

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
FACULDADE DE ENGENHARIA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

DENISE LUISA CHOTOLLI

**AVALIAÇÃO DE AGLOMERANTE ALTERNATIVO À BASE DE ÓXIDO DE
MAGNÉSIO E CINZAS DE FOLHA DE BAMBU**

Ilha Solteira
2024

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

DENISE LUISA CHOTOLLI

**AVALIAÇÃO DE AGLOMERANTE ALTERNATIVO À BASE DE ÓXIDO DE
MAGNÉSIO E CINZAS DE FOLHA DE BAMBU**

Dissertação apresentada à Faculdade
de Engenharia de Ilha Solteira — UNESP
como parte dos requisitos para obtenção
do título de mestre em Engenharia Civil.
Área do conhecimento: Estruturas

Orientador
Alex Otávio Sanches

Coorientador
Jorge Luís Akasaki

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvida pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

C551a Chotolli, Denise Luisa.
Avaliação de aglomerante alternativo à base de óxido de magnésio e cinzas de folha de bambu / Denise Luisa Chotolli. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2024
99 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Estruturas, 2024

Orientador: Alex Otávio Sanches

Coorientador: Jorge Luís Akasaki

Inclui bibliografia

1. M-S-H. 2. MgO. 3. CFB. 4. Sistema MgO-SiO₂. 5. Microestrutura.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O impacto científico desta pesquisa se encontra na utilização da cinza de folha de bambu (CFB), um material residual, como fonte de SiO_2 amorfo para fabricação de um aglomerante alternativo à base de MgO , atuando na redução de custos (quanto a fonte de silicato) e em uma menor expansão do aglomerante.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The scientific impact of this research lies in the use of bamboo leaf ash (BLA), a residual material, as a source of amorphous SiO_2 for the manufacture of an alternative binder based on MgO , acting in the reduction of costs (in terms of the source of silicate) and in a lower expansion of the binder.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: AVALIAÇÃO DE AGLOMERANTE ALTERNATIVO À BASE DE ÓXIDO DE MAGNÉSIO E CINZAS DE FOLHA DE BAMBU

AUTORA: DENISE LUISA CHOTOLLI

ORIENTADOR: ALEX OTÁVIO SANCHES

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em Engenharia Civil, área: Estruturas pela Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **ALEX OTAVIO SANCHES**
Data: 21/02/2024 11:17:56-0300
Verifique em <https://validar.it6.gov.br>

Prof. Dr. ALEX OTÁVIO SANCHES (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Civil / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - UNESP

Prof. Dr. MAURO MITSUUCHI TASHIMA (Participação Virtual)
Instituto de Ciencia y Tecnologia del Hormigón / Universitat Politècnica de València - UPV (Espanha)

Prof. Dr. GONZALO MÁRMOL DE LOS DOLORES (Participação Virtual)
Departamento de Química del cemento / Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja - CSIC (Madrid, Espanha)

Ilha Solteira, 20 de fevereiro de 2024

Dedico o presente
trabalho a minha
família que sempre
me deu total apoio
para realizá-lo

AGRADECIMENTOS

"O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001"

A Deus, por me permitir chegar até onde cheguei, me fortalecendo durante a caminhada;

Aos meus pais pelo total apoio na realização do sonho em fazer o curso de mestrado;

Ao meu namorado Rodrigo Garozi da Silva pela compreensão, apoio e ajuda;

Ao meu orientador Prof. Dr. Alex Otávio Sanches pela orientação, paciência e dedicação dispensada sem a qual não teria sido possível a realização deste trabalho e ao meu co-orientador Prof. Dr. Jorge Luís Akasaki pela dedicação e por sempre "resolver os problemas";

Aos meus parceiros de pesquisa e amigos Maria Paula, Letícia, Gabriel e Breno por toda ajuda nas atividades realizadas no laboratório;

Aos amigos Marcelo e Josiane pela ajuda com a realização de alguns ensaios, discussões que abriram minha mente e pelos momentos de descontração;

Ao Grupo MAC – Materiais Alternativos de Construção da Faculdade de engenharia de Ilha Solteira – UNESP;

Aos técnicos do laboratório de Construção Civil pela realização dos ensaios de resistência à compressão;

Ao Grupo de Polímeros pela utilização da estrutura física, medidas de DRX e MEV;

Ao Prof. Dr. Luiz Francisco Malmonge pelas medidas de TGA;

E à Universidade Virtual do Estado de São Paulo – UNIVESP, pela concessão de bolsas de estudos.

“A maior recompensa pelo nosso trabalho não é o que nos pagam por ele, mas àquilo em que ele nos transforma”. John Ruskin

