, 1,75%) e MnO (óxido de manganês, 0,17 %). Esses compostos em pequena quantidade são provenientes do carbonato de magnésio do qual o MgO foi extraído.

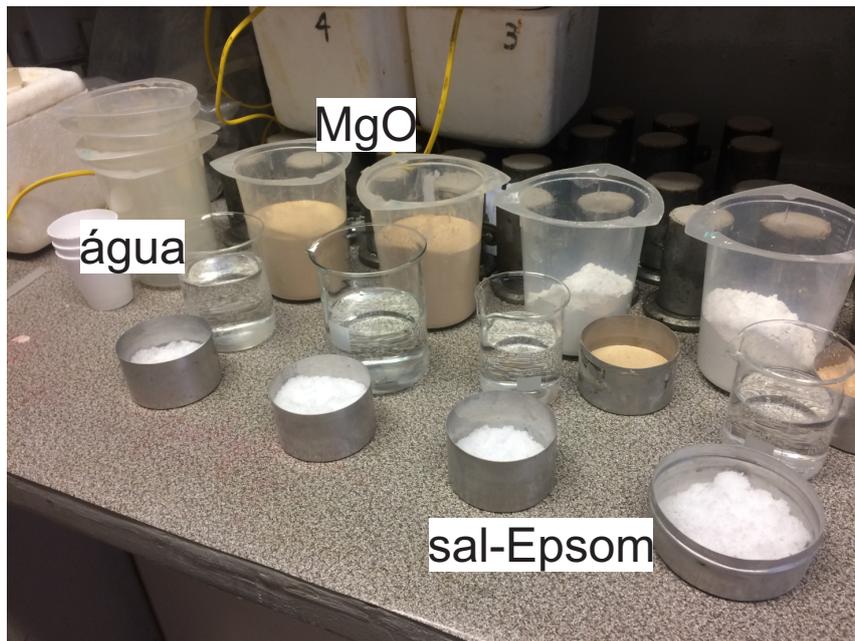
As outras caracterizações do MgO estão apresentadas no Capítulo 4. A massa específica

Figura 3.1: Delineamento da pesquisa.



do MgO, realizada (Figura 3.3) de acordo com a ABNT NBR 16605:2017 (ABNT, 2005a), consiste na determinação da massa específica do pó de MgO por meio do frasco volumétrico de Le Chatelier. A determinação da área superficial do grão de MgO foi analisada pelo método BET, por meio de um Analisador de área superficial por Adsorção Química (AQ) e Física (AF)

Figura 3.2: Materiais utilizados para preparo do cimento MOS



– ASAP, marca Micromeritics e modelo ASAP 2010. A granulometria do MgO foi realizada por via seca em um analisador de partículas por Difração à Laser modelo MAZ3000 da Malvern Instruments. A composição mineralógica foi realizada utilizando um Difratorômetro Universal de raios-X, modelo URD6, marca Frierberger com radiação CuK, a 30KV e 20mA, sendo a varredura executada no intervalo de 2θ de 7 - 80 ° a taxa de 3°/min.

Figura 3.3: Condução do ensaio de massa específica do MgO.



O sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foi utilizado no estado sólido e suas características estão apresentadas na Tabela 3.2. O sal-Epsom adotado tem solubilidade em água de 500 g/L. A composição mineralógica do sal (Fluorescência de raios-X (FRX)),

Tabela 3.1: Composição química do óxido de magnésio e do sal-Epsom.

Material	Componente (Massa, %)					
	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO
MgO	91,41	3,99	0,21	2,14	1,75	0,17

Fonte: Fabricante

apresentada no Capítulo 4, foi realizada em um Espectrômetro por fluorescência de Raio-X - Marca: PANalytical - Modelo: MiniPaI4.

Tabela 3.2: Características do Sal-Epsom

Características	
Compostos	MgO 9%
	S 12%
Natureza física	sólido
Solubilidade em água a 20°C	500 g/L
Índice salino	44%

Fonte: Fabricante.

O ácido cítrico foi selecionado como modificador do cimento MOS, pois reduz a tendência de rápida hidratação do MgO e segundo Amaral et al. (2011) contribui para reduzir o grau de hidratação e a expansão volumétrica do MgO. Esse material, definido para ser adicionado na forma anidra (C₆H₈O₇), tem suas características apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Características do ácido cítrico (C₆H₈O₇).

Características	Limites	Resultados
Características gerais	Cristal, branco, odor característico	de acordo
Chumbo	máx. 02ppm	< 02ppm
Cloretos	máx. 0,001%	< 0,001%
Ferro	máx. 03ppm	máx. 03ppm
Fosfatos	máx. 0,001%	< 0,001%
Insolúveis	máx. 0,005%	< 0,005%
Oxalatos	Passa o teste	P.T.
Resíduo de ignição	máx. 0,02%	0,02%
Subst. carbonizáveis	Passa o teste	P.T.
Sulfatos	máx. 0,002%	< 0,002%
Teor	mín. 99,5%	100,12%

Legenda: P.T. - Passa no teste

Fonte: Fabricante.

3.2 Preparação das amostras

Para estudo do cimento MOS foram preparadas pastas a partir da mistura do MgO, MgSO₄ em solução com água e ácido cítrico. Foram produzidas amostras referência e com 0,5% de ácido.

Considerando os vários estudos já publicados definiu-se a quantidade de material, a ser adicionada, em função da razão molar MgO/MgSO₄ (M). Foram realizados testes com valores de M de 9, 10, 11 e 12. As 3 primeiras misturas ficaram muito fluídas dificultando a moldagem do material. Assim, para se obter uma consistência adequada para moldagem optou-se por produzir o cimento MOS com relação molar M de 12, 13 e 14. A porcentagem de MgSO₄ em solução foi definida para ser de 25% com base em estudos já realizados (WU et al., 2014; WU et al., 2017) e considerando o fato de que porcentagens menores do que 25% proporcionam apenas a formação da fase-3. A relação molar H₂O/MgSO₄ foi definida em 20 considerando estudos da literatura (WU et al., 2017; CHEN et al., 2018) e com o objetivo de se manter a fluidez do material.

As amostras foram preparadas de acordo com a razão molar M, assim, a principal variante entre elas é a quantidade de sal, pois quando se aumenta o valor de M a quantidade de sal diminui e, por consequência também diminui a quantidade de água presente na mistura. Por exemplo, mesmo que se mantenha constante a quantidade de MgO, para aumentar M a quantidade de MgSO₄ diminui. O teor de ácido cítrico a ser adicionado foi definido em 0,5% em relação ao peso do MgO. Esse teor foi adotado por já ter sido utilizado em outras pesquisas com cimento MOS (LI et al., 2017; WU et al., 2018; QIN et al., 2018b) e ter contribuído para bons resultados de propriedades mecânicas. Ainda convém acrescentar que a adição de alta quantidade de ácido poderia encobrir os benefícios obtidos pela redução da hidratação do MgO (SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2011).

Antes do preparo das amostras definiu-se uma codificação (Tabela 3.4) para identificação. Foram considerados: a razão molar M, a porcentagem de ácido e o tipo de cura, sendo MX_% ácido_cura. Por exemplo, para M igual a 12, 0% de ácido, cura ambiente, a codificação é: M12_11. Enquanto para M igual a 14, 0,5% de ácido e cura em autoclave: M14_22. A Tabela 3.5 mostra a composição das amostras com a codificação de cada uma.

Para o preparo das pastas faz-se necessário a diluição do MgSO₄.7H₂O em água para formar uma solução a 25% de MgSO₄. Devido a dificuldade de solubilidade do sal-Epsom a diluição foi realizada utilizando um agitador magnético com taxa de velocidade de 05 e taxa de aquecimento de 70%. Em seguida, adicionou-se o ácido cítrico a solução e realizou-se agitação

Tabela 3.4: Codificação das amostras.

Ácido		Cura	
(%)	ID	Tipo	ID
0	1	Ambiente	1
0,5	2	Autoclave	2

Legenda: ID - Identificação

Tabela 3.5: Composição das amostras

Relação molar MgO/MgSO ₄	MgSO ₄ na solução (%)	Relação molar H ₂ O/MgSO ₄	Ácido (%)	Tipo de cura	Codificação
12	25	20	0	Ambiente	M12_11
				Autoclave	M12_12
			0,5	Ambiente	M12_21
				Autoclave	M12_22
13	25	20	0	Ambiente	M13_11
				Autoclave	M13_12
			0,5	Ambiente	M13_21
				Autoclave	M13_22
14	25	20	0	Ambiente	M14_11
				Autoclave	M14_12
			0,5	Ambiente	M14_21
				Autoclave	M14_22

manual com haste de vidro com o objetivo de homogeneizar a mistura. Essa solução foi colocada em um misturador seguida pelo MgO (Figura 3.4(a)) e misturada durante 1min em velocidade lenta e 2min em velocidade rápida (Figura 3.4(b)). Posteriormente, as amostras foram moldadas em corpos de prova prismáticos $40 \times 40 \times 160$ mm e $25 \times 25 \times 285$ mm e desmoldadas após 24h. Foram moldados 48 corpos de prova prismáticos $40 \times 40 \times 160$ mm (para ensaios de resistência à flexão e compressão, e resistência à água) de cada razão molar, sendo 12 de cada decodificação. Além desses, 3 corpos de prova $25 \times 25 \times 285$ mm, de cada codificação de M igual a 12 e 14, foram moldados para o ensaio de variação linear. Optou-se por realizar o ensaio apenas das pastas com M igual a 12 e 14 para considerar os extremos dos valores de M.

Após desmoldadas, as amostras foram submetidas à cura ambiente à temperatura de 22 ± 5 °C e umidade relativa de 50% , e cura em autoclave, sendo 3 corpos de prova expostos à cura ambiente e após as 24h de moldagem, 3 corpos de prova submetidos à cura em autoclave. A Figura 3.5 mostra os regimes de cura adotados. O cimento MOS foi autoclavado sob pressão de 1 atm a temperatura de 120 ± 5 °C. As amostras foram colocadas em autoclave até o momento de atingir a pressão de 1 atm e temperatura de 120 ± 5 °C. Atingido o tempo a temperatura e pressão foram mantidas constantes por 2h ou 4h, depois a autoclave foi desligada para permitir

Figura 3.4: (a) Mistura do MgO com a solução de MgSO₄, (b) Mistura em argamassadeira.

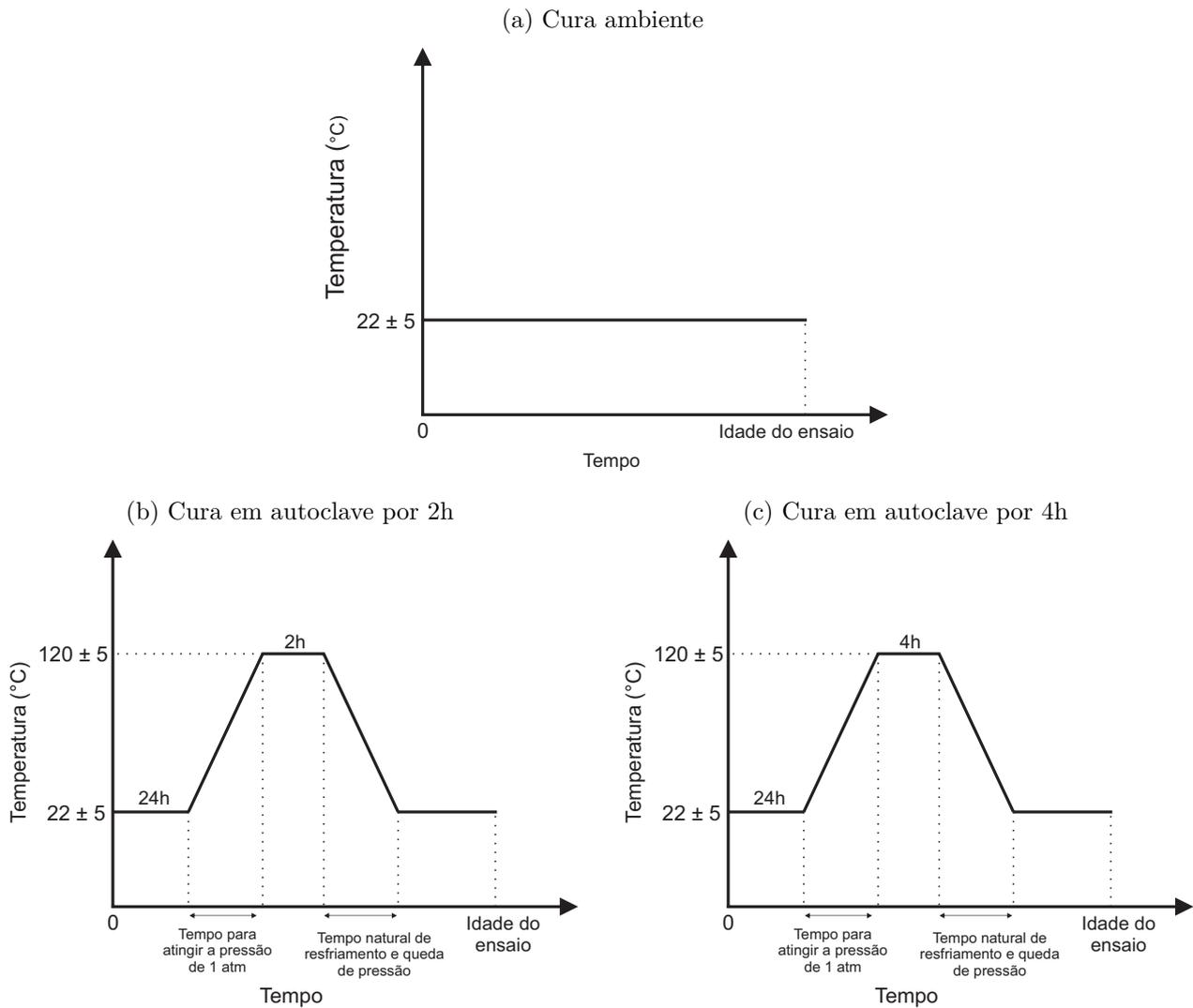


o resfriamento natural. No dia seguinte as amostras foram retiradas e colocadas em condições ambientes para aguardar a realização dos ensaios.

Os regimes de cura e os procedimentos adotados em detalhes foram os seguintes:

- (a) Regime de cura A - cura ambiente (Figura 3.5 (a)): As amostras foram curadas ao ar a temperatura ambiente de 22 ± 5 °C até a idade dos testes.
- (b) Regime de cura B - cura em autoclave por 2h (Figura 3.5 (b)): Após cura ao ar por 24h (tempo do desmolde), as amostras foram colocadas em autoclave até o momento de atingir a pressão de 1 atm e temperatura de 120 ± 5 °C. Alcançada, essas configurações foram mantidas constantes por 2h. Em seguida, aguardou-se o tempo natural de resfriamento e queda de pressão da autoclave. Após esse tempo as amostras foram retiradas da autoclave e ficaram aguardando a idade dos ensaios.
- (c) Regime de cura C - cura em autoclave por 4h (Figura 3.5 (c)): Após cura ao ar por 24h (tempo do desmolde), as amostras foram colocadas em autoclave até o momento de atingir a pressão de 1 atm e temperatura de 120 ± 5 °C. Atingidas, essas configuração foram mantidas constantes 4h. Após esse tempo, aguardou-se o resfriamento natural e queda de pressão da autoclave. Depois, as amostras foram retiradas da autoclave e ficaram aguardando a idade dos ensaios.

Figura 3.5: Diagramas esquemáticos dos regimes de cura.



3.3 Análise das amostras

O cimento MOS foi verificado quanto ao aspecto visual, cor e mudanças na aparência, além disso, foram analisadas diversas propriedades, no estado fresco e endurecido, e aplicação de técnicas de caracterização da microestrutura.

3.3.1 Propriedades

Foram realizados testes para verificação das propriedades do cimentos MOS de acordo com o procedimento especificado na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Propriedades estudadas.

Propriedades	Procedimento
Ensaio de Kantro ou Mini-Slump	Kantro (1980) e Aïtcin (2000)
Tempo de pega	ABNT NBR 16607:2018 (ABNT, 2018)
Calorimetria	Hincapie e Cincotto (1997) e Carvalho et al. (2008)
Densidade aparente	-
Resistência à flexão (R_f) e à compressão (R_c)	ABNT NBR 13279:2005 (ABNT, 2005b)
Resistência à água	-
Variação dimensional	ABNT NBR 15261:2005 (ABNT, 2005)

3.3.1.1 Ensaio de Kantro ou Mini-Slump

O ensaio de abatimento ou mini-slump test (Figura 3.6) foi adotado para avaliar a influência da redução de água e do uso do ácido nas misturas das pastas de cimento MOS. O ensaio consiste na medida do espalhamento da pasta moldada em forma tronco-cônica sobre uma placa de vidro nivelada horizontalmente. Para isso adotou-se a quantidade de 200g de MgO. O teor dos outros componentes foi de acordo com a composição de cada amostra (Tabela 3.5). O teste foi conduzido de acordo com o procedimento utilizado por Kantro (1980) e Aïtcin (2000), e é descrito pelo primeiro na seguinte sequência:

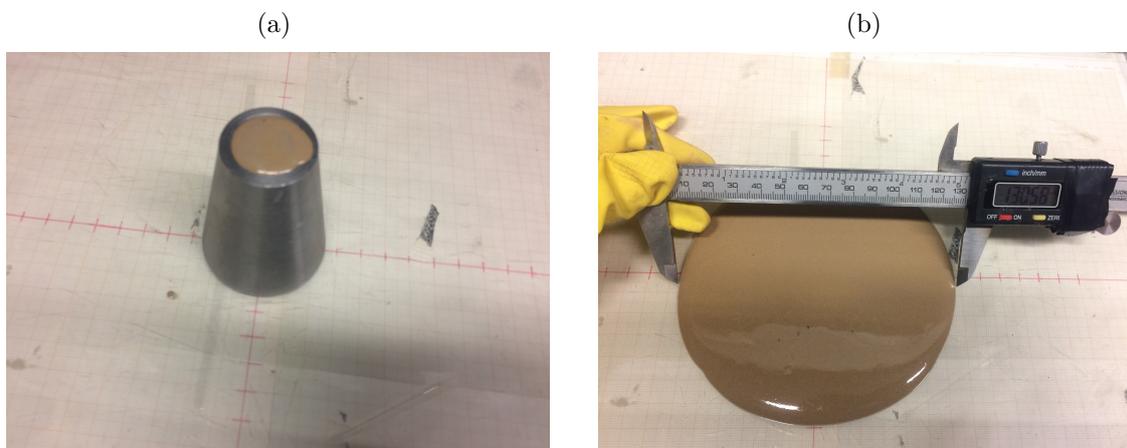
- (1) Mistura manual do material com uma espátula por 1 min e após ligar o cronômetro;
- (2) Mistura da pasta por 2 min no misturador elétrico;
- (3) Posicionamento do minicone no centro da placa, homogeneização da mistura por 15 seg seguida do preenchimento do minicone com a pasta;
- (4) Medição do diâmetro da pasta em duas direções perpendiculares e calculo da média aritmética desses valores, sendo esse resultado o valor do diâmetro efetivo;
- (5) Colocar a pasta no béquer e misturar por 5 seg. Deixar em repouso e cobrir;

Para analisar a perda de abatimento da pasta com o tempo realizou-se várias medições: a 1^a assim que a mistura foi concluída (aproximadamente 4 min); com 10 min do início, 30 min, 40 min, 60 min, 90 min e 120 min.

3.3.1.2 Tempo de pega

O ensaio do tempo de pega, realizado conforme a ABNT NBR 16607:2018 (ABNT, 2018) consiste na verificação do tempo de início e fim de pega do material. As medidas são realizadas

Figura 3.6: Ensaio de abatimento: (a) mini cone preenchido com a pasta; (b) medição do abatimento.



utilizando o aparelho de Vicat (Figura 3.7).

Figura 3.7: Ensaio tempo de pega da pasta de cimento MOS.



Dessa maneira são feitas diversas medições da distância entre o fundo do molde e a agulha. Os resultados das penetrações são anotados e determina-se o tempo de início e fim de pega por interpolação.

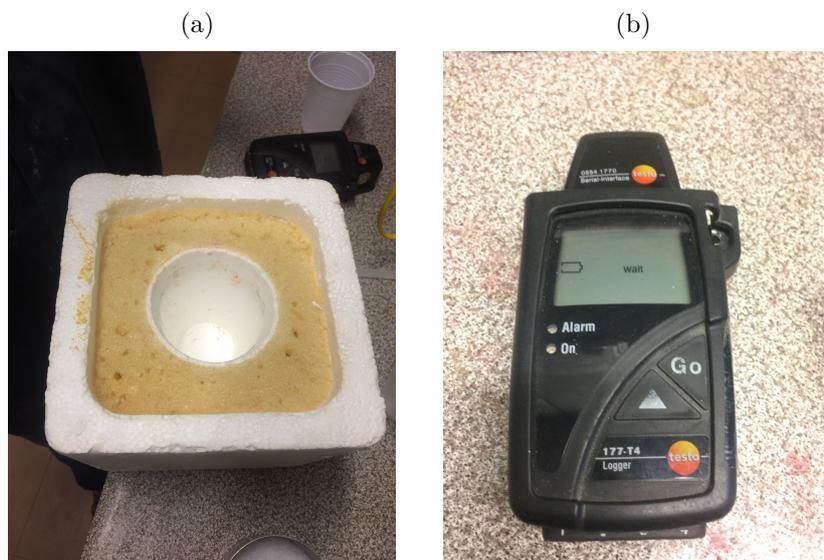
3.3.1.3 Calorimetria

A análise da calorimetria, que permite avaliar a taxa de hidratação e a temperatura na qual a pasta se hidrata, é realizada por meio de testes calorimétricos das amostras. O ensaio é conduzido em condições pseudoadiabáticas, com técnica similar a empregada por Hincapie e Cincotto (1997) e Carvalho et al. (2008). Esse processo é útil para investigar como o ácido cítrico

atua na hidratação do cimento MOS. Esse tipo de ensaio fornece informações da alteração de temperatura ao longo do tempo. O equipamento que utilizou-se para o ensaio consiste de um recipiente de isopor preenchido nos espaços vazios com espuma de poliuretano; um copo de isopor, dentro do qual foi colocada a pasta; termopares (cobre-níquel) conectados a um sistema de monitoramento (datalogger, modelo Testo 177-T4 Logger) de leitura da temperatura e do tempo (Figura 3.8). Para o ensaio o processo de mistura utilizado foi o descrito no Item 3.2 e considerando a quantidade de 500g de MgO. A sequência do ensaio se dá como segue:

- (1) Adição da solução de $MgSO_4$ com o ácido;
- (2) Adição o MgO lentamente à solução;
- (3) Repouso por 30 seg;
- (4) Mistura em velocidade baixa por 30 seg;
- (5) Repouso por 120 seg;
- (6) Mistura em velocidade alta por 60 seg;
- (7) Colocação das pastas no copo de isopor e inserção dos termopares conectados ao datalogger;
e
- (8) Após 66h, o ensaio foi finalizado e foi realizada a leitura no software.

Figura 3.8: Equipamento para realização do ensaio de calorimetria: (a) recipiente de isopor preenchido com espuma de poliuretano; (b) sistema de monitoramento.



3.3.1.4 Densidade aparente

A densidade aparente se refere a densidade do cimento MOS com vazios. Essa propriedade é calculada pelo peso do corpo de prova dividido pelo volume. Assim, mediu-se o comprimento, largura e altura de 3 corpos de prova, de cada codificação, para cálculo do volume e pesou-se cada um. A densidade aparente do cimento MOS foi obtida pela média aritmética das densidades dos 3 corpos de prova.

3.3.1.5 Resistência mecânica

Realizou-se os ensaios (Figura 3.9) de resistência à flexão (R_f) e à compressão (R_c) de acordo com a ABNT NBR 13279:2005 (ABNT, 2005b). Para isso utilizou-se uma prensa Soiltest, modelo Versa tester com capacidade de carga de 15.000 kgf e taxa de carregamento de 0,25 MPa/s. Para analisar a evolução da resistência definiu-se fazer os testes nas idades de 7, 28 e 90 dias.

Figura 3.9: Ensaio de resistência à flexão (a) e à compressão (b) do cimento MOS.



Com o objetivo de garantir que as amostras estivessem com umidade próxima, aproximadamente 24h antes dos ensaios cada corpo de prova foi colocado dentro de um dessecador até o momento do ensaio. No ensaio de resistência à flexão (R_f) utilizou-se 3 corpos de prova e para o ensaio de compressão usou-se as metades dos 3 corpos de prova do ensaio de flexão.

3.3.1.6 Resistência à água

Para determinar o desempenho do cimento MOS em relação à água nos regimes de cura descritos acima, as amostras após os 28 dias de cura foram imersas em água a temperatura de

$\approx 20 \pm 2$ °C. Procedimento semelhante foi aplicado por Wu et al. (2015) e Xu et al. (2016). Foram utilizados 3 corpos de prova de cada codificação, que foram imersos em água por 24h. Após o término do processo de imersão todas as pastas foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão de acordo com a ABNT NBR 13279:2005 (ABNT, 2005b) na configuração saturada com superfície seca. O coeficiente de resistência à água (α_r) foi adotado como medida quantitativa para avaliar a resistência à água das pastas de cimento MOS pela comparação da resistência à compressão das pastas antes e após imersão em água, de acordo com a Equação 3.3.1.

$$\alpha_r = \frac{R_{(c,n)}}{R_{(c,28)}} \quad (3.3.1)$$

em que α_r é o coeficiente de resistência à água, $R_{(c,n)}$ e $R_{(c,28)}$ representam a resistência à compressão da amostra após imersão em água por n dias e da amostra curada ao ar por 28 dias, respectivamente.

3.3.1.7 Variação dimensional

A variação dimensional consiste em verificar a variação linear do material. Para isso utiliza-se um corpo de prova com dimensões de 25 x 25 x 285 mm. O ensaio foi conduzido de acordo com a ABNT NBR 15261:2005 (ABNT, 2005) e as medições realizadas utilizando um aparelho com relógio comparador.

As medições (Figura 3.10) foram conduzidas utilizando 3 corpos de prova de cada codificação das razões molares M de 12 e 14. Escolheu-se esses valores de M para avaliar os dois extremos da relação MgO/MgSO₄ adotados neste trabalho. Definiu-se por parar as medições ao se verificar estabilidade na variação dimensional das amostras, fato que foi observado em algumas amostras com aproximadamente 30 dias de idade. Logo, decidiu-se realizar mais algumas medições e pará-las aos 42 dias de idade.

3.3.2 Análise microestrutural

Para estudar a microestrutura realizou-se as técnicas de caracterização: Difração de raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para isso empregou-se uma técnica de paralisação da hidratação para suprimir o progresso do processo de hidratação. O objetivo de parar a hidratação é remover a água presente nos poros (água livre) sem remover a água presente nos produtos de hidratação, isso evita a alteração dos produtos de hidratação e

Figura 3.10: Medição da variação linear do corpo do prova.



preserva a microestrutura (SCRIVENER et al., 2018b). A técnica consiste em parar a hidratação do material com o uso de isopropanol, material também utilizado por Scrivener et al. (2018b). As amostras foram imersas durante 24 h em isopropanol, um solvente miscível em água que depois se evapora. Em seguida, após retiradas da imersão em isopropanol as amostras foram mantidas em dessecador para retirada da umidade até a aplicação da técnica de análise da microestrutura.

Usou-se a difração para identificar os compostos presentes e as fases. Foi utilizado um Difratorômetro de raios-X modelo Rigaku MiniFlex II, com radiação λCuK , monocromador de 30kV e 15mA. A varredura foi executada no intervalo de 2θ de 7 - 80 ° a taxa de 4°/min. A análise foi conduzida nas amostras em pó com 28 dias de idades. Obteve-se o material em pó através da quebra do cimento MOS em pequenos fragmentos seguida da trituração com almofariz e mão de gal.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para analisar as fases formadas e a forma dos cristais e, também para comparar a influencia do ácido em relação a densificação da microestrutura. Para realização da análise o cimento MOS endurecido foi quebrado em pequenos fragmentos. As amostras de M igual a 12 foram observadas através do Microscópio Eletrônico de Varredura LEO 430i, com varredura digital, acoplado a um Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) da Oxford Instruments para análises semi-quantitativas. As pastas de cimento MOS com M igual a 13 e 14 foram observadas em um Microscópio Eletrônico

de Varredura, modelo LEO 440i, com Detector de Energia Dispersiva de raios-X, modelo 6070, de marca LEO Electron Microscopy/Oxford (Cambridge, Inglaterra). As pastas submetidas a cura ambiente foram analisadas aos 7 e 28 dias, enquanto as expostas a cura em autoclave foram observadas aos 28 dias. Optou-se por verificar a microestrutura do cimento MOS curado ao ar aos 7 dias para verificar a evolução da microestrutura.

3.3.3 Análise estatística

Para analisar o efeito do ácido e da autoclavagem na resistência à flexão e à compressão do cimento oxissulfato de magnésio, foi aplicado o teste estatístico da ANOVA n-way. Gray e Kinnear (2012) definem a Análise de Variância como um método que mede as diferenças entre os valores médios de um conjunto de dados. Esse teste foi escolhido pois se trabalhou com quatro variáveis independentes: razão molar M, presença ou não de ácido, idade e tempo de autoclave. Além disso, ele permite realizar comparações simultâneas entre as médias das codificações. As amostras foram comparadas por ANOVA n-way seguido pelo teste Tukey. Para todas as comparações foi definido $\alpha = 0,01$. Os resultados estão apresentados no Apêndice B.

Capítulo 4

ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo apresenta-se a análise e discussão dos resultados da caracterização dos materiais necessários para a pesquisa e também das pastas preparadas para estudo do cimento MOS. São apresentados os dados das propriedades e técnicas de caracterização analisadas das amostras submetidas a cura ambiente e cura em autoclave.

4.1 Caracterização dos materiais

A respeito da caracterização do MgO, os resultados obtidos para a massa específica do MgO foi $3,42 \text{ g/cm}^3$ e para área superficial específica, analisada pelo método BET, foi $7,25 \text{ m}^2/\text{g}$. A Figura 4.1 mostra a distribuição acumulativa dos grãos (Figura 4.1(a)) e a análise química (Figura 4.1(b)) do MgO. A análise da distribuição granulométrica resultou em $D(10) = 4,85 \text{ }\mu\text{m}$; $D(50) = 23,5 \text{ }\mu\text{m}$; e, $D(90) = 62,5 \text{ }\mu\text{m}$.

Figura 4.1: Caracterização do MgO: (a) curva granulométrica; (b) composição mineralógica.

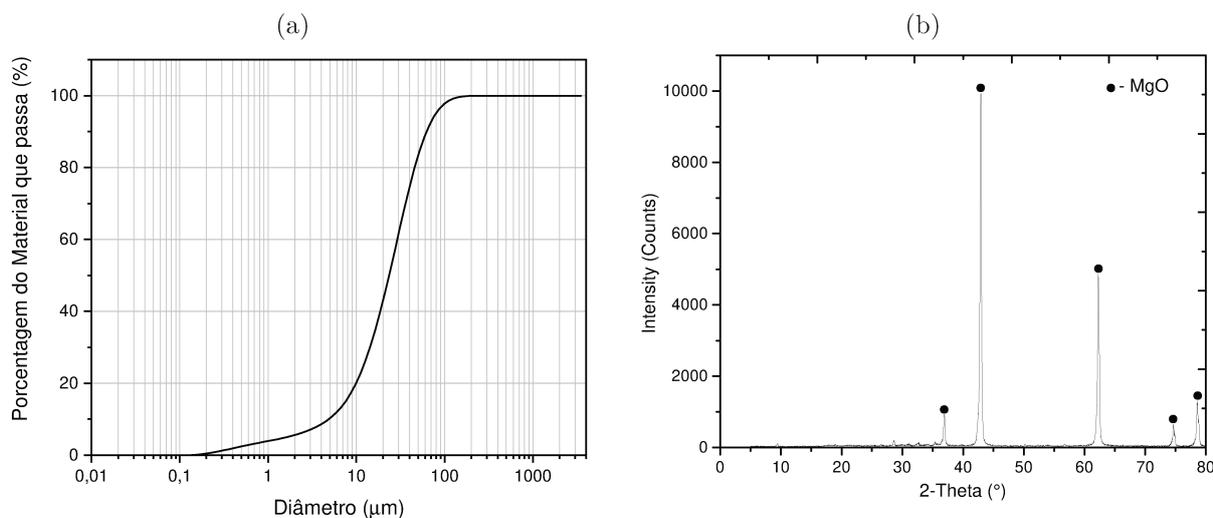


Tabela 4.1: Composição química do sal-Epsom.

Material	Componente (Massa, %)				
	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃
Sal-Epsom	22,49	1,10	1,45	0,46	74,50

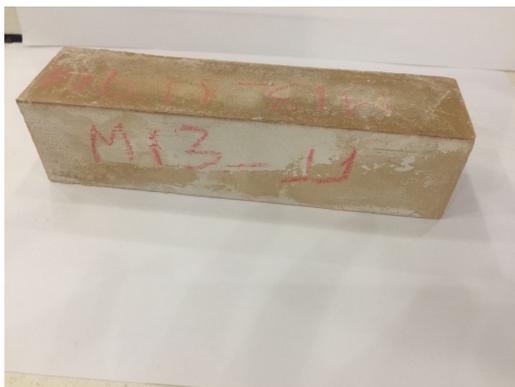
Em relação ao $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (sal-Epsom) a análise química (Tabela 4.1) mostrou que os principais constituintes são o MgO (22,49%) e o SO_3 (Óxido sulfúrico, 74,50%). Em menor quantidade SiO_2 (1,10%), Al_2O_3 (óxido de alumínio, 1,45%) e CaO (óxido de cálcio, 1,75%) e MnO (óxido de manganês, 0,17 %).

4.2 Aspecto visual do cimento MOS

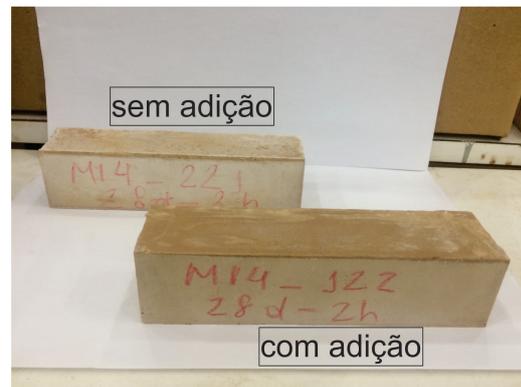
Em relação ao aspecto visual (Figura 4.2) verificou-se que o processo de autoclave provocou mudança de cor nas amostras. As pastas submetidas à cura em autoclave ficaram com a cor mais clara do que as amostras submetidas à cura ambiente. O cimento MOS com adição de ácido cítrico e submetido à cura ambiente apresentou tonalidade semelhante às amostras submetidas à autoclave. Isso pode ser devido a inclusão do ácido cítrico. Nas amostras referências e curadas ao ambiente ocorreu eflorescência, o que já era esperado devido à presença do sal-Epsom.

Figura 4.2: Aspecto visual do cimento MOS endurecido.

(a) cura ambiente



(b) cura em autoclave



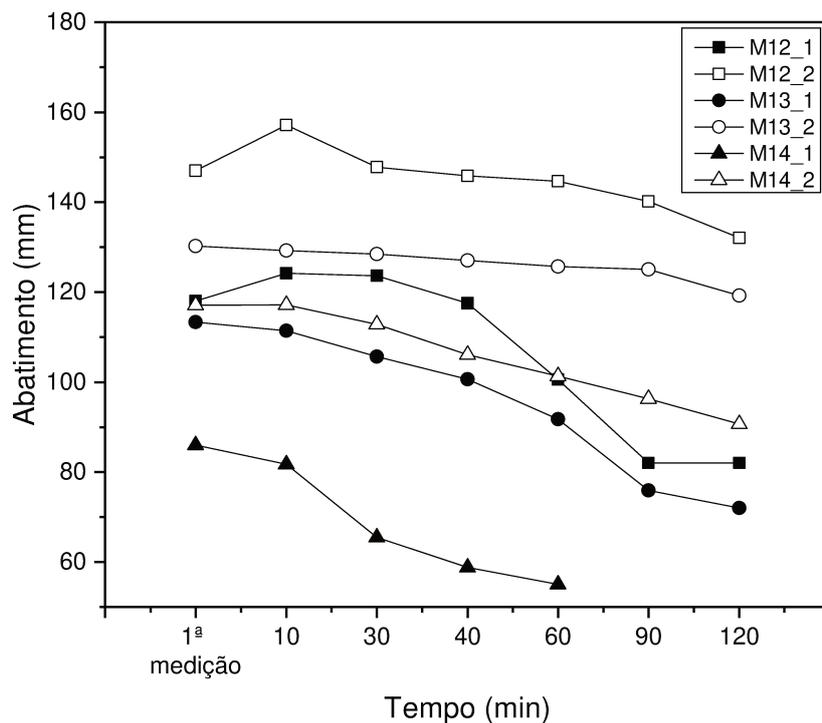
Nas amostras sem ácido cítrico e autoclavadas ocorreu lixiviação (provavelmente devido a presença do sal). No entanto, com o aumento da razão molar (menor quantidade de sal) esse fenômeno não foi mais observado (Figura 4.2(b)). Em contrapartida, o cimento MOS com ácido cítrico, submetido tanto à cura ambiente como a cura em autoclave, não ocorreu eflorescência. O ácido cítrico favoreceu as reações e impediu que o sal permanecesse na amostra

sem reagir com o MgO. Além disso, a fissuração também foi reduzida. Isso é semelhante ao que ocorre no concreto, pois entre as características dos concretos autoclavados está a redução da eflorescência e da fissuração (KAKEMI; HANNANT, 1996). A autoclavagem provavelmente acelera as reações internas de hidratação do MgO com o sal-Epsom e reduz a reação a fissuração, causada pela rápida hidratação do MgO.

4.3 Abatimento ou mini-Slump

O aumento da relação molar MgO/MgSO₄ diminui o abatimento, pois aumenta a coesão do cimento MOS. Por outro lado, a adição de ácido cítrico altera a quantidade de água na camada superficial, que aumenta a fluidez do sistema. Os valores de abatimento foram maiores para as pastas com ácido cítrico e com o aumento do tempo de mistura esses valores reduziram (Figura 4.3).

Figura 4.3: Abatimento x tempo do cimento MOS. Amostras sem ácido cítrico: MX_1; amostras com ácido cítrico: MX_2. X = razão molar MgO/MgSO₄ do cimento MOS.



Nas pastas sem ácido cítrico houve redução no abatimento, principalmente nas últimas medições em relação a primeira medição. No início da mistura, primeiros 10 min, ocorrem poucas reações na pasta, e a consistência da pasta ainda é fluída. Para M igual a 12 o abatimento na primeira medição e após 10 min da mistura foi, respectivamente, 118,00 mm e 124,20 mm, um aumento de 5,25%. Em contrapartida, na pasta com M igual a 14 na primeira e segunda

medição o valor do abatimento foi, respectivamente, 85,99 mm e 81,73 mm, uma redução de 4,96%. Ainda nas pastas sem ácido cítrico, esse aumento do abatimento nos primeiros 10 min após a mistura se deve ao fato de que, em M igual a 12 a quantidade de água é maior, enquanto que, com o aumento de M para 13 e 14 a quantidade de água reduz. Apesar de nos primeiros 10 min terem ocorrido redução do abatimento nas pastas com M igual a 13 e 14, essa redução foi pouca, 1,67% e 4,96%, respectivamente, em relação a primeira medição. Isso mostra que no início as reações ocorreram de forma lenta.

Após esse período inicial de 10 min, no cimento MOS sem ácido cítrico, o abatimento reduziu com o aumento do tempo de mistura. Para M igual a 12 o valor do abatimento na primeira medição foi 118,00 mm e na última medição (120 min) foi 82,00 mm, uma redução de 30,51%. Ao passo que, para M igual a 14 o valor do espalhamento na primeira medição foi 85,99 mm e na última medição (60 min) foi 55,01 mm, uma redução de 36,03%. Esses resultados mostram que o aumento da razão molar $MgO/MgSO_4$ acarretou redução no abatimento e que, portanto, o aumento no valor de M resultou em um cimento MOS mais consistente. A menor fluidez, ou seja, a pasta com maior consistência foi a de maior relação $MgO/MgSO_4$ (M igual a 14) sem ácido cítrico, isso deve-se a menor quantidade de água. Quanto maior o valor de M menor a quantidade de sal-Epsom e de água, logo menor a relação água/ MgO , assim a menor quantidade de material foi para M igual a 14.

No cimento MOS com ácido cítrico, o abatimento foi maior do que nas pastas sem ácido cítrico. Para a amostra com M igual a 12 e com ácido cítrico, na primeira medição obteve-se um espalhamento de 147,00 mm, em 10 min do início da mistura (segunda medição) o espalhamento resultou em 157,15 mm, um aumento de 6,90% em relação ao início da mistura. Assim como na pasta sem ácido cítrico, para M igual a 12 com ácido cítrico, nos primeiros 10 min de hidratação houve aumento no abatimento, isso deve-se a maior quantidade de água nessa amostra e, também a ação do ácido cítrico.

Ainda nas pastas com ácido cítrico, com o aumento do valor de M para 13 e 14, o abatimento das pastas reduziu em relação a M igual a 12, sendo que os valores das primeiras duas medições foram próximos. Em M igual a 14 a primeira medição resultou em um espalhamento de 117,10 mm e a segunda, com 10 min de mistura, obteve-se um abatimento de 117,14 mm, um aumento de 0,04%. Com o aumento do tempo, o abatimento reduziu em relação ao início, para M igual a 14 o resultado da medição no tempo de 120 min foi 90,71 mm, uma redução de 22,54% em relação a primeira medição (117,10 mm). Isso mostra que o cimento MOS com ácido cítrico permaneceu durante a maior parte do tempo com a fluidez alta. Em vista disso, verifica-se que o ácido cítrico atuou como retardador da hidratação, e, portanto, proporcionou maior tempo para que as reações de hidratação ocorressem. Isso pode dificultar o processo de

endurecimento da pasta, que pode demorar mais tempo.