RESUMO

Devido ao elevado consumo energético relacionado à produção dos aglomerantes tradicionais e ao descarte inadequado de resíduos, tem havido um aumento significativo na atenção dada às pesquisas sobre aglomerantes alternativos e reaproveitamento de materiais. Dentre tais aglomerantes destacam-se os aglomerantes à base de óxido de magnésio reativo (MgO) devido a sua baixa temperatura de produção (por volta de 700°C) comparado aos aglomerantes tradicionais, bem como ao seu potencial de aumentar a resistência mecânica por meio da captura de CO₂ e da adição de fontes de SiO₂ amorfo. Esses aglomerantes podem ser utilizados na produção de argamassas e concretos. Neste trabalho, objetivou-se analisar a viabilidade de produção de um aglomerante utilizando MgO em conjunto com uma fonte alternativa de SiO₂ amorfo: as cinzas provenientes da queima da folha de bambu (CFB). Foram realizados ensaios de caracterização físico-química e mecânica em pastas de MgO como material de referência, e diferentes proporções de MgO e CFB com fatores água/aglomerante 0,5; 0,6 e 0,7. Os ensaios incluíram resistência à compressão, difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de temperatura e determinação da expansão linear. Os resultados demonstraram uma razão a/c = 0,5 como ideal para hidratação das pastas. Não foram testados fatores a/c inferiores à 0,5 devido à estequiometria da reação indicar valores acima de 0,45 para que não falte água durante a reação e formação dos produtos hidratados. Razões acima da especificada, promoveram uma redução gradativa dos valores de resistência a compressão originados, possivelmente, pelo aumento de porosidade no sistema decorrente da maior presença de água livre e maior formação de Mg(OH)₂ em decorrência da maior disponibilidade de água. A grande formação de Mg(OH)₂ nas pastas contendo somente MgO, resultou em elevadas expansões lineares, ocasionando valores de resistência a compressão reduzidos. A introdução da CFB promoveu a formação do M-S-H pela reação com a brucita, resultando em um desempenho mecânico consideravelmente superior em relação às amostras contendo apenas MgO, assim como uma baixa expansão linear das misturas. A melhor proporção em termos de resistência mecânica foi encontrada para a amostra com 40% de CFB e fator água/aglomerante 0,5, atingindo 16,42 MPa aos 28 dias, um aumento de 536% em relação às pastas sem a presença da fonte de silicato. Os demais fatores água/aglomerante apresentaram resistências inferiores, fato atribuído a combinação de um efeito de diluição e ao aumento de porosidade promovida pela presença de água residual.

Palavras-chave: M-S-H. MgO; CFB; Sistema MgO-SiO₂; Microestrutura.

ABSTRACT

Due to the high energy consumption related to the production of traditional binders and inadequate waste disposal, there has been a significant increase in the attention given to research on alternative binders and reuse of materials. Among such binders, reactive magnesium oxide (MgO)-based binders stand out due to their low production temperature (around 700°C) compared to traditional binders, as well as their potential to increase mechanical strength through the capture of CO₂ and the addition of sources of amorphous SiO₂. These binders can be used in the production of mortars and concretes. In this work, the objective was to analyze the feasibility of producing a binder using MgO together with an alternative source of amorphous SiO₂: the ash from the burning of bamboo leaves (BLA). MgO pastes as reference material, and different proportions of MgO and BLA with 0.5, 0.6 and 0.7 water/binder factors. Tests included compressive strength, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TG/DTG), scanning electron microscopy (SEM), temperature measurements and determination of linear expansion. The results showed a w/b ratio = 0.5 as ideal for paste hydration. w/b factors lower than 0.5 were not tested due to the stoichiometry of the reaction indicating values above 0.45 so that there is no lack of water during the reaction and formation of the hydrated products. Ratios above the specified, promoted a gradual reduction of the compressive strength values, possibly originated by the increase of porosity in the system due to the greater presence of free water and greater formation of Mg(OH)₂ due to greater water availability. The large formation of Mg(OH)₂ in pastes containing only MgO resulted in high linear expansions, causing reduced compressive strength values. The large formation of Mg(OH)₂ in the pastes resulted in high linear expansions, causing reduced compressive strength values. The introduction of BLA promoted the formation of M-S-H from the reaction of brucite, originating a considerably superior mechanical performance in relation to the samples containing only MgO, as well as a low linear expansion of the mixtures. The best proportion in terms of mechanical strength was found for the sample with 40% CFB and a water/binder factor of 0.5, reaching 16.42 MPa at 28 days, an increase of 536% in relation to the pastes without the presence of silicate source. The other water/binder factors showed lower resistance, a fact attributed to the combination of a dilution effect and the increase in porosity caused by the presence of residual water.

Keywords: M-S-H; MgO; BLA; MgO-SiO₂ system; microstructure.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Diagrama simplificado de produção e emissões de CO ₂ do cimento Portland.....	22
FIGURA 2 – Partículas de MgO cobertas com cristais de Mg(OH) ₂	28
FIGURA 3 – Estrutura do cristal de óxido de magnésio.....	30
FIGURA 4 – Variáveis que influenciam a hidratação e expansão de matrizes cimentícias a base de MgO.....	32
FIGURA 5 – Resistência à compressão das amostras curadas até 56 dias.....	36
FIGURA 6 – Cinzas de folha de bambu após calcinação.....	39
FIGURA 7 – Difratoograma de Raios X das cinzas de folha de bambu.....	39
FIGURA 8 – Curva de variação da temperatura em relação ao tempo na calcinação da CFB.....	44
FIGURA 9 – Componentes do moinho utilizados na moagem da cinza.....	44
FIGURA 10 – Resumo dos procedimentos de mistura e preparação de amostras...	48
FIGURA 11 – Ensaio de reatividade do MgO: a) MgO, água e fenolftaleína; b) após o acréscimo do ácido acético e c) mudança de coloração da solução.....	51
FIGURA 12 – Resumo dos ensaios utilizados para caracterização dos materiais precursores e pastas.....	56
FIGURA 13 – Micrografias dos grãos de MgO anidro nas magnitudes de: a) 1000x e b) 5000x.....	57
FIGURA 14 – Distribuição granulométrica do MgO.....	58
FIGURA 15 – Difratoograma de Raios X do MgO anidro.....	59
FIGURA 16 – TG e DTG do MgO anidro.....	60
FIGURA 17 – Imagens de MEV da CFB em magnitudes de: a) 1000x e b) 5000x....	62
FIGURA 18 – Distribuição granulométrica da CFB.....	63
FIGURA 19 – Difratoograma de Raios X da CFB anidra.....	64
FIGURA 20 – TG e DTG da CFB anidra.....	65
FIGURA 21 – Curvas de temperatura/tempo das pastas de MgO.....	67
FIGURA 22 – Difratoogramas de Raios X das pastas contendo somente MgO: a) MgO_ac_0,5; b) MgO_ac_0,6; c) MgO_ac_0,7; d) MgO_ac_0,5 sobrepostos; e) 1 dia sobrepostos e f) 28 dias sobrepostos. C1 (P) Periclase – PDF Card [45-946], C2 (B) Brucita – PDF Card [44-1482], C3 (M) Magnesita – PDF Card [80-42], C4 (A) Artinita – PDF Card [6-484].....	68

FIGURA 23 – TG e DTG das pastas de MgO: a) DTG traço MgO_ac_0,5 em todos os períodos de cura; b) TG traço MgO_ac_0,5 em todos os períodos de cura; c) DTG nos períodos 3 e 28 dias de todos fatores a/c e d) TG nos períodos 3 e 28 dias de todos fatores a/c.....	70
FIGURA 24 – Traço MgO_ac_0,5 nos períodos de 1, 3 , 7 e 28 dias: a) Formação de brucita e b) Grau de reação.....	72
FIGURA 25 – Curvas de temperatura/tempo das pastas de MgO com CFB.....	73
FIGURA 26 – Difratoograma de raios x das pastas com CFB aos 28 dias em todas as proporções analisadas: a) a/c = 0,5; b) a/c = 0,6; c) a/c = 0,7 e d) fator a/c = 0,5 em $2\theta = 35-45^\circ$. (P) Periclase – PDF Card [45-946], (B) Brucita – PDF Card [44-1482], (M) Magnesita – PDF Card [80-42], (A) Artinita – PDF Card [6-484], (Q) Quartzo – PDF Card [46-1045], (L) Óxido de alumínio – PDF Card [52-803].....	75
FIGURA 27 – Difratoograma de Raios X do traço CFB40%_ac_0,5: a) Em diferentes períodos de cura e b) Em diferentes a/c. (P) Periclase – PDF Card [45-946], (B) Brucita – PDF Card [44-1482], (M) Magnesita – PDF Card [80-42], (A) Artinita – PDF Card [6-484], (Q) Quartzo – PDF Card [46-1045].....	77
FIGURA 28 – DTG e TG aos 28 dias de cura dos diferentes traços analisados.....	78
FIGURA 29 – a) Percentual de brucita formada nos períodos analisados (traço CFB40%_ac_0,5); b) Estimativa da água químicamente ligada do M-S-H (traço CFB40%_ac_0,5) e c) Percentual de brucita formada em relação ao percentual de CFB.....	81
FIGURA 30 – Imagens de MEV das amostras (x2500 – esquerda) (x10000 - direita).....	82
FIGURA 31 – Expansão das amostras em diferentes períodos de cura.....	84
FIGURA 32 – Amostras quebradas após a desforma.....	84
FIGURA 33 – Expansão em relação a % de $Mg(OH)_2$ formado aos 28 dias.....	85
FIGURA 34 – Resistência à compressão das amostras contendo somente MgO nas idades de 3, 7 e 28 dias e fatores água/aglomerante 0,5, 0,6 e 0,7.....	86
FIGURA 35 – Resistência à compressão das amostras contendo CFB nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias e fatores água/aglomerante 0,5, 0,6 e 0,7: a) traços CFB30%; b) traços CFB40%; c) traços CFB50% e d) traços CFB60%.....	89
FIGURA 36 – Percentual de desidratação do M-S-H em relação ao ganho de resistência mecânica (traço CFB40%_ac_0,5).....	90

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Reatividade química das diferentes amostras de MgO.....	31
TABELA 2 – Distribuição granulométrica obtida para MgO.....	58
TABELA 3 – Distribuição granulométrica obtida para CFB.....	62
TABELA 4 – Valores máximos e mínimos de temperatura alcançados pelas amostras.....	67
TABELA 5 – Perdas de massa obtidas pelo TG das amostras contendo somente MgO.....	71
TABELA 6 – Valores máximos e mínimos de temperatura alcançados pelas amostras contendo CFB.....	74
TABELA 7 – Perdas de massa de acordo com os resultados de TG em diferentes traços e períodos de cura e fator $a/c = 0,5$	79

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – Países com as maiores produções de cal do mundo.....	24
QUADRO 2 – Propriedades físicas do óxido de magnésio.....	29
QUADRO 3 – Padrão de degradação dos C-M-Hs.....	33
QUADRO 4 – Composição da mistura utilizada para execução das pastas.....	46
QUADRO 5 – Composição química do MgO anidro.....	59
QUADRO 6 – Resultados do ensaio de reatividade química por tempo.....	61
QUADRO 7 – Composição química da CFB anidra.....	63
QUADRO 8 – Resultados de resistência à compressão de alguns trabalhos encontrados na literatura.....	88

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

pH	Potencial hidrogeniônico
CO ₂	Dióxido de carbono
IPCC	Painél Intergovernamental sobre mudanças climáticas
ONU	Organização das Nações Unidas
MgO	Óxido de magnésio
SiO ₂	Dióxido de silício
CFB	Cinza da folha de bambu
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio (portlandita)
MgCO ₃	Carbonato de Magnésio
Mg	Magnésio
Mg(OH) ₂	Hidróxido de magnésio (brucita)
CaMg(CO ₃) ₂	Dolomita
Mg ₂ SiO ₄	Fosforita
DRX	Difratometria de Raios X
CaO	Óxido de cálcio
C-M-H	Carbonato de magnésio hidratado
MgCl ₂	Cloreto de magnésio
MgSO ₄ .7H ₂ O	Solução aquosa de sulfato de magnésio
M-S-H	Silicato de magnésio hidratado
Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	Metasilicato de sódio
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrato de magnésio
Cu	Cobre
Ni	Níquel
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
FRX	Fluorescência de Raios X
TG/DTG	Termograma/ Termograma diferencial
MAC	Materiais alternativos de construção

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
NBR	Norma brasileira
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Eq.	Equação