Conforme Zhang et al. (1996), a água na pasta fresca pode ser dividida em 2 partes: água de preenchimento e água na superfície da camada. Os autores afirmam que a primeira não contribui com a fluidez da pasta e apenas preenche os vazios entre as partículas. A segunda forma um filme de água na superfície da partícula, que influencia na fluidez do material. Zhang et al. (1996) afirmam que da finura desse filme depende a fluidez da pastas. Os autores acrescentam ainda que a quantidade de água interna, que preenche o sistema, tem relação com a densidade de empacotamento do sistema e a quantidade de água na camada superficial tem relação com a superfície específica do sistema.

No cimento MOS estudado, com o aumento da razão molar M a quantidade $MgSO_4$ diminui, assim a fluidez do material diminuiu. Para se obter uma solução com 25% de $MgSO_4$ a quantidade de água é em função da quantidade de sal. Assim, com o aumento do valor de M, além da quantidade de $MgSO_4$, a quantidade de água também é menor e, por consequência a relação a/MgO . Logo, com o aumento de M a quantidade de água na camada superficial é menor, o que resulta em um filme de água mais fino. Isso explica a redução da fluidez do cimento MOS com o aumento da razão molar M. Essa redução na quantidade de água disponível, com o aumento de M, também pode afetar a densidade de empacotamento do sistema, podendo alterar a quantidade de água de enchimento e, assim, alterar a porosidade. Por outro lado, o ácido cítrico retém o filme de água por mais tempo, sendo assim, esse material atua para retardar a hidratação. Por consequência disso, nas pastas com ácido cítrico os resultados de abatimento foram maiores. Isso retardou o processo de endurecimento da pasta, melhorando a fluidez e, por consequência reduzindo o atrito. Portanto, a adição de ácido cítrico afeta a superfície específica do sistema, e, conseqüentemente, altera a quantidade de água na camada superficial, aumentando a fluidez do sistema e proporcionando maior tempo de hidratação.

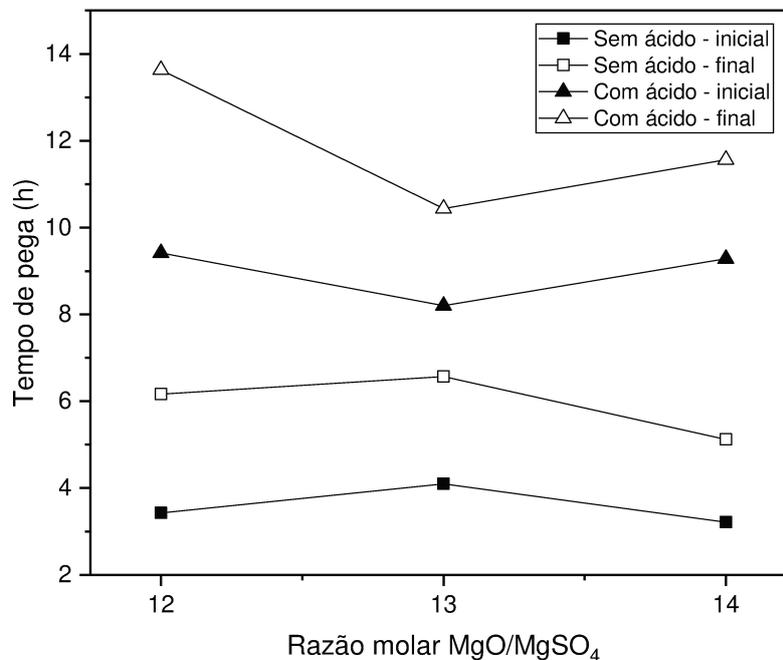
O aumento do abatimento, provocado pela ação do ácido cítrico, pode ser alterado pelo uso de adições minerais, como a cinza volante, cinza de combustão de biomassa (XU et al., 2018) ou a cinza da casca de arroz. Para Zhang et al. (1996), no cimento Portland o uso de pozolanas aumenta a água na camada superficial devido a alta demanda de água do material, enquanto o uso de superplastificantes (não observado em nenhum estudo do cimento MOS até o momento) pode diminuir a demanda de água – reduzindo a camada de água superficial, mas não a quantidade de água de preenchimento. É possível que o uso associado dos dois materiais, pozolana e superplastificante, reduza o abatimento do cimento MOS e, portanto, o tempo de endurecimento, combinação que requer estudos.

4.4 Tempo de pega

A adição de ácido cítrico aumenta o tempo de pega. Além disso, o aumento do valor de M afeta o tempo de pega mesmo na presença do ácido cítrico (Figura 4.4).

Nas amostras sem adição de ácido cítrico a alteração no tempo de pega foi semelhante para as diferentes razões molares. A diferença de resultado foi pequena, para M igual a 12 e 14 o tempo de início de pega foi 3,43 h e 3,21 h, respectivamente. O menor tempo de pega final (5,11 h) foi para a relação molar M igual a 14. Isso se deve a menor quantidade de $MgSO_4$, que acarreta menor relação a/ MgO . De acordo com Deng¹ (2005) apud Zhang et al. (2019a) os fatores que afetam a pega no cimento MOS são: a quantidade de MgO , a concentração de $MgSO_4$ e a homogeneidade da pasta.

Figura 4.4: Razão molar x Tempo de pega do cimento MOS sem e com ácido cítrico.



Com a adição do ácido cítrico o tempo de pega aumentou. Assim, o ácido cítrico além de aumentar o abatimento, aumenta o tempo de pega do cimento MOS. Nas pastas com ácido cítrico os valores de tempo de pega inicial foram semelhantes entre as razões molares M, por exemplo, para M igual a 12 e 14 foi, respectivamente, 9,42 h e 9,29h. No que diz respeito ao tempo de final de pega, foi maior para M igual a 12 (13,63 h) e com o aumento da razão molar M se observa uma tendência de redução nos valores dessa propriedade. Ainda para o cimento MOS com ácido cítrico, para M igual a 14 o valor do tempo de pega final foi 11,56 h, uma

¹DENG, D.H., The Theories and the Practical Techniques Improve the Properties of MgO -based Basic Cement, Central South of University, 2005.

redução de 15,16% em relação a M igual a 12. Os resultados maiores de tempo de pega para M igual a 12 com ácido cítrico deve-se à ação do ácido cítrico – que retardou o tempo de pega – e à maior presença de água nessas pastas, pois a quantidade de $MgSO_4$ e de água é maior para essa razão molar.

Wu et al. (2016a) observaram que o aumento do tempo de pega, com a incorporação de ácido (1% de ATMP), provocou aumento de aproximadamente 2,5 vezes no tempo final de pega em relação ao cimento sem ácido. Esse fato também foi observado por Wu et al. (2017) com o uso do ácido tartárico, que retardou o tempo de pega no cimento MOS. Assim como no cimento Portland, onde o ácido retardou a hidratação devido à inibição da precipitação e crescimento da etringita (ZAJAC et al., 2016; XIAOWEI et al., 2016). No cimento MOS, o tempo de pega parece estar relacionado à hidratação do MgO e ao processo de cristalização das fases. O processo de hidratação e de cristalização foi mais rápido no cimento MOS de relação molar M igual a 14 sem ácido cítrico, que tem menor taxa de abatimento e mistura mais consistente. Por outro lado, nota-se que o intervalo entre o tempo de pega inicial e final é alterado pelo uso do ácido cítrico. Nas pastas com adição desse material, o valor do tempo de pega inicial e final foi maior em M igual a 12; 9,42 h e 13,63 h, respectivamente, uma diferença de 4,21h. Em contrapartida, para M igual a 13 e 14, também com ácido cítrico, a diferença entre o tempo de pega inicial e final foi, respectivamente, 2,24h e 2,28h. Assim, com o aumento da razão molar M a diferença entre o início e fim de pega reduziu.

Wu et al. (2015) afirmam que o uso de ácido afeta o processo de hidratação do MgO e impulsiona a cristalização de um tipo de cristal no cimento MOS. Isso sugere que a taxa de hidratação do cimento MOS sofre redução com a inclusão do ácido (GUO et al., 2017). Portanto, as reações e, por consequência, o processo de cristalização, se prolongaram com a incorporação do ácido cítrico. O maior tempo de pega, inicial e final, para M igual a 12 com ácido cítrico indica que, além da maior quantidade de água, outro fator que influenciou os resultados dessa amostra foi a maior quantidade de água livre, o que potencializou a exsudação. Isso resultou em maior tempo da amostra na fase plástica, o que postergou o fim de pega. Portanto, ao se fixar a razão molar $H_2O/MgSO_4$, quanto menor a razão molar $MgO/MgSO_4$ maior a quantidade de $MgSO_4$, o que acarreta por meio do sal-Epsom maior quantidade de H_2O , e resulta em maior quantidade de água livre, e mais água de exsudação.

Apesar dos resultados, observou-se durante o ensaio a formação de um película de água na superfície do corpo de prova. Com a penetração da agulha de Vicat essa água de exsudação penetrou no interior da pasta carreando também o sal contido nela para o interior do material, o que pode ter prolongado o fim de pega. No cimento MOS é difícil se fixar uma consistência padrão e se ter controle da quantidade de água adsorvida. Assim, a comparação do tempo de

pega entre as amostras fica prejudicada. Acrescenta-se a isso o fato de que a quantidade de perfurações não é fixa para todas as amostras, o que também pode influenciar o tempo de início e fim de pega. Logo, o modo como o ensaio é realizado, com o aparelho de Vicat, pode ter afetado o tempo de pega. O fato de a água acumulada na superfície entrar no espaço do furo da agulha e penetrar no interior da amostra, não relatado por outras pesquisas, pode afetar o tempo de pega medido com a agulha.

Adicionalmente, o aumento do abatimento e do tempo de pega pode afetar a formação dos produtos de hidratação, pois pode demorar mais tempo para ocorrer as reações. Processo que afeta o tempo de endurecimento do material. Uma forma de resolver essas questões – penetração da água da superfície no interior do material e, maior tempo de abatimento e de pega – seria o emprego de adições minerais. O uso de adições minerais já relatado em outros trabalhos (WU et al., 2014; QIN et al., 2018a; ZHANG et al., 2019a; LI; YU, 2010) proporcionaria redução da presença de água livre e possivelmente da água de exsudação devido a forte capacidade de absorção. Conforme Zhang et al. (1996) a adição desse tipo de material interfere na densidade de empacotamento do sistema, que pode modificar a quantidade de água de preenchimento (água livre) – que preenche os vazios entre as partículas. Isso reduziria além do abatimento, o tempo de pega do material e, por consequência o tempo de hidratação.

4.5 Calorimetria

O ácido cítrico retarda o processo de hidratação do cimento MOS, e, portanto, a formação dos produtos de hidratação (Figura 4.5). O uso do ácido cítrico provocou um aumento no tempo de hidratação das pastas. Nas amostras com e sem ácido cítrico para M igual a 12 e 13 a temperatura de hidratação das pastas foi muito semelhante. Enquanto, para a M igual a 14 a diferença de temperatura da amostra com e sem ácido cítrico foi maior.

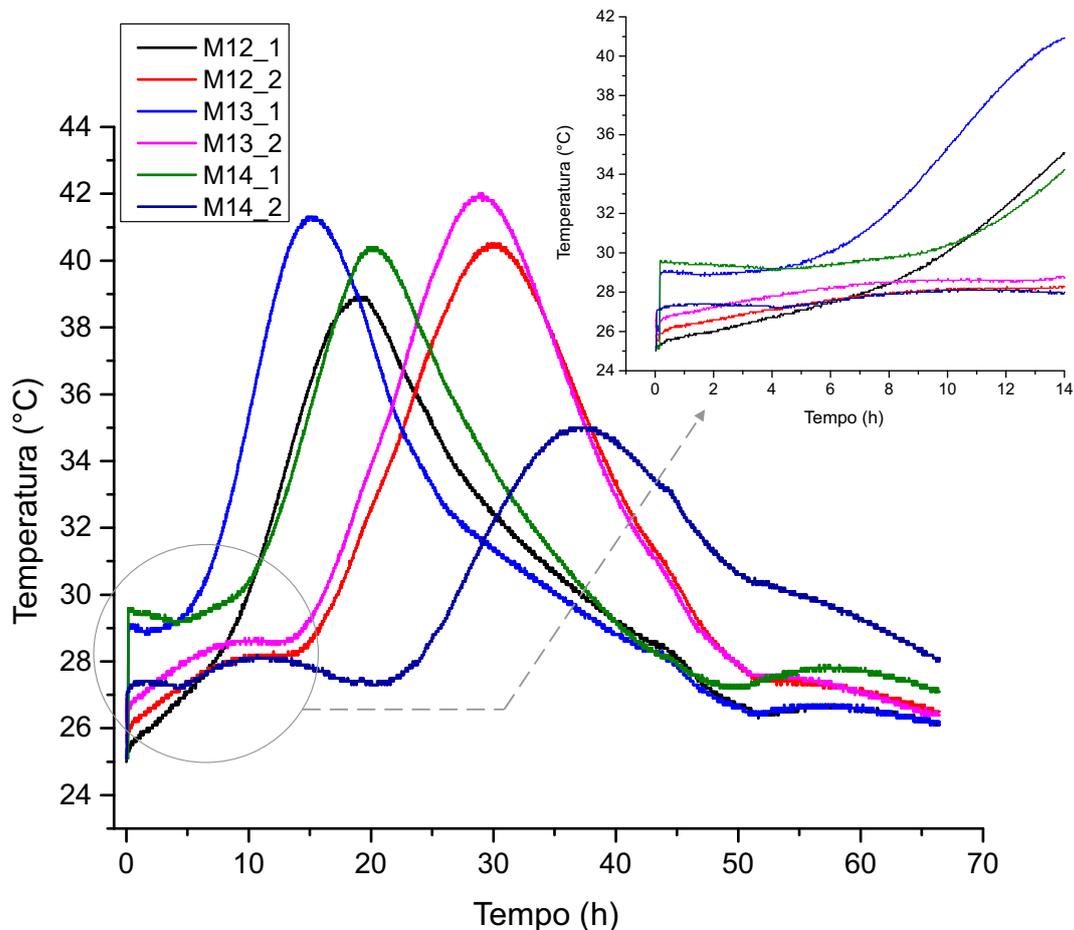
Verifica-se que o processo de hidratação do cimento MOS pode ser dividido em 5 estágios: período de pré-indução (PP) (1), período de indução (PI)(2), período de aceleração (PA) (3), período de desaceleração (PD) (4) e período estável (PE) (5). Esse processo é parecido com o do cimento Portland e do cimento MOC (MATSCHEI et al., 2007; CHAU et al., 2009) e semelhante ao observado por Wu et al. (2017) e Wu et al.² (2016) apud Xu et al. (2018) para o cimento MOS modificado com ácido.

O processo de hidratação se inicia com a mistura do MgO e a solução de MgSO₄. Nesse período existe uma rápida evolução da temperatura (período de pré-indução (PP)). Durante

²WU, Chengyou et al. Study on hydration mechanism of basic magnesium sulfate cement. J. Funct. Mater., China, v. 11, n. 47, p. 120-124, 2016.

esse estágio, a água reage com o MgO, liberando OH^- em direção a solução e causa um rápido aumento do pH (WU et al., 2017). Em seguida, ocorre o período de indução, no qual há diminuição da temperatura seguida do seu aumento, principalmente para as amostras com adição de ácido cítrico (Figura 4.6).

Figura 4.5: Cinética de hidratação do cimento MOS. Amostras sem ácido cítrico: MX_1; amostras com ácido cítrico: MX_2. X = razão molar MgO/MgSO₄ do cimento MOS.



Nas pastas sem ácido cítrico, devido a rápida reação do MgO com a água para formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$, esse período é menor e ocorre em menor tempo. No cimento MOS com ácido cítrico a duração desse período é maior, principalmente para M igual a 14. Isso representa o efeito retardador causado pelo ácido cítrico e já observado nos resultados de abatimento e tempo de pega das pastas estudadas. Esse prolongamento do período de indução se deve ao retardo do tempo de pega devido à ação do ácido cítrico na superfície do MgO. Ainda nesse período, Wu et al. (2017) relatam que a impedância aumenta, o que indica que os íons SO_4^{2-} e Mg^{2+} são absorvidos pela concha de hidratação do MgO. Nesse período ocorre a formação do núcleo da fase-5 (Equação 2.3.7) (WU et al., 2019) e o início da formação e desenvolvimento da fase-5 como cristal (Equação 2.3.8) (WU et al., 2017). O maior tempo de indução na pasta M14_2

(Figura 4.6), proporcionou maior tempo para ocorrer as reações de hidratação, o que influenciou na maior formação das fases subsulfatadas nessa amostra.

Posteriormente, ocorreu o período de aceleração (PA), no qual houve elevado aumento da temperatura, indicando que o calor de hidratação é maior nesse estágio. Tal fato é um indício de que nesse estágio as reações de hidratação continuam ocorrendo, e, conseqüentemente a formação e crescimento das fases subsulfatas. Tang et al. (2020) relatam que na fase de aceleração os produtos sólidos hidratados – as fases – se formam com maior rapidez. Devido a isso, durante esse período ocorre o aumento do volume sólido-fase e a diminuição do volume de poros (WU et al., 2017). Assim sendo, nesse estágio ocorre maior formação e desenvolvimento da fase-5.

Em seguida, o cimento MOS entra em período de desaceleração e a temperatura começa a diminuir. Nesse estágio, o processo de hidratação se estabiliza devido a formação da maioria dos compostos e, por conseqüência, segundo Xu et al. (2018), a taxa de formação da fase-5 é reduzida. Em seguida, inicia o período estável, que ocorre a temperatura menor nas amostras sem ácido cítrico e a temperatura maior nas amostras com ácido cítrico, especialmente para M igual a 14. Isso mostra que, no período estável a temperatura interna do cimento MOS demora a diminuir, as reações ainda continuam e a formação da fase-5 é baixa.

Quando ocorre a adição do ácido cítrico (Figura 4.6) o processo de seqüência das reações se modifica. Para Xu et al. (2018) até um ponto do período de indução ocorre as reações normais do processo de hidratação do cimento MOS. No período de pré-indução ocorre a Equação 2.3.3 e no período de indução ocorre a Equação 2.3.4. Ainda nesse estágio, ocorre a ação do ácido cítrico, representada na Equação 4.5.1. No período de aceleração ocorre a reação da Equação 4.5.2 seguida da reação para formação do cristal (Equação 4.5.3). No período de desaceleração, no cimento MOS sem ácido cítrico, a taxa de formação da fase-5 diminui e, no período estável as reações continuam, mas a formação da fase-5 é menor do que no estágio anterior.

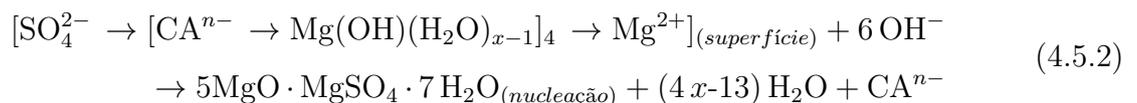
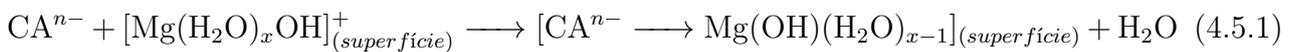
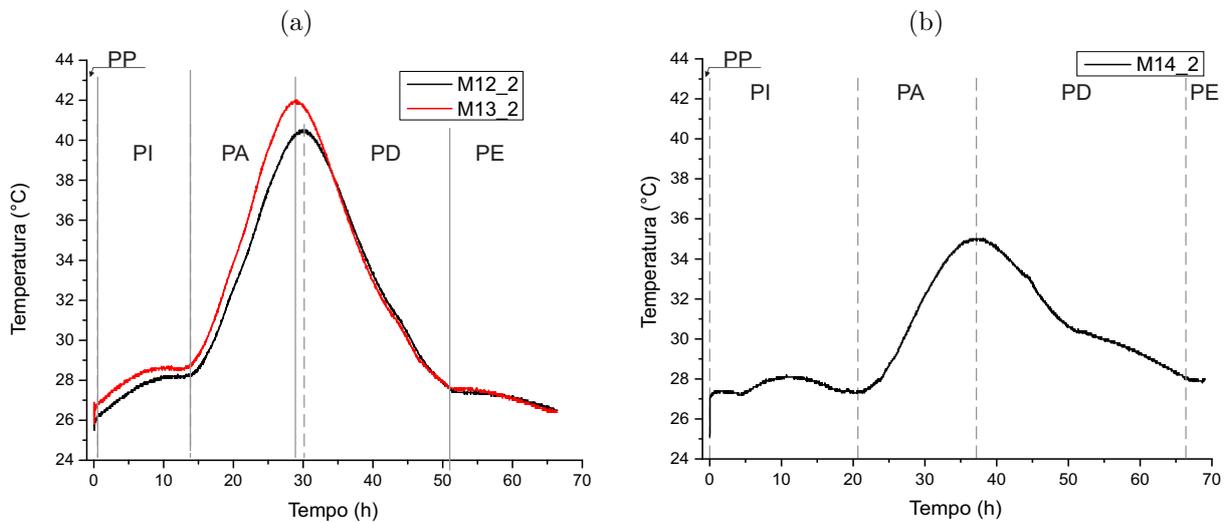


Figura 4.6: Temperatura x tempo do cimento MOS com ácido cítrico. Estágio de hidratação. (a) M12 e M13, (b) M14.



O processo de hidratação, em relação a temperatura x tempo, do cimento MOS com ácido cítrico e de relação molar MgO/MgSO_4 de 12 e 13 é muito semelhante (Figura 4.6(a)), enquanto de M igual a 14 é diferente (Figura 4.6(b)). Os períodos de hidratação para M igual a 12 e 13 coincidem, exceto o período de aceleração que o início coincide, mas para a M igual a 12 acaba depois. Isso pode indicar que algumas reações ainda continuam a ocorrer.

Em contrapartida, para a M igual a 14 o tempo do período de indução é maior devido a menor quantidade de sal-Epsom e de água na amostra. Nesse estágio, se observa um aumento da temperatura e, em seguida sua redução. De acordo com Wu³ (2014) apud Zeng et al. (2019) após 8h de início do processo de hidratação a fase-5 começa a aparecer. Esse aumento da temperatura pode indicar o início da formação de alguma fase subsulfatada, possivelmente a fase-5 – que, como afirmado anteriormente, começa a se formar no período de indução. Ainda para M igual a 14, o período de desaceleração durou aproximadamente 30h, enquanto para M igual a 12 e 13 esse período durou aproximadamente 20h, ou seja, em M igual a 14 o período de desaceleração é maior, o que indica que o desenvolvimento da fase-5 ocorreu por mais tempo. A demora na redução de temperatura pode ser devido à contínua formação e desenvolvimento da fase-5. Assim, no período estável, das pastas com ácido cítrico, a principal composição do cimento MOS é a fase-5. Apesar do prolongamento do tempo de hidratação, a redução da temperatura de hidratação das amostras com ácido cítrico mostra que esse pode ser um meio de controlar a expansão sofrida na pasta de cimento MOS devido a presença do MgO e, conseqüentemente, reduzir a fissuração.

³WU, Chengyou. Fundamental Theory and Civil Engineering Application of Basic Magnesium Sulfate Cement. 2014. Nanjing University Of Aeronautics And Astronautics, Nanjing, China, 2014.

4.6 Densidade aparente

Existe uma tendência do processo de autoclavagem reduzir a densidade aparente do cimento MOS. A submissão das amostras à alta temperatura e pressão proporciona uma microestrutura interna mais compacta, como observado na análise microestrutural das pastas, o que reduz a quantidade de vazios na amostra e resulta em uma densidade aparente menor (Tabela 4.2). A densidade aparente do cimento MOS variou de 1,67 - 1,80 g/cm³ para as amostras sem ácido cítrico e de 1,63 - 1,79 g/cm³ para as amostra com ácido cítrico. Apesar dessa variação, os valores de densidade aparente são semelhantes e depende da relação molar M adotada e do tipo de cura.

Para as pastas sem adição de ácido cítrico submetidas ao tempo de permanência de 2h na autoclave a densidade aparente diminuiu em relação aos resultados das pastas submetidas à cura ambiente, exceto para M igual a 12, que o valor permaneceu o mesmo. Por exemplo, em M igual a 14 para a pasta submetida à cura ambiente e para a amostra exposta ao tempo autoclave de 2h, a densidade aparente foi, respectivamente, 1,80 g/cm³ e 1,74 g/cm³, uma redução de 3,48%. Isso indica que o processo de autoclavagem nessas amostras provocou a redução dos poros. Beaudoin e Ramachandran (1978) também observaram que a aplicação de pressão de compactação reduz a porosidade. Embora, nas pastas sem ácido cítrico possa ter ocorrido redução dos poros, verifica-se que o tempo de autoclave influencia nos resultados, pois para o tempo de cura na autoclave de 4h a densidade aumentou, exceto para M igual a 12 que permaneceu um valor próximo (1,66 g/cm³) da amostra submetida à cura por 2h na autoclave (1,67 g/cm³). Os resultados de densidade aparente mostram que no cimento MOS sem ácido cítrico há uma tendência de ocorrer redução na densidade com o uso da autoclave como método de cura.

A menor densidade para as amostras sem ácido cítrico submetidas à autoclave é atribuída ao preenchimento dos vazios no interior do cimento MOS pelo MgO – que pode ter

Tabela 4.2: Efeito da autoclave na densidade aparente do cimento MOS.

	Razão molar/ Tempo de autoclave	Densidade g/cm ³		
		0 h	2 h	4 h
Sem Ácido	12	1,67	1,67	1,66
	13	1,76	1,67	1,74
	14	1,80	1,74	1,78
Com Ácido	12	1,68	1,70	1,63
	13	1,73	1,74	1,70
	14	1,79	1,74	1,78

atuado como fíler – e, também, ao processo de autoclavagem. A exposição do cimento MOS à autoclave reduziu a capacidade de expansão do material, provocada pela hidratação do MgO, que influencia no aumento de volume do material. Esse efeito influenciou principalmente as amostras com ácido cítrico, que tiveram menores valores de volume e peso.

A adição do ácido cítrico reduziu a densidade nas amostras submetidas à cura ambiente, exceto para M igual a 12, que o valor ($1,68 \text{ g/cm}^3$) foi próximo a amostra sem ácido cítrico. Em M igual a 12 e 14, onde o valor da densidade aparente foi, respectivamente, $1,73 \text{ g/cm}^3$ e $1,79 \text{ g/cm}^3$, uma redução, em relação as pastas com o mesmo M e sem ácido cítrico, de 1,63% e 0,54%, respectivamente. Nas pastas que foram autoclavadas se observa que há uma tendência de redução na densidade aparente, principalmente para o tempo de autoclave de 4h. Para M igual a 12, a densidade aparente das amostras com 0h e 4h de autoclave foi, respectivamente, $1,68 \text{ g/cm}^3$ e $1,63 \text{ g/cm}^3$, uma redução de 3,22%. Os resultados das pastas com ácido cítrico mostram que apesar de, com o uso da autoclave, ter ocorrido variação na densidade aparente os valores foram próximos, pois a diferença entre o menor ($1,63 \text{ g/cm}^3$) e o maior ($1,79 \text{ g/cm}^3$) valor de densidade é $0,17 \text{ g/cm}^3$.

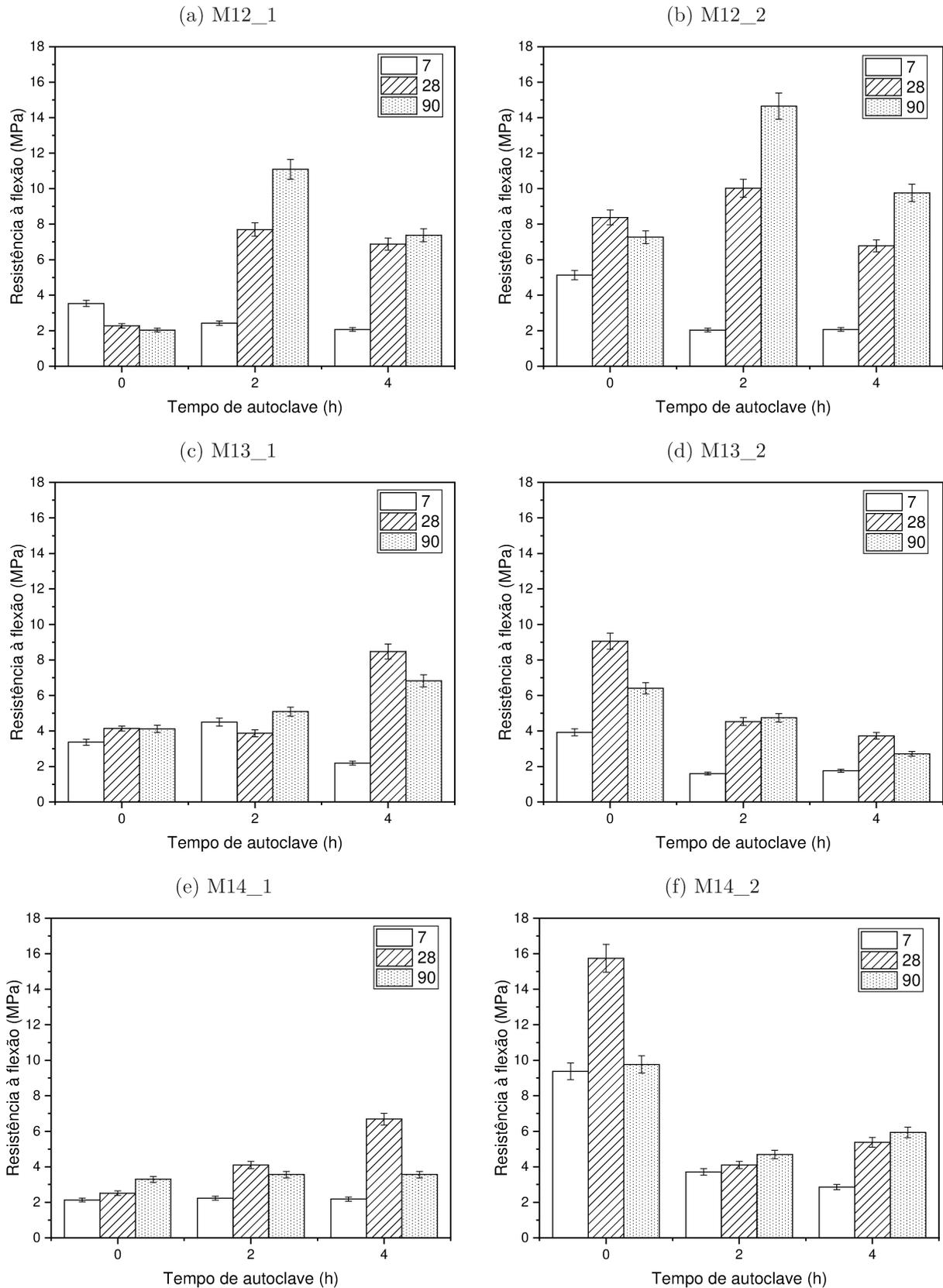
O uso do ácido cítrico proporciona a formação das fases subsulfatas e reduz a formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Isso resultou na formação de outros compostos, que acarretaram o aumento da densidade do cimento MOS, principalmente para as amostras submetidas a autoclave. Com o aumento da relação molar MgO/MgSO_4 esses valores aumentaram, o que mostra que com o aumento de M há uma tendência de se formar outros compostos (fases) durante o processo de hidratação. Com isso, a capacidade de expansão do MgO pode diminuir, principalmente para o cimento MOS produzido com ácido cítrico.

4.7 Resistência mecânica

A submissão do cimento MOS à cura em autoclave em temperatura constante por até 2h, para menores valores de M, melhora a resistência à flexão (R_f). Por outro lado, na resistência à compressão (R_c) o processo de autoclavagem inibe incrementos nessa propriedade, especificamente após os 28 dias.

Para o cimento MOS sem ácido cítrico e submetido à cura ambiente (Figuras 4.7 (a), (c) e (e)), nas idades iniciais a R_f foi baixa e permaneceu assim após 28 dias de cura. Ao se comparar as idades de 7 e 28 dias das amostras, verifica-se que há uma tendência de, nas pastas sem ácido cítrico submetidas à cura ambiente, a R_f atingir valores menores do que 4 MPa. Wang et al. (2018) obtiveram resultados semelhantes para amostra controle até os 28 dias de idade.

Figura 4.7: Resistência à flexão cimento MOS em relação a idade. Amostras sem ácido cítrico: MX_1; amostras com ácido cítrico: MX_2. X = razão molar MgO/MgSO₄ do cimento MOS. Em A e B, a cura em autoclave até 2h exerce efeito na R_f em idades avançadas (teste Tukey, p < 0,01). Em D e F, há efeito da cura ambiente em relação a cura em autoclave, principalmente até os 28 dias de cura (teste Tukey, p < 0,01).



Ainda a respeito das pastas sem ácido cítrico e submetidas à cura ambiente, com o aumento da razão molar M de 12 para 13 e 14 ocorreu redução da R_f aos 7 dias. Por exemplo, para M igual a 12, 13 e 14 a R_f foi, respectivamente, 3,54; 3,37; e, 2,13 MPa, uma redução, respectivamente, de 4,80% e de 39,83%, em relação a M igual a 12. Com o avanço da idade, para M igual a 12, ocorreu redução da R_f , enquanto que, nas pastas com M igual a 13 e 14 essa propriedade aumentou com o tempo. Esses resultados baixos se devem a hidratação do MgO para formar $Mg(OH)_2$, que pode ter provocado a formação de microfissuras internas.

Heidberg et al. (2005) relatam que o MgO quando reage com a água sofre uma reação de hidratação expansiva devido à diferença de densidade entre o MgO (3.5 g/cm^3) e o $Mg(OH)_2$ (2.4 g/cm^3) formado pela reação. Assim, no cimento MOS sem ácido cítrico e submetido à cura ambiente, os maiores valores de R_f com o aumento de M e em idades mais avançadas deve-se à menor formação de $Mg(OH)_2$. Essa expansão, provocada pela formação do $Mg(OH)_2$, leva à variação dimensional ao longo do tempo, que pode ter causado fissuração nas amostras – que prejudica as propriedades e a integridade do material.

Com o emprego da cura em alta temperatura e pressão, através da autoclave, nas pastas sem ácido cítrico a R_f melhorou, porém em valores reduzidos. O maior resultado de R_f foi obtido para a pasta com M igual a 12 e tempo de cura de 2h em autoclave, onde a R_f aumentou dos 28 dias aos 90 dias de 7,7 MPa para 11,1 MPa, respectivamente. Uma taxa de aumento de 0,44%. Para essa razão molar M (12) com o aumento do tempo de autoclave de 2h para 4h os valores de R_f diminuíram. O aumento da razão molar M provocou redução na R_f , principalmente para o tempo de autoclave de 2h. Aos 28 dias e para o tempo de autoclave de 2h, para M igual a 13 e 14 a taxa de redução, em relação a M igual a 12, foi de 0,5% e 0,47%, respectivamente. Ainda em relação as amostras sem ácido cítrico e submetidas à cura em autoclave, com o aumento do tempo de autoclave para 4h os valores de R_f aos 7 e 28 dias foram semelhantes para todos os valores de M . Apesar das amostras com maior tempo de cura de autoclave (4h) terem resultado em valores semelhantes de R_f aos 28 dias, aos 90 dias os valores de R_f foram menores. Assim, embora, os resultados das amostras autoclavadas tenham sido melhores do que das pastas submetidas à cura ambiente, com o aumento de M verifica-se que houve redução na R_f . Logo, o aumento da razão molar M afeta a R_f do cimento MOS sem ácido cítrico autoclavado.

A submissão da cura em autoclave, nas pastas sem ácido cítrico, contribuiu para proporcionar uma microestrutura mais densa do cimento MOS e com menor formação de $Mg(OH)_2$. O aumento do tempo de cura para 4h afeta o processo de hidratação e, por consequência, as reações para formação das fases, pois com o aumento do tempo as pastas perderam mais água. Além disso, com o aumento da relação molar $MgO/MgSO_4$ tem-se menores quantidades de sal e, assim menor quantidade de água, o que também pode ter influenciado nos menores resultados

de R_f .

Sabe-se que a principal fase subsulfatada – que promove melhoria da resistência mecânica – é a fase-5. E que essa fase quando se forma no cimento MOS sem aditivos e/ou adições é em baixa quantidade. Sendo assim, além dos fatores relacionados acima, a menor ou nenhuma formação da fase-5 no cimento MOS sem ácido cítrico influenciou nos resultados da R_f , principalmente com o aumento de M. Associado a esses fatores, acrescenta-se que o emprego da autoclave, nessas pastas, provocou expansão nas amostras (Item 4.9), o que pode ter acarretado a formação de microfissuras internas.

A resistência à flexão melhorou com adição do ácido cítrico (Figuras 4.7 (b), (d) e (f)). Fato também observado por Guo et al. (2017), Wu et al. (2017) e Wang et al. (2018). No cimento MOS com ácido cítrico e submetido à cura ambiente ocorreu aumento na resistência à flexão até os 28 dias, principalmente na amostra de razão molar M igual a 14 (Figura 4.7(f)), após essa idade os valores diminuíram. Assim, com o aumento de M a R_f aumenta, mas aos 90 dias é menor do que aos 28 dias, para M igual a 12, 13 e 14, uma redução de 0,15%; 0,29% e 0,38%, respectivamente. Por exemplo, em M igual a 14 a R_f foi aos 28 dias e aos 90 dias, 15,7 MPa e 9,8 MPa, respectivamente. É possível que a combinação ácido cítrico e cura ambiente tenha proporcionado maior formação da fase-5, porém o contato da amostra com a umidade pode ser o motivo dos resultados menores de R_f aos 90 dias. Isso pode estar relacionado à existência de MgO não reagido, que após os 28 dias, devido à umidade, reagiu para formar $Mg(OH)_2$.

Com o emprego da autoclave, nas pastas com ácido cítrico, os melhores resultados foram para M igual a 12 e tempo de cura de 2h (Figura 4.7(b)). Esses resultados são próximos aos encontrados por Wang et al. (2018) para o cimento MOS com ácido cítrico e submetido à cura ambiente. Ainda para o mesmo valor, de M igual a 12, a amostra sem ácido cítrico, também com tempo de cura de 2h, apresentou aumento nos resultados aos 90 dias de idade. Em relação ao cimento MOS com ácido cítrico e submetido à cura em autoclave, com o aumento da razão molar M (Figura 4.7 (d) e (f)) a R_f foi afetada. Em M igual a 14 os melhores resultados foram para as pastas expostas até o tempo de 4h, ainda assim os resultados foram menores do que nas pastas submetidas à cura ambiente. O aumento de M causa redução da R_f e o aumento do tempo de autoclave não influencia muito os resultados, já que aos 28 dias em M igual a 14 para 4h de autoclave a R_f foi 5,38 MPa, um aumento de 0,31% em relação ao tempo 2h (4,10 MPa). Desta forma, nas pastas com ácido cítrico, a cura em autoclave associada ao aumento de M provoca redução da R_f . É provável que na amostra com M igual a 12 e curada em autoclave por 2h, a maior quantidade de água livre, promoveu o aumento da R_f .

Liu et al. (2019) estudaram o cimento MOS com adição de ácido cítrico e fibra de vidro

e cura à alta temperatura (50 e 80 °C). Os autores observaram que, após 1 dia de cura ambiente seguida de cura à alta temperatura, a R_f aumentou em idades avançadas. Com o aumento da temperatura, de 50°C para 80°C, os autores verificaram que nas primeiras idades a R_f foi baixa, porém com o avanço da idade se verificou melhor desempenho mecânico. Esse fato foi observado em algumas amostras para M igual a 12 (Figura 4.7(a) e (b)), especificamente nas amostras que foram submetidas à autoclave. Nessas pastas, a R_f aos 7 dias foi baixa e em idades mais avançadas, principalmente aos 90 dias, o valor sofreu incremento.

Nas amostras estudadas, valores menores de R_f aos 28 dias com o aumento de M, além dos fatores relatados acima (a expansão do MgO), pode ser devido à redução da quantidade de $MgSO_4$ e, conseqüentemente da relação a/MgO, que pode ter resultado em mais MgO não reagido. É possível que a maior quantidade de sal associada ao uso do ácido cítrico e a densificação do cimento MOS, proporcionada pelo processo de autoclave, promoveram o aumento da R_f na amostra M12_2 submetida a 2h de autoclave. Portanto, uma alternativa para se obter valores maiores de R_f aos 28 dias seria a adição de fibras, que poderia melhorar o desempenho à flexão do material. Isso é um fator importante já que um dos principais usos do cimento MOS é para produção de placas cimentícias leves de fechamento.

A análise pela ANOVA mostrou que quando se avalia as pastas separadas e em relação à presença de ácido cítrico, há efeito do tempo de autoclave principalmente nas amostras com ácido cítrico (teste Tukey, $p < 0,01$). Para o cimento MOS sem ácido cítrico, quando se aumenta a razão molar M as variáveis praticamente não afetam os resultados, pois o incremento na R_f é baixo. Nessas amostras, com o aumento de M a cura ambiente causa mais efeito do que a cura em autoclave. Por outro lado, ainda para as amostras sem ácido cítrico, com a redução de M para 12 há maior influência da cura em autoclave nos resultados de R_f . Ao se analisar todas as amostras em conjunto com todas as variáveis - M, idade, presença de ácido cítrico e tempo de autoclave - constatou-se que há efeito (ANOVA, $p < 0,01$) sozinho da razão molar, da idade, do ácido cítrico. Em conjunto o maiores efeitos (ANOVA, $p < 0,01$) são das associações: M e idade; M e ácido; M e tempo de autoclave; idade e tempo de autoclave; e, ácido e tempo de autoclave. Para verificar o efeito do ácido cítrico em conjunto com a cura em autoclave analisou-se apenas as amostras com essas características. Notou-se que com a redução de M (para 12) há efeito (teste Tukey, $p < 0,01$) da cura em autoclave para o tempo de 2h de submissão e em idades mais avançadas, principalmente entre as idades iniciais e aos 90 dias.