LISTA DE SÍMBOLOS

ppm	Partes por milhão
°C	Graus Celsius
%	Porcentagem
CO _{2eq}	Dióxido de carbono equivalente
g/cm ³	gramas/centímetro cúbico
kg	Quilograma
Ω	Ohm
J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	Joule x Kelvin x mol
kJ/mol	Quilojoule por mol
m ² .g ⁻¹	Metro quadrado x grama
s	segundo
MPa	Mega Pascal
θ	Ângulo de Bragg
a/c	Relação água/aglomerante
μS/cm	Microsiemens por centímetro
#	Abertura
mm	milímetro
Mg/Si	Relação magnésio/silício
μm	micrometro
g	grama
°C/min	graus Celsius/minuto
mL	mililitro
N	Normal
λ	comprimento de onda
Å	Angstrom
kV	Quilovolt
mA	miliampère

mL/min	mililitro/minuto
mg	miligrama
g/mol	gramas/mol
u.a.	unidade arbitrária
%/°C	Porcentagem/graus Celcius
Cps	Counts por segundo
R ²	Coeficiente de determinação
h	Hora

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	19
2	REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1	AGLOMERANTES TRADICIONAIS E IMPACTOS AMBIENTAIS	21
2.2	ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO)	25
3.2.1	Fabricação do MgO	25
3.2.2	Reação química com água	27
3.2.3	Propriedades físicas	28
3.2.4	Reatividade	30
3.2.5	Expansão	31
2.3	CIMENTOS À BASE DE MAGNÉSIO	32
2.4	CIMENTOS À BASE DE MgO E SiO ₂	34
2.5	CINZAS DE FOLHA DE BAMBU COMO FONTE DE SiO ₂	38
2.6	OBJETIVOS	40
2.6.1	Objetivos específicos	40
2.7	JUSTIFICATIVAS RELEVANTES	40
3	METODOLOGIA	43
3.1	MATERIAIS	43
3.1.1	Óxido de Magnésio	43
3.1.2	Demais materiais	43
3.2	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	43
3.2.1	Produção das cinzas da folha de bambu (CFB)	43
3.3	PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE MgO E MgO-CFB	45
3.3.1	Preparação das pastas	45
3.3.2	Metodologia de interrupção dos processos de reação	46
3.4	CARACTERIZAÇÃO	49
3.4.1	Caracterização físico-química e mecânica	49
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS PRECURSORES	57
4.1.1	Óxido de Magnésio	57

4.1.2	CFB	62
4.2	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MECÂNICA DAS PASTAS	66
4.2.1	Pastas de MgO	66
4.2.2	Pastas de MgO com CFB	72
5	CONCLUSÕES	91
6	TRABALHOS FUTUROS	92
	REFERÊNCIAS	93

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A descoberta dos materiais cimentícios foi de grande importância para o desenvolvimento da humanidade, pois, conforme surgia a necessidade de viver em ambientes construídos, as pessoas utilizavam esse tipo de material para a construção de suas habitações. Atualmente, o cimento Portland é o material cimentício mais relevante aplicado em edificações (Xie *et al.*, 2023).

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico (reagem e endurecem na presença de água) amplamente utilizado como material construtivo, sendo o principal componente empregado na fabricação do concreto. O concreto, por sua vez, conta com grande resistência à esforços de compressão e, apesar de não possuir boa resistência aos esforços de tração, apresenta coeficiente de dilatação térmica semelhante ao aço, permitindo sua união com barras metálicas, formando assim o concreto armado. Além disso, possui um pH elevado (aproximadamente, 12-13) garantindo boa resistência à ambientes agressivos (Kumar *et al.*, 2020), propriedade esta que faz com que ele seja utilizado em construções localizadas em grandes centros urbanos, pontes, barragens, entre outras.

Porém, a produção do cimento Portland demanda um grande consumo energético. Diversas pesquisas demonstram que a produção do clínquer, que é realizada em, aproximadamente, 1450°C, é acompanhada por liberação de altas quantidades de gases de efeito estufa, especialmente dióxido de carbono (CO₂) (Bui, 2001; Moriconi, 2007).

O aumento elevado nas emissões de CO₂ contribui para o agravamento das mudanças climáticas, podendo ameaçar a sobrevivência da humanidade e de outras formas de vida. Conforme afirmado pelo IPCC – Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas da ONU (Organização das Nações Unidas), em 2050, a concentração de CO₂ na atmosfera atingirá 550 ppm, causando um aumento da temperatura média da terra em 1,4 – 5,8 °C (Abdel-Gawwad *et al.*, 2020).

Os altos impactos ambientais associados à produção do cimento Portland levaram a busca e desenvolvimento de aglomerantes alternativos como possibilidade de contribuir para redução do consumo energético relacionado à produção dos aglomerantes (Ruan; Unluer, 2017). Um dos aglomerantes alternativos estudados

atualmente é o óxido de magnésio (MgO) podendo ser utilizado juntamente com fontes que contenham dióxido de silício (SiO₂) amorfo.

Aglomerantes à base de MgO-SiO₂ são amplamente utilizados na fabricação de concretos refratários (Jia *et al.*, 2016), e, por contarem com pH relativamente inferior aos aglomerantes à base de cimento Portland, também são empregados juntamente com a incorporação de fibras lignocelulósicas (Mármol; Savastano JR., 2017) e biodegradáveis (Zhang *et al.*, 2018) na composição de painéis de partículas. Além disso, devido às propriedades satisfatórias no estado fresco e endurecido, os aglomerantes à base de MgO-SiO₂ têm potencial para serem utilizados em aplicações no setor da construção civil (Bhagath Singh *et al.*, 2020), como na fabricação de blocos de pavimentação (Wang *et al.*, 2017) e na composição de argamassas e concretos (Zhang; Vandeperre; Cheeseman, 2014).