Logo, o processo de autoclave influenciou na hidratação das amostras, já que no momento da autoclavagem (após 24h de moldagem) o cimento MOS ainda estava em processo de hidratação. Além disso, a aplicação de pressão durante o processo de autoclavagem pode ter favorecido o fechamento das microfissuras internas. Apesar de, para a cura em autoclave o

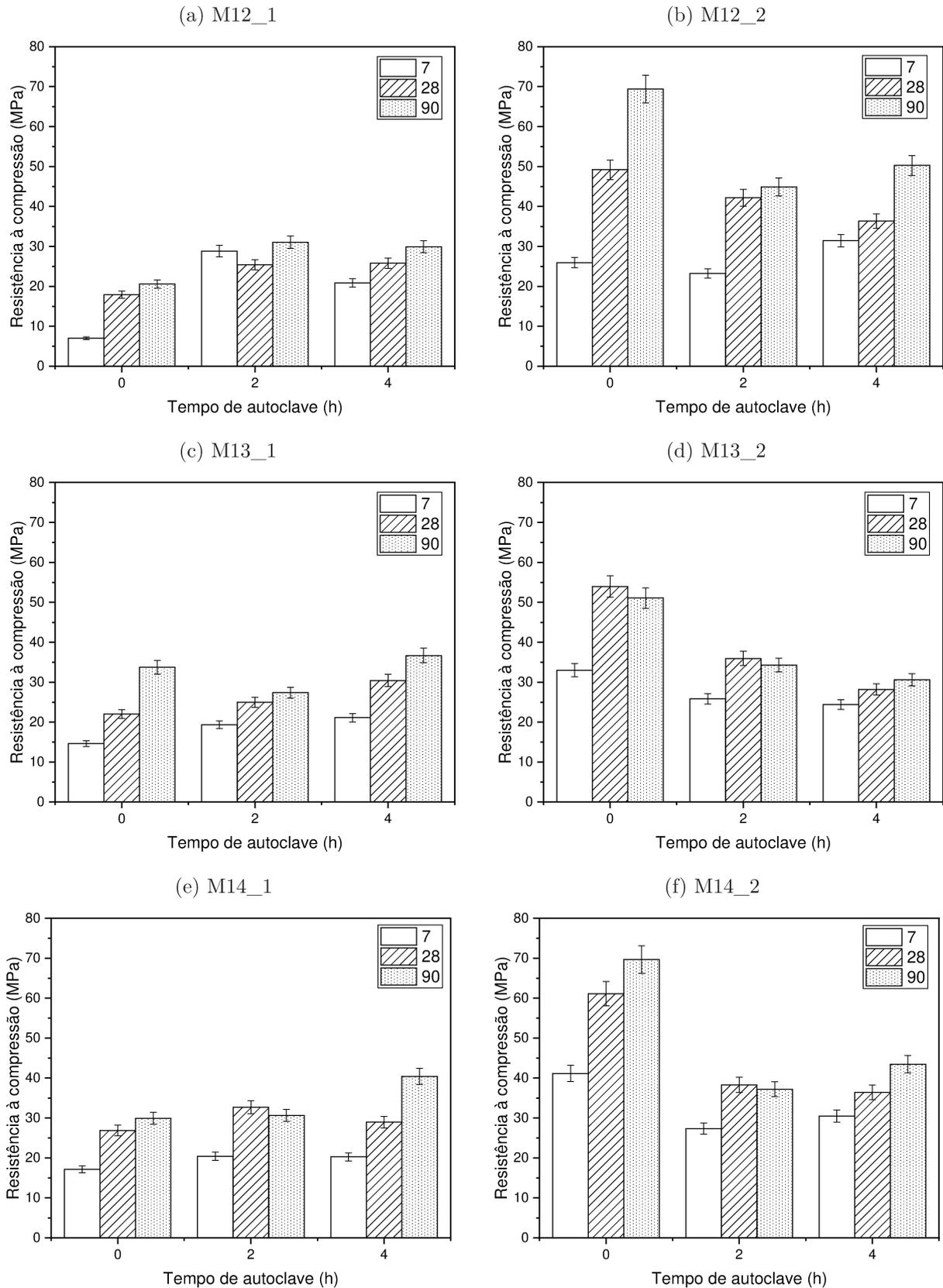
melhor resultado de R_f ter sido para a amostra M12_2 exposta a até 2h de autoclave, o melhor resultado de R_f aos 28 dias de idade foi para a pasta M14_2 submetida à cura ambiente. Isso se deve à menor relação a/MgO e ao maior tempo de cura – que propicia maior tempo de água disponível para ocorrer o processo de hidratação. Esses fatores favorecem o crescimento e desenvolvimento das fases subsulfatas, especificamente da fase-5 que preenche os poros e as microfissuras com seu formato de agulha.

Portanto, o processo de cura em autoclave por 2h proporciona melhoria na resistência do cimento MOS para valores de M menores, e, principalmente para a pasta com ácido cítrico. Para o menor valor de M utilizado neste estudo, M igual a 12, a quantidade de sal foi maior e, por consequência a relação a/MgO foi a maior (0,75), o que também pode ter influenciado nos resultados de R_f . Sabe-se que no processo de autoclavagem o material é submetido a alta temperatura e pressão, como consequência, o processo de hidratação é acelerado e a quantidade de água disponível para hidratação reduz rapidamente. Assim, a maior quantidade de água nas amostras para M igual a 12, principalmente nas pastas com ácido cítrico – que retardou o processo de hidratação –, proporcionou mais água para que as reações ocorressem – a água interna permaneceu por maior tempo no interior da amostra, o que influenciou nos resultados. Isto posto, a maior quantidade de água associada a densificação da microestrutura, proporcionada pelo processo de autoclavagem, promoveu o embricamento dos cristais na pasta com essas características, o que favoreceu a R_f do cimento MOS. Isso indica que a melhoria da R_f com o avanço da idade é governada pela densificação da matriz, ou seja, o processo de densificação associado as reações que ocorrem pós autoclave podem promover a melhoria dessa propriedade.

No que diz respeito à resistência à compressão (R_c), a adição de ácido cítrico contribui para a melhoria dessa propriedade em idades avançadas nas amostras submetidas à cura ambiente (Figura 4.8).

A R_c do cimento MOS sem ácido cítrico e submetido à cura ambiente evoluiu após aos 7 dias, atingindo valores de aproximadamente 30 MPa (Figura 4.8) aos 90 dias em M igual a 13 e 14. Nessas amostras, a R_c aos 7 e aos 28 dias aumenta com o aumento de M. Isso pode ser justificado por duas razões. A primeira é que com o aumento de M ocorre o aumento da fase-5 no cimento MOS sem ácido cítrico submetido à cura ambiente. Para Xun et al. (2020) se o MgO não reagir para formar a fase-5, suas partículas podem preencher os vazios. A segunda razão deve-se ao fato de que com o aumento de M, nas pastas sem ácido cítrico e submetidas à cura ambiente, ocorre a redução da quantidade de sal e, por consequência, redução da relação a/MgO (ou seja, menor quantidade de água). Devido a isso, a quantidade de água excedente no interior do material reduz (por isso a redução do abatimento) e também os vazios devido à evaporação da água, e, conseqüentemente, a R_c aumenta.

Figura 4.8: Resistência à compressão do cimento MOS em relação a idade. Amostras sem ácido cítrico: MX_1; amostras com ácido cítrico: MX_2. X = razão molar MgO/MgSO₄ do cimento MOS. Em A, C e E há efeito da autoclave como avanço da idade (teste Tukey, p < 0,01). Em B, D e F, o efeito da cura ambiente é maior e no sentido de melhorar a R_c (teste Tukey, p < 0,01).



Para as amostras sem ácido cítrico e sujeitas ao processo de autoclave, o aumento de M favoreceu a melhoria da R_c , sobretudo para o tempo de autoclavagem de 4h. Para M igual a 12, nas amostras com 28 dias de idade, a cura em autoclave proporcionou pouco aumento na resistência à compressão (Figura 4.8(a)). Em contrapartida, nas amostras M13 e M14 (Figura 4.8 (c) e (e)), a cura em autoclave favoreceu melhoria na R_c após os 7 dias, sendo que os melhores resultados foram para as pastas submetidas à 4h em autoclave. Nessas amostras, após os 28 dias, a R_c continuou crescendo, principalmente para M igual a 14, atingindo o valor de aproximadamente 40 MPa aos 90 dias.

Assim, observa-se uma tendência de, nas amostras sem ácido cítrico e autoclavadas, ocorrer aumento da R_c com o avanço da idade. Logo, a cura à alta temperatura e pressão por 4h propicia melhoria na R_c do cimento MOS sem ácido cítrico. Sabe-se que a existência de poros afeta a resistência à compressão do material e que o tempo de hidratação das pastas sem ácido cítrico foi menor (Figura 4.5), assim a exposição à alta temperatura e pressão por acelerar o processo de hidratação pode ter proporcionado uma estrutura interna mais compacta para as pastas sem ácido cítrico expostas a 4h em autoclave.

Apesar de nas amostras sem ácido cítrico ter ocorrido melhoria da R_c após a cura em autoclave por 4h, os resultados das pastas com ácido cítrico sujeitas à cura ambiente foram superiores, como mostra as Figuras 4.8 (b), (d) e (f). Para essas pastas, os resultados de R_c aos 7 dias (cura ambiente) para M igual a 12, 13 e 14 foram, respectivamente, 25,94; 32,99; e 41,15 MPa. Esses valores, em relação as amostras com o mesmo valor de M sem ácido cítrico e submetidas à cura ambiente, representam um aumento de 271,10%; 125,96%; e 139,94%, respectivamente. Ainda em relação ao cimento MOS com ácido cítrico e exposto à condição de cura ambiente, aos 28 dias a R_c para M igual a 12, 13 e 14 foi 49,17; 53,96; e 61,01 MPa, respectivamente. Assim, verifica-se que dos 7 dias aos 28 dias de idade ocorreu um aumento linear com o aumento de M , tendência já observada em outros estudos (WU et al., 2015; LI; JI, 2015; QIN et al., 2018b). Esse aumento, nas pastas com ácido cítrico e submetidas à cura ambiente, é evidente quando se compara os valores de R_c aos 7 dias e aos 28 dias de cada razão molar, para M igual a 12, 13 e 14, dos 7 dias aos 28 dias ocorreu aumento na R_c de 89,55%; 63,56%; e 48,26%, respectivamente.

Nota-se que, no cimento MOS com ácido cítrico e sujeito à cura ambiente, o aumento de M acarretou, nas idades iniciais, incremento na R_c . Por outro lado, após os 28 dias o incremento na resistência à compressão foi baixo. Por exemplo, para M igual a 12 e 14 aos 90 dias de idade, a R_c foi 69,4 MPa e 69,66 MPa, uma taxa de aumento em relação aos 28 dias de 41,14% e 14,18%, respectivamente. Esse crescimento da R_c mais lento nas idades iniciais para menores valores de M mostra que o processo lento de hidratação, principalmente para M igual a 12,

proporciona um crescimento mais lento da R_c ao longo do tempo, pois aos 90 dias a R_c de M igual a 12 foi semelhante à de M igual a 14.

Com a mudança da condição de cura para autoclave a resistência à compressão diminuiu para as amostras com ácido cítrico. No cimento MOS aos 28 dias os valores obtidos de R_c para o tempo de cura em autoclave até 2h foram maiores do que para o tempo de 4h, uma redução média de aproximadamente 0,14%. No entanto, com o aumento da idade para 90 dias, os melhores resultados foram obtidos para as pastas submetidas à cura em autoclave por 4h com ácido cítrico.

Nas amostras com ácido cítrico, a cura em autoclave proporcionou o aumento da R_c com o avanço da idade. A R_c , para o cimento MOS com M igual a 12 e tempo de autoclavagem de 2h, aos 7 e aos 28 dias foi, respectivamente, 23,23 MPa e 42,16 MPa, uma taxa de aumento de 81,49% (Figura 4.8(a)). Apesar disso, ao se comparar, ainda para M igual a 12 com ácido cítrico, os resultados aos 28 dias das pastas submetidas à cura ambiente com as sujeitas ao processo de autoclavagem, no primeiro caso (M12_1) a R_c foi 49,17 MPa e no segundo (M12_2), para 2h e 4h, se obteve, respectivamente, uma média de 42,16 MPa e 36,33 MPa, uma taxa de redução, respectivamente, de 14,26% e 26,11%, em relação ao cimento MOS submetido à condição de cura ambiente.

Nos materiais cimentícios à base de cimento Portland uma das vantagens da autoclave é, se obter, após 24h de cura em autoclave, resistência à compressão semelhante ao que se alcança aos 28 dias em cura ambiente, redução da retração por secagem, eliminação da eflorescência (MENZEL, 1934; ACI Committee 516, 1965; KOŁAKOWSKI et al., 1994) e aumento da resistência ao ataque de sulfato (MENZEL, 1934). No caso do cimento MOS, material com composição diferente do cimento Portland, a autoclave reduziu a R_c para a maioria das amostras com ácido cítrico. Isso indica que os fatores que contribuem para melhoria da R_c no cimento MOS modificado com ácido cítrico não são alcançados com a cura em autoclave de acordo com as características de mistura utilizadas e as condições de cura empregadas nesse estudo. Além do que, o aumento do tempo de autoclave provocou maior redução na R_s . Acrescenta-se ainda que, nas pastas com ácido cítrico e autoclavadas, para todos os valores de M utilizados, o incremento de R_c foi baixo após os 28 dias. Caso semelhante ocorreu nas pastas submetidas à autoclave sem ácido cítrico.

Ainda que a autoclave tenha diminuído a resistência à compressão nas amostras com ácido cítrico, os valores obtidos ainda são maiores do que nas amostras sem ácido cítrico submetidas ao processo de autoclave. Liu et al. (2019) ao compararem o cimento MOS submetido à dois tipos de cura: 1) cura ambiente seguida de cura a vácuo à temperatura de 50°C ou 80°C,

2) cura a vácuo à temperatura de 50°C ou 80°C; verificaram que a primeira condição de cura apresentou melhores resultados de resistência à compressão, principalmente com o aumento da temperatura.

Considerando isso, no cimento MOS com ácido cítrico e submetido à cura em autoclave, o tempo de cura de apenas 24h (espera para desmoldagem das amostras) antes do processo de autoclavagem é pequeno, pois nas pastas com maior tempo de cura ambiente houve maior desenvolvimento da R_c . Neste sentido, os resultados das pastas com ácido cítrico e submetidas à cura ambiente, indicam que um maior tempo de cura ambiente favorece a formação das fases subsulfatadas e, conseqüentemente, maiores valores de R_c . Logo, é possível que no cimento MOS com ácido cítrico a cura ambiente, por tempo maior do que 24h, associada à cura em autoclave promova uma melhoria nessa propriedade. Apesar dessa possibilidade, como o processo de autoclave acelera a hidratação do cimento MOS, mesmo com o uso do ácido cítrico, é provável que, mesmo com a aplicação da cura ambiente por tempo maior do que 24h associada à cura em autoclave, a resistência à compressão ainda resulte em um valor menor do que nas amostras com ácido cítrico submetidas apenas à cura ambiente. Ao retardar o processo de hidratação, o ácido cítrico – devido à sua ação em torno das partículas do MgO – promove a formação da fase-5, e, conseqüentemente melhoria da R_c . Mesmo que os resultados sejam menores nas idades iniciais, com o avanço da idade o valor da R_c aumenta. Isso mostra que entre 7 e 28 dias, principalmente nas pastas com ácido cítrico e submetidas à cura ambiente, o processo de hidratação ainda continua e também o desenvolvimento das fases subsulfatadas, especificamente da fase-5. Após os 28 dias apesar de ocorrer aumento da R_c , ele é menor do que entre 7 e 28 dias.

Além do aumento no tempo de cura ambiente outro fator que pode contribuir com a melhoria da resistência mecânica do material submetido a autoclave é o uso de materiais silicosos, através do uso de adições minerais. No cimento Portland esse tipo de material é empregado como adição e reage com os outros componentes para formar materiais sólidos que podem não reagir em condição de cura normal, à baixa pressão (KALOUSEK, 1954). É possível que esse tipo de material além de formar outros componentes atue como fíler preenchendo os vazios. No caso do cimento MOS, esta última característica já foi observada em outros estudos (WU et al., 2014; QIN et al., 2018a; ZHANG et al., 2019a; XUN et al., 2020; LI et al., 2020a) de pastas submetidas com ácido e sujeitas à cura ambiente, os quais alcançaram melhores resultados de R_f e R_c .

Portanto, a fase-5 se formou e se desenvolveu com maior intensidade nas amostras com ácido cítrico submetidas à cura ambiente. Isso mostra que mesmo após o período de desaceleração da hidratação (Figura 4.5) e após os 7 dias de idade a formação e desenvolvimento da fase-5

continua, mesmo aos 28 dias de idade. Após essa idade a taxa de crescimento da R_c é reduzida, o que indica que ocorre redução na formação e desenvolvimento da fase-5. Essa redução na taxa de crescimento da R_c entre os 28 e 90 dias de idade é menor com o aumento de M .

Nesse contexto, o maior desenvolvimento da fase-5 ocorre entre os 7 e 28 dias de idades. Assim, com o aumento da razão molar M um maior valor de R_c é atingido mais rápido. No entanto, para valores menores de M e maior relação a/MgO , aos 90 dias a R_c se desenvolveu mais. Isso mostra que um processo de hidratação lento, causado pela ação do ácido cítrico, favorece a melhoria na resistência à compressão. Por outro lado, para reduzir o tempo de endurecimento de forma que não interfira nessa propriedade, pode-se adicionar adições minerais com o objetivo de consumir a água excedente e reduzir o tempo de endurecimento – fator importante para aplicação do material. Além disso, essas adições minerais, já usadas em outros estudos citados anteriormente, podem atuar como fíler preenchendo os vazios existentes e, assim proporcionar uma microestrutura mais densa. Isso pode promover a melhoria da resistência mecânica e de outras propriedades.

A análise estatística, usando a ANOVA, das amostras separadas demonstrou que há efeito da idade e do tempo de autoclave no cimento MOS. Sendo que, o efeito da autoclave diminui com o aumento de M , sendo menor para M igual a 14 sem ácido cítrico ($p = 0.0178$). De fato, com o aumento de M nas amostras submetidas a autoclave o incremento na R_c diminui (Figura 4.8). Verificou-se que, em relação à associação idade e tipo de cura, há maior efeito nas amostras com ácido cítrico, principalmente nas pastas sujeitas à condição de cura ambiente. No cimento MOS sem ácido cítrico há efeito da cura em autoclave, principalmente nas idades iniciais, no sentido de melhorar a R_c (teste Tukey, $p < 0,01$). Com o aumento de M para 13 e 14 esse efeito diminui nas amostras sem ácido cítrico e autoclavadas. Por outro lado, ainda para esses valores de M , 13 e 14, o efeito da cura ambiente aumenta no sentido de melhorar a R_c .

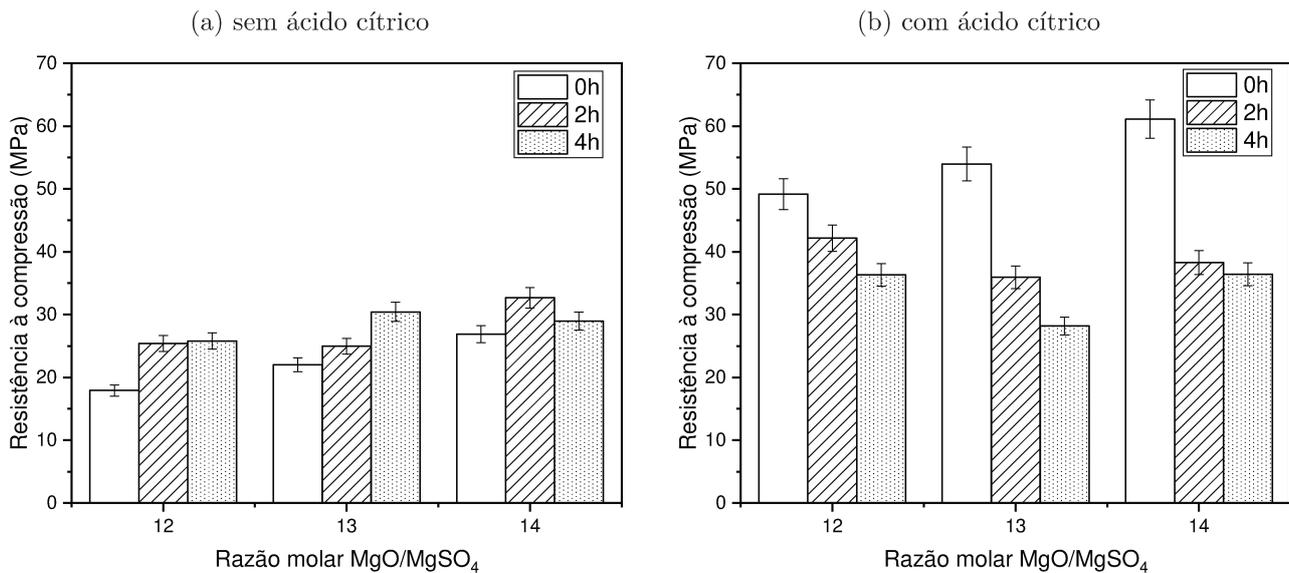
Ao se considerar as amostras com ácido cítrico, verifica-se que a cura ambiente causa efeito na R_c , sendo que em M igual a 12 o efeito é maior em idades avançadas e com o aumento de M o efeito é maior em idades recentes. O processo de autoclavagem, no cimento MOS com ácido cítrico, causa efeito com o avanço da idade, sendo este efeito motivo da redução da R_c em relação à cura ambiente.

A análise em conjunto de todas as pastas mostrou que todas as variáveis, separadamente, causam efeito na R_c ($p < 0,01$). Constatou-se que, ao se analisar o agrupamento entre as quatro variáveis o efeito no cimento MOS é baixo ($p = 0,02$), assim como a associação entre as variáveis M , idade e tempo de autoclave que é menor ainda ($p = 0,38$). As outras diferentes associações

entre as variáveis causam efeito no cimento MOS. Salienta-se que a associação da presença do ácido cítrico com o tempo de autoclave reduz na R_c .

Quando se considera os diferentes valores de relação molar $MgO/MgSO_4$, utilizados nesta pesquisa, e a idade de 28 dias, há uma variação quando se produz o cimento MOS com ou sem ácido cítrico (Figura 4.9). No cimento MOS sem ácido cítrico (Figura 4.9(a)) com aumento de M , há uma tendência de haver aumento da R_c tanto nas pastas submetidas à cura ambiente quanto nas pastas autoclavadas. Esse aumento é pequeno, o que indica que o efeito da autoclave no cimento MOS é baixo. Por exemplo, para a amostra com M12_1 submetida à cura ambiente e à cura em autoclave por 2h, a R_c foi, respectivamente, de 17,92 MPa e 25,39 MPa, uma taxa de aumento de 1,42%, ou seja, de 7,47 MPa. E para o cimento MOS com M igual a 14 sem ácido cítrico submetido à cura ambiente e à cura em autoclave por 2h, a R_c foi, respectivamente, 26,88 MPa e 32,66 MPa, um aumento de apenas 1,22% (5,78 MPa).

Figura 4.9: Influência da razão molar $MgO/MgSO_4$ na resistência à compressão do cimento MOS aos 28 dias de idade.



No que diz respeito às amostras com ácido cítrico (Figura 4.9(b)), nas pastas submetidas à cura ambiente, a R_c aumentou com o aumento de M . Todavia, o emprego da cura à alta temperatura e pressão – na autoclave – provocou redução da R_c , principalmente com o aumento do tempo de exposição das amostras. Além disso, ao se comparar as pastas sem (Figura 4.9(a)) e com ácido cítrico (Figura 4.9(b)), verifica-se que nas amostras com M igual a 14 e submetidas à cura em autoclave, os valores de R_c são próximos. Isso indica que, durante a cura em autoclave não houve tempo suficiente para o desenvolvimento dos cristais da fase-5. Isso se deve ao fato do processo de autoclave, após 24h de preparo da amostra, acelerar o processo de hidratação, fator

que inibe o crescimento dos cristais da fase-5, que proporciona o desenvolvimento da resistência mecânica. A isso acrescenta-se o fato de que com a exposição à alta temperatura e pressão, as reações internas ocorrem mais rápido, o que reduz a quantidade de água disponível para o processo de hidratação.

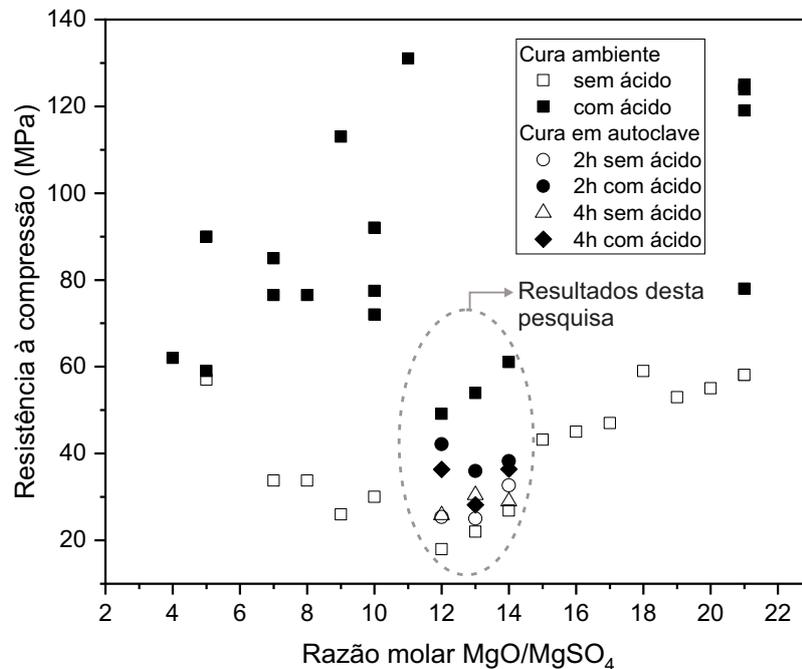
Isto posto, como afirmado anteriormente, o aumento no tempo para submeter das amostras na autoclave (cura ambiente por mais de 24h associada à cura em autoclave) deve permitir o crescimento dos cristais da fase-5 e ainda proporcione uma estrutura mais compacta. Fato, este último, que pode ser evidenciado pelo aumento na resistência mecânica das amostras com ácido cítrico submetidas à cura ambiente, pois a resistência à compressão aumentou com o aumento de M . Apesar da redução da R_c com o aumento do tempo de autoclave nas amostras sem ácido cítrico, a cura sob alta temperatura e pressão proporciona uma estrutura interna mais compacta, pois os resultados foram maiores do que para as pastas curadas em temperatura ambiente.

Nesse contexto, embora existam na literatura (WU et al., 2014; WANG et al., 2018; QIN et al., 2018b; GU; CHEN, 2020) resultados maiores de R_c com adição de ácido cítrico, como mostra a Figura 4.10, os resultados obtidos nesta pesquisa ainda são maiores do que para o cimento MOS sem ácido cítrico. Os estudos dos quais os dados de R_c foram coletados estão apresentados no Apêndice C. Usando a mesma porcentagem de ácido cítrico (0,5% em relação ao teor de MgO), adotada nesta pesquisa, relação MgO/MgSO₄ de 10 e relação a/MgO de 0,47, Wang et al. (2018) obtiveram valores maiores de R_c aos 28 dias. Ao passo que, Qin et al. (2018b), que usaram o valor de M igual a 21 e a relação molar H₂O/MgSO₄ igual a 18, alcançaram valores superiores (120 MPa) aos de Wang et al. (2018).

Verifica-se que os maiores valores de R_c são das amostras com ácido cítrico e que com o aumento de M há aumento da resistência à compressão. Diversos fatores podem influenciar nos resultados de R_c , tais como relação molar M , relação H₂O/MgSO₄, relação a/MgO, condições de cura, condições de ensaios e características dos materiais – principalmente do MgO. Assim o menor valor da R_c , para a amostra com M igual a 12 sem ácido cítrico submetida à cura ambiente, se deve a relação molar MgO/MgSO₄ (12) e H₂O/MgSO₄ (20) adotadas, que resultaram em uma relação a/MgO de 0,75 – maior do que para os outros valores de M . Como nesta tese, a quantidade de água depende da porcentagem de MgSO₄ que se quer obter em solução, à medida que se aumente a relação molar M a quantidade de sal diminui e, assim a relação água/MgO tende a diminuir. Logo, como já explanado anteriormente, com a redução da quantidade de água, devido a evaporação da água, a quantidade de vazios internos reduz. Contudo, com a redução da quantidade de água há menos água disponível durante o processo de hidratação e menos sal para as reações, fator que pode ter influenciado nos resultados de R_c .

com o tempo.

Figura 4.10: Comparação de dados da literatura de R_c do cimento MOS aos 28 dias de idade – apresentados no Apêndice C – com os dados desta pesquisa de amostras submetidas a cura ambiente e em autoclave. Os resultados de R_c das amostras da literatura foram retiradas de pesquisas que também adotaram o teor de 0,5% de ácido cítrico (em relação ao teor de MgO) e a cura ambiente.



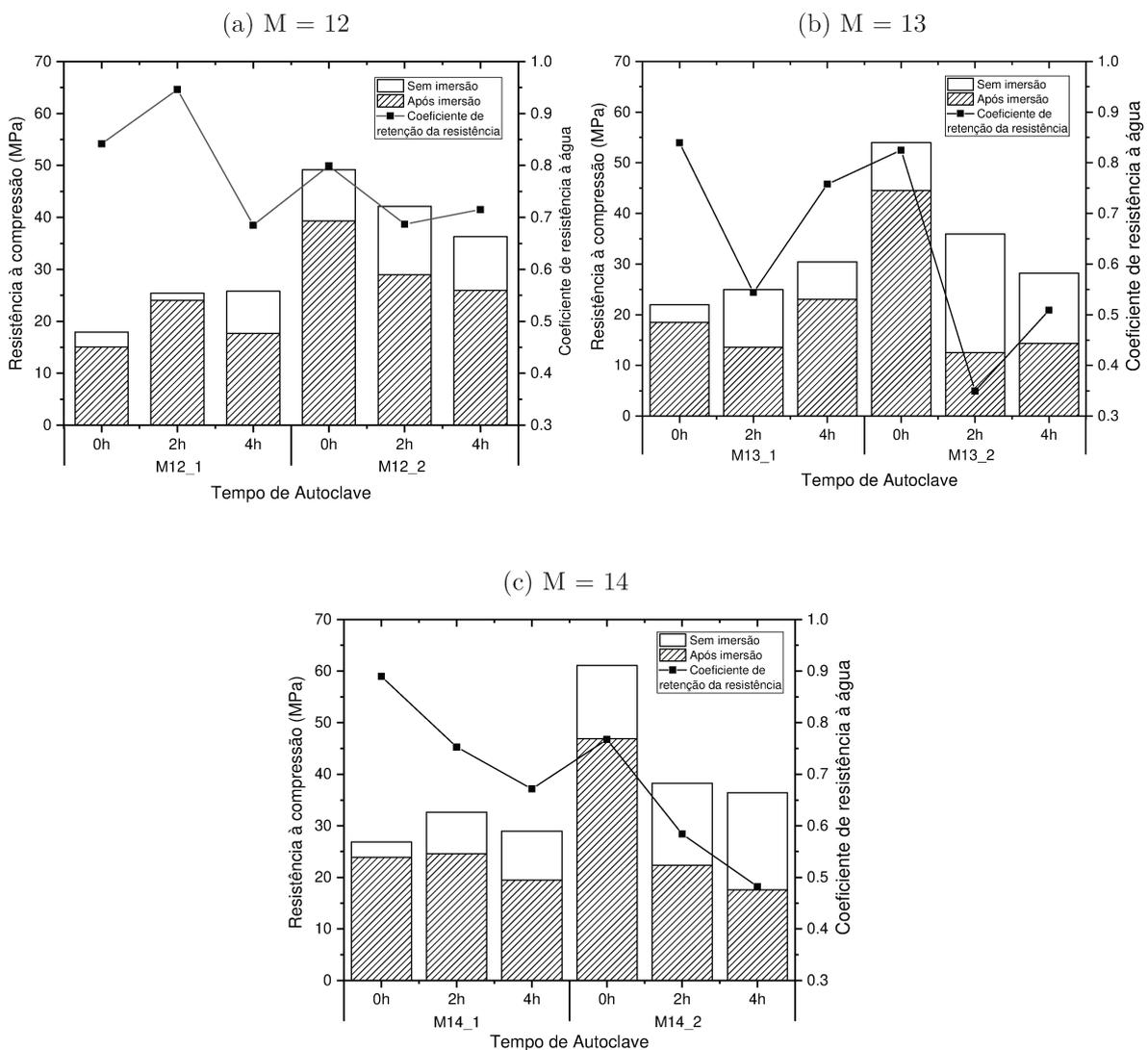
Para Wu et al. (2017) as propriedades mecânicas do cimento MOS estão relacionadas aos produtos de hidratação existentes, à porosidade e à distribuição dos poros. Os menores valores de resistência mecânica para cimento MOS sem ácido cítrico é atribuído, a formação da fase-3, que segundo Gomes e Oliveira (2018) é o principal produto de hidratação formado durante a fase líquida do cimento MOS. Como essa fase é formada a 25°C (DINNEBIER et al., 2013), ela possivelmente se forma ainda nas primeiras horas de hidratação do cimento MOS. A fase-3 também é metaestável, isto é, precisa de uma perturbação externa para ir para o estado estável. O ácido cítrico ou o processo de autoclave proporcionou essa perturbação.

O aumento da resistência mecânica no cimento MOS modificado é atribuído ao emprego do ácido cítrico. Para Runčevski et al. (2013) a modificação da composição das fases no sistema de hidratação pela adição de ácidos fracos aumenta significativamente a resistência mecânica do cimento MOS. Assim, a inclusão do ácido cítrico proporcionou maior desenvolvimento da fase-5. O formato de agulha (Item 2.5.3) dessa fase proporcionou uma microestrutura com menos vazios e mais compacta, e, conseqüentemente, com maior resistência mecânica, principalmente para o cimento MOS submetido à condição de cura ambiente. Com a formação a fase-5 ocorre redução dos poros no material, que resulta no aumento da compactidade do cimento MOS.

4.8 Efeito do ácido cítrico e da autoclavagem na resistência à água do cimento MOS

A resistência mecânica do cimento MOS diminui após imersão em água (Figura 4.11). O melhor desempenho das amostras após exposição à água foi observado no cimento MOS com ácido cítrico. No entanto, nas amostras sem ácido cítrico o processo de autoclave contribui para a melhoria da resistência à água (R_a).

Figura 4.11: Resistência à compressão do cimento MOS com idade de 28 dias e após imersão em água por 24h, e coeficiente de resistência à água. Amostras sem ácido cítrico: MX_1; amostras com ácido cítrico: MX_2. X = razão molar MgO/MgSO₄ do cimento MOS.



A redução da resistência à compressão do cimento MOS após imersão em água (Figura 4.11) indica que, nas amostras sem ácido cítrico e expostas à cura ambiente, o MgO remanescente reagiu com a água de imersão para formar Mg(OH)₂. Isso contribuiu para a redução da

R_c do cimento MOS após imersão por 24h e, conseqüentemente, redução da R_a . Nas pastas com essas configurações para M igual a 12, 13 e 14 a R_a após imersão foi 15,08 MPa; 18,48 MPa; e 23,91 MPa, respectivamente. Wang et al. (2020) afirmam que a formação do $Mg(OH)_2$ além do existente contribui para redução da R_a . Embora pequena, ocorreu diminuição da resistência à compressão, que pode ser atribuída a hidratação tardia do MgO.

No cimento MOS sem ácido cítrico e submetido à cura em autoclave por 4h essa redução da R_a após imersão foi maior (houve redução em média de 0,30% em relação a amostra sem imersão em água), isso pode ser devido a dissolução da fase-5. Wang et al. (2018) observaram diminuição do teor de fase-5 no cimento MOS após imersão em água por 28 dias, ou seja, ocorreu diluição dessa fase.

Nas amostras com ácido cítrico submetidas à cura ambiente ocorreu redução da resistência à compressão. Fato também observado por Wang et al. (2018), que verificaram que mesmo com a incorporação do ácido ainda ocorreu reação tardia do MgO com a água, que levou à formação da brucita ($Mg(OH)_2$). Apesar disso, o valor da R_a , nas pastas com ácido cítrico submetidas à cura ambiente, ainda continuou maior do que nas amostras sem ácido cítrico. Wang et al. (2020) afirmam que a tensão interna, devido à expansão do MgO, pode ser aliviada pela existência de poros. Isso pode explicar, com o aumento de M para 13 e 14, os maiores valores de R_a após imersão em água, já que abatimento e o tempo de pega nessas amostras representam maior consistência e, assim, maior porosidade.

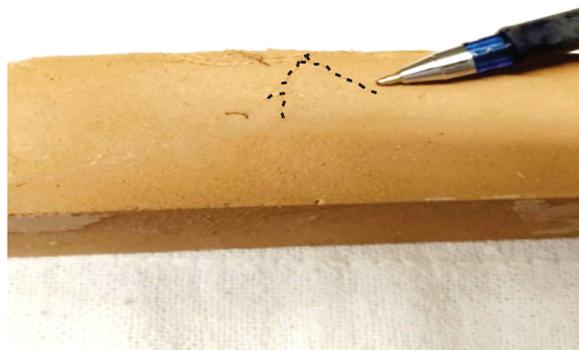
Acrescenta-se ainda que, embora possa ter ocorrido formação de $Mg(OH)_2$ após imersão em água, a fase-5 possivelmente ainda permaneceu nas amostras, principalmente para nas pastas com ácido cítrico submetidas à cura ambiente. Para Wu et al. (2015) a resistência à água depende sobretudo da estabilidade das fases quando o cimento MOS é exposto a água. Assim, nas amostras com ácido cítrico, a possível permanência da fase-5 indica que quando esta fase tem alto grau de cristalização ela é insolúvel em água, ou seja, não é totalmente decomposta após imersão da pasta em água. Isso pode ser destacado para uso da tecnologia do cimento MOS, pois sua principal limitação para uso é a baixa resistência à água, e por esse motivo é somente usado em ambientes internos.

Em relação ao coeficiente de resistência à água (α_r), observa-se uma tendência de valor maior nas amostras sem ácido cítrico do que nas amostras com ácido cítrico (Figura 4.11). Isso deve-se aos valores próximos de resistência à compressão antes e após imersão em água nas amostras sem ácido cítrico. O valor elevado do α_r , nas pastas sem ácido cítrico, deve-se também ao menor tempo de imersão em água, apenas 24h. Conforme Wu et al. (2015), o aumento do tempo de imersão reduz o α_r e pode causar desintegração do cimento MOS sem

aditivos. Os autores observaram que, com a adição de ácido cítrico o α_r foi maior mesmo para maiores tempo de imersão. Quanto ao processo de autoclave, nas amostras sem ácido cítrico, esse processo influenciou positivamente no α_r , pois o valor da R_a após imersão em água resultou em um valor próximo da amostra sem imersão em água, e, por consequência o α_r , na maioria das amostras, foi maior do que nas pastas com ácido cítrico. Contudo, é possível que o aumento no tempo de imersão em água reduza a resistência à compressão do cimento MOS.

Após imersão em água, a formação do $Mg(OH)_2$, além de contribuir para redução da R_a , também pode provocar expansão do material. O MgO não reagido e impurezas como o $MgCO_3$ podem se hidratar no ambiente da água, gerando $Mg(OH)_2$ indesejado, levando à expansão e instabilidade da microestrutura (VANDEPERRE et al., 2008). Essa formação tardia do $Mg(OH)_2$ nas pastas estudadas, acarretou expansão das amostras, que provocou a formação de fissuras na pasta com M igual a 12 sem ácido cítrico submetida à cura ambiente (Figura 4.12). Nas pastas com maior valor de M, igual a 13 e 14 sem ácido cítrico, não se observou fissuração após imersão. No entanto, é possível que o aumento no tempo de imersão em água resulte na formação de fissuras no cimento MOS com razão molar M maior.

Figura 4.12: Fissuração do cimento MOS com M igual a 12 sem ácido cítrico, submetido a cura ambiente e após imersão em água por 24 h



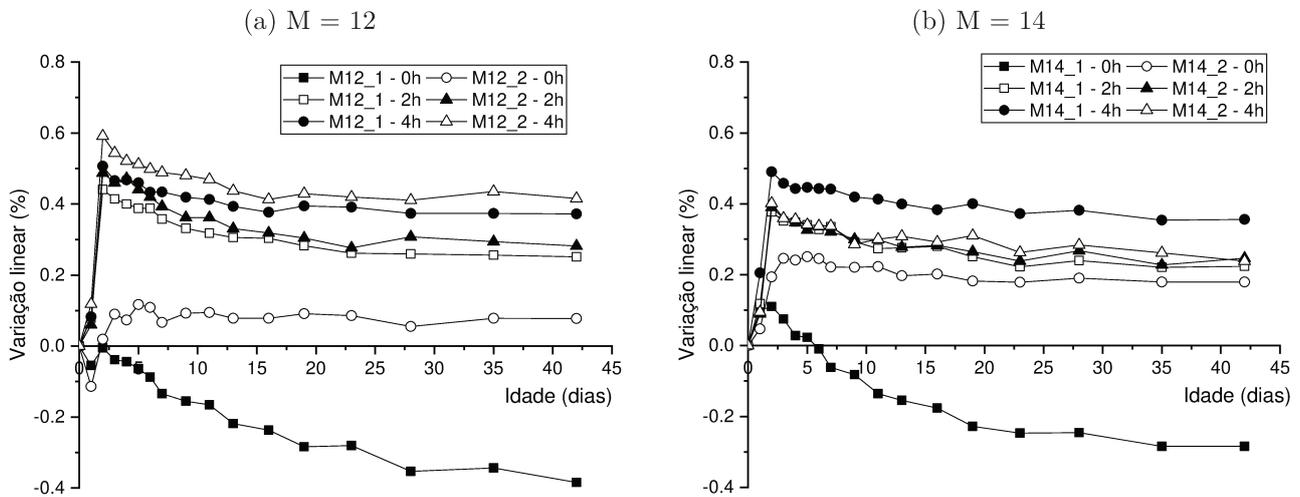
O MgO não reagido ao se hidratar, devido à cristalização, gera tensões internas, que acarreta a fragmentação da microestrutura e, conseqüente fratura. Além disso, em imersão em água as fases subsulfatadas podem se decompor em $Mg(OH)_2$, moléculas de H_2O e íons solúveis, que podem ser carreados em direção à superfície da pasta endurecida (EILERS et al., 1983). Isso acarreta a perda de resistência mecânica e de massa na pasta de cimento MOS. Um dos íons liberados pode ser o íon sulfato (SO_4^{2-}), que pode danificar a estrutura do cimento MOS. Essa instabilidade na microestrutura influencia na resistência à água e, conseqüentemente, no coeficiente de retenção da resistência. Portanto, além da hidratação tardia do MgO , a dissolução das fases também causa danos ao cimento MOS e, portanto, afeta seu desempenho mecânico.

Por outro lado, o ácido cítrico, ao inibir a rápida hidratação do MgO, contribui para redução dessa tensão de cristalização. De fato, os ácidos no cimento MOS podem dificultar a rápida hidratação do MgO, o que atenua a tensão de cristalização e reduz a solubilidade da fase-5 (ZENG et al., 2019). Além disso, a solubilidade da fase 517 no cimento MOS é 0,034g/100g, menor do que a fase 518 no cimento MOC, que é 80,2g/100g (WU et al., 2016b). Por essas razões, os maiores valores de R_a após imersão foram das amostras com ácido cítrico submetidas à cura ambiente, que são constituídas principalmente pela fase 517. Portanto, o ácido cítrico inibe a hidratação do MgO, por atenuar a tensão de cristalização, e reduz a solubilidade da fase 517. Por esses motivos, o cimento MOS com ácido cítrico curado em temperatura ambiente apresenta boa resistência à água.

4.9 Variação dimensional

O uso do ácido cítrico no cimento MOS reduz a variação linear e, portanto a expansão e retração (Figura 4.13). A cura do cimento MOS em autoclave causa expansão no cimento MOS, que reduz com o aumento da razão molar M.

Figura 4.13: Variação linear do cimento MOS.



No cimento MOS sem ácido cítrico e exposto à cura ambiente em M igual a 12 (Figura 4.13(a)) ocorreu somente retração e em M igual a 14 (Figura 4.13(b)) ocorreu expansão e retração. Para o cimento MOS com M igual a 12 houve uma retração nas primeiras 24 horas seguida de redução na retração após 48 horas. Após esse tempo, houve crescente retração, que tendeu a se estabilizar após os 30 dias de produção das pastas. Para a amostra com M igual a 14, também sem ácido cítrico e submetida à cura ambiente, ocorreu expansão nos primeiros

2 dias (48h), após esse período houve retração crescente, que, assim como em M igual a 12 tendeu a se estabilizar após os 30 dias de idade. Com isso, decidiu-se por parar as medições de todas as amostras aos 42 dias, quando se observou estabilidade em todas as amostras.

Ainda no que se refere as pastas sem ácido cítrico submetidas à cura ambiente, após 2 dias de idade sofreram retração que seguiu aumentando com o tempo, sendo aos 42 dias a maior retração para M igual a 12 (0,38%) e a menor retração para M igual a 14 (0,28%). Logo, no cimento MOS sem ácido cítrico curado à temperatura ambiente, com o aumento de M a retração tende a reduzir e há a tendência da variação linear se estabilizar antes. Esse comportamento, de aumento da retração com o tempo, do cimento MOS referência – sem adições ou aditivos – foi também observado em outros estudos (WU et al., 2016a; WU et al., 2017; WU et al., 2019).

Em relação às amostras com ácido cítrico e expostas à cura ambiente, para M igual a 12 ocorreu retração seguida de expansão e para M igual a 14 ocorreu expansão, que tendeu a diminuir com o tempo. Isso indica que com o aumento de M há uma tendência de ocorrer apenas expansão. Inicialmente, a expansão foi alta e em seguida diminuiu. A tendência de estabilidade nessas amostras pode ser observada já a partir de aproximadamente 10 dias de idade da mistura. A ação do ácido cítrico, por inibir a rápida hidratação do MgO com a água para formar $Mg(OH)_2$, contribuiu para estabilizar a variação do material a medida que ocorreram as reações de hidratação.

Nas pastas com ácido cítrico e submetidas à cura ambiente, para as duas razões molares M (12 e 14) analisadas verifica-se uma instabilidade inicial até aproximadamente 9 dias após a mistura, o que indica que ainda nessa idade ocorreram reações na pasta. Após 10 dias de idade, tanto para M igual a 12 quanto para M igual a 14 a variação linear, devido a expansão, é baixa e constante nas últimas medições. Em M12_2 a variação linear foi a menor, indicando maior estabilidade do cimento MOS. Além do ácido cítrico, outros dois fatores contribuíram para maior estabilidade em M12_2 submetido à cura ambiente, que foram: o tipo de cura, ambiente, e a quantidade de sal. A quantidade de sal-Epsom foi maior nessa amostra e, por isso, a quantidade de água também foi maior, assim, esse fator em conjunto com a cura ambiente proporcionaram um processo de hidratação mais lento. Portanto, nas mesmas pastas com ácido cítrico e submetidas à cura ambiente, a associação ácido cítrico e cura ambiente favoreceu a melhoria na resistência à compressão devido a formação da fase-5. Assim sendo, esta fase contribui também para o controle e estabilização da variação linear do cimento MOS.

Nas pastas submetidas à cura em autoclave ocorreu expansão em todas as amostras. Nas primeiras 24h essa expansão é pequena e se refere ao momento que as pastas estão em processo de endurecimento, ainda nos moldes do corpo de prova. Após esse tempo, seguiu-se

à cura em autoclave, que aumentou a expansão, sendo o maior valor, em todas as amostras, a primeira medida após o processo de autoclave. A expansão foi maior para as amostras que permaneceram por 4h na autoclave, ou seja, o aumento no tempo de permanência da autoclave aumentou a expansão do cimento MOS. Em seguida, ocorreu redução da expansão, que tendeu a se estabilizar após os 30 dias. A alta pressão e temperatura acelerou o processo de hidratação do cimento MOS e, por consequência, reduziu o tempo de hidratação – que favorece a melhoria na resistência mecânica (Item 4.7) com o tempo. Essa aceleração do tempo de hidratação reduz o tempo de ocorrência do período de indução, quando há o início da formação e desenvolvimento da fase-5 como cristal, e antecipa o período de aceleração, quando as fases se formam com maior rapidez. Tal fato favorece a formação de mais $Mg(OH)_2$, que se forma rápido devido a hidratação do MgO com a água e inibe a maior formação e crescimento da fase-5.

Wu et al. (2019) afirmam que a retração no cimento MOS está relacionada à retração química e por secagem. A retração química tem relação com o grau de hidratação do cimento MOS e os produtos de hidratação formados. Quanto mais densos os produtos de hidratação e maior o grau de hidratação maior a retração química (WU et al., 2019). Por outro lado, Wang e Tsang (2018) afirmam que a retração por secagem é um fenômeno que ocorre no material endurecido devido a perda de água livre por secagem.

Em relação à expansão, para Zhang et al. (2019a), a retração por secagem e a tensão devido à expansão juntas interferem na estabilidade volumétrica do cimento MOS. Mo et al. (2012) relatam que no cimento Portland a expansão do MgO devido a formação do $Mg(OH)_2$ é contida localmente pela matriz de cimento que circunda os compostos, isso induz a tensão expansiva e a expansão da matriz. Isso ocorreu nas pastas estudadas, principalmente nas amostras sem ácido cítrico, em M igual a 12 e 14 submetidas ao processo de autoclave e, em M igual a 14 submetida à cura ambiente, sendo que nesta ocorreu somente nas idades iniciais. Nas pastas submetidas à autoclave, a maior expansão ocorreu nas idades iniciais (antes do 3º dia de moldagem) e segundo He et al. (2017a) se deve à hidratação do MgO para formar $Mg(OH)_2$. Ainda comparando com o cimento Portland, Polat et al. (2015) afirmam que nesse material os cristais do $Mg(OH)_2$ presentes na microestrutura contribuem para desacelerar a hidratação, o que evita o aumento da temperatura, que causa a aceleração da retração.

Assim, no cimento MOS sem ácido cítrico submetido à cura ambiente, os cristais de $Mg(OH)_2$ podem ter atuado para desacelerar o processo de hidratação e provocar pouca retração nas idades iniciais. Assim, a formação do $Mg(OH)_2$ pode ter contribuído para se obter baixos valores de variação linear nas idades iniciais. Por outro lado, com o aumento do tempo a variação linear, na forma de retração, aumentou, atingindo um platô em aproximadamente 30 dias de idade. Logo, em M igual a 14, após os 3 dias com o crescente aumento da retração apenas uma

parte da retração foi compensada pela expansão.

A expansão devido à hidratação do MgO, se controlada, pode compensar a retração dos materiais a base de cimento Portland (MO et al., 2010). Nesse contexto, nas pastas de cimento MOS autoclavadas, observa-se que ocorreu expansão que tendeu a diminuir com a idade do material. Essa redução na expansão deve-se possivelmente a perda de água livre por secagem, que pode ter ocorrido durante e após o processo de autoclavagem. No cimento MOS, Wu et al. (2017) afirmam que quanto maior a porosidade e menor a resistência da matriz do material maior a perda de água livre. Essa perda de água pode levar à fissuração e à deformação antes do material ser submetido ao carregamento, fator que pode ter influenciado os resultados de resistência mecânica nas amostras submetidas à autoclave.

No cimento MOS sem ácido submetido curado a temperatura ambiente, ocorreu, principalmente, retração por secagem. Dessa forma, considerando os resultados de calorimetria (Item 4.5) e os períodos de formação dos compostos no cimento MOS, em M igual a 12 submetido à cura ambiente, tanto na pasta sem quanto com ácido cítrico ocorreu retração química nas primeiras 24h. Observa-se também que, ainda nas pastas submetidas à cura ambiente, após 48h de início da mistura, na amostra sem ácido cítrico (M12_1) ocorreu retração por secagem, enquanto na pasta com ácido cítrico (M12_2) tendeu a ocorrer expansão. Com aumento de M para 14, nas amostras sem ácido cítrico submetidas a cura ambiente ocorreu expansão (nos dois primeiros dias) seguida de retração por secagem a partir do 5° (quinto) dia, enquanto na pasta com ácido cítrico, sob mesmas condições de cura observa-se expansão, que reduziu após o 5° (quinto) dia de medição.

Nas amostras submetidas à autoclave, tanto as pastas sem quanto com ácido cítrico, a alta expansão inicial se deve a rápida hidratação do MgO – devido à aceleração do processo de hidratação causada pela alta pressão e alta temperatura (da autoclave). Com isso, houve expansão rápida do material que reduziu com o tempo. A redução na expansão deve-se ao fato da autoclave proporcionar uma melhoria na densificação da microestrutura do material e, por consequência melhorar a matriz interna, isso pode ter evitado o aumento na expansão.

Nas pastas com ácido cítrico e submetidas à cura ambiente a expansão foi menor do que nas amostras com ácido cítrico autoclavadas. A cura ambiente e a adição do ácido cítrico contribuíram para um processo de hidratação mais lento, com isso ocorreu maior crescimento e desenvolvimento da fase-5. O formato de agulha dessa fase promove o entrelaçamento dos cristais e, portanto melhoria na resistência mecânica e densificação da microestrutura, que proporcionam melhor resistência à compressão (Item 4.7). Esses fatores também possibilitaram maior controle da variação linear do cimento MOS. O ácido cítrico ao formar uma camada em

torno da partícula do MgO, durante o processo de hidratação lento (cura ambiente), inibe sua rápida hidratação para formar o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, atuando assim, para favorecer o maior crescimento e desenvolvimento da fase-5.

Portanto, o ácido cítrico tem um efeito importante na evolução das tensões e no controle da variação linear. A expansão que ocorreu nas pastas submetidas à autoclave deve-se principalmente a formação do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Assim, no cimento MOS com ácido cítrico submetido à cura ambiente, como resultado da hidratação lenta e contínua houve expansão causada pela formação dos cristais em formato de agulha da fase-5. Logo, a fase-5 contribui para a estabilidade volumétrica do cimento MOS. Acrescenta-se que, outro fator que pode contribuir para redução da expansão é o uso de adições minerais, por exemplo de cinza volante. Wu et al. (2016a) observaram que a cinza volante reduziu a expansão no cimento MOS com ácido. Além disso, esse tipo de adição pode contribuir para melhoria de outras propriedades e da porosidade da microestrutura.

4.10 Caracterização microestrutural do cimento MOS

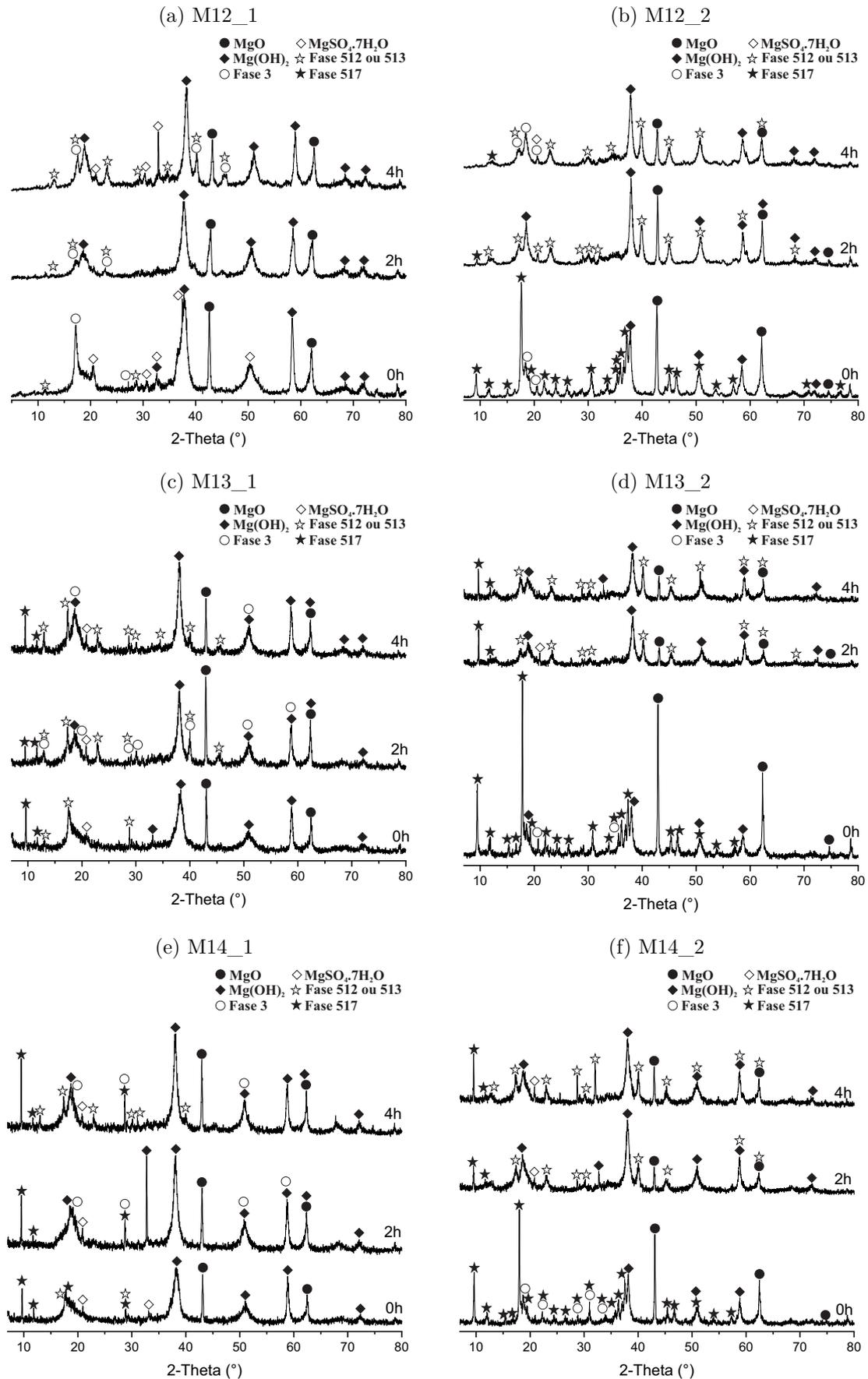
O processo de autoclave proporciona uma estrutura interna mais compacta. No entanto, por acelerar o processo de hidratação interfere no crescimento dos cristais das fases formadas. Assim o uso ácido cítrico em conjunto com a cura ambiente promove o crescimento e desenvolvimento das fases, especificamente a fase 517, de forma mais lenta, melhorando a densificação da microestrutura.

4.10.1 Difractometria de raios-X

Os difratogramas de raios-X (Figura 4.14) mostram que a microestrutura do cimento MOS contém sempre MgO e $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Compostos também observados em estudos da literatura (WU et al., 2014; QIN et al., 2018b; BA et al., 2019; TANG et al., 2020).

A existência do MgO indica que uma parte desse material não participou do processo de hidratação e permaneceu após o endurecimento. O MgO não reagido pode exercer um efeito de microagregado, que preenche os poros e reduz a porosidade. Por outro lado, a presença do MgO pode, de acordo com Wu et al. (2016b), prejudicar as propriedades mecânicas do cimento devido ao contato com a água e consequente hidratação pós-endurecimento. Essa hidratação tardia pode resultar em variação dimensional do material, o que explica a redução na resistência à compressão e à água.

Figura 4.14: Difratomogramas do cimento MOS, aos 28 dias de idade, para as diferentes razões molares e tempos de cura.



As amostras sem ácido cítrico (Figura 4.14(a), (c) e (e)) submetidas à cura ambiente, além do MgO e Mg(OH)₂, contém sal-Epsom e fase 512 ou 513, podendo conter a fase 318 e a fase 517. Com o aumento da razão molar M, para 13 e 14, os picos de MgO, Mg(OH)₂ e sal-Epsom diminuíram e, não se observa picos da fase-3. Essa redução dos picos de MgO e Mg(OH)₂ (em 2θ de 42,6° e 62,0°) indica que outros compostos se formaram. No caso, apareceram e/ou aumentaram os picos da fase-5, o que pode explicar o aumento na R_c com o aumento do valor de M nas amostras sem ácido cítrico curadas à temperatura ambiente. Em M igual a 14 os picos da fase 512 ou 513 (em 2θ de 17,6° e 28,9°) foram menores e apareceram mais picos da fase 517 (em 2θ de 9,7°; 11,8°; 17,8°, e 28,9°). Ainda para as pasta sem ácido cítrico submetidas à cura ambiente, a fase-3 apareceu em M igual a 12 (em 2θ de 17,2° e 27,2°), sendo que em M igual a 13 e 14 não ocorreu sua formação. A presença do sal-Epsom é atribuído ao sal que não reagiu. Com o aumento de M os picos de sal-Epsom diminuíram (em 2θ de 20,5° e 32,6°) ou não apareceram (em 2θ de 20,5°; 37,5°, e 50,3°), o que indica que reagiu mais, além disso a quantidade desse material reduziu com o aumento de M (de 12 para 13 e 14), o que pode ter contribuído para isso.

Em relação as pastas sem ácido cítrico submetidas ao processo de cura em autoclave, ocorreu formação dos mesmos compostos das pastas submetidas à cura ambiente. Em M igual a 12 (Figura 4.14 (a)) se observa, além de MgO e Mg(OH)₂, fase-3 e fase 512 ou 513. A cura em autoclave por 2h em M12_1 proporcionou, em relação à M12_1 submetido à cura ambiente, redução nos picos de MgO, Mg(OH)₂ e da fase 318, desaparecimento dos picos de sal-Epsom e, aparecimento de outros picos da fase 318 (em 2θ de 17,2° e 22,8°) e da fase 512 ou 513 (em 2θ de 11,4°; 17,2° e 22,8°). Ainda nas amostras sem ácido cítrico, o aumento do tempo de autoclave de 2h para 4h promoveu aumento nos picos de Mg(OH)₂, reaparecimento do sal-Epsom e aumentos dos picos das fases subsulfatadas, no caso 318 e 512 ou 513. Além disso, ocorreu o aparecimento de mais picos da fase-3 (em 2θ de 40,3° e 45,5°) e da fase 512 ou 513 (em 2θ de 29,3°; 34,5°; 40,3° e 45,5°).

Com o aumento de M, no cimento MOS sem ácido cítrico submetido à cura em autoclave, os picos de MgO aumentaram e se tornaram mais agudos, ou seja, mais fechados. Em relação às fases subsulfatadas, em M13_1 aumentaram os picos da fase 318 e da fase 512 ou 513 e, apareceram picos de fase 517 (em 2θ de 9,7°; 11,8°. Na amostra M14_1 (Figura 4.14 (e)) no tempo de cura de 2h não se observa picos da fase 512 ou 513. Em contrapartida, ainda nas amostras sem ácido cítrico submetidas à cura em autoclave, com o aumento do tempo de cura para 4h se observa a presença da fase 512 ou 513, e aumento do pico da fase 517 (em 2θ de aproximadamente 9,7°; 11,8°, e, também para M12_1 em 2θ de 28,9°). Um pico específico apareceu, nas pastas sem ácido cítrico e submetidas ao processo autoclave, em 2θ de

aproximadamente 40° , que se trata da fase 318 em conjunto com a fase 512 ou 513 ou apenas a fase 512 ou 513. O aumento associado de M e do tempo de cura em autoclave reduziu esse pico.

O cimento MOS com adição de ácido cítrico (Figura 4.14(b), (d) (f)) submetido à cura ambiente é composto, além de MgO, Mg(OH)_2 e da fase 318, também da fase 517. Em M igual a 12 ocorreu formação de picos menores da fase-3 em 2θ de $18,4^\circ$ e $20,6^\circ$, e também elevada formação de picos, principalmente puros, da fase 517 (em 2θ de $9,3^\circ$; $11,6^\circ$; $15,1^\circ$; $17,6^\circ$; $19,0^\circ$; $21,8^\circ$; $24,0^\circ$; $26,1^\circ$; $30,58^\circ$; $33,5^\circ$; $35,4^\circ$; $35,9^\circ$; $36,6^\circ$; $37,1^\circ$; $45,0^\circ$; $46,4^\circ$; $50,56^\circ$; $53,7^\circ$; $56,9^\circ$; $70,9^\circ$; e $76,74^\circ$). O aumento de M para 13 e 14, ainda nas amostras com ácido cítrico expostas à cura ambiente, causou incremento nos picos de MgO, redução nos picos de Mg(OH)_2 , aparecimento de novos picos da fase 318 e incremento em alguns picos da fase 517. Novos picos da fase-3 surgiram, principalmente, em M igual a 14 em 2θ de $22,2^\circ$; $28,8^\circ$; $31,0^\circ$; e $33,9^\circ$. O incremento nos picos da fase 517 – em M igual a 13 e 14 – foi principalmente nos picos em 2θ de $9,3^\circ$ e $17,6^\circ$.

Acrescenta-se ainda que, nas pastas com ácido cítrico e sujeitas à cura ambiente, com o aumento da razão molar MgO/MgSO_4 , para 13 e 14, alguns picos da fase 517 aparecem associados a outros compostos – fase-3 ou hidróxido de magnésio. A maior quantidade de sal-Epsom nas pastas foi para M igual a 12. Nessa amostra, a adição do ácido cítrico, proporcionou incremento no tempo de pega. Assim, esses dois fatores (quantidade de sal-Epsom e ação do ácido cítrico) acarretaram maior tempo de pega nessas pastas, e, por consequência, maior tempo para ocorrer as reações, fator que influenciou na elevada formação de picos puros da fase 517 em M12_2 exposta à cura ambiente. Embora, com o aumento de M, no cimento MOS com ácido cítrico submetido à cura ambiente, tenha ocorrido a formação de picos da fase 517 associados a outros compostos, a formação dessa fase ainda foi maior do que nas amostras sem ácido cítrico. Isso evidencia o efeito do ácido cítrico no processo de hidratação do cimento MOS, especificamente na formação da fase 517. Isto posto, a adição do ácido cítrico proporcionou o aparecimento da fase 517, e, ainda a redução da formação do Mg(OH)_2 , o que explica a maior resistência à compressão nas amostras com ácido cítrico submetidas à cura ambiente.

O processo de autoclave nas pastas com ácido cítrico acarretou a redução da formação da fase 517, formação da fase 512 ou 513 e, aumento na intensidade dos picos de Mg(OH)_2 . Além disso, ocasionou formação da fase-3 na pasta com M igual a 12. Isso mostra que, apesar da presença do ácido cítrico, a autoclave acelerou o processo de hidratação, o que inibiu a maior formação e crescimento dos cristais da fase 517. A fase 512 ou 513 foi produzida no lugar da 517 devido a perda de água durante o processo de autoclavagem. A alta temperatura e pressão, por acelerar o processo de hidratação causou, nas pastas com ácido cítrico, rápida perda da

quantidade de água e reações rápidas dos compostos. Esse ambiente levou à formação da fase 512 ou 513, fase com menor moléculas de água do que a fase 517. Isso explica a redução da resistência à compressão nas amostras com ácido cítrico submetidas a autoclavagem em relação às pastas submetidas à cura ambiente.

No cimento MOS com ácido cítrico submetido à cura em autoclave, com o aumento de M, a intensidade dos picos de MgO, Mg(OH)₂ e da fase 512 ou 513 diminuíram, os picos da fase 517 aumentaram e apareceu um pico de sal-Epsom em 2θ de 20,8°. Ainda para as pastas com ácido cítrico sujeitas ao processo de autoclave, o aumento do tempo de autoclave de 2h para 4h favoreceu o incremento na intensidade dos picos da fase 512 ou 513 e, ainda, em M igual a 12 proporcionou a formação, também, da fase 318, não observado nas pastas com valor de M maior (13 e 14). A fase 318, na pasta com M12_2 curada em autoclave por 4h, pode ter se formado devido à maior quantidade de água. Nas primeiras horas, a presença do ácido cítrico inibe a rápida hidratação do MgO para formar hidróxido, o que potencializa a formação da fase-5. Assim, a fase-3 pode ter se formado ainda nas primeiras 24h de moldagem do material. Essas modificações demonstram que, nas amostras com ácido cítrico e submetidas à autoclave, o aumento de M e, conseqüentemente redução do sal-Epsom e da relação a/MgO, favorece a formação da fase 517. No entanto, nas amostras submetidas à cura ambiente a presença dessa fase foi maior e com picos de maior intensidade.

As fases subsulfatadas foram identificadas com base nos estudos de Dinnebier et al. (2013) (fase 318, 512 ou 513) e Runčevski et al. (2013) (fase 517). Dinnebier et al. (2013) afirmam que as fases 512 e 513 possuem padrão de referência idênticos. Os padrões utilizados para identificar essas fases foram PDF 086-1322 (HAMADA et al., 1996) para fase 512, PDF 07-0415⁴, PDF 00-013-0340 (DEMEDIUK; COLE, 1957) e PDF 08-0280⁵ para a fase 513. Os padrões de referência utilizados para identificar a fase 318 foram: PDF 13-0339 (DEMEDIUK; COLE, 1957), 07-0418⁶, 08-0281⁵. A fase 517 foi identificada com base no estudo de Runčevski et al. (2013). Demediuk e Cole (1957) afirmam que a fase-3 se forma a baixa temperatura e a fase-5 se forma tanto a baixa como a alta temperatura. A baixa temperatura (cura ambiente) se observou tanto a fase-3 como a fase-5, assim como verificado por Demediuk e Cole (1957) (Figura 2.1).

Sabendo-se que a fase 318 se forma a baixa temperatura, a presença dessa fase, nas amostras submetidas a cura em autoclave, indica que esta se formou antes da submissão das pastas ao processo de autoclave e que permaneceu nas amostras mesmo após a exposição do

⁴L. Walter-Levy, C. R. Seances Acad. Sci. (Paris) 1936, 202, 1857-1859.

⁵L. Walter-Levy, Anal. Chim. 1937, 7, 219.

⁶L. Walter-Levy, C. R. Seances Acad. Sci. (Paris) 1936, 202, 1074

material a alta temperatura e pressão. Além disso, a exposição das pastas ao ambiente da autoclave proporcionou aumento da quantidade e intensidade dos picos da fase-5, principalmente nos picos da forma 512 ou 513. Nas amostras sem ácido cítrico, tanto nas pasta submetidas à cura ambiente quanto nas curadas em autoclave, verifica-se que, com o aumento de M para 13 e 14, houve formação de picos da fase 517. Dessa forma, há um tendência das formas 512 e 513 da fase-5 se formar sob alta temperatura e pressão e em processo de hidratação acelerado. Isso se confirma, pois a alta temperatura no processo de autoclave pode ter proporcionado perda da água de hidratação das pastas, que proporcionou menos moléculas de água.

Nesse contexto, a aceleração no processo de hidratação, causada pela autoclave, tende a formar as fases 512 e 513. Ao passo que, há uma tendência da fase 517 se formar no cimento MOS com ácido cítrico e submetido à cura ambiente, ou seja, em processo de hidratação lento. A presença da fase 517 nas amostras sujeitas à cura em autoclave indica que essa fase se formou e não se dissolveu. A fase 517 é insolúvel em água (WU et al., 2015) e tende a ter comportamento melhor do que a fase 318 e a fase 513 (QIN et al., 2018b) ou 512. Essa fato impediu sua solubilização durante o processo de autoclave.

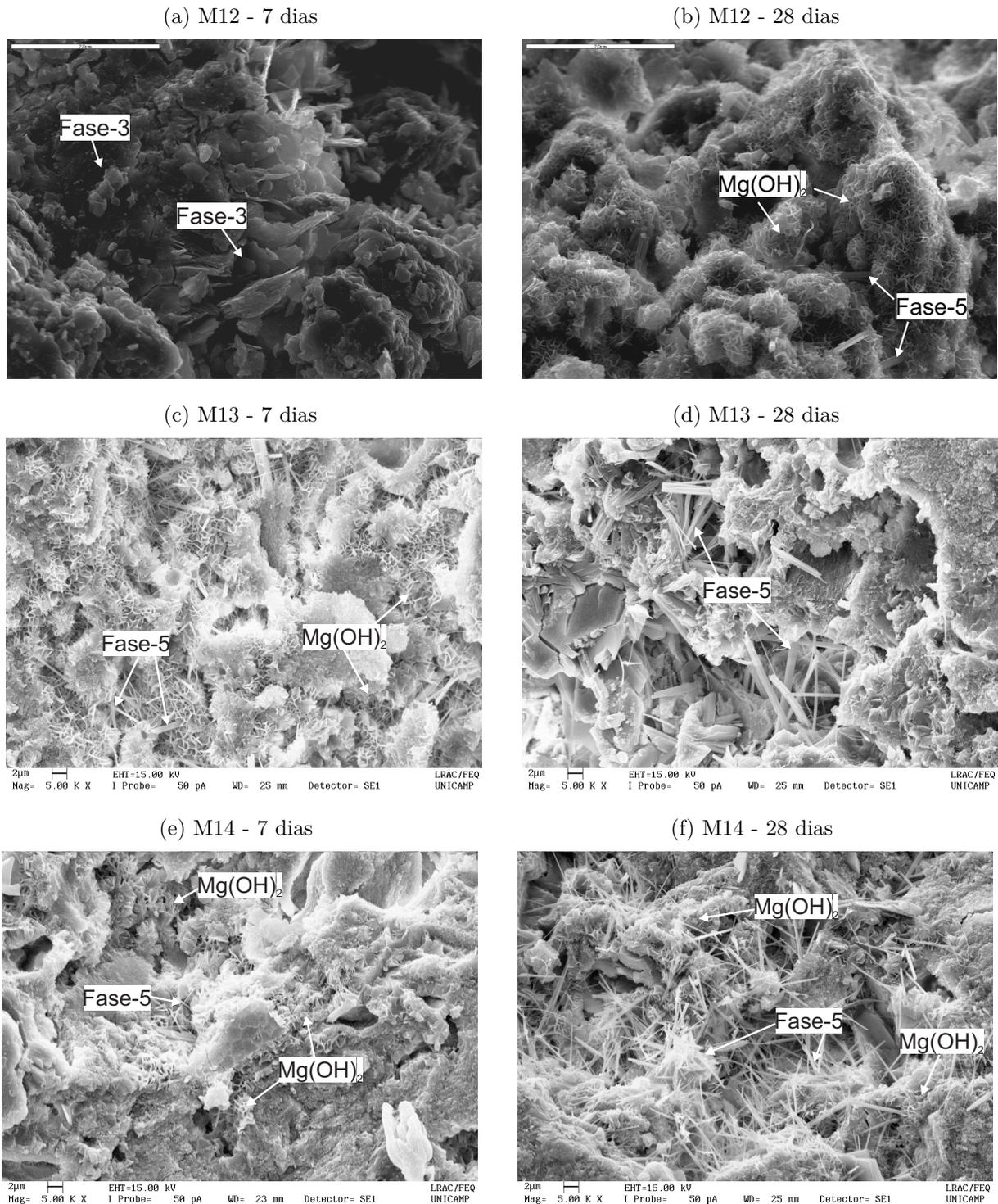
Ao se relacionar os resultados de R_c com os de DRX verifica-se que, como apresentado no Item 4.7, a cura em autoclave provocou redução na R_c do cimento MOS. Verificou-se com a análise do DRX, que nas pastas autoclavadas há baixa presença da fase 517 e maior da fase 512 ou 513. Ao passo que, nas amostras com ácido cítrico submetidas à cura ambiente há maior presença da fase 517 e os resultados de resistência à compressão foram maiores nessas pastas. Assim, verifica-se que há uma tendência da fase 517 proporcionar maior R_c do que a fase 512 ou 513. Portanto, a fase 517 é a principal responsável pela melhoria na resistência à compressão, resistência à água e controle da variação linear.

4.10.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microestrutura do cimento MOS sem adição é composta basicamente de $Mg(OH)_2$ (Figura 4.15). Com 7 dias de idade e exposto à cura ambiente (Figura 4.5 (a), (c) e (e)) a microestrutura é composta de vazios, estrutura sobreposta, $Mg(OH)_2$ e da fase-3. Com o aumento da razão molar M verifica-se presença de $Mg(OH)_2$, em alta quantidade, e de fase-5, em baixa quantidade. O aparecimento da fase-5 com o aumento de M pode ser resultado da redução da quantidade de sal-Epsom, e conseqüente redução do teor de água.

Nas pastas, sem ácido cítrico e submetidas à cura ambiente, no início a hidratação do cimento MOS é rápida devido à rápida hidratação do MgO , com isso tem-se um ambiente de baixa supersaturação, isto é, ocorre rápida evaporação da solução saturada. Para Chatterji

Figura 4.15: MEV do cimento MOS sem ácido cítrico submetido à cura ambiente (5.000x): (a), (c) e (e) aos 7 dias; (b), (d) e (f) aos 28 dias de idade.



(2005), quando o crescimento dos cristais ocorre nessas condições eles tendem a ter a forma de placa. Esse formato é a forma da fase 318, produzida à baixa temperatura (DEMEDIUK; COLE, 1957) e, de acordo com Gomes e Oliveira (2018) a principal fase subsulfatada na fase

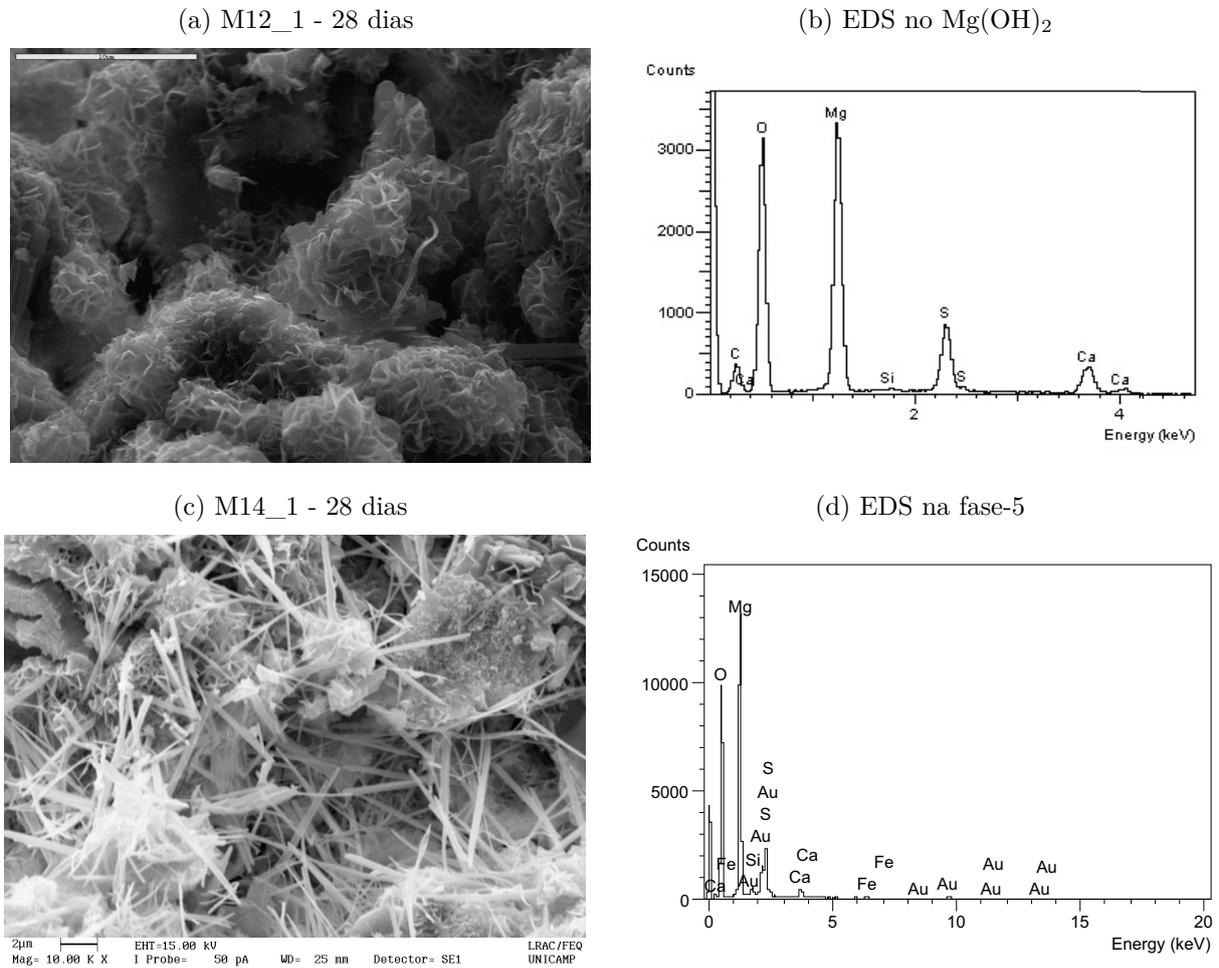
líquida do cimento MOS. A reação rápida do MgO pode causar variação de volume do material e fissuração interna, como observado na Figura 4.15(a). Chatterji e Thaulow (1997) afirmam que um material poroso pode sofrer danos durante o processo de cristalização se a pressão de cristalização for alta.

Ainda tratando-se das pastas sem ácido cítrico submetidas à cura ambiente, a microestrutura aos 28 dias (Figura 4.15 (b), (d) e (f)) é composta pela fase-5 e $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em todas as amostras, como identificado no DRX (Figura 4.14). A quantidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em M igual a 12 é maior aos 28 dias (Figura 4.15(b)) do que aos 7 dias de idade (Figura 4.15(a)), e já se observa o aparecimento da fase-5, sendo que em baixa quantidade. Ao passo que, com o aumento de M, para 13 e 14, a presença do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ diminuiu e da fase-5 aumentou, fato que confirma os resultados do DRX. A redução de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ deve-se à maior razão molar M e, por consequência redução na quantidade de água. Isso contribuiu para o aumento da formação da fase-5 e, portanto, no aumento da R_c aos 28 dias com o aumento de M. De acordo os resultados de DRX, a fase-5 presente na pasta da Figura 4.15(b) (M igual a 12) é a fase 512 ou 513, enquanto nas pastas com M igual a 13 (Figura 4.15(d)) e 14 (Figura 4.15(f)) há presença tanto da fase 512 ou 513 como da fase 517.

No cimento MOS sem ácido cítrico e submetido à cura ambiente, a fase-5 em M igual a 12 aparece de forma isolada e em baixa quantidade, como mostra a Figura 4.16(a), com maior presença do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O espectrograma dessa imagem mostra na Figura 4.16(b) picos de maior intensidade de magnésio (Mg) e oxigênio (O). Em M igual a 13 a fase-5 aparece em pontos mais próximos e apresenta, apesar de ainda não ter se desenvolvido muito, formato mais espesso, $0,6\mu\text{m}$ ($0,0006$ mm), e comprimento em média de $9,44\mu\text{m}$ ($0,00944$ mm). Em M igual a 14 a fase-5 se espalhou mais na amostra e houve maior desenvolvimento, já que aparece em maior quantidade. O aspecto da fase-5 nessa amostra é mais fino e com comprimento médio de $7,78\mu\text{m}$ ($0,00778$ mm). Na Figura 4.16(c) observa-se melhor a disposição e o aspecto mais fino das agulhas na amostra M14_1 submetida à cura ambiente, e no espectrograma da Figura 4.16(d) a alta intensidade de Mg, O, e enxofre (S), que têm picos maiores do que em M igual a 12.

Dessa forma, no cimento MOS sem ácido cítrico e exposto à cura ambiente, após os 7 dias de idade continua ocorrendo reações e, portanto a fase-5 permanece se desenvolvendo. Isso significa que mesmo após o período de desaceleração da hidratação, a fase-5 em questão continua se desenvolvendo. Isso ocorre com mais intensidade com o aumento de M e, especificamente em M igual a 14, onde há maior presença dessa fase. Portanto, para o cimento MOS sem modificação e submetido à cura ambiente o aumento da razão molar M favorece o desenvolvimento da fase-5, que é responsável pelo aumento da R_c e da resistência à água.