De encontro à isso, esse trabalho teve como objetivo realizar o estudo de um aglomerante composto por MgO e uma fonte alternativa de SiO₂ amorfo, a cinza de folha de bambu (CFB). Os resultados foram comparados com as amostras de controle (contendo apenas MgO). Como inovação do estudo pode ser destacada a utilização da CFB como fonte de SiO₂ amorfo.

2 REVISÃO DE LITERATURA

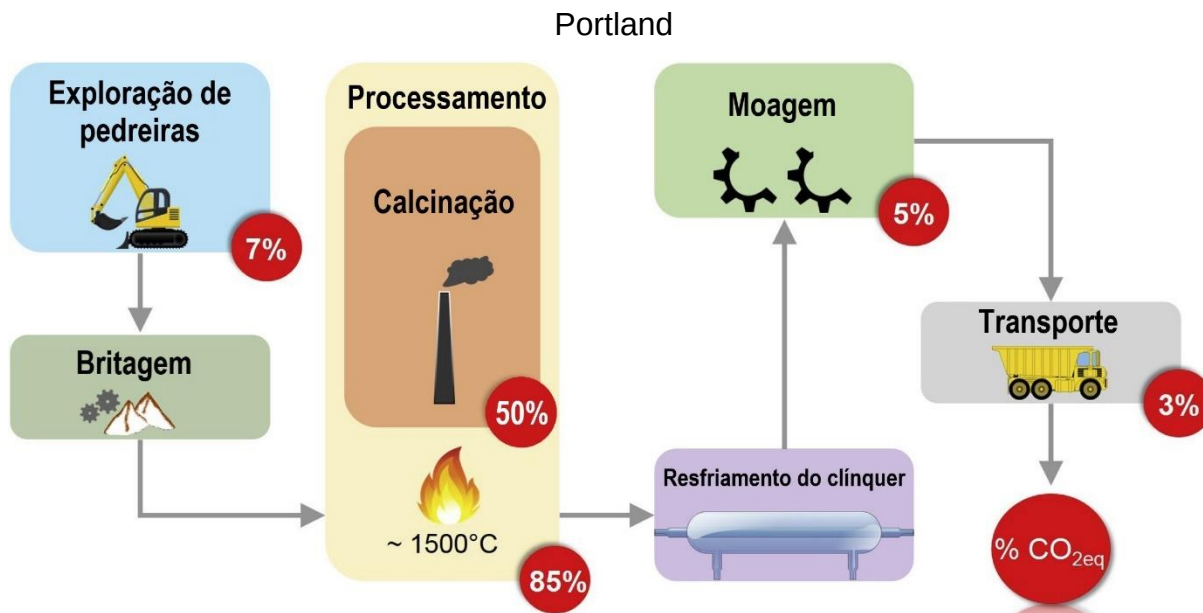
2.1 AGLOMERANTES TRADICIONAIS E IMPACTOS AMBIENTAIS

O desenvolvimento econômico e social está relacionado ao ambiente construído, incluindo edifícios e infraestrutura e normalmente envolve elevado consumo de materiais e energia (Huang *et al.*, 2018). O setor da construção civil é responsável por grande parcela desse consumo energético e emissões de CO₂, pois grande parte está relacionada à produção dos aglomerantes e agregados tradicionalmente utilizados e, cuja demanda de produção tem aumentado exponencialmente com o passar dos anos (Nobre *et al.*, 2020), contribuindo para o agravamento dos problemas ambientais.

A indústria cimentícia é responsável por aproximadamente de 5 a 8 % das emissões de CO₂ para o meio ambiente (Scrivener; Kirkpatrick, 2008), emitindo de 850 a 1200 kg de CO₂ por tonelada de clínquer produzido, dependendo das tecnologias utilizadas na produção do cimento (Payá *et al.*, 2022).

A Figura 1, ilustra de maneira simplificada, o processo produtivo do cimento Portland e sua contribuição para a liberação de CO₂ na atmosfera. O processo se inicia com a exploração das jazidas minerais, onde a emissão de CO₂ representa cerca de 7% do total, principalmente devido ao consumo de combustíveis fósseis. O processamento subsequente das matérias-primas, é a etapa que contribui com a maior parcela de emissão de CO₂, sendo responsável por aproximadamente 85% de liberação. Desse valor, 50% corresponde à emissão direta de CO₂, ocorrendo por meio da descarbonatação do CO₂, durante a calcinação do calcário e argila, para produção do clínquer, processo realizado em fornos rotativos a temperaturas de até 1450°C. O clínquer passa pelo processo de resfriamento e adição de sulfato de cálcio (gesso). Por fim, todos os componentes são moídos até que a granulometria ideal seja alcançada (Oliveira *et al.*, 2019), dando origem ao cimento Portland.

Figura 1 – Diagrama simplificado de produção e emissões de CO₂ do cimento Portland



Fonte: Adaptada (Maddalena; Roberts; Hamilton, 2018).

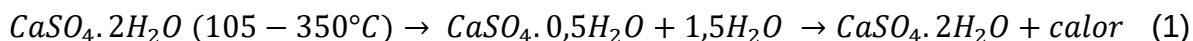
Comparado a outros países, o Brasil apresenta uma média de emissão de gases poluentes na produção do cimento Portland inferior. Estima-se que, para a produção de uma tonelada do produto, sejam emitidos em média 610 kg de CO₂, valor menor em relação à média de emissão da Espanha (698 kg), Inglaterra (839 kg) e China (848 kg). Isso ocorre devido, principalmente, às adições minerais utilizadas na fabricação do cimento Portland no Brasil (Silva *et al.*, 2021).

Portanto, pesquisa no âmbito de materiais que causam menores problemas ambientais são de extrema importância, como adições minerais e resíduos agroindustriais na composição de aglomerantes tradicionalmente utilizados.

Seguindo com os aglomerantes hidráulicos tradicionalmente utilizados, o gesso pode ser citado como opção de recorrente utilização na construção civil atualmente, devido ao seu uso ser uma alternativa econômica aos revestimentos internos utilizados em edificações (Cordon; Cagnoni; Ferreira, 2019). Estima-se que o setor de construção utilize 95% da produção total de gesso devido às suas múltiplas aplicações (Pedreño-Rojas *et al.*, 2020).

O gesso utilizado comercialmente é produzido através da calcinação da gipsita a 105°C a 350°C. Quando o gesso comercial é acrescido de água, ocorre uma reação exotérmica e o material volta a sua composição química original (conforme equação 1), fazendo com que esse material seja completamente reciclável (Pedreño-Rojas *et*

al., 2019).



Porém, mesmo sendo um material capaz de voltar a sua composição química original, devido a sua grande utilização, o gesso, também contribui para o aumento do consumo energético, além de também ocasionar mais de 15 milhões de toneladas de resíduos de gesso que são descartadas a cada ano no mundo (Ahmed; Ugai; Kamei, 2011), gerando graves problemas ambientais.

A utilização do gesso na fabricação do drywall é uma das aplicações que mais ganharam destaque nos últimos anos, no setor da construção civil, devido à praticidade de construção de paredes em relação ao sistema de alvenaria convencional e baixo custo, considerando que as placas de drywall já vêm prontas para instalação, dispensando o reboco e outros acabamentos. Porém, a principal desvantagem desse sistema é baixa resistência à impactos (Yazdi; Hashemi; Gad, 2022). Pensando nisso e de encontro aos problemas ambientais gerados pelo gesso, pesquisadores estudam aglomerantes compostos por materiais e resíduos, avaliando incorporações para melhorarias da resistência mecânica e futuras aplicações semelhantes à do drywall, como painéis pré-fabricados com aglomerantes alternativos, por exemplo.

O aglomerante aéreo (endurece pela ação química do CO₂) óxido de cálcio, conhecido como cal, também é amplamente utilizado no setor da construção civil, pois apresenta baixo custo. Sua produção ocorre realizando a calcinação do carbonato de cálcio (CaCO₃) em temperaturas por volta de 900°C, conforme exemplificado na equação 2.



No entanto, para sua produção, estima-se que 1 tonelada de cal produzida resulte na emissão de até 1,2 toneladas de CO₂ (Ochoa George *et al.*, 2010), fazendo com que este seja um dos materiais com maior emissão associada ao CO₂ (Gutiérrez *et al.*, 2012).

O processo para fabricação do hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), conhecida como cal hidratada é exemplificado na equação 3.



A cal hidratada é amplamente utilizada no setor da construção civil na fabricação de argamassas para reboco, juntamente com o cimento Portland, por conferir melhorias à trabalhabilidade, pinturas de edificações provisórias, estabilização de solos, e a alta demanda faz com que esse aglomerante também esteja causando prejuízos ao meio ambiente.

O quadro 1 traz a produção de cal em alguns países do mundo nos anos de 2020 e 2021.

Quadro 1 – Países com as maiores produções de cal do mundo

País	Produção (milhões de toneladas)	
	2020	2021
Estados Unidos	15,8	17
Brasil	8	8,1
China	310	310
Índia	15	16
Japão	5,82	7
Rússia	11,4	11
Turquia	4,7	4,7

Fonte: Adaptado (U.S Geological Survey, 2022)

É possível observar crescimento na produção de cal em alguns países de 2020 para 2021 resultando em aumento das emissões de CO₂ e consumo energético. De encontro a isso, pesquisadores estudam os aglomerantes alternativos como forma de buscar novos materiais que contribuam para diminuir os impactos ambientais causado pelos aglomerantes tradicionalmente utilizados, visando a empregabilidade desses novos materiais na construção civil.

Os aglomerantes à base de MgO têm despertado interesse dos pesquisadores nos últimos anos devido a sua capacidade de ganhar resistência capturando CO₂ do ambiente (Kumar *et al.*, 2020) e possibilidade de utilização juntamente com resíduos que contenham SiO₂ em estado amorfo, cuja reação também proporciona ganhos de

resistência (Mármol *et al.*, 2016; Sonat; Dung; Unluer, 2017; Sonat; Unluer, 2019).

2.2 ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO)

O alto consumo energético relacionado à produção dos aglomerantes tradicionalmente utilizados juntamente com a alta demanda desses produtos, principalmente pelo setor da construção civil, têm gerado preocupações em pesquisadores que estudam alternativas de diminuir os impactos ambientais causados por esse setor. Em estudos sobre aglomerantes de menor consumo energético, o MgO tem ganhado destaque pois sua produção ocorre na faixa de temperaturas entre 400 – 1000 °C, que é consideravelmente inferior à temperatura de produção do cimento Portland que é de 1450 °C (Kumar *et al.*, 2020).

No setor da construção civil, os aglomerantes à base de óxido de magnésio têm sido estudados para compor a fabricação de argamassas, concretos e painéis. Mármol e Savastano JR. (2017), explicam que os aglomerantes à base de MgO são indicados para a fabricação de compósitos juntamente com fibras lignocelulósicas, para a fabricação de painéis, pois a matriz cimentícia proporciona às fibras um ambiente menos agressivo em relação as matrizes feitas com cimento Portland, já que as fibras são atacadas principalmente pelo hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 , um dos produtos de hidratação do cimento Portland.

Além disso, a utilização do MgO em aglomerantes também é indicada em ambientes agressivos e possibilitam o aproveitamento de resíduos e subprodutos devido a baixa sensibilidade dos seus produtos hidratados à impurezas (Dung; Unluer, 2017). Na China, o MgO tem sido utilizado como aditivo expansivo em aplicações de concreto principalmente na construção de barragens (Jin; Al-Tabbaa, 2013).