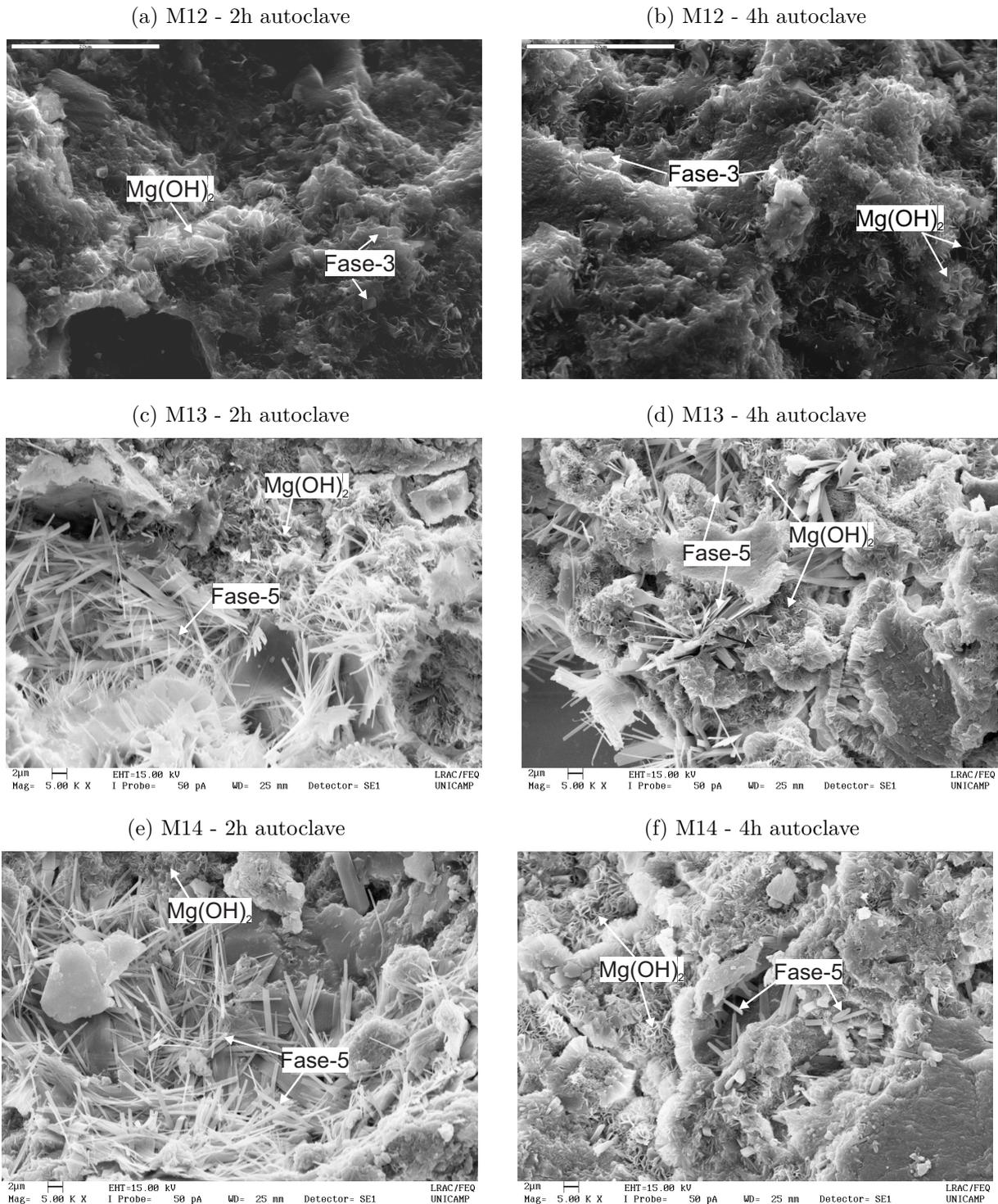
Figura 4.16: MEV (10.000x) do cimento MOS sem ácido cítrico submetido à cura ambiente e respectivo espectrograma.



Nas amostras, ainda sem ácido cítrico, submetidas ao processo de autoclave (Figura 4.17) devido a aceleração da hidratação, o $Mg(OH)_2$ se formou em maior quantidade do que no cimento MOS submetido à cura ambiente, o que explica o aumento da intensidade nos picos do $Mg(OH)_2$ no DRX (Figura 4.14(a),(c) e (e)). Essas observações fornecem indícios de que, no cimento MOS sem ácido cítrico submetido à cura em autoclave, as condições do ambiente da autoclave promovem a hidratação do MgO . Além disso, o MgO não-reagido também pode ter se hidratado após o processo de cura, fator observado por Wu et al. (2017) em amostras de cimento MOS com ácido. Isso indica que mesmo após 7 dias de cura, o MgO não-reagido pode reagir com a água presente no interior da pasta para formar $Mg(OH)_2$.

A microestrutura do cimento MOS sem ácido cítrico exposto a 2h em autoclave apresenta aos 28 dias de idade em M igual a 12 (Figura 4.17(a)) presença de $Mg(OH)_2$ e fase-3. Não se observando nesse caso a presença da fase-5, presente na análise do DRX. Com o aumento de

Figura 4.17: MEV do cimento MOS sem ácido cítrico submetido a cura em autoclave e com 28 dias de idade (5.000x): (a), (c) e (e) por 2h; (b), (d) e (f) por 4h



M para 13 (Figura 4.17(c)) e 14 (Figura 4.17(e)), pode-se observar a presença da fase-5 e não se verifica a formação da fase-3. De fato, no DRX também se observou aumento da presença da fase-5 com o aumento da razão molar M para 13 e 14. Fato também constatado, ainda nas

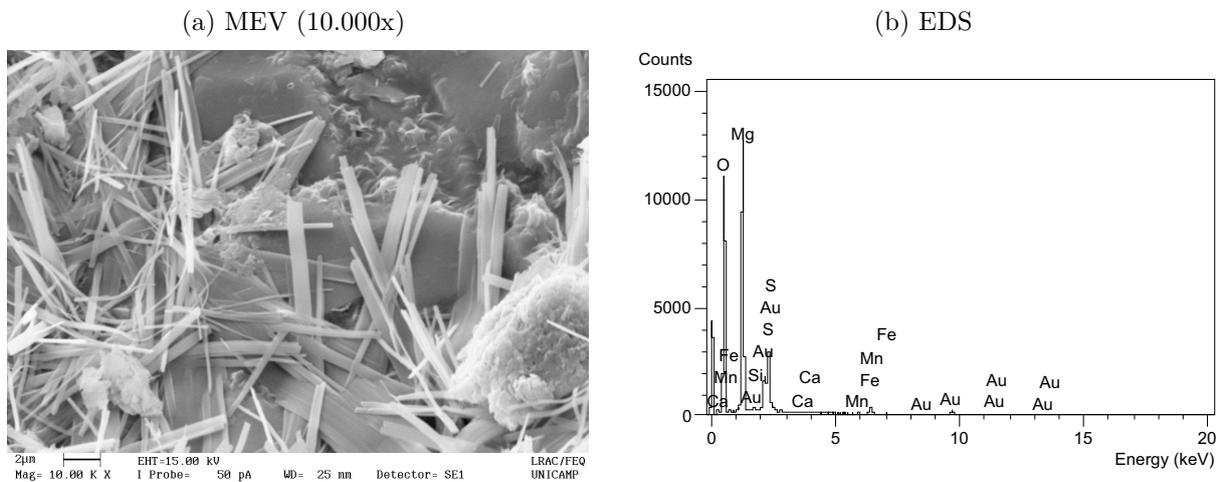
pastas sem ácido cítrico, com o aumento do tempo de autoclave de 2h para 4h. Nesse tempo de cura em autoclave (4h), em M igual a 12 notou-se a presença dos mesmos constituintes da pasta submetida a 2h de autoclave, sendo grande quantidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Com o aumento de M para 13 e 14 se observa que houve maior formação da fase-5, em relação a M igual a 12, que diminuiu com o aumento do tempo de autoclave de 2h para 4h. Além da redução da formação da fase-5, com o aumento do tempo de autoclave, verifica-se que houve mudança no aspecto e no desenvolvimento da fase em questão.

A cura em autoclave por 2h, no cimento MOS sem ácido cítrico, proporcionou a formação da fase-5 em M igual a 13 com agulhas de largura variada, de 0,19 - 1,35 μm , e finas. Verifica-se ainda, na microestrutura desse cimento, uma estrutura que se assemelha ao núcleo da fase, no qual observa-se o aparecimento de agulhas mais finas da fase-5. Na pasta M14_1 submetida à cura em autoclave por 2h, a fase-5 se apresenta com largura menor, com comprimento em média de 7,03 μm e com sobreposição de algumas agulhas mais largas. Uma aproximação maior (10.000x) mostra melhor na Figura 4.18(a) o aspecto dessas agulhas, com alta composição de Mg, O, e S (Figura 4.18(b)), tais elementos estão presentes em teores de 44,38%; 42,86%; e 7,22%, respectivamente. Essas partes sobrepostas parecem ser um núcleo da fase-5 que não se transformou em cristais, já que o aspecto parece ser de um constituinte que irá se separar, ou seja, que não se dividiu. Tal fato também é observado na Figura 4.17(d), amostra submetida à autoclave por 4h, onde verifica-se que a formação e desenvolvimento da fase-5 foram afetados. Da mesma forma, em M14_1 sujeita à autoclave, além da presença reduzida da fase-5, nota-se seu baixo crescimento, com comprimento médio de 3,24 μm , uma redução de 3,79 μm (Figura 4.18(a)). Sendo assim, o processo de autoclave afetou o desenvolvimento do núcleo da fase-5 como cristal e sua conseqüente formação em cristal.

A reação rápida do MgO com a água para formar hidróxido de magnésio foi um fator primordial para a baixa resistência à compressão das pastas sem adição de ácido cítrico, principalmente nas amostras que foram autoclavadas. A formação rápida do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ impede a reação do MgO com o íon SO_4^{2-} para formar as fases subsulfatas. Dois fatores influenciaram nisso, o primeiro deve-se ao raio de hidratação do SO_4^{2-} , que é aproximadamente 3,79Å, e, portanto, maior do que do Cl^- (3,32Å) (NIGHTINGALE JR, 1959), usado para produzir o cimento MOC. O outro fator é que a concentração de SO_4^{2-} na solução de MgSO_4 é aproximadamente 2,93 mol/L, enquanto do Cl^- na solução de MgCl_2 é 9,02 mol/L (WU et al., 2017). Assim, devido a largura do raio de hidratação e a concentração molar do íon SO_4^{2-} em solução, a probabilidade desse íon se deslocar em direção ao MgO hidratado e reagir com ele é menor no cimento MOS do que, para o íon Cl^- , no cimento MOC.

Considerando o cimento Portland, sabe-se que a microestrutura das pastas de cimento

Figura 4.18: MEV da amostra M14_1, submetida ao processo de autoclave por 2h e com 28 dias de idade, mostrando agulhas mais largas.



Portland submetidas à cura em autoclave é diferente das pastas sujeitas a cura ambiente. Isso se deve à formação de compostos diferentes daqueles formados à cura ambiente. No cimento MOS sem ácido cítrico, o processo de autoclave melhorou a R_c , principalmente com o aumento da razão molar M , para 13 e 14, e, conseqüente aumento da presença da fase-5, como mostra as imagens do MEV (Figura 4.17) e os difratogramas do DRX (Figura 4.14). Nas amostras submetidas à autoclave os difratogramas mostram que em M igual a 13 e 14 a fase-5 ocorre na forma 517 e, também, na forma 512 ou 513. Em M igual a 12, apesar do DRX mostrar a presença da fase 512 ou 513 esta não foi observada no MEV. Isso indica que essa fase não se desenvolveu e o tamanho dos cristais é pequeno, ou seja, para baixos valores de M , no cimento MOS sem ácido cítrico submetido ao processo de autoclave, há aparecimento da fase-5 apesar de seu baixo desenvolvimento.

No cimento Portland, para evitar a formação de compostos fracos – que afetam as propriedades – pesquisadores tem adicionado materiais silicosos (EILERS et al., 1983; BERARDI et al., 1975; ALAWAD et al., 2015). Essa pode ser uma alternativa para melhorar as propriedades mecânicas do cimento MOS autoclavado, já que os materiais silicosos, como a cinza volante, já utilizada tanto em pesquisas com o cimento MOS (WU et al., 2014; ZHANG et al., 2019a) como em outros cimentos à base de MgO (DING; LI, 2005; LI et al., 2013; CHAU et al., 2009), atuam também como fíler preenchendo os vazios e, assim, melhorando a R_c .

Para Amaral et al. (2011) um meio de evitar a rápida formação do $Mg(OH)_2$ é diminuir a taxa de dissolução do MgO e/ou de precipitação do hidróxido de magnésio. Para os autores, isso pode ser conseguido pela adição de moléculas que podem ser adsorvidas pela superfície do MgO,

formando uma camada protetora que inibe a dissolução do MgO. Compostos quelantes⁷, como o ácido cítrico, são bons para se alcançar esse objetivo. Esses compostos também proporcionam estabilidade ao material e segundo Bosbach et al. (1998) podem aumentar a taxa de dissolução de sais solúveis. Por esse motivo, a microestrutura do cimento MOS com ácido cítrico é diferente da sem ácido cítrico.

No cimento MOS com ácido cítrico ocorreu maior formação e crescimento da fase-5 (Figura 4.19). Aos 7 dias de cura ambiente, em M igual a 12 (Figura 4.19(a)), se observa a composição do cimento formada por fase-5, em formato de agulha tanto dentro como fora dos poros. Wu⁸ (2014) apud Zeng et al. (2019) afirmam que após 72h a maior parte do MgO é consumida e a maior porcentagem dos produtos de hidratação corresponde à fase-5. Com o aumento de M, para 13 (Figura 4.19(c)) e 14 (Figura 4.19(e)), ainda para as pastas com ácido cítrico e submetidas à cura ambiente, há maior presença da fase-5. Nesses casos, os cristais em formato de agulha da fase-5 preencheram os poros e as agulhas demonstram serem mais fortes.

Nas pastas com ácido cítrico e expostas à cura ambiente, aos 28 dias de idade a quantidade de cristais da fase-5 é maior. Em M igual a 12 (Figura 4.19(b)) nota-se cristais preenchendo o poro e pequenos cristais fora dos poros. O mesmo verifica-se após o aumento de M para 13 (Figura 4.19(d)) e 14 (Figura 4.19(f)), em que observa-se maior desenvolvimento das agulhas nos poros e, portanto maior preenchimento dos poros. Na pasta com M igual a 12, aos 7 dias os cristais da fase-5 tem em média $10\mu\text{m}$, enquanto aos 28 dias média de $19\mu\text{m}$.

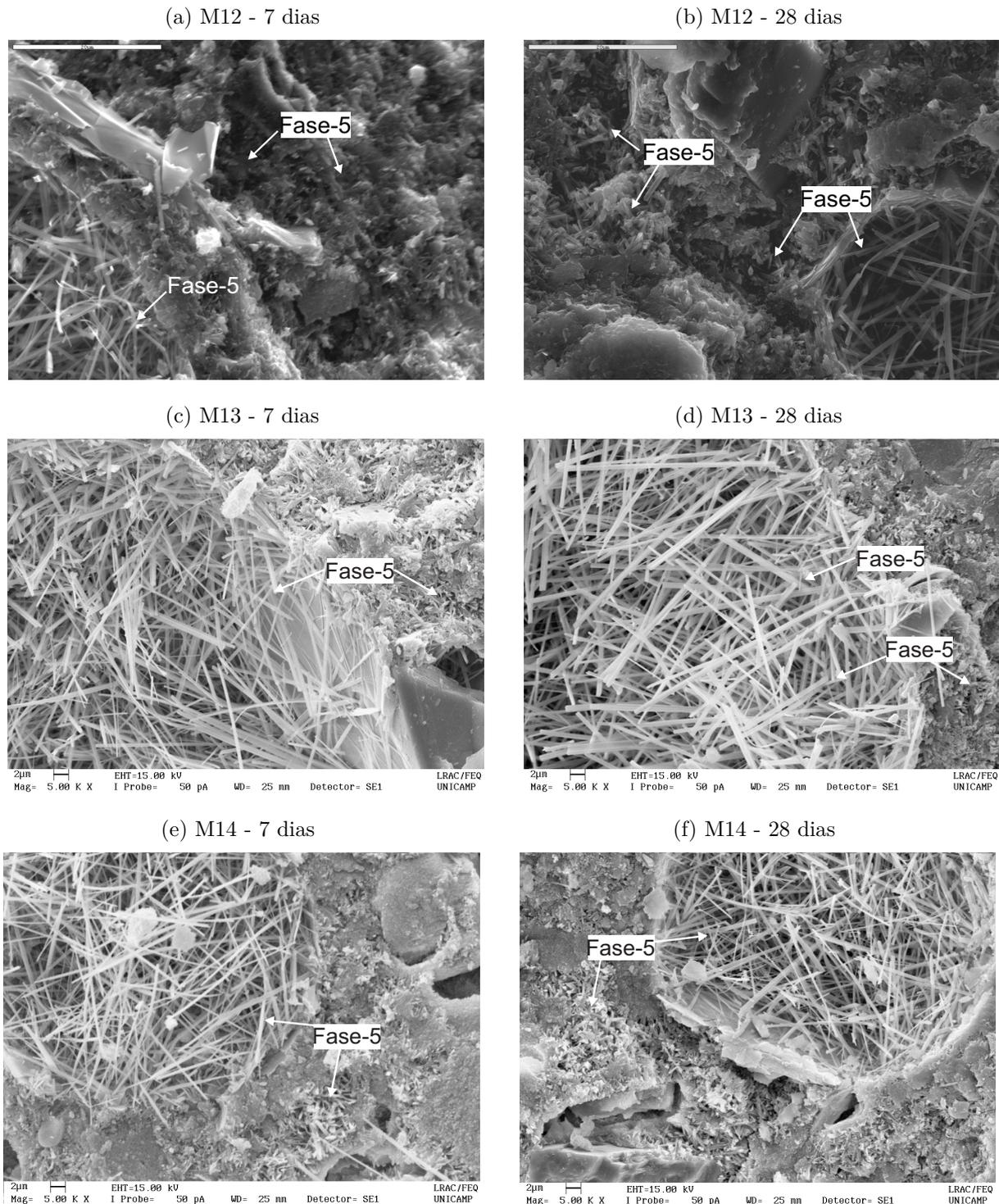
No cimento MOS, com ácido cítrico submetido à cura ambiente, produzido com M igual a 13 e 14, aos 7 dias o tamanho médio dos cristais foi $15,65\mu\text{m}$ e $15,85\mu\text{m}$, e aos 28 dias foi $21,99\mu\text{m}$ e $19,49\mu\text{m}$, respectivamente. Logo, a variação do tamanho dos cristais nas pastas aos 28 dias de idade é muito semelhante. Dessa forma, o aumento da idade acarreta incremento no tamanho dos cristais no cimento MOS com ácido cítrico submetido à cura ambiente, fator que influenciou no desenvolvimento da resistência à compressão. O tamanho das agulhas da fase-5 aos 28 dias é superior ao observado por Wu et al. (2019) ($10 - 15\mu\text{m}$) e Wang et al. (2020) ($10\mu\text{m}$). Isso indica que os cristais, nas pastas de cimento MOS com ácido cítrico sujeitas à cura ambiente, estudadas nesta pesquisa, se desenvolveram mais. Os cristais fora dos poros são menores e crescem em várias direções, assim, quanto maior o espaço disponível mais os cristais cresceram. Além disso, mesmo fora dos poros, a largura media das agulhas da fase-5 aumentou

⁷Quelantes são um grupo de moléculas que promovem a dissolução de compostos orgânicos através da ligação com íons metálicos na superfície do cristal, isso enfraquece as ligações cátion-ânion na estrutura (FURRER; STUMM, 1986). Essas moléculas tem vários campos negativos na mesma molécula, por isso podem ser adsorvidas em direção a carga positiva da superfície do MgO (YATSIMIRSKII; VASILEV, 1960).

⁸WU, C. Y. Fundamental theory and civil engineering application of basic magnesium sulfate cement. Tese (Doutorado) - University of Chinese Academy of Sciences, 2014.

com o avanço da idade, por exemplo, para M igual a 13 aos 7 dias e aos 28 dias foi $0,45\mu\text{m}$ e $0,68\mu\text{m}$, respectivamente. E para M igual a 14 foi $0,3\mu\text{m}$ aos 7 dias e $0,5\mu\text{m}$ aos 28 dias.

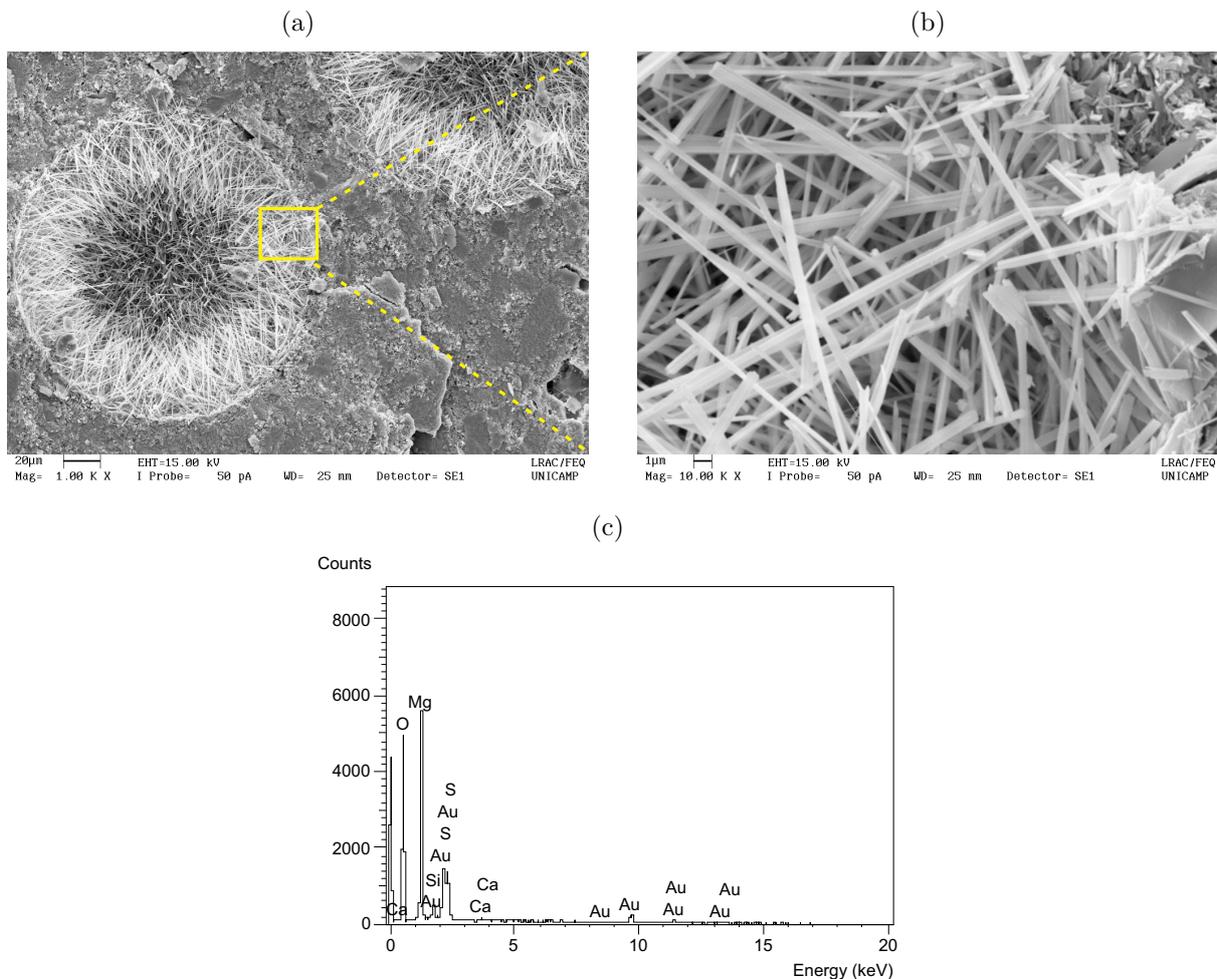
Figura 4.19: MEV do cimento MOS com ácido cítrico submetido à cura ambiente (5.000x): (a), (c) e (e) 7 dias; (b), (d) e (f) 28 dias de idade.



A fase-5 nas amostras da Figura 4.19 é a forma 517, conforme identificação na análise dos

difratogramas do DRX (Item 4.10.1). Nos poros, o núcleo da fase 517 parecem ter se formado nas paredes dos poros e se transformado na forma de cristal, que se desenvolveu em direção ao centro do vazio, como mostra a Figura 4.20(a). Wu et al. (2019) afirmam que a proximidade das agulhas da fase 517 às paredes dos poros favorece a melhor distribuição dessa fase no vazio. Isso se deve ao fato de os poros funcionarem como uma base para a formação do núcleo do cristal da fase, assim com o espaço interno do poro os cristais crescem e se entrelaçam formando uma rede interconectada e embricada (Figura 4.20(b)). Nessas agulhas, como mostra a (Figura 4.20(c)), os principais elementos são Mg, O, e S, presentes em teores de 46,96%; 43,48%; e 5,70%, respectivamente. Esse elementos fazem parte da composição da fase 517, o que justifica a maior presença deles.

Figura 4.20: Amostra do cimento MOS M13_2 submetido à cura ambiente e com 28 dias de idade: (a) Imagem mostrando as agulhas nos poros (1.000x); (b) Ampliação (10.000x) do detalhe; e (c) EDS das agulhas da ampliação.



Nas pastas com ácido cítrico submetidas à cura ambiente, a maior formação da fase-5, especificamente na forma 517 deve-se a ação do ácido cítrico como modificador no cimento

MOS. Amaral et al. (2011) verificaram, por meio de potencial zeta⁹, que a adição do ácido cítrico (AC) reduz a carga positiva na superfície do óxido de magnésio ao se associar com um dos compostos resultantes da Equação 2.3.3, como mostrado na Equação 4.5.1. Conforme Salomão e Pandolfelli (2011) quando o ácido cítrico é adicionado à uma solução com MgO o íon citrato do ácido cítrico é adsorvido rápido em direção a superfície do MgO. Isso resulta na redução da taxa de hidratação do MgO e, assim, significativa redução da quantidade de Mg(OH)₂, como observado no DRX (Figura 4.14(b),(d) e (f)). Além disso, a ação do ácido cítrico também atua no controle da variação linear (Figura 4.13). Por isso, nas amostras com ácido cítrico expostas à cura ambiente não se observou fissuração na microestrutura.

Portanto, a ação do ácido cítrico – principalmente nas amostras submetidas à cura ambiente – formou uma camada semipermeável em torno da superfície do MgO, semelhante ao que ocorre no cimento Portland quando se adiciona ácido tartárico. Quando o cimento Portland é produzido com ácido tartárico forma-se uma camada que retarda a migração da água e prolonga o período de indução, o que acarreta o aumento do tempo de pega e da taxa de endurecimento do material (BISHOP; BARRON, 2006). Em algum momento essa camada se rompe permitindo que a hidratação continue. Além disso, o ácido cítrico aumentou a taxa de dissolução do sal-Epsom em água, que é maior do que o MgCl₂, o que contribuiu para a dissolução mais rápida do sal. Apesar do sal-Epsom ter sido diluído em água, através de agitação mecânica, ainda se observou resquícios dele na solução, motivo pelo qual alguns difratogramas do DRX, principalmente das pastas sem ácido cítrico, apresentam presença de MgSO₄.7H₂O. Assim, a ação do ácido cítrico contribuiu, nas amostras submetidas à cura ambiente, para diluição total do sal-Epsom.

Nesse contexto, considerando os aspectos descritos acima, por inibir a formação do Mg(OH)₂, o ácido cítrico aumentou a trabalhabilidade e, conseqüentemente, a fluidez do cimento MOS, como mostra a Figura 4.3. Em virtude disso, nas pastas de cimento MOS com ácido cítrico submetidas à cura ambiente, o tempo disponível para o processo de hidratação, formação e crescimento dos cristais foi maior, ou seja, a pasta permaneceu em solução saturada por mais tempo do que as outras pastas – sem ácido cítrico, tanto submetidas a cura ambiente quanto sujeitas à autoclave, ou com ácido cítrico submetida ao processo de cura na autoclave. Para Chatterji (2005), nessas condições – solução saturada – o crescimento dos cristais ocorre de forma lenta e tendem a ter o formato semelhante e acicular, similar à uma agulha. Esse foi o formato observado nas amostras com ácido cítrico, que se refere a fase 517.

Em relação ao cimento MOS com ácido cítrico, mas submetido ao processo de autoclave

⁹O potencial zeta fornece indicação de como o superfície do MgO interage com as moléculas de água e do ácido (AMARAL et al., 2011).

(Figura 4.21) o desenvolvimento da fase-5 não ocorreu como o observado nas pastas sujeitas à cura ambiente. Nas amostras autoclavadas por 2h se observa que houve formação da fase-5, sendo que os cristais são pequenos e de aspecto diferente dos observados nas amostras da Figura 4.19, submetidas à cura ambiente.

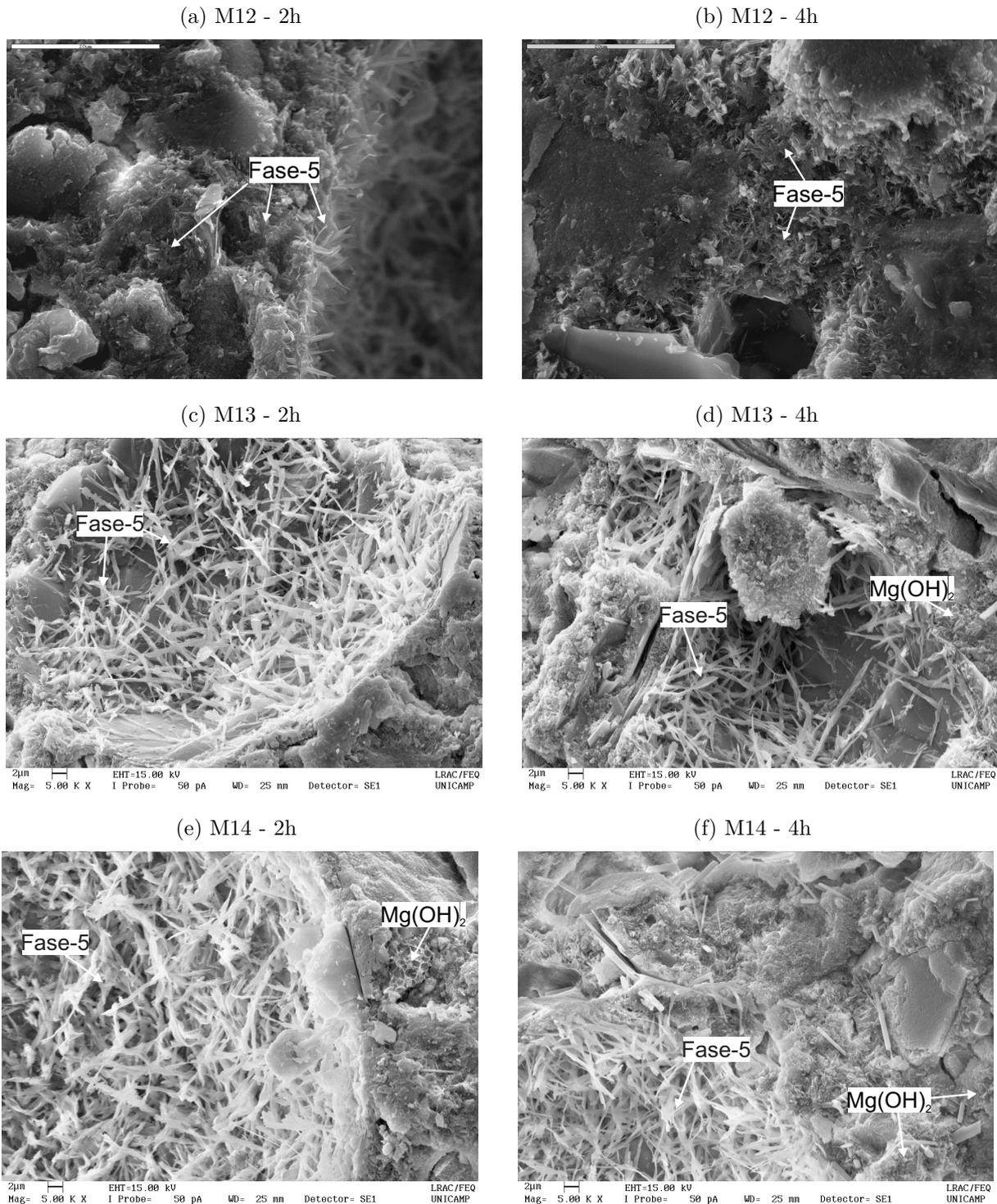
Com a combinação ácido cítrico e cura em autoclave, em M igual a 12 com tempo de cura em autoclave por 2h (Figura 4.21(a)) nota-se a presença da fase-5 dentro e fora dos poros, sendo que, os cristais fora dos poros são menores do que os cristais presentes dentro do vazio. Com aumento de M, para 13 e 14, ainda para o tempo de cura de 2h em autoclave, verifica-se que há maior espaçamento dos cristais dentro dos poros, mas não se observa sua formação fora dos poros. Além disso, é possível ver a superfície da parede do vazio (Figura 4.21(c)), o que evidencia que as agulhas não se desenvolveram como nas pasta com ácido cítrico curadas à temperatura ambiente. Ainda nas amostras com ácido cítrico expostas à autoclave, na pasta de razão molar M igual a 14 (Figura 4.21(e)), verifica-se a presença do $Mg(OH)_2$ – presente também nas outras amostras de M igual a 13 e 14, como identificado no DRX, mas não observado nas imagens do MEV.

Nas pastas com ácido cítrico submetidas à autoclave, com o aumento do tempo de autoclave para 4h, os cristais da fase-5 têm aspecto semelhante ao das pastas autoclavadas por 2h. No cimento MOS com M igual a 12 submetido ao tempo de cura de 4h na autoclave (Figura 4.21(b)), constata-se que não houve considerável formação e desenvolvimento da fase-5. Ainda no cimento MOS com ácido cítrico e autoclavado, com o aumento de M, para 13 e 14, se observa que as agulhas – assim como nas pastas autoclavadas por 2h – não preenchem totalmente os vazios (Figura 4.21(d)), e ainda que há presença do $Mg(OH)_2$. Apesar disso, nota-se que, nessas pastas, houve maior formação dos cristais da fase-5 (Figura 4.21(d) e (f)), fato evidenciado pelo aumento na intensidade dos picos da fase-5 no DRX dessas amostras.

O baixo crescimento da fase-5 nas pastas com ácido cítrico submetidas à autoclave, como mostra a Figura 4.22(a), se deve à rápida hidratação proporcionada pelo processo de autoclave, assim, não houve tempo suficiente para os cristais da fase-5 se desenvolverem. Por esse motivo não se observa o entrelaçamento dessa fase nos poros, que cresceu a partir da base dos poros e lá permaneceu aderida, como mostra a Figura 4.22(b), que detalha em uma amostra com M igual a 14 o aumento de 10.000x nas agulhas em um vazio. Os principais elementos presentes nas agulhas da Figura 4.22(c) são Mg, O e S, com teores de 51,68%; 41,67%; e 3,74%, respectivamente.

No cimento MOS com ácido cítrico submetido ao processo de autoclave, a fase-5 pode ser tanto a forma 512 ou 513 como a forma 517, sendo que há maior presença da fase 512 ou

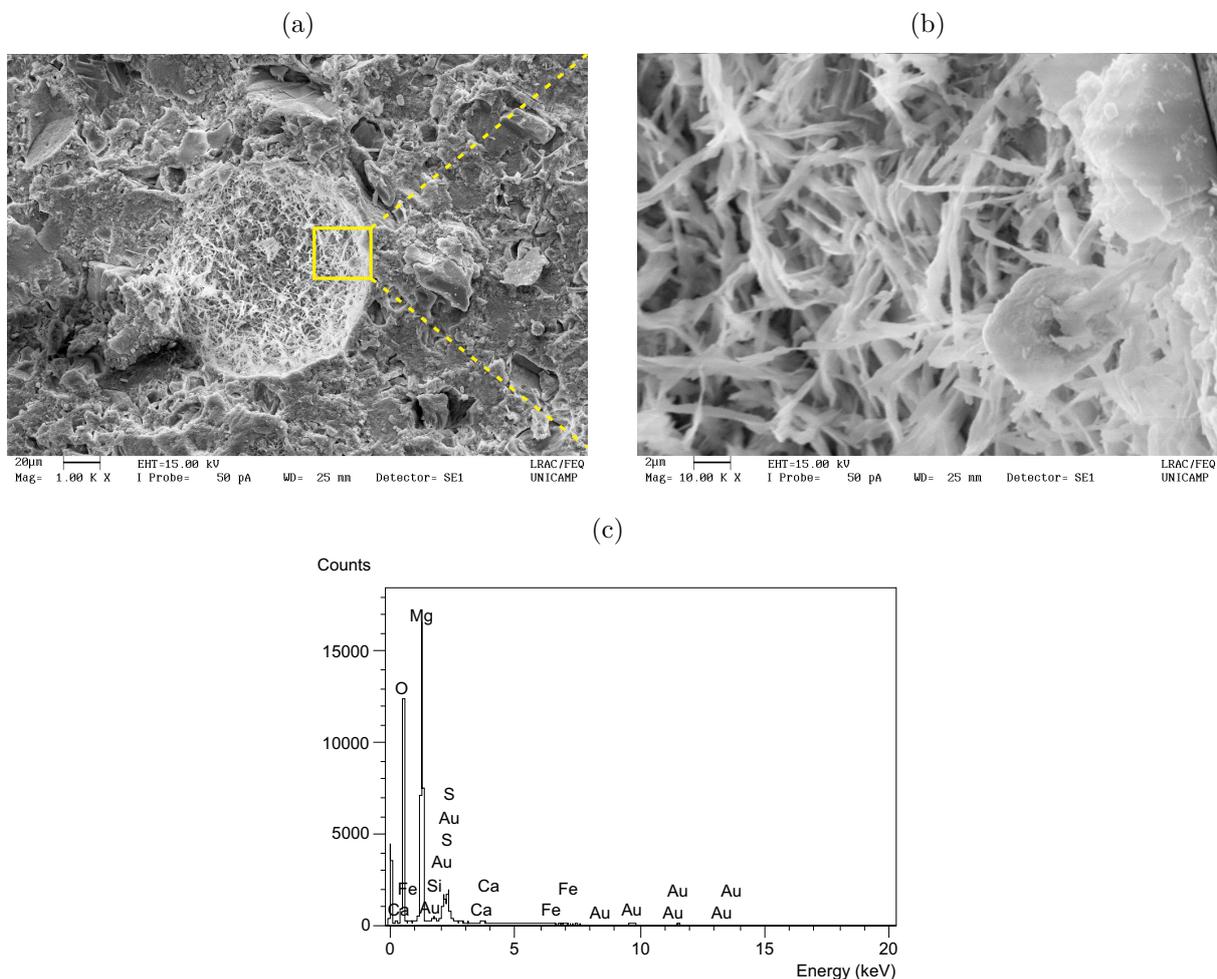
Figura 4.21: MEV do cimento MOS com ácido cítrico submetido à cura em autoclave e com 28 dias de idade (5.000x): (a), (c) e (e) por 2h; (b), (d) e (f) por 4h



513, como verificado no DRX. Nesse contexto, há uma tendência da fase 517 se desenvolver de forma lenta e principalmente à baixa temperatura uma vez que à alta temperatura e pressão, o maior crescimento e desenvolvimento foi da fase 512 ou 513. Logo, o ambiente da autoclave, que

promove a rápida perda de água, proporciona menos água para o desenvolvimento das reações e para formação das fases subsulfatas, o que resultou, principalmente, na formação da fase 512 ou 513, com menos moléculas de água. Além do mais, esse ambiente também propicia maior quantidade de vazios, pois, devido à elevada temperatura, a água de preenchimento nesses vazios evapora. Todos esses fatores justificam, nas amostras autoclavadas, os resultados de resistência à compressão e resistência à água, menores do que nas pastas com ácido cítrico submetidas à cura ambiente.

Figura 4.22: MEV do cimento MOS M14_2 submetido ao processo de autoclave por 2h e com 28 dias de idade: (a) Imagem mostrando as agulhas nos poros (1.000x); (b) Ampliação (10.000x) do detalhe; e (c) EDS das agulhas da ampliação.



A presença do MgO também pode ter influenciado esses resultados de resistência à compressão e resistência à água. Apesar de se observar na microestrutura a baixa presença de MgO sabe-se que há presença dele nas amostras, como mostra as análises dos difratogramas na Figura 4.14. O MgO não-reagido se distribui nos vazios entre os cristais e podem ter um efeito de microagregado, como já relatado anteriormente, reduzindo a porosidade e aumentando a R_c .

Além disso, o MgO, presente no material já endurecido, pode se depositar entre os cristais da fase-5 e impedir seu entrelaçamento (LI et al., 2020b). O tamanho dos grãos do MgO também pode ter influenciado, pois grãos de tamanho menor preenchem mais os vazios, fator que reduz a absorção de água e a porosidade e, como resultado aumenta a R_c e à resistência à água. Outros fatores que também podem afetar as propriedades é a relação molar MgO/MgSO₄ e a relação a/MgO.

Com o aumento de M nas amostras sem ácido cítrico a cura em autoclave por 4h melhorou a densificação do cimento MOS, o que resultou em aumento da R_c em relação à condição de cura ambiente. No cimento MOS com ácido cítrico, a autoclave proporciona a formação de pequenos cristais aciculares (em formato de agulha mais finos) indicando uma microestrutura com menor desenvolvimento das fases subsulfatas. Essas agulhas têm comprimento menor, parecem ser fracas, e não se observa seu entrelaçamento.