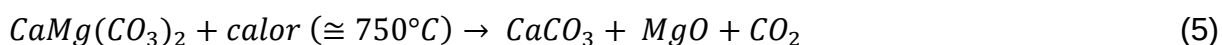
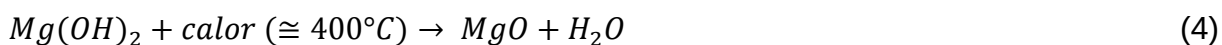
A depender da utilização, o MgO precisa contar com algumas propriedades específicas que estão relacionadas ao modo de fabricação, produtos de hidratação que são formados, propriedades físicas, sendo necessário conhecer e entender como é o comportamento desse material.

3.2.1 Fabricação do MgO

O carbonato de magnésio (MgCO_3), também conhecido como magnésio branco ou magnesita é um material abundante encontrado em minas e depósitos naturais

distribuídos pelos continentes. Na metade do século XIX, foram encontrados depósitos na Áustria, Grécia e Canadá. Por volta de 1900, a mineração comercial começou na Califórnia e Pensilvânia, nos Estados Unidos. A periclase (ou magnésio) foi descoberto em 1840 por A. Scacchi em Monte Somma, na Itália (Shand, 2006).

O MgO pode ser obtido através de dois métodos: síntese do composto magnésio oriundo da água do mar ou através da calcinação de fontes contendo magnésio (Mg), tais como brucita ($Mg(OH)_2$), dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) e magnesita ($MgCO_3$), sendo este último método o mais utilizado devido ao procedimento de obtenção ser mais simples e demandar menor consumo energético (Chen *et al.*, 2021). As reações podem ser observada nas equações de 4 à 6, respectivamente, sendo a produção observada por meio da equação 6 a mais utilizada, ocorrendo de modo semelhante à produção da cal (Foldvári, 2011; Nobre *et al.*, 2020).



Segundo Shand (2006), a calcinação de 1,0 kg de magnesita resulta em 0,48 kg de MgO e 0,52 kg de CO_2 . A quantidade de CO_2 emitida na produção do MgO depende da temperatura de calcinação da magnesita e, a depender da temperatura utilizada, é possível produzir quatro tipos de MgO. A calcinação feita na faixa de temperaturas de 700 – 1000 °C produz o MgO calcinado cáusticamente e possui alta área de superfície específica e reatividade. Já o MgO queimado é produzido à 1000 - 1500 °C e conta com menor superfície específica e reatividade em relação ao anterior. A periclase, é um tipo de MgO calcinado à 1400 – 2000°C e recebe este nome devido a alta formação dos cristais de Periclase, estrutura presente no MgO, diminuindo a reatividade do material. Por fim, o MgO fundido é calcinado a 2800°C e quase não possui reatividade (Nobre *et al.*, 2020).

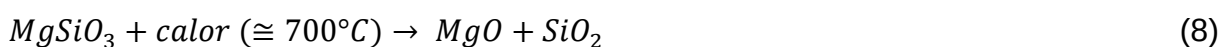
Apesar da grande quantidade emitida de CO_2 em sua produção, o MgO apresenta algumas propriedades interessantes à área da construção civil, dentre elas uma cristalinidade relativamente baixa, uma alta área de superfície específica e, consequentemente, uma alta reatividade, além de ter a capacidade de ganhar resistência enquanto “sequestra” CO_2 do ambiente, em misturas de argamassa e concreto (Abdel-Gawwad *et al.*, 2020; Jin; Al-Tabbaa, 2014; Ruan; Unluer, 2017).

Pesquisas na área da química estão sendo realizadas com o objetivo do desenvolvimento de técnicas e materiais que minimizem a emissão de CO₂ proveniente das reações químicas para obtenção de materiais calcinados. Para a produção do MgO, o silicato de magnésio tem ganhado destaque, pois não ocorre liberação de CO₂ devido à reação química.

O silicato de magnésio pode ser obtido através da reação entre fosforita (Mg₂SiO₄) e CO₂, conforme exemplificado na equação 7 (Lackner *et al.*, 1995).



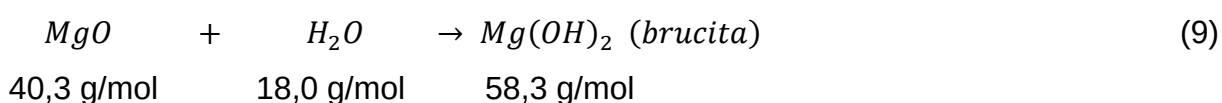
Por sua vez, o silicato de magnésio, quando calcinado à 700°C, resulta no produto MgO, que é coletado, e o resíduo SiO₂ (Novacem, 2010), de acordo com a equação 8. É possível observar que a emissão de CO₂ envolvida no processo de fabricação do MgO ocorre apenas por meio do consumo de combustíveis fósseis para que ocorra a calcinação à 700°C.



A produção de MgO a partir do silicato de magnésio ocasiona menor emissão de CO₂ em relação à produção em que ocorre a calcinação da magnesita, se mostrando como alternativa promissora à produção desse aglomerante. Porém, como a magnesita é encontrada em abundância na natureza (Shand, 2006), este ainda é o método principal para a produção do MgO.

3.2.2 Reação química com água

O MgO é um material que apresenta reatividade na presença de água, cuja reação química é resumida por meio da equação 9.