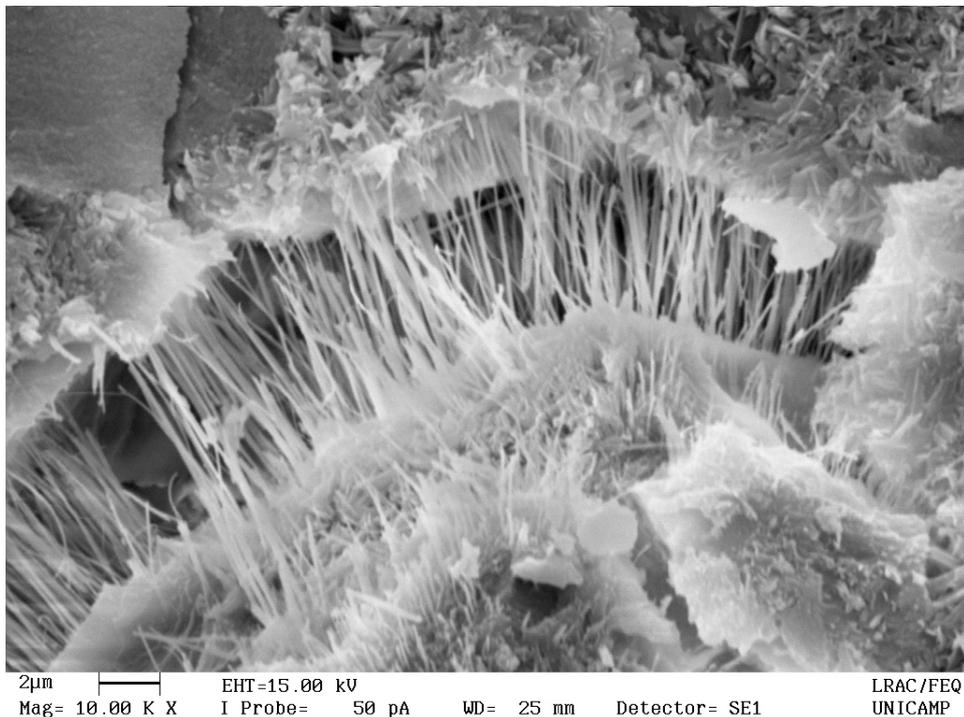
Em contrapartida, nas pastas com ácido cítrico expostas à cura ambiente as agulhas da fase 517 são longas e há uma tendência de serem mais fortes. Ainda nessas amostras, com o aumento de M, para 13 e 14, houve acréscimo na quantidade de picos da fase 318 e de intensidade nos picos da fase 517, principalmente em M igual a 14 (Figura 4.14 (e)). No ensaio do tempo de pega verificou-se que com o aumento de M (para 13 e 14) o tempo final de pega diminuiu. Assim, a formação da fase 318 em conjunto com a fase 517 e um maior tempo de pega evidencia que, com maior relação a/MgO há maior presença da fase-5 pura. Por outro lado, com o aumento de M, por exemplo na pasta M14_2 sujeita à cura ambiente, apesar da fase-5 aparecer combinada com a fase-3 em mais picos do que em M12_2 também submetida à cura ambiente, a R_c aumentou mais rápido nas idades iniciais. Isso se deve ao maior prolongamento dos períodos de indução e desaceleração durante o processo de hidratação. Esse cenário, proporcionou maior tempo para formação e o desenvolvimento da fase-5 nas idades iniciais, fato que proporcionou, na pasta M14_2 submetida à cura ambiente, maior R_c já aos 7 dias (41,15 MPa).

O formato de agulha da fase 517, nas amostras com ácido cítrico expostas à cura ambiente, promoveu o entrelaçamento entre os cristais, semelhante a uma rede interconectada formando camadas dentro e na superfície dos poros, circundando-os. Esse entrelaçamento das agulhas favorece o aumento da resistência e da estabilidade volumétrica (RUNČEVSKI et al., 2013), o que reduz os vazios, e, conseqüentemente a porosidade. No cimento MOS, a redução da porosidade acarreta diminuição da absorção de água e, portanto, a resistência à água é maior. Esses fatores sugerem que o formato agulha da fase-5 promove uma estrutura mais compacta, similar ao que ocorre, de acordo com Wu et al. (2015) no cimento MOC. Além disto, os cristais que se formam nas paredes dos poros contribuem para melhoria na densificação da microestrutura e da resistência nas paredes dos poros. É possível ainda que a melhoria da resistência da

parede dos poros tenha beneficiado a estabilidade linear dessas pastas.

Salienta-se que a estrutura compacta do cimento MOS com ácido cítrico submetido à cura ambiente dificulta a entrada de água e ar no interior do material. Isso pode proporcionar o uso do cimento MOS para produção de concretos como propôs Zeng et al. (2019) e Zhu et al. (2020). Acrescenta-se ainda, que a formação de uma rede interconectada entre as agulhas da fase-5, como mostra a Figura 4.23, é semelhante à formada quando se utiliza fibras em materiais cimentícios. Essa ligação entre as agulhas favorece o fechamento de fissuras no próprio cimento MOS e ainda pode possibilitar a esse cimento ser uma alternativa de material de recuperação em estruturas de concreto armado, fato que precisa ser estudado.

Figura 4.23: Rede interconectada entre as agulhas da fase-5 proporcionando o fechamento de abertura no interior do cimento MOS com M igual a 14 e 28 dias de idade (amostras submetida a cura ambiente).



Quanto à composição do cimento MOS sabe-se que essa depende dos materiais empregados no preparo do material, da utilização ou não de adições e/ou aditivos, do tipo de cura e, ainda de diversos outros fatores. Segundo Deng¹⁰ (2005) apud Xun et al. (2020) existem 3 modelos de microestrutura da matriz do cimento MOS:

(1) $Mg(OH)_2$ + fase-5

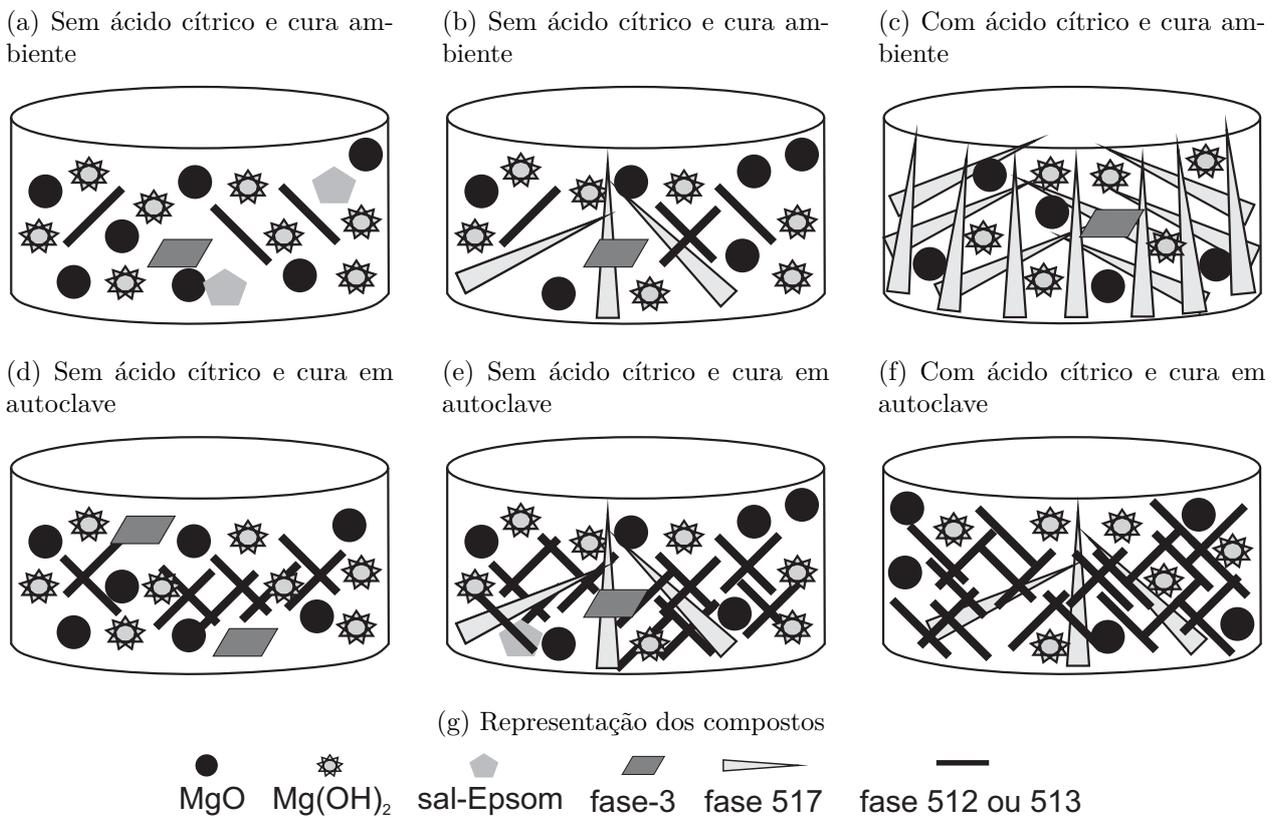
¹⁰DENG, D. H. A study on the theories and techniques for improving the properties of MgO-based basic salt cements and their articles. Central South University, Changsha, China, 2005.

(2) $Mg(OH)_2 + MgO + \text{fase-5}$

(3) fase-5

No entanto de acordo com várias pesquisas (WU et al., 2017; QIN et al., 2018b; XUN et al., 2020), quando se considera o cimento MOS com ácido submetido à cura ambiente, o modelo 2 é o que melhor representa o material. Nesta pesquisa, a partir dos constituintes observados nos resultados do DRX e do MEV construiu-se os modelos apresentados na Figura 4.24.

Figura 4.24: Modelos da microestrutura: (a), (b), (d) e, (e), sem ácido cítrico; (c) e (f), com ácido cítrico.



A microestrutura do cimento MOS sem adição de ácido cítrico e submetido à cura ambiente pode ser formada basicamente de $Mg(OH)_2$, MgO , sal-Epsom, fase 318, fase 512 ou 513 (Figura 4.24 (a)). Com o aumento de M não há formação a fase 318 e ocorre formação da fase 517 (Figura 4.24 (b)). Logo, tem-se 2 modelos que representam a pasta sem ácido cítrico sujeita à cura ambiente. Enquanto a pasta com ácido cítrico e submetida à mesma condição de cura, é formada de $Mg(OH)_2$, MgO , fase 318 e fase 517 (Figura 4.24 (c)). Na pasta com essas configurações, com o aumento de M a formação da fase-3 aumenta.

O uso da autoclave para a cura do cimento MOS sem ácido cítrico proporciona a formação, principalmente de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO , sal-Epsom, fase-3 e fase 512 ou 513 (Figura 4.24 (d)), e com o aumento de M ocorre a formação da fase 517 (Figura 4.24 (e)). Assim, há também dois modelos para o cimento MOS sem ácido cítrico e submetido à cura em autoclave. A microestrutura do cimento MOS com ácido cítrico submetido ao processo de autoclave é constituída principalmente por: MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e fase 512 ou 513 (Figura 4.24 (f)), podendo haver formação da fase-3 e presença do sal-Epsom. Portanto, existe uma tendência da fase 512 ou 513 se formar principalmente à alta temperatura e da fase 517 se formar sob ação do ácido cítrico e à baixa temperatura. Dos modelos apresentados para a microestrutura do cimento MOS estudado nesta pesquisa o modelo C (Figura 4.24(c)), formado principalmente por MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e fase 517, propicia maior presença da fase 517 e, portanto, maior resistência mecânica.

Dessa forma, o processo de autoclave, conhecido por melhorar a resistência do concreto de cimento Portland, não atua da mesma forma no cimento MOS. O emprego da autoclave aumentou a resistência das pastas sem ácido cítrico. Apesar disso, o cimento MOS requer uso de um inibidor da hidratação do MgO , no caso em questão, o ácido cítrico, e um processo de cura mais lento. A combinação do ácido cítrico com o processo de cura ambiente mostrou-se melhor alternativa para esse tipo de material. Além disso, pode-se melhorar a densificação e reduzir o tempo de cura pelo uso de adições minerais. No entanto é preciso ter cautela com o uso de adições minerais, uma vez que pesquisas (WU et al., 2016a; XUN et al., 2020) mostram que a utilização de teores altos pode afetar a resistência mecânica devido à elevada absorção de água pelo pó mineral. Isso pode resultar em quantidade de água insuficiente, no processo de hidratação, para formação da fase 517.

Estudos mostram que o uso associado em conjunto de ácido cítrico e teores de 40% a 50% de cinza volante (LI et al., 2014; WU et al., 2014), ou de outro tipo de adição mineral combinada com ácido (ZHANG et al., 2019a; XUN et al., 2020) proporcionaram resultados satisfatórios. Assim sendo, a produção do cimento MOS com ácido cítrico e adição mineral, como a cinza volante, poderá proporcionar bons resultados de propriedades mecânicas. Acrescenta-se que, geralmente, as adições minerais empregadas na produção de materiais na construção civil são resíduos resultantes de processos industriais, sendo assim, seu uso uma forma de reparação ambiental.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Esta tese tem como ineditismo mostrar a influência da autoclave como método de cura e a importância do ácido cítrico como modificador no processo de hidratação do cimento MOS. Assim, o principal objetivo desse trabalho foi estudar o efeito do processo de autoclavagem, da razão molar $MgO/MgSO_4$ e da adição de ácido cítrico nas propriedades mecânicas e microestruturais do cimento MOS. Dessa forma, o cimento MOS submetido à cura ambiente, e, também, à alta temperatura e pressão foi avaliado. As pastas também foram analisadas quanto ao efeito modificador do ácido cítrico. Assim, as seguintes conclusões foram obtidas:

- (a) Como modificador o ácido cítrico altera os produtos de hidratação e, por consequência a microestrutura do cimento MOS. Promove, assim, formação da fase-5;
- (b) A associação entre o uso do ácido cítrico e a cura ambiente promovem a formação do cimento MOS tendo como principal composto a fase 517, que com seu formato de agulha forma uma rede interconectada tridimensional que proporciona a melhoria da resistência à compressão e resistência à água e, ainda maior controle da variação linear;
- (c) Nas amostras com ácido cítrico submetidas à cura ambiente, quanto maior a razão molar M , maior a resistência à compressão já aos 7 dias, fator importante para produção de artefatos e produtos voltados à indústria da construção civil;
- (d) A cura em autoclave para o cimento MOS sem ácido cítrico, para baixa razão molar $MgO/MgSO_4$ (igual a 12) e tempo de cura de até 2h aumenta a resistência à flexão. Por outro lado, reduz a resistência à compressão e a resistência à água;
- (e) O processo de autoclave acelera a hidratação do cimento MOS e promove a formação de $Mg(OH)_2$ e, principalmente, da fase 512 ou 513 tanto no cimento MOS sem quanto com ácido cítrico. Em relação à fase 517, a cura em autoclave proporciona menor formação dessa

fase. Logo, há uma tendência da fase 512 ou 513 se formar à alta temperatura e a fase 517 à baixa temperatura;

- (f) A combinação do uso do ácido cítrico com a cura em autoclave proporciona resultados de resistência à compressão e resistência à água menores do que para o cimento MOS com ácido cítrico submetido à cura ambiente.

Portanto, o cimento MOS produzido e curado em autoclave com as especificações adotadas nessa pesquisa possui limitações. Tal fato se deve à alta temperatura e pressão do processo de autoclave – que proporciona rápida hidratação do cimento MOS, que requer, nas condições adotadas, lenta hidratação. Dessa forma, a melhor alternativa para produção do cimento MOS é o uso do ácido cítrico e o método de cura ambiente, que promovem a formação da fase 517. Essa fase tem alta resistência à água, proporcionando o uso desse material em ambientes externos e/ou sujeitos à água. Além disso, controla a variação linear, fator essencial para a aplicação do material para produção, por exemplo, de placas cimentícias para uso na construção a seco, que tem demonstrado ser o principal campo de aplicação para os cimentos magnesianos.

5.1 Possíveis linhas de pesquisas

A partir deste trabalho propõe-se como futuras linhas de pesquisa:

- (a) Análise da influência do ácido combinado com adição mineral no cimento MOS submetido à cura em autoclave;
- (b) Reforço da matriz de cimento MOS, por meio de fibras com adição ou não de ácidos fracos, para analisar a interface fibra/matriz e observar as mudanças nas propriedades mecânicas, principalmente na resistência à flexão, e na densificação da microestrutura;
- (c) Produção de placas planas e aplicação em protótipos de construções a seco para verificação do desempenho mecânico e estrutural.
- (d) Produção de artefatos cimentícios à base do cimento MOS com adição de ácidos fracos em conjunto com subprodutos industriais silicosos e verificação da influência da formação de silicatos hidratados de magnésio nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Referências Bibliográficas

- ABNT. **NBR 15261: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da variação dimensional (retratação ou expansão linear)**. 2005. ABNT Rio de Janeiro, Brasil.
- ABNT. **NBR 9778: Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. 2005a. ABNT Rio de Janeiro, Brasil.
- ABNT. **NBR 13279: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos—determinação da resistência à tração na flexão e à compressão**. 2005b. ABNT Rio de Janeiro, Brasil.
- ABNT. **NBR 16607: Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega**. 2018. ABNT Rio de Janeiro, Brasil.
- ACI Committee 516. High pressure steam curing: Modern practice, and properties of autoclaved products. **Journal of the American Concrete Institute**, American Concrete Institute, v. 62, p. 869–908, 1965.
- AÏTCIN, P. C. **Concreto de alto desempenho**. São Paulo: Pini, 2000.
- ALAWAD, O. A.; ALHOZAIMY, A.; JAAFAR, M. S.; AZIZ, F. N. A.; AL-NEGHEIMISH, A. Effect of autoclave curing on the microstructure of blended cement mixture incorporating ground dune sand and ground granulated blast furnace slag. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, Springer, v. 9, n. 3, p. 381–390, 2015.
- AMARAL, L.; OLIVEIRA, I.; BONADIA, P.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration. **Ceramics International**, Elsevier, v. 37, n. 5, p. 1537–1542, 2011.
- AMARAL, L.; OLIVEIRA, I.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, V. Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (mgo) hydration. **Ceramics International**, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 1047–1054, 2010.
- ARAÚJO, C. A. Bibliometria: evolução histórica e questões atuais. **Em questão**, v. 12, n. 1, p. 11–32, 2006.
- BA, M.; XUE, T.; HE, Z.; WANG, H.; LIU, J. Carbonation of magnesium oxysulfate cement and its influence on mechanical performance. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 223, p. 1030–1037, 2019.

- BAMFORTH, P.; PRICE, W. F.; EMERSON, M. **An International Review of Chloride Ingress Into Structural Concrete: A Trl Report (Trl 359)**. United Kingdom: Thomas Telford, 1997.
- BEAUDOIN, J.; FELDMAN, R. The flow of helium into the microspaces of magnesium oxysulfate cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 5, p. 585–596, set. 1977.
- BEAUDOIN, J.; FELDMAN, R. The significance of helium diffusion measurements in studying the removal of structural water in inorganic hydrated systems. **Cement and Concrete Research**, v. 8, n. 2, p. 223–231, mar. 1978. ISSN 00088846.
- BEAUDOIN, J.; RAMACHANDRAN, V. Strength development in magnesium oxysulfate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 8, n. 1, p. 103–112, jan. 1978. ISSN 00088846.
- BEAUDOIN, J. J.; RAMACHANDRAN, V. S. Strength development in magnesium oxychloride and other cements. **Cement and Concrete Research**, v. 5, n. 6, p. 617–630, 1975.
- BERARDI, M. C.; CHIOCCHIO, G.; COLLEPARDI, M. The influence of precuring on the autoclave hydration of quartz-tricalcium silicate mixtures. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 5, n. 5, p. 481–487, 1975.
- BIRCHAL, V.; ROCHA, S.; CIMINELLI, V. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 14-15, p. 1629–1633, 2000.
- BISCHOFF, J. L.; SEYFRIED, W. E. Hydrothermal chemistry of seawater from 25 degrees to 350 degrees C. **American Journal of Science**, v. 278, n. 6, p. 838–860, 1978.
- BISHOP, M.; BARRON, A. R. Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfonate: analytical and spectroscopic study. **Industrial & engineering chemistry research**, ACS Publications, v. 45, n. 21, p. 7042–7049, 2006.
- BOSBACH, D.; HALL, C.; PUTNIS, A. Mineral precipitation and dissolution in aqueous solution: in-situ microscopic observations on barite (001) with atomic force microscopy. **Chemical Geology**, Elsevier, v. 151, n. 1-4, p. 143–160, 1998.
- BRASIL. **Relatório Técnico - Perfil da Magnesita**. Brasília: Ministério de Minas e Energia - MME, 2009. Acesso em: 05 de setembro de 2018. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/36108/448620/Relat%C3%B3rio+N%C2%B040_Perfil+da+Magnesita.doc/59757974-5782-e663-5bee-0035ca8d9895?version=1.0>.
- CANTERFORD, J. H. Magnesia—An important Industrial Mineral: A Review of Processing Options and Uses. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 2, n. 1-2, p. 57–104, 1985. ISSN 0882-7508, 1547-7401.
- CARVALHO, M. A.; JÚNIOR, C. C.; JUNIOR, H. S.; TUBINO, R.; CARVALHO, M. T. Microstructure and mechanical properties of gypsum composites reinforced with recycled cellulose pulp. **Materials Research**, SciELO Brasil, v. 11, n. 4, p. 391–397, 2008.
- CHATTERJI, S. Aspects of generation of destructive crystal growth pressure. **Journal of crystal growth**, Elsevier, v. 277, n. 1-4, p. 566–577, 2005.

- CHATTERJI, S.; THAULOW, N. Unambiguous demonstration of destructive crystal growth pressure. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 27, n. 6, p. 811–816, 1997.
- CHAU, C.; CHAN, J.; LI, Z. Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar. **Cement and Concrete Composites**, v. 31, n. 4, p. 250–254, 2009.
- CHAU, C.; QIAO, F.; LI, Z. Microstructure of magnesium potassium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 25, n. 6, p. 2911–2917, 2011.
- CHAUDHURI, B. **Studies on magnesium oxychloride and magnesium oxysulphate cements**. 167 f. Tese de Doutorado - Department of Chemical Technology, University of Calcutta, 1987.
- CHEN, F. Study on preparation and properties of modified magnesium oxysulfate cements. **Chemical Engineering Transactions**, v. 62, p. 973–978, 2017.
- CHEN, W.; WU, C.; ZHANG, H.; ZHANG, W.; CHEN, B.; JIANG, N. Study of Alternating Current Impedance of Basic Magnesium Sulfate Cement. **Materials Science Forum**, v. 896, p. 97–103, 2017.
- CHEN, Y.; WU, C.; YU, H.; CHEN, W.; CHEN, C.; ZHENG, S.; CHEN, F. Study of using light-burned dolomite ores as raw material to produce magnesium oxysulfate cement. **Advances in Cement Research**, v. 30, n. 10, p. 437–450, 2018.
- CHESNY, H. H. Magnesium compounds from ocean water. **Industrial & Engineering Chemistry**, ACS Publications, v. 28, n. 4, p. 383–390, 1936.
- COLE, W.; DEMEDIUK, T. X-Ray, thermal, and Dehydration studies on Magnesium oxychlorides. **Australian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 234, 1955.
- DEHUA, D.; CHUANMEI, Z. The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement. **Cement and Concrete Research**, p. 7, 1999.
- DEMEDIUK, T.; COLE, W. F. A study of Mangesium Oxysulphates. **Australian Journal of Chemistry**, v. 10, n. 3, p. 287–294, 1957.
- DENG, D. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement. **Cement and concrete research**, v. 33, n. 9, p. 1311–1317, 2003.
- DING, Z.; LI, Z. Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 1, p. 11–18, 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.
- DONG, H.; UNLUER, C.; YANG, E.-H.; AL-TABBAA, A. Synthesis of reactive mgo from reject brine via the addition of NH_4OH . **Hydrometallurgy**, Elsevier, v. 169, p. 165–172, 2017.

- DONG, H.; UNLUER, C.; YANG, E.-H.; AL-TABBAA, A. Recovery of reactive mgo from reject brine via the addition of NaOH. **Desalination**, Elsevier, v. 429, p. 88–95, 2018.
- EILERS, L. H.; NELSON, E. B.; MORAN, L. K. et al. High-temperature cement compositions-pectolite, scawtite, truscottite, or xonotlite: which do you want? **Journal of Petroleum Technology**, Society of Petroleum Engineers, v. 35, n. 07, p. 1–373, 1983.
- ENRICH, L. **Artificial stone or cement**. 1891. United States patent US 448,513.
- ENRICH, L. **Manufacture of cement**. 1892. United States patent US 486,444.
- EUBANK, W. R. Calcination Studies of Magnesium Oxides. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 34, n. 8, p. 225–229, 1951.
- FEBRERO, F.; CALERO, C.; MORAGA, M. Á. A systematic mapping study of software reliability modeling. **Information and Software Technology**, v. 56, n. 8, p. 839–849, 2014.
- FEITKNECHT, W.; HELD, F. Über die Hydroxychloride des Magnesiums. **Helvetica Chimica Acta**, v. 27, n. 1, p. 1480–1495, 1944.
- FLEET, M. E.; KNIPE, S. W. Structure of magnesium hydroxide sulfate [$2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2$] and solid solution in magnesium hydroxide sulfate hydrate and caminite. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 53, n. 3, p. 358–363, 1997.
- FRUHWIRTH, O.; HERZOG, G. W.; HOLLERER, I.; RACHETTI, A. Dissolution and hydration kinetics of MgO. p. 17, 1985.
- FU, J.; LIANG, W.; WANG, H.; HE, Z. Synthesis and characterization of $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ flake powders. **Journal of Central South University of Technology**, v. 18, n. 6, p. 1871–1876, 2011.
- FURRER, G.; STUMM, W. The coordination chemistry of weathering: I. dissolution kinetics of $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ and BeO. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Elsevier, v. 50, n. 9, p. 1847–1860, 1986.
- GAO, C.; LI, X.; FENG, L.; XIANG, Z.; ZHANG, D. Preparation and thermal decomposition of $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanowhiskers. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 551–554, 2009.
- GARTNER, E.; SUI, T. Alternative cement clinkers. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 114, p. 27–39, 2018.
- GESOĞLU, M. Influence of steam curing on the properties of concretes incorporating metakaolin and silica fume. **Materials and structures**, v. 43, n. 8, p. 1123–1134, 2010.
- GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 6. ed. São Paulo: Atlas, 2017.
- GOMES, C. E. M. Alternative Binder for Fibercement Building Materials. **Advanced Materials Research**, v. 753-755, p. 616–622, 2013. ISSN 1662-8985.
- GOMES, C. E. M.; CAMARINI, G. Magnesium Oxysulfate Fibercement. **Key Engineering Materials**, v. 600, p. 308–318, 2014.

- GOMES, C. M.; OLIVEIRA, A. D. S. de. Chemical phases and microstructural analysis of pastes based on magnesia cement. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 615–620, 2018.
- GOMES, C. M.; OLIVEIRA, A. K. D. S. de. Effects of filler carbonates on magnesium-oxide based pastes. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 262, p. 119913, 2020.
- GRAY, C. D.; KINNEAR, P. R. **IBM SPSS statistics 19 made simple**. New York: Psychology Press, 2012.
- GRECIAN MAGNESITE S. A. Magnesia cements: over a hundred years old but still novel. In: **Industrial Minerals Annual Forum - Minerals in Architectural Markets**. Europa: Grecian, 2000. Disponível em: <<http://www.grecianmagnesite.com/sites/default/files/Magnesite%20Cements%20-%20Presentation%20at%20Industrial%20Minerals%20Annual%20Forum%20-%20Minerals%20in%20Architectural%20Markets.pdf>>.
- GRECIAN MAGNESITE S. A. **Construction**. 2018. Acesso em: 10 setembro de 2018. Disponível em: <<http://www.grecianmagnesite.com/markets/construction/>>.
- GREEN, J. Calcination of precipitated Mg(OH)₂ to active MgO in the production of refractory and chemical grade MgO. **Journal of Materials Science**, v. 18, n. 3, p. 637–651, 1983.
- GU, K.; CHEN, B. Research on the incorporation of untreated flue gas desulfurization gypsum into magnesium oxysulfate cement. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 271, p. 122497, 2020.
- GUO, T.; WANG, H.; YANG, H.; CAI, X.; MA, Q.; YANG, S. The mechanical properties of magnesium oxysulfate cement enhanced with 517 phase magnesium oxysulfate whiskers. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 844–850, 2017.
- HAMADA, E.; ISHIZAWA, N.; MARUMO, F.; OHSUMI, K.; SHIMIZUGAWA, Y.; REIZEN, K.; MATSUNAMI, T. Structure of Mg₆SO₂(OH)₁₄ determined by micro single-crystal X-ray diffraction. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 52, n. 2, p. 266–269, 1996.
- HARRISON, J. New cements based on the addition of reactive magnesia to portland cement with or without added pozzolan. In: **Proc., CIA Conference: Concrete in the Third Millennium**. Brisbane, Australia: CIA Conference, 2003.
- HAYMON, R. M.; KASTNER, M. Hot spring deposits on the east pacific rise at 21 n: preliminary description of mineralogy and genesis. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 53, n. 3, p. 363–381, 1981.
- HAYMON, R. M.; KASTNER, M. Caminite: a new magnesium-hydroxide-sulfate-hydrate mineral found in a submarine hydrothermal deposit, east pacific rise, 21 N. **American Mineralogist**, v. 71, p. 819–825, 1986.
- HE, P.; POON, C. S.; TSANG, D. C. Effect of pulverized fuel ash and CO₂ curing on the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC). **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 97, p. 115–122, 2017a.

- HE, P.; POON, C. S.; TSANG, D. C. Using incinerated sewage sludge ash to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement (MOC). **Construction and Building Materials**, v. 147, p. 519–524, 2017b.
- HEIDBERG, B.; BREDOW, T.; LITTMANN, K.; JUG, K. Ceramic hydration with expansion. the structure and reaction of water layers on magnesium oxide. a cyclic cluster study. **Materials Science-Poland**, Citeseer, v. 23, n. 2, p. 501–508, 2005.
- HERRERA, M. A Comparison of Critical Properties of Magnesium Oxysulfate and Magnesium Oxychloride Cements as Used in Sprayed Fire Resistive Coatings. In: LIEFF, M.; STUMPF, F. (Ed.). **Fire Resistive Coatings: The Need for Standards**. Pennsylvania: ASTM International, 1983. p. 94–94–8. ISBN 978-0-8031-0214-9.
- HINCAPIE, A. M.; CINCOTTO, M. A. Efeito de retardadores de pega no mecanismo de hidratação e na microestrutura do gesso de construção. **Ambiente Construído**, v. 1, n. 2, p. 7–16, 1997.
- HIROTA, K.; OKABAYASHI, N.; TOYODA, K.; YAMAGUCHI, O. Characterization and sintering of reactive MgO. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 3, p. 319–326, 1992. ISSN 00255408.
- HOHELLA JR, M. F.; KEEFER, K. D.; BERNARD, H. The crystal chemistry of a naturally occurring magnesium hydroxide sulfate hydrate, a precipitate of heated seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 47, n. 11, p. 2053–2058, 1983.
- IRWIN, R. G. **Preparing magnesium oxychloride and/or oxysulfate cements**. 1979. United States patent US 4158570.
- JEROCH, W. **Magnesium cement and process of manufacturing same**. 1906. United States patent US 833,930.
- JIANGXIONG, W.; YIMIN, C.; YONGXIN, L. The reaction mechanism between mgo and microsilica at room temperature. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, Springer, v. 21, n. 2, p. 88–91, 2006.
- JIN, F.; AL-TABBAA, A. Strength and hydration products of reactive mgo–silica pastes. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, v. 52, p. 27–33, 2014a.
- JIN, F.; AL-TABBAA, A. Characterisation of different commercial reactive magnesia. **Advances in Cement Research**, v. 26, n. 2, p. 101–113, 2014b.
- JIN, F.; GU, K.; ABDOLLAHZADEH, A.; AL-TABBAA, A. Effects of different reactive mgos on the hydration of MgO-activated GGBS paste. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 7, p. B4014001, 2013.
- KAHLE, K. Mechanism of formation of magnesium sulphate cement. **Silikattecnic**, v. 23, n. 5, p. 148–151, 1972.
- KAKEMI, M.; HANNANT, D. Effect of autoclaving on cement composites containing polypropylene, glass and carbon fibres. **Cement and Concrete Composites**, v. 18, n. 1, p. 61–66, 1996.

- KALOUSEK, G. L. Studies on the cementitious phases of autoclaved concrete products made of different raw materials. **Journal of the American Concrete Institute**, American Concrete Institute, v. 25, p. 365–378, 1954.
- KANDEEL, A. M. Effect of grain size of MgO powder on the physicommechanical properties of magnesium oxysulfate cement paste. **Epitoanyag - Journal of Silicate Based and Composite Materials**, v. 67, n. 3, p. 98–101, 2015. ISSN 0013970X, 20644477.
- KANTRO, D. L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste—a miniature slump test. **Cement, Concrete and Aggregates**, ASTM International, v. 2, n. 2, p. 95–102, 1980.
- KEEFER, K. D.; HOHELLA, M.; JONG, B. H. D. The structure of the magnesium hydroxide sulfate hydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 1/3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 1/3\text{H}_2\text{O}$. **Acta Crystallographica Section B**, v. 37, n. 5, p. 1003–1006, 1981.
- KITCHENHAM, B.; CHARTERS, S. **Guidelines for performing Systematic Literature Reviews in Software Engineering**. 2007.
- KOŁAKOWSKI, K.; PRETER, W. D.; GEMERT, D. V.; LAMBERTS, L.; RICKSTAL, F. V. Low shrinkage cement based building components. **Cement and concrete research**, Elsevier, v. 24, n. 4, p. 765–775, 1994.
- KOTERA, Y.; SAITO, T.; TERADA, M. Crystal Growth of Magnesium Oxide Prepared by the Thermal Decomposition of Magnesium Hydroxide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 36, n. 2, p. 195–199, 1963.
- LI, C.; YU, H. Influence of fly ash and silica fume on water-resistant property of magnesium oxychloride cement. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 25, n. 4, p. 721–724, 2010.
- LI, Q.; ZHANG, L.; GAO, X.; ZHANG, J. Effect of pulverized fuel ash, ground granulated blast-furnace slag and CO_2 curing on performance of magnesium oxysulfate cement. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 230, p. 116990, 2020a.
- LI, X.; QIU, R.; XUE, F.; FANG, L.; CHENG, F. Effects of unreactive MgO and impurities in light burned MgO on the hydration process and performance of base magnesium sulfate cement. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 240, p. 117854, 2020b.
- LI, Y.; YU, H.; ZHENG, L.; WEN, J.; WU, C.; TAN, Y. Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 1–7, 2013.
- LI, Z.-G.; CHEN, S.-P.; LI, J.-Z.; LI, J.; SUN, Y.-D. Influences of fly ash on the compressive strength and hydration products of magnesium oxysulfate cement. In: IEEE. **8th International Conference on Future Generation Communication and Networking**. United States, 2014. p. 139–141.
- LI, Z.-g.; JI, Z.-s. Effect of Molar Ratios on Compressive Strength of Modified Magnesium Oxysulfate Cement. **International Journal of Hybrid Information Technology**, v. 8, n. 6, p. 87–94, jun. 2015.

- LI, Z.-G.; JI, Z.-S.; JIANG, L.-L.; YU, S.-W. Effect of additives on the properties of magnesium oxysulfate cement. **Journal of Intelligent and Fuzzy Systems**, v. 33, n. 5, p. 3021–3025, 2017.
- LISKA, M.; AL-TABBAA, A.; CARTER, K.; FIFIELD, J. Scaled-up commercial production of reactive magnesia cement pressed masonry units. part ii: Performance. **Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials**, Thomas Telford Ltd, v. 165, n. 4, p. 225–243, 2012.
- LIU, P.; WU, C.; LUO, K.; CHEN, C.; CHEN, Y.; ZHANG, H.; YU, H. Effects of the curing temperature on the performance of glass fiber reinforced basic magnesium sulfate cement. **Ceramics-Silikáty**, v. 63, n. 1, p. 32–44, 2019.
- LOTHENBACH, B.; NIED, D.; L'HÔPITAL, E.; ACHIEDO, G.; DAUZÈRES, A. Magnesium and calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 77, p. 60–68, 2015.
- LU, H.; WANG, P.; JIANG, N. Design of additives for water-resistant magnesium oxychloride cement using pattern recognition. **Materials Letters**, v. 20, n. 3-4, p. 217–223, 1994.
- MARAVELAKI-KALAITZAKI, P.; MORAITOU, G. Sorel's cement mortars: Decay susceptibility and effect on pentelic marble. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 12, p. 1929–1935, 1999.
- MATABOLA, K. P.; MERWE, E. M. van der; STRYDOM, C. A.; LABUSCHAGNE, F. J. The influence of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, Wiley Online Library, v. 85, n. 12, p. 1569–1574, 2010.
- MATHUR, R.; CHANDRAWAT, M. P. S.; SHARMA, S. K. Effects on Setting, Strength, Moisture Resistance and Linear Changes of Sorel's Cement on Mixing Portland Cement as an Additive. **E-Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 412–418, 2009. ISSN 0973-4945, 2090-9810.
- MATHUR, R.; SHARMA, S. K. Magnesium oxysulphate cement: change in properties on admixing sodium bicarbonate as an additive. p. 11, 2008.
- MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 551–558, 2007.
- MATSUURA, R. **Method of manufacturing a magnesia cement**. 1934. United States patent US 1,946,327.
- MEDUCIN, F.; ZANNI, H.; NOIK, C.; HAMEL, G.; BRESSON, B. Tricalcium silicate (C_3S) hydration under high pressure at ambient and high temperature (200°C). **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 3, p. 320–324, 2008.
- MENZEL, C. A. Strength and volume change of steam-cured portland cement mortar and concrete. **Journal of the American Concrete Institute**, American Concrete Institute, v. 31, n. 11, p. 125–148, 1934.

- MISRA, A. K.; MATHUR, R. Magnesium oxychloride cement concrete. **Bulletin of Materials Science**, v. 30, n. 3, p. 239–246, 2007.
- MITSUDA, T.; TAGUCHI, H. Formation of magnesium silicate hydrate and its crystallization to talc. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 7, n. 3, p. 223–230, 1977.
- MO, L.; DENG, M.; TANG, M. Effects of calcination condition on expansion property of mgo-type expansive agent used in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 40, n. 3, p. 437–446, 2010.
- MO, L.; DENG, M.; WANG, A. Effects of MgO-based expansive additive on compensating the shrinkage of cement paste under non-wet curing conditions. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, v. 34, n. 3, p. 377–383, 2012.
- MO, L.; PANESAR, D. K. Effects of accelerated carbonation on the microstructure of portland cement pastes containing reactive mgo. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 42, n. 6, p. 769–777, 2012.
- NEWMAN, E. Preparation and heat of formation of a magnesium oxysulfate. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, v. 68A, n. 6, p. 645, 1964.
- NEWMAN, E.; GILFRICH, J.; WELLS, L. Heat generation in the setting of magnesium oxychloride cements. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 49, n. 6, p. 377, 1952.
- NIGHTINGALE JR, E. Phenomenological theory of ion solvation. effective radii of hydrated ions. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 63, n. 9, p. 1381–1387, 1959.
- PARKER, V. B.; WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H. **Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties. Tables for the Alkaline Earth Elements (Elements 92 through 97 in the Standard Order of Arrangement)**. Washington: National Bureau of Standards: for sale by the Supt. of Docs., U. S. Govt. Print. Off., 1971.
- PETRIC, N.; MARTINAC, V.; LABOR, M. The effect of mannitol and ph of the solution on the properties of sintered magnesium oxide obtained from sea water. **Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology**, Wiley Online Library, v. 20, n. 1, p. 36–39, 1997.
- POLAT, R.; DEMIRBOĞA, R.; KHUSHEFATI, W. H. Effects of nano and micro size of CaO and MgO, nano-clay and expanded perlite aggregate on the autogenous shrinkage of mortar. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 81, p. 268–275, 2015.
- POPOVICS, S.; RAJENDRAN, N.; PENKO, M. Rapid hardening cements for repair of concrete. **Materials Journal**, v. 84, n. 1, p. 64–73, 1987.
- 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, 2018a.

- QIN, L.; GAO, X.; LI, W.; YE, H. Modification of magnesium oxysulfate cement by incorporating weak acids. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, n. 9, 2018b.
- RIBEIRO, D. V.; MORELLI, M. R. Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 9, p. 3094–3102, 2009.
- ROCHA, S. D.; MANSUR, M. B.; CIMINELLI, V. S. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, Wiley Online Library, v. 79, n. 8, p. 816–821, 2004.
- RUAN, S.; UNLUER, C. Comparative life cycle assessment of reactive MgO and portland cement production. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 137, p. 258–273, 2016.
- RUAN, S.; UNLUER, C. Influence of supplementary cementitious materials on the performance and environmental impacts of reactive magnesia cement concrete. **Journal of Cleaner Production**, Elsevier, v. 159, p. 62–73, 2017.
- RUNČEVSKI, T.; WU, C.; YU, H.; YANG, B.; DINNEBIER, R. E. 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. ISSN 00027820.
- SAIEG, P.; SOTELINO, E. D.; NASCIMENTO, D.; CAIADO, R. G. G. Interactions of building information modeling, lean and sustainability on the architectural, engineering and construction industry: a systematic review. **Journal of Cleaner Production**, v. 174, p. 788–806, 2018.
- SALOMÃO, R.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. A novel approach for magnesia hydration assessment in refractory castables. **Ceramics International**, v. 33, n. 5, p. 803–810, 2007.
- SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables. **Ceramics International**, Elsevier, v. 37, n. 6, p. 1839–1842, 2011.
- SASSONI, E.; MANZI, S.; MOTORI, A.; MONTECCHI, M.; CANTI, M. Novel sustainable hemp-based composites for application in the building industry: Physical, thermal and mechanical characterization. **Energy and Buildings**, Elsevier, v. 77, p. 219–226, 2014.
- SCHORCHT, F.; KOURTI, I.; SCALET, B. M.; ROUDIER, S.; SANCHO, L. D.; Institute for Prospective Technological Studies. **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)**. Luxembourg: Publications Office, 2013. OCLC: 870616548. ISBN 978-92-79-32944-9. Disponível em: <<http://dx.publications.europa.eu/10.2788/12850>>.
- SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Florida: CRC Press, 2018b.

- SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 114, p. 2–26, 2018a.
- SEEGER, M.; OTTO, W.; FLICK, W.; BICKELHAUPT, F.; AKKERMAN, O. S. Magnesium Compounds. In: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. ISBN 978-3-527-30673-2.
- SEEHRA, S.; GUPTA, S.; KUMAR, S. Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements—characterisation and durability aspects. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 2, p. 254–266, 1993.
- SHAND, M. A. **The chemistry and technology of magnesia**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 978-0-471-98057-5.
- SHEN, W.; CAO, L.; LI, Q.; WEN, Z.; WANG, J.; LIU, Y.; DONG, R.; TAN, Y.; CHEN, R. Is magnesia cement low carbon? life cycle carbon footprint comparing with portland cement. **Journal of cleaner production**, Elsevier, v. 131, p. 20–27, 2016.
- SILVA, W. M.; ANEZIRIS, C. G.; BRITO, M. A. Effect of alumina and silica on the hydration behavior of magnesia-based refractory castables. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 94, n. 12, p. 4218–4225, 2011.
- SORRELL, C. A.; ARMSTRONG, C. R. Reactions and Equilibria in Magnesium Oxychloride Cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, n. 1-2, p. 51–54, 1976.
- SOUDÉE, E.; PÉRA, J. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 30, n. 2, p. 315–321, 2000.
- STEWART, L. C. Plastic magnesia cements. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 19, n. 10, p. 1139–1143, 1927.
- STEWART, L. C. **Magnesia cement composition**. 1932. United States patent US 401,613.
- STRYDOM, C. A.; MERWE, E. M. van der; APHANE, M. E. The effect of calcining conditions on the rehydration of dead burnt magnesium oxide using magnesium acetate as a hydrating agent. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, n. 3, p. 659–662, 2005.
- SUN, X.; SHI, W.; XIANG, L.; ZHU, W. Controllable synthesis of magnesium oxysulfate nanowires with different morphologies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 10, p. 386, 2008.
- TAN, Y.; YU, H.; BI, W.; WANG, N.; ZHANG, N. Hydration behavior of magnesium oxysulfate cement with fly ash via electrochemical impedance spectroscopy. **Journal of Materials in Civil Engineering**, American Society of Civil Engineers, v. 31, n. 10, p. 04019237, 2019.

- TAN, Y.; YU, H.; LI, Y.; WU, C.; DONG, J.; WEN, J. Magnesium potassium phosphate cement prepared by the byproduct of magnesium oxide after producing Li_2CO_3 from salt lakes. **Ceramics International**, Elsevier, v. 40, n. 8, p. 13543–13551, 2014.
- TANG, S.; WEI, C.; CAI, R.; HUANG, J.; CHEN, E.; YUAN, J. In situ monitoring of pore structure of magnesium oxysulfate cement paste: Effect of $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ratio. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Elsevier, v. 83, p. 387–400, 2020.
- TAO, Y.; SHIYANG, G.; LIXIA, Z.; SHUPING, X.; KAIBEL, Y. Crystal growth and crystal structure of magnesium oxysulfate $2\text{MgSO}_4 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Journal of molecular structure**, v. 616, n. 1-3, p. 247–252, 2002.
- Kouhei Ueno, Tomohiko Akagawa e Kazuyoshi Obana. **Fibrous magnesium oxysulfate of granular form and a method of producing same**. 1992. US Patent 5,082,646.
- UNLUER, C. Carbon dioxide sequestration in magnesium-based binders. In: PACHECO-TORGAL, F.; SHI, C.; SANCHEZ, A. P. (Ed.). **Carbon Dioxide Sequestration in Cementitious Construction Materials**. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2018. p. 129–173.
- URWONGSE, L.; SORRELL, C. A. The System $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 23°C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 63, n. 9-10, p. 501–504, 1980a. ISSN 0002-7820, 1551-2916.
- URWONGSE, L.; SORRELL, C. A. Phase Relations in Magnesium Oxysulfate Cements. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 63, n. 9-10, p. 523–526, 1980b.
- U.S. Geological Survey. **Mineral Commodity Summaries 2002**. United States: U. S. GOVT PRINTING OFFICE, 2002.
- VANDEPERRE, L.; AL-TABBAA, A. Accelerated carbonation of reactive MgO cements. **Advances in Cement Research**, Thomas Telford Ltd, v. 19, n. 2, p. 67–79, 2007.
- VANDEPERRE, L.; LISKA, M.; AL-TABBAA, A. Reactive magnesium oxide cements: properties and applications. **Sustainable Construction Materials and Technologies**, Taylor and Francis, London, p. 397–410, 2007.
- VANDEPERRE, L.; LISKA, M.; AL-TABBAA, A. Microstructures of reactive magnesia cement blends. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 8, p. 706–714, 2008.
- 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.
- WALO BERTSCHINGER. **Solid working foundation and warm flooring for living spaces**. 2018. Acesso em: 10 setembro de 2018. Disponível em: <<https://walo.ch/bodenbelagssparte/xyolite-flooring/>>.
- WANG, L.; CHEN, S. S.; TSANG, D. C.; POON, C.-S.; SHIH, K. Recycling contaminated wood into eco-friendly particleboard using green cement and carbon dioxide curing. **Journal of cleaner production**, Elsevier, v. 137, p. 861–870, 2016.

- WANG, L.; TSANG, D. C. Carbon dioxide sequestration on composites based on waste wood. In: PACHECO-TORGAL, F.; SHI, C.; SANCHEZ, A. P. (Ed.). **Carbon Dioxide Sequestration in Cementitious Construction Materials**. United Kingdom: Woodhead Publishing, 2018. p. 431–450.
- WANG, N.; YU, H.; BI, W.; TAN, Y.; ZHANG, N.; WU, C.; MA, H.; HUA, S. Effects of sodium citrate and citric acid on the properties of magnesium oxysulfate cement. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 697–704, 2018.
- WANG, R.; QIN, L.; GAO, X. Mechanical strength and water resistance of magnesium oxysulfate cement based lightweight materials. **Cement and Concrete Composites**, Elsevier, v. 109, p. 103554, 2020.
- WENHAI, C.; CHENGYOU, W.; HONGFA, Y.; SHUHAI, Z.; FANGYU, C.; HUIMIN, Z. Influences of Mineral Admixture On the Compressive strength of Magnesium Oxysulphate Cement. p. 5, 2016.
- WOHLIN, C. Guidelines for snowballing in systematic literature studies and a replication in software engineering. In: **Proceedings of the 18th International Conference on Evaluation and Assessment in Software Engineering**. New York, USA: Association for Computing Machinery, 2014. p. 38:1–38:10. ISBN 978-1-4503-2476-2.
- WU, C.; CHEN, C.; ZHANG, H.; TAN, Y.; YU, H. 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. ISSN 0950-0618.
- WU, C.; CHEN, W.; ZHANG, H.; YU, H.; ZHANG, W.; JIANG, N.; LIU, L. The hydration mechanism and performance of modified magnesium oxysulfate cement by tartaric acid. **Construction and Building Materials**, v. 144, p. 516–524, 2017.
- WU, C.; LUO, K.; ZHANG, H.; YU, H. Effects of 5 · 1 · 7 phase seed crystal on performance of magnesium oxysulfate cement. **Journal of Advanced Concrete Technology**, Japan Concrete Institute, v. 17, n. 10, p. 603–615, 2019.
- WU, C.; YU, H.; DONG, J.; ZHENG, L. Effects of Material Ratio, Fly Ash, and Citric Acid on Magnesium Oxysulfate Cement. **ACI Materials Journal**, v. 111, n. 3, 2014.
- WU, C.; YU, H.; ZHANG, H.; DONG, J.; WEN, J.; TAN, Y. Effects of phosphoric acid and phosphates on magnesium oxysulfate cement. **Materials and Structures**, v. 48, n. 4, p. 907–917, 2015.
- WU, C.; ZHANG, H.; YU, H. Preparation and properties of modified magnesium oxysulfate cement derived from waste sulfuric acid. **Advances in Cement Research**, v. 28, n. 3, p. 178–188, 2016a.
- WU, C.; ZHANG, H.; ZHANG, W.; LI, H.; XING, S.; CHEN, W. Water resistance of basic magnesium sulfate cement. **MATEC Web Conf.**, v. 67, p. 07008, 2016b.
- XIANG, L.; LIU, F.; LI, J.; JIN, Y. Hydrothermal formation and characterization of magnesium oxysulfate whiskers. **Materials chemistry and physics**, v. 87, n. 2-3, p. 424–429, 2004.

- XIAOWEI, Z.; CHUNXIA, L.; JUNYI, S. Influence of tartaric acid on early hydration and mortar performance of portland cement-calcium aluminate cement-anhydrite binder. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 112, p. 877–884, 2016.
- XING, S.; WU, C.; YU, H.; JIANG, N.; ZHANG, W. Research on A3 steel corrosion behavior of basic magnesium sulfate cement. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. Singapore: IOP Publishing, 2017. v. 94, n. 1, p. 012037.
- XU, B.; MA, H.; HU, C.; YANG, S.; LI, Z. Influence of curing regimes on mechanical properties of magnesium oxychloride cement-based composites. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 102, p. 613–619, 2016.
- XU, X.; XU, Y.; DUAN, L. Effect of fineness and components of CFBC ash on performance of basic magnesium sulfate cement. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 170, p. 801–811, 2018.
- XUN, X.; ZONGYUE, H.; LILING, D.; YUDONG, Z.; YULONG, X.; WEICHAO, L. Investigation of high volume of CFBC ash on performance of basic magnesium sulfate cement. **Journal of Environmental Management**, Elsevier, v. 256, p. 109878, 2020.
- YAN, X.; XU, D.; XUE, D. SO_4^{2-} ions direct the one-dimensional growth of $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Acta Materialia**, v. 55, n. 17, p. 5747 – 5757, 2007.
- YATSIMIRSKII, K.; VASILEV, V. **Instability constants of complex compounds**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1960.
- YAZICI, H.; AYDIN, S.; YIĞİTER, H.; BARADAN, B. Effect of steam curing on class C high-volume fly ash concrete mixtures. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 35, n. 6, p. 1122–1127, 2005.
- ZAJAC, M.; SKOCEK, J.; BULLERJAHN, F.; HAHA, M. B. Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho-aluminate (CSA) type cements. **Cement and Concrete Research**, Elsevier, v. 84, p. 62–75, 2016.
- ZENG, X.; YU, H.; WU, C. An overview of study on basic magnesium sulfate cement and concrete in china (2012–2019). **KSCE Journal of Civil Engineering**, Springer, v. 23, n. 10, p. 4445–4453, 2019.
- ZHANG, C.; WANG, A.; TANG, M.; LIU, X. The filling role of pozzolanic material. **Cement and concrete research**, Elsevier, v. 26, n. 6, p. 943–947, 1996.
- ZHANG, N.; YU, H.; GONG, W.; LIU, T.; WANG, N.; TAN, Y.; WU, C. Effects of low-and high-calcium fly ash on the water resistance of magnesium oxysulfate cement. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 230, p. 116951, 2020.
- ZHANG, N.; YU, H.; TAN, Y.; WANG, N.; BI, W.; GONG, W.; WU, C. Effects of fly ash and slag on the properties of magnesium oxysulfate cement. **Emerging Materials Research**, Thomas Telford Ltd, v. 8, n. 3, p. 472–482, 2019b.

- ZHANG, N.; YU, H.; WANG, N.; GONG, W.; TAN, Y.; WU, C. Effects of low-and high-calcium fly ash on magnesium oxysulfate cement. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 215, p. 162–170, 2019a.
- ZHANG, T.; CHEESEMAN, C.; VANDEPERRE, L. Development of low ph cement systems forming magnesium silicate hydrate (MSH). **Cement and concrete research**, Elsevier, v. 41, n. 4, p. 439–442, 2011.
- ZHANG, X.; GE, S.; WANG, H.; CHEN, R. Effect of 5-phase seed crystal on the mechanical properties and microstructure of magnesium oxychloride cement. **Construction and Building Materials**, v. 150, p. 409–417, 2017.
- ZHOU, X.; LI, Z. Light-weight wood–magnesium oxychloride cement composite building products made by extrusion. **Construction and Building Materials**, v. 27, n. 1, p. 382 – 389, 2012. ISSN 0950-0618.
- ZHOU, Z.; SUN, Q.; HU, Z.; DENG, Y. Nanobelt formation of magnesium hydroxide sulfate hydrate via a soft chemistry process. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 27, p. 13387–13392, 2006.
- ZHU, H.; YU, H.; MA, H.; YANG, S. Uniaxial compressive stress-strain curves of magnesium oxysulfate cement concrete. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 232, p. 117244, 2020.
- ZHU, Q.; JIANG, L.; CHEN, Y.; XU, J.; MO, L. Effect of chloride salt type on chloride binding behavior of concrete. **Construction and Building Materials**, Elsevier, v. 37, p. 512–517, 2012.
- ZIOCK, H.-J.; LACKNER, K.; HARRISON, D. **Zero emission coal power, a new concept**. United States, 2001.
- ZONG, J.; WU, C.; LUO, K.; ZHOU, J.; MIAO, M. Study on properties of citric acid to magnesium oxysulfide cement. In: **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. China: IOP Publishing, 2019. v. 358, n. 5, p. 052035.

Apêndice A

Revisão Sistemática da Literatura

A revisão sistemática da literatura foi realizada com base nas diretrizes propostas por Kitchenham e Charters (2007). Primeiro foi realizada uma análise bibliométrica, que orientou a amostra inicial dos estudos. Em seguida, nessa amostra foi incluída a amostra de snowballing que compôs a amostra final. Posteriormente, foi conduzida uma análise dos artigos para categorizar e extrair os dados. As etapas do método de revisão sistemática da literatura estão descritas a seguir.

A.1 Questões da pesquisa

O primeiro passo foi definir o foco da pesquisa, através da formulação das questões de pesquisa, que foram:

- (a) Q1: Como as fases formadas influenciam nas propriedades do cimento MOS?
- (b) Q2: Quais as lacunas no conhecimento relacionada ao cimento MOS?

Com relação a primeira questão Q1 trata-se de uma preocupação através da qual se iniciou a pesquisa, pois um dos primeiros questionamentos era como melhorar as propriedades do cimento oxissulfato e como as substâncias formadas durante a hidratação iriam influenciar nessa melhoria. Em relação a questão Q2, considerou-se na categorização da extração dos dados dos artigos, um levantamento quantitativo. Além disso, avaliou-se os achados de cada publicação em relação aos dados quantificados para mostrar/discutir as lacunas existentes no conhecimento.

A.2 Processo da pesquisa

No processo da pesquisa, foi definido os termos de busca e as fontes de busca. A pesquisa foi realizada usando o operador booleano AND e o caractere asterisco (*). As strings de busca

Tabela A.1: Opções de buscas aplicadas nas bases.

Base de dados	Opção de busca nas bases
Engineering Village	Subject, Title, Abstract
Scopus	Article title, Abstract, Keywords
Web of Science	Tópico

foram: magnesium AND oxysul* AND cement* e basic AND magnesium AND sulfate AND cement. As bases de dados escolhidas para o estudo foram consideradas para encontrar artigos relevantes, quais foram: Engineering Village (engineeringvillage.com), Scopus (scopus.com) e Web of Science (webofknowledge.com). Em julho de 2020 foram realizadas as buscas nas bases de acordo com a opção de busca de cada base (Tabela A.1). Na Web of Science não tem a opção de escolha de busca ao mesmo tempo em mais de uma parte nas publicações, como título, resumo e palavras-chave, então optou-se por escolher Tópico.

Após a busca, os artigos obtidos nas bases foram organizados em uma planilha. Em seguida, foi verificado ainda se a lista continha outro tipo de documento que não fosse artigo. Depois foram removidas as duplicatas. Uma vez que não existe uma base de dados única que integre todos os artigos de um assunto, o uso de vários bancos de dados gera uma considerável quantidade de duplicatas, mas seu uso garante que a maioria dos estudos sobre o tema sejam encontrados (SAIEG et al., 2018). Assim a quantidade inicial reduziu quase a metade. Em seguida, as publicações foram analisadas quanto a aderência do título e ao resumo. Alguns artigos selecionados não foram considerados pois os textos completos não estão disponíveis. Logo após, foi realizada a leitura completa dos artigos e aplicada a abordagem bola de neve (snowballing). A abordagem bola de neve é o uso da lista de referências ou de citações do artigo para identificar artigos adicionais na revisão sistemática da literatura (WOHLIN, 2014). A relevância desses artigos foi analisada considerando todos os critérios avaliados para os artigos inicialmente selecionados e depois foi realizada a leitura completa.

A.3 Critérios de inclusão e exclusão

Somente artigos em inglês de revistas e de conferências foram considerados. Essa seleção foi realizada ainda nas bases de dados, pois todas permitem fazer um refinamento ainda durante a busca. Foram incluídos na revisão:

- (a) Artigos de pesquisa de revistas e de conferências relacionados ao cimento MOS; e
- (b) Artigos de revisão do cimento MOS.

Artigos sobre os seguintes tópicos foram excluídos:

- (a) Publicações não relacionadas ao tema;
- (b) Anais de conferências;
- (c) Relatório;
- (d) Artigos com foco em outro tipo de cimento magnésiano; e
- (e) Artigos sobre outros materiais, como concreto, argamassa, cal ou materiais refratários.

A.4 Dados coletados

Os dados extraídos de cada estudo diretamente das bases foram: título, autor(es), fonte (revista), ano de publicação, base de dados, tipo de documento e palavras-chave. Além dessas informações, após a leitura completa das publicações foram extraídos os seguintes dados:

- (a) Objetivo principal;
- (b) Tipo de adição e/ou aditivo usado;
- (c) Tipo de cura;
- (d) Fases encontradas;
- (e) Propriedades analisadas; e
- (f) Técnicas de caracterização aplicadas.

A.5 Dados analisados

Os dados foram analisados e tabulados para mostrar:

- (a) O número de artigos publicados por ano;
- (b) O número de estudos categorizados de acordo com o objetivo;
- (c) Quantidade de artigos por adições e por aditivos;
- (d) Número de artigos de acordo com o tipo de cura;

- (e) Técnicas de caracterização e principais resultados; e
- (f) Propriedades analisadas e principais achados.

Para analisar as publicações selecionadas, primeiro foi realizada uma análise bibliométrica dos dados dos itens (a) – (d). A análise bibliométrica consiste em um levantamento quantitativo e estatístico, que Fonseca¹ (1986) apud Araújo (2006) considera semelhante ao procedimento de censo da população para a demografia. Essa técnica foi aplicada com o objetivo de fazer uma análise quantitativa da informação. Nessa etapa foram elaboradas representações gráficas por tipo de classificação. Esse mecanismo de comunicação é eficaz, pois proporciona melhor visualização dos dados (FEBRERO et al., 2014). A categorização quanto ao objetivo foi realizada de acordo com a aproximação das pesquisas. Após a análise bibliométrica, foi conduzida uma análise descritiva dos resultados das pesquisas em relação aos dados dos itens (e) e (f), mostrando os principais achados das pesquisas a cerca desses tópicos.

A.6 Resultados da RSL

A.6.1 Análise bibliométrica

Da busca nas bases de dados foram obtidos 229 documentos. Destes 71 foram selecionados no final e incluídos na meta-análise dos dados (Figura A.1). Das buscas nas bases de dados foram obtidos 229 registros. Após a remoção das duplicatas, 107 artigos foram selecionados. Desses, 30 foram excluídos devido aos critérios de exclusão especificados (Item A.3), sendo um deles excluído por ser um relatório. Isso resultou em 77 artigos, dos quais 10 foram excluídos por não haver o texto completo disponível. Após o processo de seleção obteve-se 67 artigos completo e aderentes ao tema. Acrescentou-se a estes 4 artigos (Tabela A.2), incluídos devido a aplicação da abordagem bola de neve. Logo, o processo final de levantamento da literatura a cerca do cimento MOS resultou em 71 artigos.

Dos 71 artigos obtidos, a maioria (16) foi publicada no ano de 2020 (Figura A.2). Embora a descoberta do cimento MOS não seja tão recente, existem poucas publicações ao longo dos anos. As pesquisas ficaram praticamente estagnadas do ano de 1957 até 2010. Após esse período houve um aumento nas pesquisas sobre o cimento MOS. Apesar das publicações estarem um pouco dispersas, há uma tendência crescente de pesquisa nos últimos 3 anos, principalmente sobre a influência de adições e/ou aditivos.

¹DA FONSECA, Edson Nery. *Bibliometria: teoria e prática*. Editora Cultrix, 1986.

Tabela A.2: Artigos incluídos na meta-análise devido ao snowballing process.

Nº	Autores	Artigo
1	Demediuk e Cole (1957)	A study on magnesium oxysulphates
2	Newman (1964)	Preparation and heat of formation of a magnesium oxysulfate
3	Walling e Provis (2016)	Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future?
4	Sassoni et al. (2014)	Novel sustainable hemp-based composites for application in the building industry: Physical, thermal and mechanical characterization

Figura A.1: Evolução da triagem de artigos.

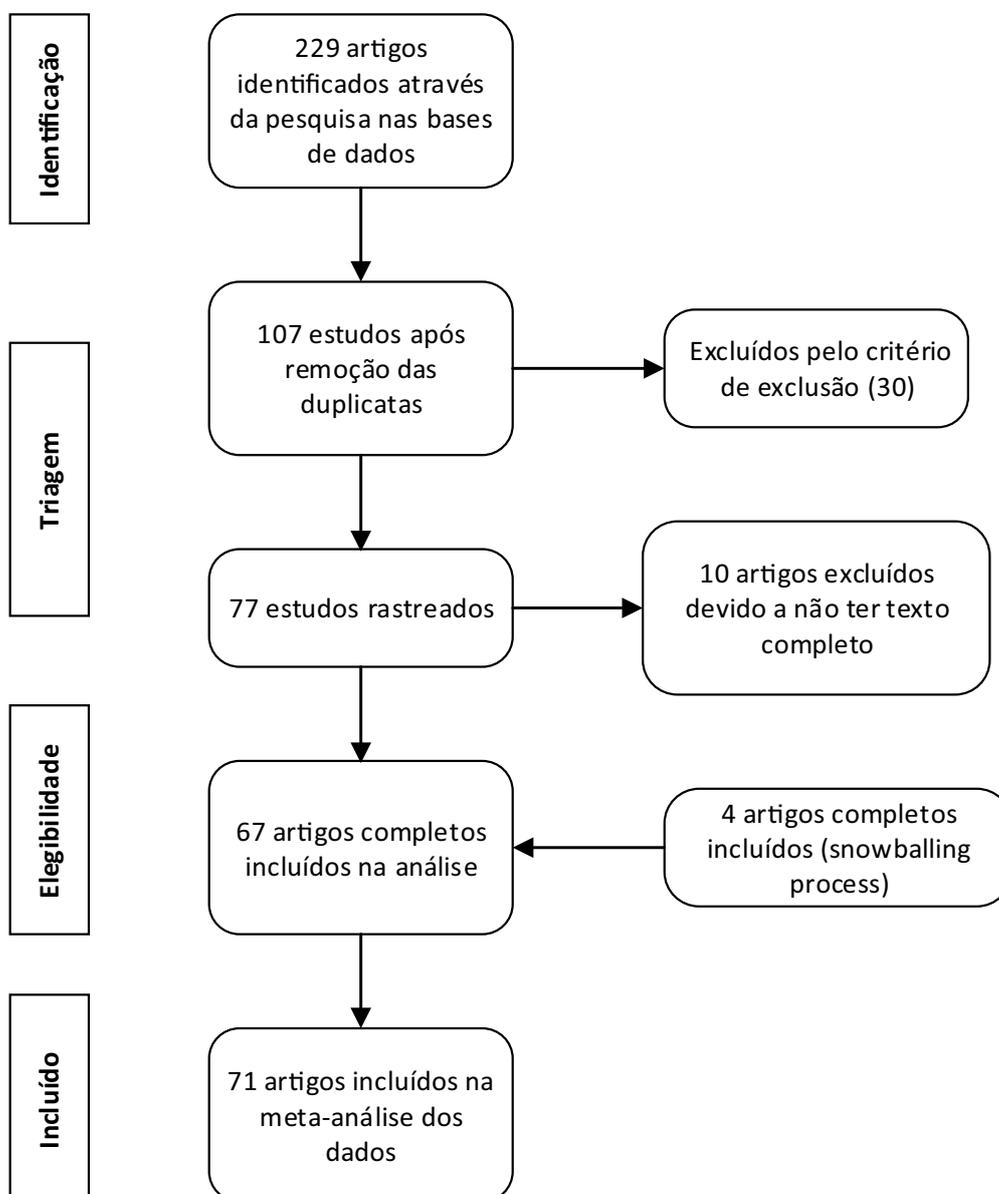
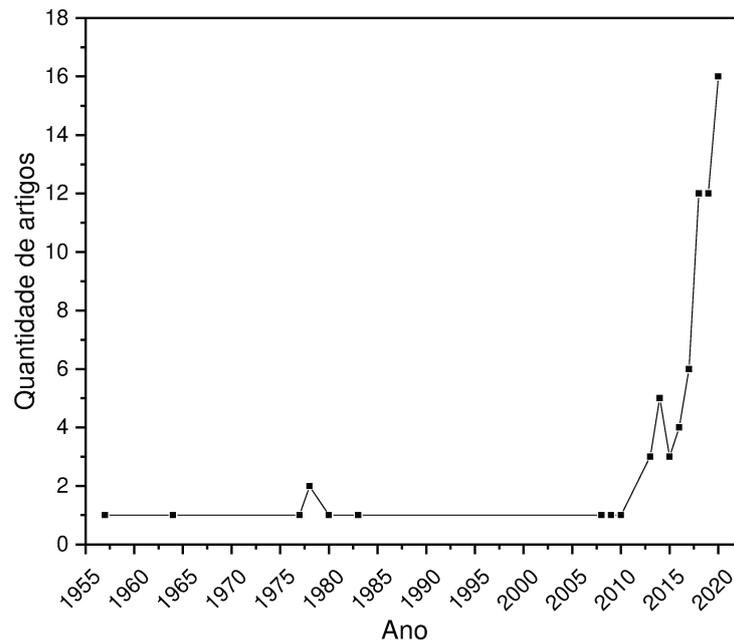


Figura A.2: Quantidade de artigo publicados por ano.



Em relação ao objetivo das pesquisas, os artigos iniciais tratam essencialmente sobre estudo das fases, que se formam durante a hidratação, e aplicação de alguma técnica, como preparo sob compressão ou uso de hélio. Em seguida houve uma evolução dos artigos publicados sobre a ação da matéria-prima, principalmente o MgO. O tamanho do grão do MgO e a relação molar MgO/MgSO₄ podem influenciar nas propriedades, sendo que esta última afeta diretamente a formação das fases. No entanto, observa-se que a maior quantidade das pesquisas tinham o objetivo de avaliar a influência de aditivos e/ou adições, de técnicas no cimento, como cura por CO₂, ou o estudo das características, como propriedades mecânicas. Verifica-se que há uma tendência de abordagem das pesquisas, principalmente nos últimos 2 anos (2019 e 2020), com o objetivo de verificar a influência de adições e/ou aditivos e também de investigar a influência da composição, como razão molar MgO/MgSO₄ ou H₂O/MgSO₄.

No que diz respeito ao uso de aditivos e/ou adições, a Figura A.3 e Figura A.4 mostram, respectivamente as adições e aditivos utilizados e a quantidade de pesquisas que empregou cada um. Ressalta-se que nem todas as publicações fez uso de aditivos. A maioria dos estudos (12) empregaram a cinza volante como adição e em relação ao aditivo o mais usado foi o ácido cítrico (23 estudos). Esses dois tipos de adições foram utilizados em algumas pesquisas (WU et al., 2014; LI et al., 2014; ZHANG et al., 2020; TAN et al., 2019) sozinhos ou em conjunto, com o objetivo de avaliar o efeito de cada um ou de ambos juntos. Das adições além da cinza volante, a fibra de vidro e a sílica ativa também foram muito utilizadas.

Em relação ao tipo de cura, em geral as pesquisas utilizaram a cura ambiente.

Figura A.3: Adições utilizadas nas publicações. Legenda: * - Cinza de leito fluidizado circulante, ** - Gesso de dessulfuração de gases de combustão, e *** - Resíduo da indústria de pintura

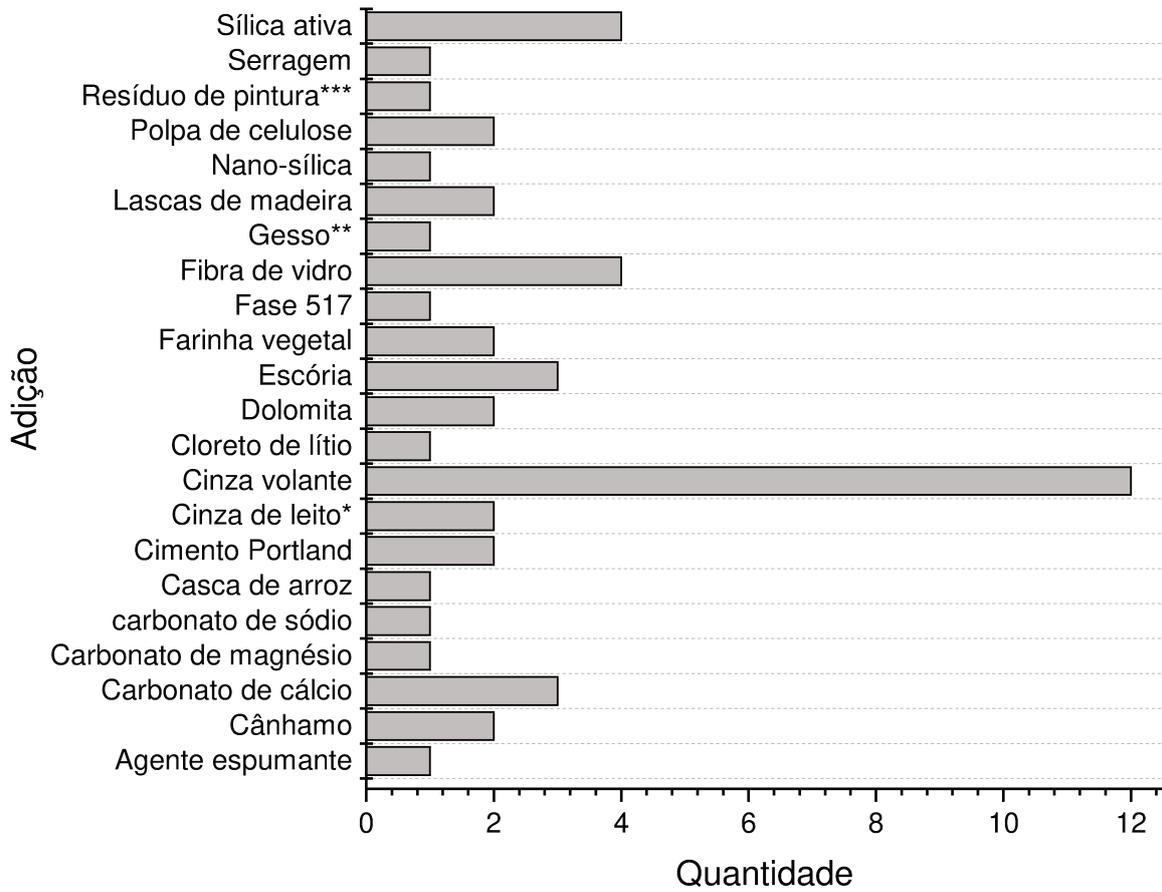
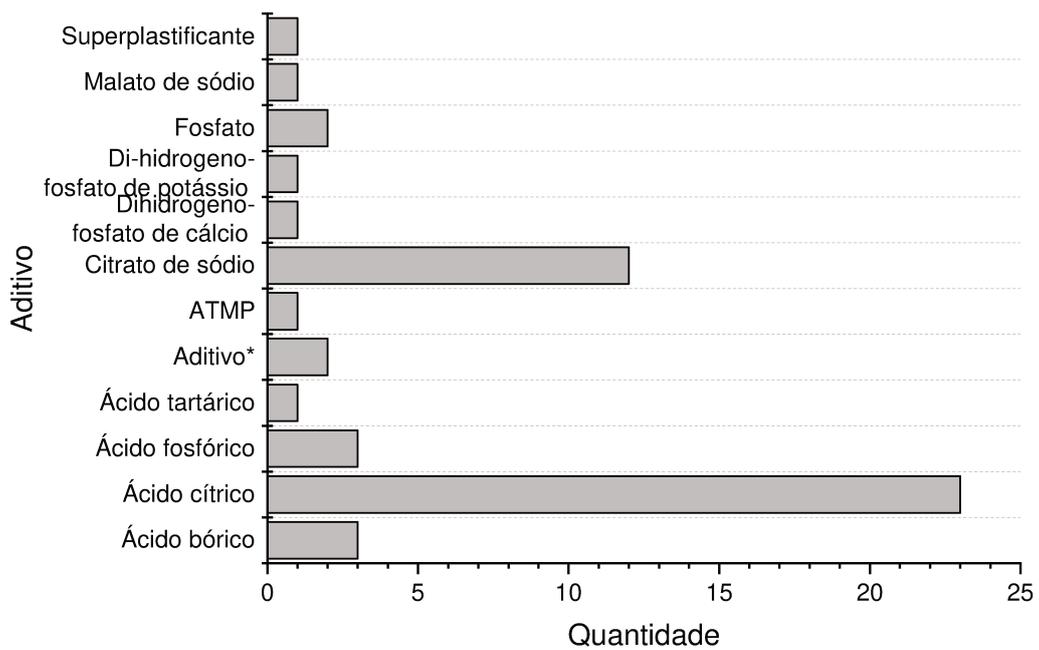


Figura A.4: Aditivos utilizados nas publicações.



A.6.2 Principais descobertas

As evidências desta revisão estão baseadas em 71 artigos selecionados das bases de pesquisa utilizadas no levantamento. Verifica-se que há um aumento nas pesquisas sobre o cimento MOS. Isso deve-se a busca pela produção de cimentos alternativos ao cimento Portland e que sejam mais sustentáveis, isto é, que afetem menos o meio ambiente.

Nos dados obtidos, as técnicas de caracterização aplicadas para estudo do cimento MOS foram: Espectroscopia Infravermelho e Raman, Análise térmica, Difração de Raios-X (DRX), Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Tabela A.3). Foi descoberto que são formadas 4 fases no cimento MOS, sendo as principais as fases 3 e 5. A fase 318 é formada a baixa temperatura, no início da hidratação. Enquanto a fase 5, com formato de agulha, preenche os poros e parece ser mais importante para o desenvolvimento das propriedades. Diversos fatores influenciam nas propriedades do cimento MOS, tais como: uso de adições e/ou ácidos, relação molar MgO/MgSO₄ e tamanho do grão do MgO. Os estudos selecionados mostram que nos recentes anos há uma tendência em melhorar as propriedades (Tabela A.4) do cimento MOS, principalmente as propriedades mecânicas. Estudos mostram que o uso de ácidos promove o crescimento e desenvolvimento da fase 5, que tem influência na resistência à água. As propriedades mecânicas, principalmente resistência à compressão e resistência à água, do cimento MOS melhoraram com o avanço das pesquisas. Apesar, do tempo de existência do cimento MOS, quando comparado ao cimento Portland, ainda existem pouco artigos relacionados ao tema. Portanto, ainda existem muitos pontos a serem esclarecidos. Nas próximas seções, são discutidas as respostas às questões de pesquisa.

A.6.3 Como as fases formadas influenciam nas propriedades do cimento MOS?

Diversos fatores influenciam na formação das fases, como a capacidade do óxido de magnésio reagir com o sulfato de magnésio e inclusão de adições e/ou aditivos. Na ocorrência da fase 3, quando se compara os resultados de resistência mecânica e DRX, se observa que há influência da presença das fases nas propriedades, principalmente mecânicas. Na presença da fase 3, os valores de resistência à compressão e a resistência à água são baixos e não há presença de outras fases, mas pode haver de outros compostos, como o hidróxido de magnésio (QIN et al., 2018b), 2018) e MgO não reagido. Entretanto, quando há presença da fase 5 na difração de raios-X e nas imagens no MEV ocorre aumento da resistência à compressão e da resistência à água. Isso ocorre, especialmente, quando ácidos são incluídos na produção do cimento MOS. A inclusão de ácidos inibe a formação do hidróxido de magnésio e promove a formação da fase-5. A formação e crescimento da fase 5 acarreta aumento da resistência mecânica, principalmente

Tabela A.3: Resultados obtidos nas pesquisas através do uso de técnicas de caracterização.

Técnica	Achados
Espectroscopia Infravermelho e Raman	Moléculas de água livre e tetraedros de SO ₄ livres na região intersticial (RUNČEVSKI et al., 2013)
Análise térmica	Perda de massa e, portanto, de moléculas (BEAUDOIN; RAMACHANDRAN, 1978; RUNČEVSKI et al., 2013) Presença das fases, que depende da relação molar MgO/MgSO ₄ (M). Para M = 5 ou 6 ocorre presença da fase-5.
Difração de raios-X (DRX)	M >6 o cimento MOS consiste principalmente de hidróxido de magnésio e óxido de magnésio (WU et al., 2016a). Com o uso de ácidos no cimento, mesmo para misturas com M >6 ocorre a presença da fase-5 (QIN et al., 2018b).
Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)	A porosidade depende da relação molar (BEAUDOIN; FELDMAN, 1977).
Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	Microestrutura com estruturas de diversos tamanho e muitos vazios. A fase-3 tem a forma de cristais escamosos (DINNEBIER et al., 2013) e a fase-5 de longas agulhas ou whiskers (DINNEBIER et al., 2013; RUNČEVSKI et al., 2013).

Tabela A.4: Achados sobre propriedades do cimento MOS nos estudos selecionados.

Propriedade	Achados
Químicas e térmicas	pH básico (9 – 10,40), ácidos retardam a pega e dependo do teor pode reduzir a taxa de liberação de calor. Densidade pode variar de 1,8 - 2,60 g/cm ³
Físicas	(BEAUDOIN; FELDMAN, 1978) e depende do tamanho do grão do MgO. A compactação da pasta reduz a porosidade. A pega é rápida e depende da relação molar MgO/MgSO ₄ e do emprego de ácido. Resistência à compressão, flexão e à abrasão maiores do que do cimento Portland. No cimento MOS sem ácidos e/ou adições a R _c varia de 11 MPa (WU et al., 2015) a ≈ 57 MPa (QIN et al., 2018b),
Mecânicas	com o uso de ácido esse valor pode ultrapassar 100 MPa (QIN et al., 2018b). Resistência à água baixa, no entanto quando se faz uso de ácidos, com a maior formação da fase 5 ocorre aumento da R _a .

Legenda: R_c = resistência à compressão; R_a = Resistência à água.

da resistência à compressão e resistência à água. Portanto, as fases, especificamente a fase 5 influencia na melhoria das propriedades, principalmente na resistência mecânica. Logo, a porosidade é reduzida e a resistência à água é maior.

A.6.4 Quais as lacunas no conhecimento relacionada ao cimento MOS?

Apesar de existirem resultados bons de resistência à água do cimento MOS. Esses testes foram realizados em laboratório e com as amostras em imersão direta. Nenhum dos estudos incluídos realizou testes de envelhecimento, uma quantidade de dias a amostra exposta ao ambiente e em seguida alguns dias imersa em água. Esse teste é importante, pois se sabe que a resistência à água é uma propriedade importante para o cimento MOS. Além disso, a maioria dos estudos (57) utilizou a cura ambiente. No entanto, sabe-se que existem outros tipos de cura como: aditivos químicos e autoclave. É possível que, assim como no cimento Portland, esses tipos de cura possam acelerar o aumento da resistência. Outro tópico que há escassez de estudos é sobre a influência de adições, como resíduos industriais e/ou agrícolas. Apesar de existirem algumas pesquisas, em todas a adição é acrescentada ao cimento MOS. Não se verificou estudos com uso de adições como substituição ao MgO. O uso de resíduos como substituição ao MgO poderia proporcionar maior sustentabilidade ao cimento MOS, mas suas propriedades devem ser avaliadas, especialmente a resistência à compressão e resistência à água.

Apêndice B

Resultados das análises estatísticas

B.1 Análise de Variância

Os resultados das análises de variância dos ensaios de flexão e compressão são apresentados neste apêndice.

B.1.1 Resistência à flexão

Os resultados de resistência à flexão foram comparados, estatisticamente, cada razão molar M separadamente, considerando as amostras sem ácido e com ácido. Nessa análise comparou-se os 3 níveis de idade (7, 28 e 90 dias) e os 3 níveis de tempo de autoclave (0h, 2h e 4h). Em seguida foi realizada comparação estatística considerando todas as 4 (quatro) variáveis: razão molar M (12, 13 e 14), idade (7, 28 e 90 dias), tempo de autoclave (0h, 2h e 4h) e adição de ácido (sem ácido e com ácido) .

B.1.1.1 M12

A Tabela B.1 mostra os dados resultados dos ensaios de flexão para $M = 12$. As amostras foram analisadas separadamente em relação a presença do ácido. Assim, as pastas foram analisadas estatisticamente, considerando os níveis de idade e tempo de autoclave.

A Figura B.1 mostra a média e o desvio padrão dos dados. Esse valor médio foi utilizado para elaboração do gráfico de R_f da Figuras 4.7(a) e (b).

Para as amostras sem ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.2), verifica-se que há mais influência do tempo de autoclave e há interação entre os fatores ($p < 0,01$) e, assim, não se pode considerar os efeitos dos fatores separadamente. No entanto a influência da idade é baixa.

Tabela B.1: Dados do ensaio de flexão com variação da idade e do tempo de autoclave.

M12_1			M12_2		
Idade	TempoAU	resistência	Idade	TempoAU	resistência
7	0	3,49	7	0	7,85
7	0	3,49	7	0	4,07
7	0	3,63	7	0	3,49
28	0	1,31	28	0	7,99
28	0	2,18	28	0	9,88
28	0	3,34	28	0	7,27
90	0	3,2	90	0	9,38
90	0	1,45	90	0	2,34
90	0	1,45	90	0	10,08
7	2	1,96	7	2	1,74
7	2	1,89	7	2	1,74
7	2	3,41	7	2	2,62
28	2	6,25	28	2	12,5
28	2	7,56	28	2	6,45
28	2	9,3	28	2	11,13
90	2	12,54	90	2	13,48
90	2	9,49	90	2	15,23
90	2	11,25	90	2	15,23
7	4	9,38	7	4	1,99
7	4	8,2	7	4	2,23
7	4	2,11	7	4	1,99
28	4	9,01	28	4	4,94
28	4	4,21	28	4	4,07
28	4	7,41	28	4	11,33
90	4	4,1	90	4	8,2
90	4	7,62	90	4	8,79
90	4	10,43	90	4	12,3

Tabela B.2: Análise de Variância dos resultados de flexão para M12_1.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	32,00	16,00	3,717	0,0445
TempoAU	2	115,77	57,88	13,447	0,0003**
Idade*TempoAU	4	87,57	21,89	5,086	0,0064**

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

Figura B.1: Média e desvio padrão para M12.

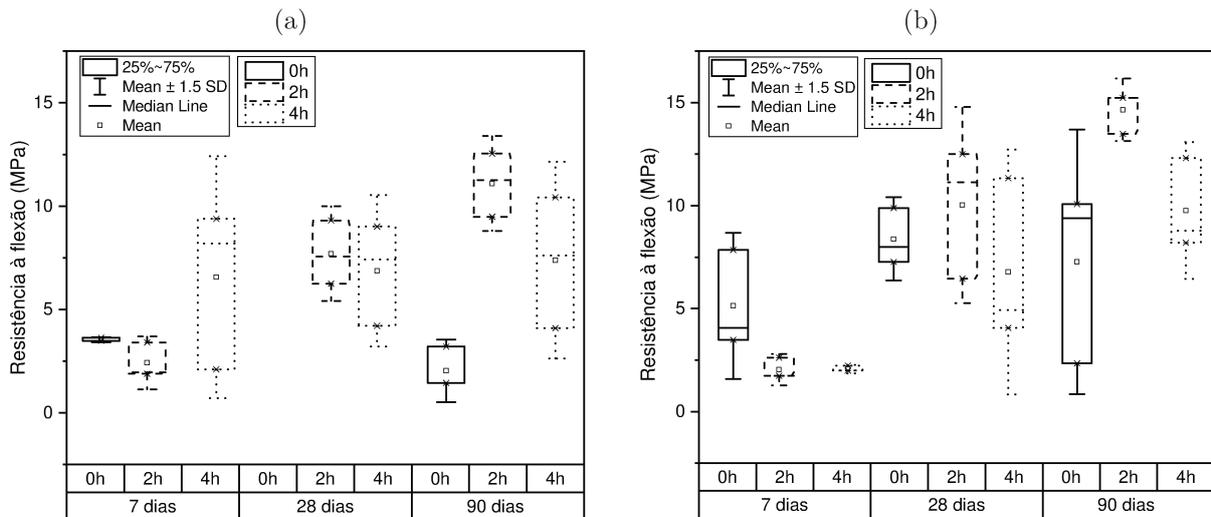


Tabela B.3: Análise de Variância dos resultados de flexão para M12_2.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	266,61	133,30	20,778	2,10E-05**
TempoAU	2	35,10	17,55	2,735	0,0918
Idade*TempoAU	4	84,29	21,07	3,285	0,0346

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

Para as amostras com ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.3), verifica-se que não há influência do tempo de autoclave e também não há interação entre os fatores e, assim, pode-se considerar os efeitos separadamente. No entanto, com o avanço da idade há maior efeito ($p < 0,01$) na resistência à flexão. Portanto, há efeito do ácido nas pastas.

B.1.1.2 M13

A Tabela B.4 mostra os dados resultados dos ensaios de flexão para $M = 13$. As amostras foram analisadas separadamente em relação a presença do ácido. Assim, as pastas foram analisadas estatisticamente, considerando os níveis de idade e tempo de autoclave.

A Figura B.2 mostra a média e o desvio padrão dos dados. Esse valor médio foi utilizado para elaboração do gráfico de R_f da Figuras 4.7 (c) e (d).

Para as amostras sem ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.5), verifica-se que não há influencia dos fatores separadamente e nem da interação entre eles.

Tabela B.4: Dados do ensaio de flexão com variação da idade e do tempo de autoclave.

M13_1			M13_2		
Idade	TempoAU	resistência	Idade	TempoAU	resistência
7	0	3,63	7	0	3,20
7	0	4,58	7	0	4,21
7	0	1,89	7	0	4,36
28	0	-	28	0	6,68
28	0	6,98	28	0	9,96
28	0	1,31	28	0	10,55
90	0	5,09	90	0	8,44
90	0	5,52	90	0	4,69
90	0	1,74	90	0	6,09
7	2	3,27	7	2	1,52
7	2	3,41	7	2	2,11
7	2	6,83	7	2	1,17
28	2	4,34	28	2	2,93
28	2	4,45	28	2	5,27
28	2	2,81	28	2	5,39
90	2	6,1	90	2	6,1
90	2	6,25	90	2	3,63
90	2	2,91	90	2	4,50
7	4	2,34	7	4	2,11
7	4	2,23	7	4	1,64
7	4	1,99	7	4	1,52
28	4	9,74	28	4	2,91
28	4	2,91	28	4	3,63
28	4	12,79	28	4	4,65
90	4	10,03	90	4	2,83
90	4	3,63	90	4	2,83
90	4	-	90	4	2,47

Tabela B.5: Análise de Variância dos resultados de flexão para M13_1.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	18,05	9,025	1,200	0,325
TempoAU	2	23,70	11,852	1,576	0,236
Idade*TempoAU	4	47,85	11,961	1,591	0,222

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

Figura B.2: Média e desvio padrão para M13.

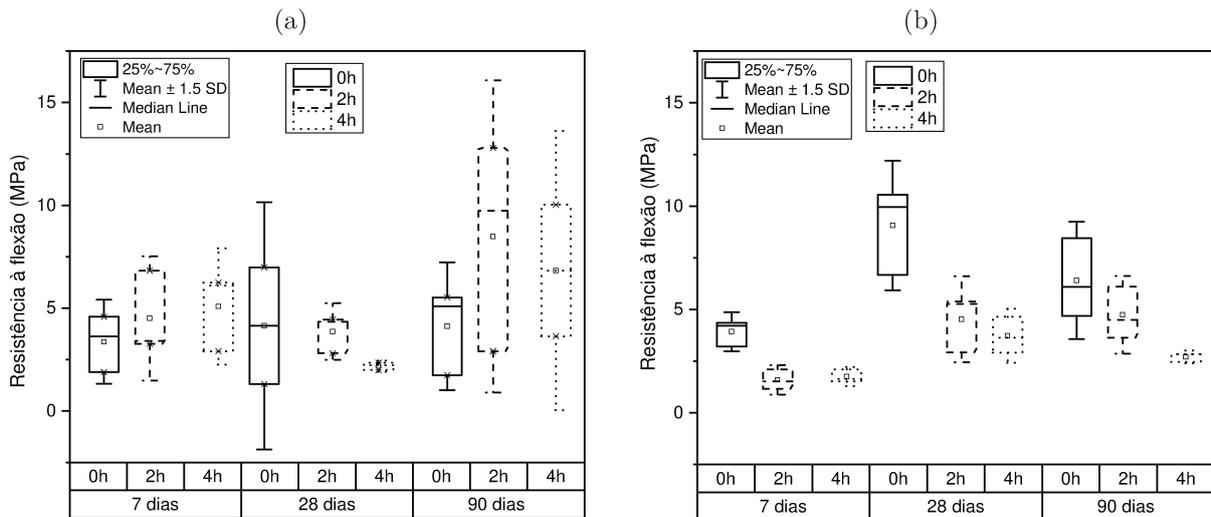


Tabela B.6: Análise de Variância dos resultados de flexão para M13_2.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	52,05	26,03	18,074	4,96E-05**
TempoAU	2	68,37	34,19	23,741	8,96E-06**
Idade*TempoAU	4	11,95	2,99	2,074	0,127

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

Para as amostras com ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.6), verifica-se que há influência da idade e do tempo de autoclave ($p < 0,01$), mas não há interação entre os fatores e, assim, pode-se considerar os efeitos separadamente. Nesse caso, o efeito da autoclave, apesar da presença do ácido, foi reduzir a resistência.

B.1.1.3 M14

A Tabela B.7 mostra os dados resultados dos ensaios de flexão para $M = 14$. As amostras foram analisadas separadamente em relação a presença do ácido. Assim, as pastas foram analisadas estatisticamente, considerando os níveis de idade e tempo de autoclave.

A Figura B.3 mostra a média e o desvio padrão dos dados. Esse valor médio foi utilizado para elaboração do gráfico de R_f da Figuras 4.7 (e) e (f).

Para as amostras sem ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.8), verifica-se que não há influencia da interação entre os fatores, assim eles pode-se considerar seus efeitos separadamente. Na pastas com essas condições há maior influência da idade ($p < 0,01$) na R_f .

Tabela B.7: Dados do ensaio de flexão com variação da idade e do tempo de autoclave.

M14_1			M14_2		
Idade	TempoAU	resistência	Idade	TempoAU	resistência
7	0	2,18	7	0	9,15
7	0	2,76	7	0	14,53
7	0	1,45	7	0	4,45
28	0	1,45	28	0	15,23
28	0	4,80	28	0	19,34
28	0	1,31	28	0	12,66
90	0	6,83	90	0	12,3
90	0	1,89	90	0	5,27
90	0	1,16	90	0	11,72
7	2	2,93	7	2	6,56
7	2	1,76	7	2	2,58
7	2	1,99	7	2	1,99
28	2	3,52	28	2	5,39
28	2	5,86	28	2	3,87
28	2	2,93	28	2	3,05
90	2	4,07	90	2	4,36
90	2	4,14	90	2	2,91
90	2	2,47	90	2	6,83
7	4	2,03	7	4	2,91
7	4	2,47	7	4	3,34
7	4	2,03	7	4	2,33
28	4	6,68	28	4	4,36
28	4	5,81	28	4	5,23
28	4	7,56	28	4	6,54
90	4	3,56	90	4	5,23
90	4	3,2	90	4	4,58
90	4	3,92	90	4	7,99

Tabela B.8: Análise de Variância dos resultados de flexão para M14_1.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	23,10	11,551	5,623	0,0127**
TempoAU	2	10,08	5,038	2,453	0,1143
Idade*TempoAU	4	16,58	4,144	2,017	0,1350

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

Figura B.3: Média e desvio padrão para M14.

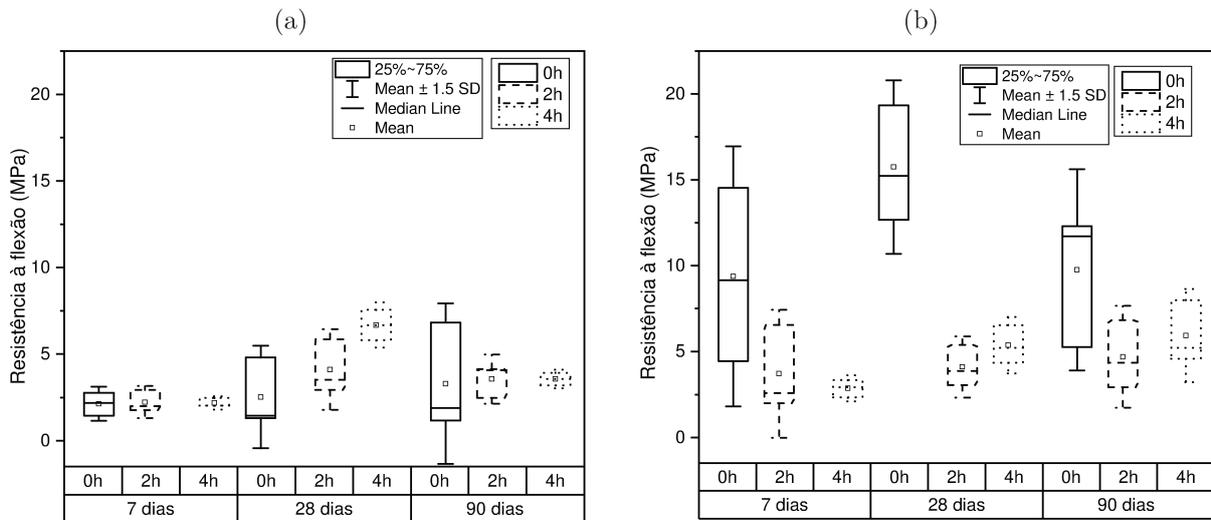


Tabela B.9: Análise de Variância dos resultados de flexão para M14_2.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	43,05	21,53	2,838	0,0849
TempoAU	2	310,73	155,37	20,480	2,30E-05**
Idade*TempoAU	4	50,97	12,74	1,680	0,1984

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

Para as amostras com ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.9), verifica-se que há influência maior do tempo de autoclave, mas não há interação entre os fatores ($p < 0,01$) e, assim, se pode considerar os efeitos separadamente. Nesse caso, o efeito da autoclave, apesar da presença do ácido, causou redução na R_f .

B.1.1.4 Análise considerando todas as variáveis

A Figura B.4 mostra a média e o desvio padrão de todos os dados.

A partir da Análise de Variância, com resultado na Tabela B.10, verifica-se que não há interação entre os 4 fatores ("M", "Idade", "Acido" e "TempoAU"). Entretanto, há influência maior da interação ($p < 0,01$) entre alguns fatores, como "M", "Idade" e "TempoAU"; e, "M" e "Idade", e, portanto é necessário considerar seus efeitos em conjunto. Além disso, há forte influência dos fatores individualmente, principalmente da idade e do ácido. Isso mostra que é preciso considerar esses dois fatores.

Figura B.4: Resistência à flexão: média e desvio padrão de todas as amostras.

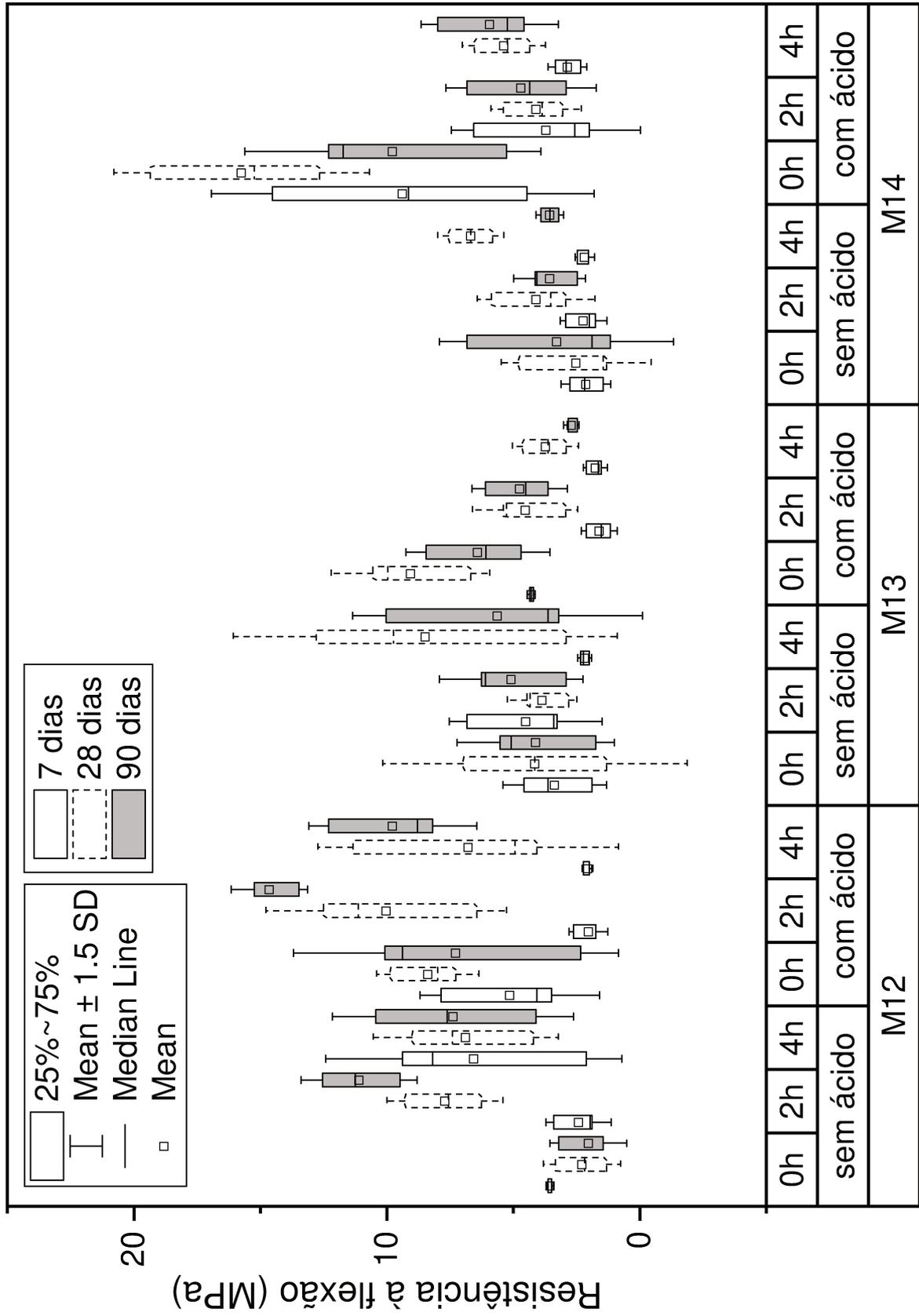


Tabela B.10: Análise de Variância dos resultados de flexão.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
M	2	117,40	58,68	12,069	1,88E-05**
Idade	2	289,80	144,88	29,799	5,16E-11**
Acido	1	114,50	114,50	23,55	4,16E-06**
TempoAU	2	9,00	4,48	0,922	0,4009
M*Idade	4	79,00	19,76	4,062	0,0042**
M*Acido	2	92,20	46,10	9,481	0,00028**
Idade*Acido	4	35,50	17,74	3,648	0,0293
M*TempoAU	4	209,60	52,41	10,779	2,23E-07**
Idade*TempoAU	4	71,00	17,74	3,649	0,0079**
Acido*TempoAU	2	305,10	152,56	31,379	1,89E-11**
M*Idade*Acido	4	32,70	8,17	1,681	0,1596
M*Idade*TempoAU	8	125,40	15,68	3,225	0,0025**
M*Acido*TempoAU	4	38,90	9,74	2,002	0,0994
Idade*Acido*TempoAU	4	58,50	14,62	3,007	0,0215
M*Idade*Acido*TempoAU	8	44,50	5,57	1,145	0,3395

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

B.1.2 Resistência à compressão

Os resultados de resistência à compressão também foram comparados, estatisticamente, cada razão molar M separadamente, considerando as amostras sem ácido e com ácido. Nessa análise comparou-se os 3 níveis de idade (7, 28 e 90 dias) e os 3 níveis de tempo de autoclave (0h, 2h e 4h). Em seguida foi realizada comparação estatística considerando todas as 4 (quatro) variáveis: razão molar M (12, 13 e 14), idade (7, 28 e 90 dias), tempo de autoclave (0h, 2h e 4h) e adição de ácido (sem ácido e com ácido) .

B.1.2.1 M12

A Tabela B.11 mostra os dados resultados dos ensaios de flexão para M = 12. As amostras foram analisadas separadamente em relação a presença do ácido. Assim, as pastas foram analisadas estatisticamente, considerando os níveis de idade e tempo de autoclave.

A Figura B.5 mostra a média e o desvio padrão dos dados. Esse valor médio foi utilizado para elaboração do gráfico de R_c da Figuras 4.8 (a) e (b).

Para as amostras sem ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.12), verifica-se que há influencia da interação entre os fatores, assim não se pode considerar seus efeitos separadamente.

Para as amostras com ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.13), verifica-se que há influência da interação entre "Idade" e "tempo de autoclave" ($p < 0,01$) e, assim, não se pode considerar os efeitos separadamente.

Figura B.5: Média e desvio padrão para M12.

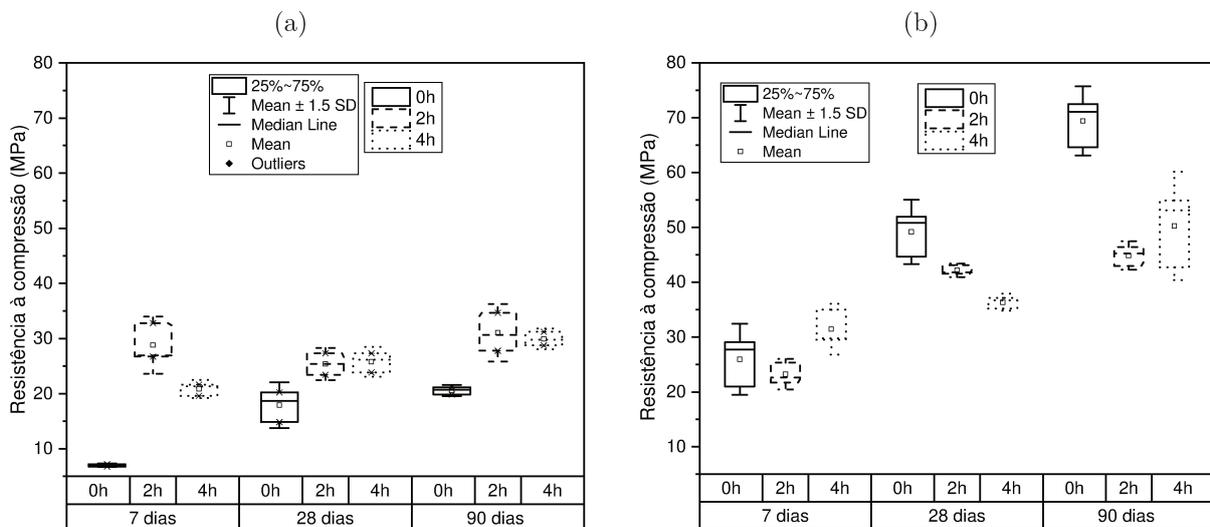


Tabela B.11: Dados do ensaio de compressão com variação da idade e do tempo de autoclave.

M12_1			M12_2		
Idade	TempoAU	resistência	Idade	TempoAU	resistência
7	0	7,19	7	0	27,73
7	0	6,77	7	0	21,02
7	0	7,03	7	0	29,06
28	0	20,23	28	0	44,69
28	0	14,84	28	0	50,86
28	0	18,67	28	0	51,95
90	0	21,17	90	0	64,61
90	0	19,84	90	0	71,09
90	0	20,7	90	0	72,50
7	2	26,72	7	2	22,66
7	2	32,81	7	2	21,72
7	2	26,95	7	2	25,31
28	2	23,44	28	2	43,13
28	2	27,34	28	2	41,56
28	2	25,39	28	2	41,80
90	2	34,69	90	2	45,23
90	2	30,63	90	2	42,97
90	2	27,81	90	2	46,41
7	4	21,64	7	4	29,53
7	4	21,33	7	4	29,77
7	4	19,61	7	4	35,00
28	4	23,83	28	4	35,16
28	4	27,34	28	4	36,72
28	4	26,17	28	4	37,11
90	4	29,77	90	4	53,13
90	4	31,25	90	4	42,73
90	4	28,75	90	4	54,92

Tabela B.12: Análise de Variância dos resultados de compressão para M12_1.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	308,80	154,4	33,217	9,09E-07**
TempoAU	2	874,80	437,4	94,082	2,95E-10**
Idade*TempoAU	4	173,8	43,5	9,348	0,000286**

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

Tabela B.13: Análise de Variância dos resultados de compressão para M12_2.

Origem	GL	Análise de Variância			
		Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	3539,00	1769,70	141,22	9,95E-12**
TempoAU	2	645,00	322,30	25,72	5,29E-06**
Idade*TempoAU	4	705,00	12,50	14,07	2,26E-05**

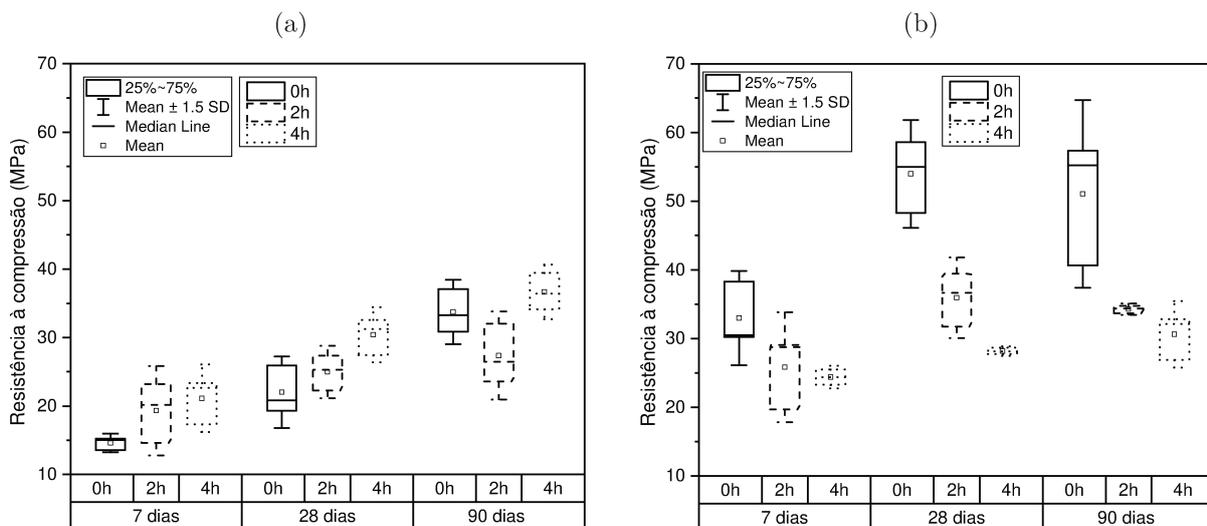
Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

B.1.2.2 M13

A Tabela B.14 mostra os dados resultados dos ensaios de flexão para $M = 13$. As amostras foram analisadas separadamente em relação a presença do ácido. Assim, as pastas foram analisadas estatisticamente, considerando os níveis de idade e tempo de autoclave.

A Figura B.6 mostra a média e o desvio padrão dos dados. Esse valor médio foi utilizado para elaboração do gráfico de R_c da Figuras 4.8 (c) e (d).

Figura B.6: Média e desvio padrão para M13.



Para as amostras sem ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.15), verifica-se que não há influencia da interação entre os fatores, assim pode-se considerar seus efeitos separadamente. Nota-se que há influência tanto da "idade" como do "tempo de autoclave", no entanto a ação da "idade" é maior.

Para as amostras com ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.16), verifica-se que não há influência da interação entre "Idade" e "tempo de autoclave", e assim, pode-se considerar seus efeitos separadamente. Nota-se que há influência dos dois fatores na R_c do

Tabela B.14: Dados do ensaio de compressão com variação da idade e do tempo de autoclave.

Idade	TempoAU	resistência	Idade	TempoAU	resistência
7	0	15,02	7	0	38,28
7	0	13,55	7	0	30,23
7	0	15,23	7	0	30,47
28	0	19,3	28	0	58,59
28	0	20,83	28	0	55
28	0	25,94	28	0	48,28
90	0	37,11	90	0	57,34
90	0	30,86	90	0	55,23
90	0	33,25	90	0	40,63
7	2	20,16	7	2	28,75
7	2	23,2	7	2	29,06
7	2	14,61	7	2	19,67
28	2	27,34	28	2	39,45
28	2	22,27	28	2	31,72
28	2	25,31	28	2	36,64
90	2	26,48	90	2	34,77
90	2	32,03	90	2	34,38
90	2	23,59	90	2	33,67
7	4	22,66	7	4	24,38
7	4	23,36	7	4	25,47
7	4	17,34	7	4	23,28
28	4	31,25	28	4	27,73
28	4	32,58	28	4	28,67
28	4	27,42	28	4	28,13
90	4	36,41	90	4	26,88
90	4	34,14	90	4	32,11
90	4	39,45	90	4	32,81

Tabela B.15: Análise de Variância dos resultados de compressão para M13_1.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	913,60	456,80	44,750	1,03E-07**
TempoAU	2	197,80	98,90	9,691	0,00139**
Idade*TempoAU	4	114,70	28,70	2,808	0,05673

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

Tabela B.16: Análise de Variância dos resultados de compressão para M13_2.

Origem	GL	Análise de Variância			
		Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	764,30	382,10	18,375	4,49E-05**
TempoAU	2	1646,10	823,00	39,576	2,57E-07**
Idade*TempoAU	4	245,60	61,40	2,952	0,0487

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

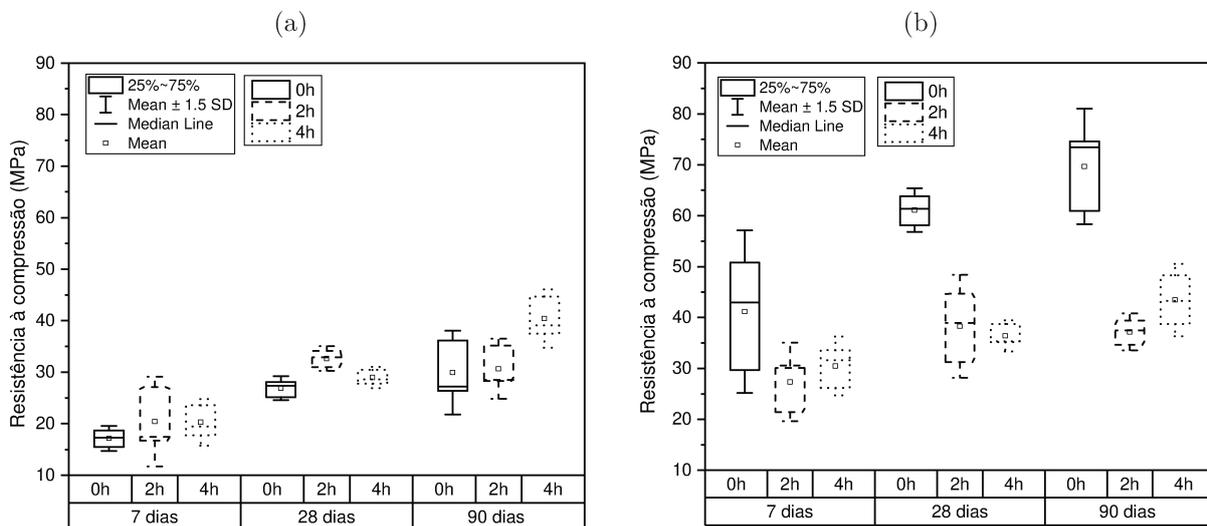
cimento MOS com ácido.

B.1.2.3 M14

A Tabela B.17 mostra os dados resultados dos ensaios de flexão para $M = 14$. As amostras foram analisadas separadamente em relação a presença do ácido. Assim, as pastas foram analisadas estatisticamente, considerando os níveis de idade e tempo de autoclave.

A Figura B.7 mostra a média e o desvio padrão dos dados. Esse valor médio foi utilizado para elaboração do gráfico de R_c da Figuras 4.8 (e) e (f).

Figura B.7: Média e desvio padrão para M14.



Para as amostras sem ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.18), verifica-se que não há influencia da interação entre os fatores, assim pode-se considerar seus efeitos separadamente. Nota-se que há influência tanto da "idade" como do "tempo de autoclave", no entanto a ação da "idade" ($p < 0,01$) ainda é maior do que do "tempo de autoclave".

Tabela B.17: Dados do ensaio de compressão com variação da idade e do tempo de autoclave.

M14_1			M14_2		
Idade	TempoAU	resistência	Idade	TempoAU	resistência
7	0	15,47	7	0	50,78
7	0	17,27	7	0	42,97
7	0	18,7	7	0	29,69
28	0	25,16	28	0	63,83
28	0	27,34	28	0	58,13
28	0	28,13	28	0	61,33
90	0	26,41	90	0	73,44
90	0	27,19	90	0	74,61
90	0	36,17	90	0	60,94
7	2	17,42	7	2	30,08
7	2	27,11	7	2	30,55
7	2	16,72	7	2	21,41
28	2	32,89	28	2	31,25
28	2	34,14	28	2	44,69
28	2	30,94	28	2	38,91
90	2	28,52	90	2	37,5
90	2	28,28	90	2	39,45
90	2	35,16	90	2	34,61
7	4	23,59	7	4	26,17
7	4	17,73	7	4	33,59
7	4	19,45	7	4	31,64
28	4	28,59	28	4	35,31
28	4	30,47	28	4	38,75
28	4	27,81	28	4	35,16
90	4	37,5	90	4	48,28
90	4	44,69	90	4	43,28
90	4	39,06	90	4	38,75

Tabela B.18: Análise de Variância dos resultados de compressão para M14_1.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	987,00	493,50	39,933	2,41E-07**
TempoAU	2	125,50	62,70	5,077	0,0178
Idade*TempoAU	4	152,30	38,10	3,081	0,0426

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

Tabela B.19: Análise de Variância dos resultados de compressão para M14_2.

Origem	GL	Análise de Variância			
		Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
Idade	2	1400,30	700,10	21,09	1,92E-05**
TempoAU	2	2874,60	1437,30	43,294	1,32E-07**
Idade*TempoAU	4	354,90	88,70	2,672	0,0656

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - $p < 0,01$

Para as amostras com ácido, a partir da Análise de Variância (Tabela B.19), verifica-se que não há influência da interação entre "Idade" e "tempo de autoclave". Assim seus efeitos podem ser considerados separadamente. Observa-se que há efeito de ambos os fatores, "idade" e "tempo de autoclave" ($p < 0,01$).

B.1.2.4 Análise considerando todas as variáveis

A Figura B.8 mostra a média e o desvio padrão de todos os dados de resistência à compressão das pastas.

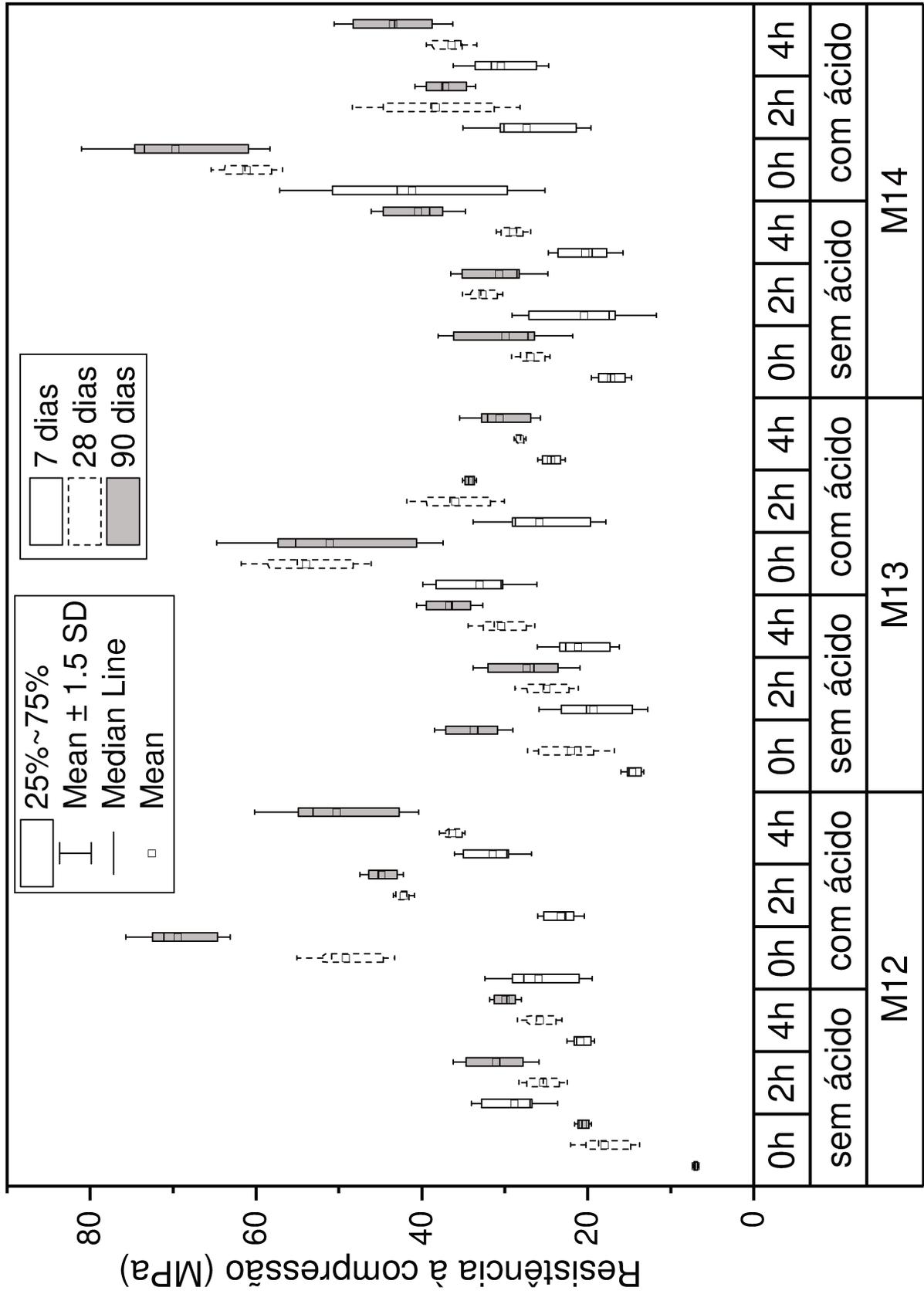
A partir da Análise de Variância, com resultado na Tabela B.20, verifica-se que não há interação entre os 4 fatores ("M", "Idade", "Acido" e "TempoAU"). Entretanto, há influência maior da interação ($p < 0,01$) entre alguns fatores, como "M", "Idade" e "Ácido"; e, "M" e "Idade", e, portanto é necessário considerar seus efeitos em conjunto. Além disso, há forte influência dos fatores individualmente, principalmente da idade e do ácido. Isso mostra que é preciso considerar esses dois fatores.

Tabela B.20: Análise de Variância dos resultados de compressão.

Análise de Variância					
Origem	GL	Soma de Quadrados	Quadrados Médios	F Valor	Pr >F
M	2	676,00	338,00	21,782	1,13E-08**
Idade	2	6632,00	3316,00	213,628	<2E-16**
Acido	1	8529,00	8529,00	549,434	<2E-16**
TempoAU	2	863,00	431,00	27,791	1,83E-10**
M*Idade	4	233,00	58,00	3,760	0,006655**
M*Acido	2	470,00	235,00	15,124	1,62E-06**
Idade*Acido	2	352,00	176,00	11,336	3,40E-05**
M*TempoAU	4	647,00	162,00	10,428	3,52E-07**
Idade*TempoAU	4	919,00	230,00	14,797	1,14E-09**
Acido*TempoAU	2	4495,00	2248,00	144,806	<2E-16**
M*Idade*Acido	4	650,00	163,00	10,474	3,30E-07**
M*Idade*TempoAU	8	135,00	17,00	1,088	0,376815
M*Acido*TempoAU	4	327,00	82,00	5,260	0,000657**
Idade*Acido*TempoAU	4	409,00	102,00	6,582	8,86E-05**
M*Idade*Acido*TempoAU	8	295,00	37,00	2,377	0,021302

Legenda: TempoAU - tempo de autoclave, ** - p <0,01

Figura B.8: Resistência à compressão: média e desvio padrão de todas as amostras.



Apêndice C

Dados da literatura de pesquisas com 0,5% de ácido cítrico

A Tabela C.1 apresenta os artigos dos quais os dados de resistência a compressão foram retirados para comparar com os dados obtidos neste trabalho (Figura 4.10).

Os artigos foram selecionados a partir dos resultados obtidos na RSL, apresentada no Apêndice A. Para melhor comparação decidiu-se usar os dados de R_c apenas de artigos que estudaram pastas de cimento MOS e empregaram a porcentagem de ácido cítrico de 0,5% em relação a massa do MgO. Dos 23 artigos que utilizaram ácido cítrico como modificador do cimento MOS um estudou o cimento MOS no concreto, um não informou a razão molar M, dois artigos utilizaram o teor de ácido cítrico de 0,3%, dois empregaram o teor de ácido de 1% e um artigo usou o teor de ácido de 1,5%. Assim, obteve-se um total de 16 artigos para comparação. Destes, um não informou os dados de R_c para todas as razões molares M que estudou.

Tabela C.1: Artigos dos quais os dados de resistência a compressão foram retirados para comparar com os dados obtidos neste trabalho.

Autores	M*	Resistência à compressão (MPa)	
		Sem ácido	Com 0,5% ácido
Wu et al. (2014)	5	57	90
Li et al. (2014)	7	-	85
Li e Ji (2015)	11	-	131
	3		30,2
Wu et al. (2016b)	5		37,5
	7		32,4
Li et al. (2017)	9	26	113
Chen et al. (2017)	10	-	92
Chen et al. (2018)	4	-	62
Wang et al. (2018)	10	30	77,5
Wu et al. (2018)	5	-	59
Qin et al. (2018a)	21	58,1	123,86
	15	43,2	-
	16	45	-
	17	47	-
Qin et al. (2018b)	18	59	-
	19	53	-
	20	55	-
	21	58,1	119
Wu et al. (2019)	7	33,8	76,5
Zong et al. (2019)	8	33,8	76,5
Li et al. (2020a)	21	-	78
Wang et al. (2020)	21	-	125
Gu e Chen (2020)	10	-	72

Legenda: * - M se refere a razão molar MgO/MgSO₄ ou MgO/MgSO₄.7H₂O. O valor de M é o mesmo nos dois casos.