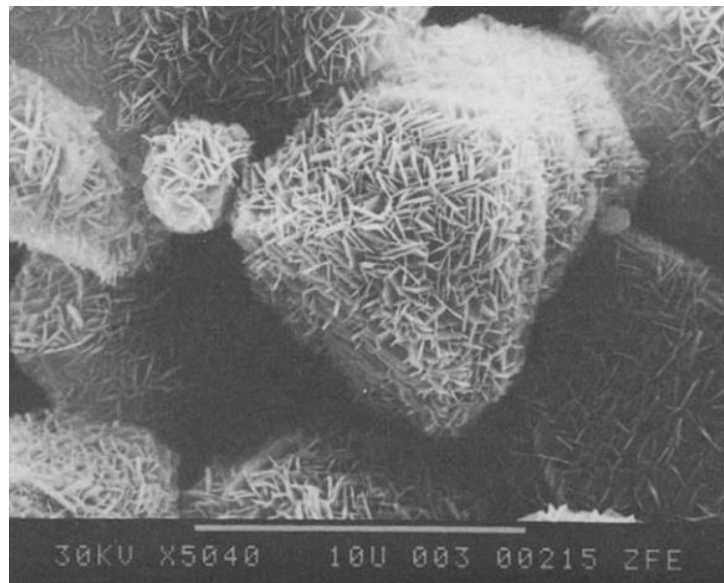
Segundo Li, Feng e Yang (2021), o produto de hidratação formado na Equação

2 é expansivo e as densidades do MgO e Mg(OH)₂, são respectivamente, 3,6 e 2,3 g/cm³. Em contato com a água, o MgO se dissolve. Isso faz com que aumente a concentração de íons de magnésio e os cristais de Mg(OH)₂ crescem, a medida que a supersaturação é atingida. Para que ocorra essa hidratação, é necessário que a relação água/aglomerante seja maior que, aproximadamente 0,45, teoricamente, considerando toda a reação do MgO com água, conforme equação 10.

$$\text{Relação água/aglomerante} = \frac{18,0}{40,3} = 0,446 \quad (10)$$

A cristalização do Mg(OH)₂ poderá ocorrer aleatoriamente na superfície das partículas de MgO, conforme Figura 2. Caso haja confinamento dos cristais de Mg(OH)₂, ocorrerá aumento do volume, ocasionando expansão da pasta endurecida (formação de brucita tardia) (Li; Feng; Yang, 2021).

Figura 2 – Partículas de MgO cobertas com cristais de Mg(OH)₂



Fonte: (Fruhwirth *et al.*, 1985)

3.2.3 Propriedades físicas

No Quadro 2 são sintetizadas às principais propriedades físicas do óxido de magnésio (Shand, 2006).

Quadro 2 – Propriedades físicas do óxido de magnésio

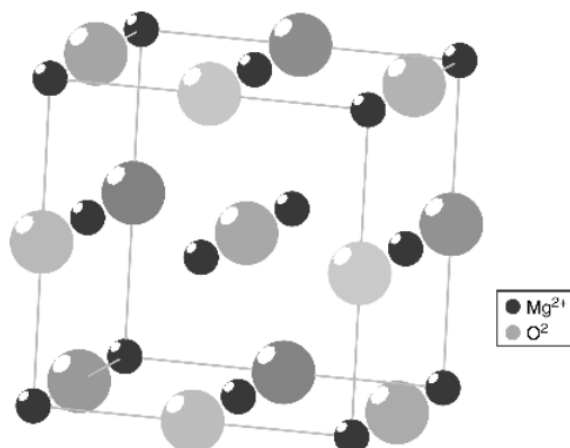
Propriedade	Unidade de medida	Valor/descrição
Cor/Brilho	-	Branco acinzentado, amarelo para rosado ou marrom. Brilho vítreo e transparente
Sistema cristalino	-	Isométrico
Densidade	g/cm ³	3,55 – 3,68
Dureza	Escala de Mohs	5,50 (Escala varia de 1 à 10, sendo 1 o Talco e 10 o Diamante)
Condutividade térmica	cal.s ⁻¹ .cm.°C ⁻¹	0,026 – 0,10
Resistência elétrica	(x10 ³ Ω)	1,50 – 120
Ponto de fusão	°C	2800
Ponto de ebulição	°C	3600
Capacidade térmica	J.K ⁻¹ .mol ⁻¹	37,1 – 61,2
Formação de calor (entalpia padrão de formação)	kJ/mol	601, 241

Fonte: Adaptado (Shand, 2006).

O MgO possui elevada resistência elétrica, resultando em um bom desempenho como isolante elétrico, inclusive em altas temperaturas (Nobre *et al.*, 2020).

O sistema cristalino isométrico encontrado no MgO pode ser observado na Figura 3, em que a estrutura cristalina encontrada na Periclase consiste no tipo cúbico de face centrada na face isomórfica, apresentando os elementos Mg²⁺ e O²⁻.

Figura 3 – Estrutura do cristal de óxido de magnésio



Fonte: (Shand, 2006).

A formação da estrutura cristalina contida no MgO está relacionada à sua temperatura de calcinação utilizada no momento da produção, e impacta diretamente na reatividade do material.

3.2.4 Reatividade

A reatividade do MgO é uma propriedade que está diretamente relacionada à temperatura de calcinação utilizada na produção desse material, e a consequente estrutura cristalina e área de superfície específica. De uma maneira geral, quanto maior a organização cristalina do material, menor será sua reatividade (Li *et al.*, 2017).

De acordo com a reatividade apresentada, o MgO pode ser classificado como queimado (hidratação lenta) e reativo (hidratação rápida) (Nobre *et al.*, 2020).

Na Tabela 1 são mostradas as temperaturas de calcinação do MgO e o tempo de reação obtido por Li *et al.* (2017) em ensaios de reatividade. O método utilizado para determinar a reatividade foi o proposto por Shand (2006), utilizando ácido acético como neutralizador.

Tabela 1 – Reatividade química das diferentes amostras de MgO

Temperatura de calcinação (°C)	850	950	1050	1250	1450
Área de superfície específica (m ² g ⁻¹)	51,60	39,32	26,56	0,93	0,54
Reatividade (s)	40,2	79,1	98,0	986,5	1297,4

Fonte: Adaptado (Li *et al.*, 2017).

É possível observar que o tempo de reação aumentou consideravelmente nas amostras calcinadas acima de 1200°C, indicando diminuição da reatividade decorrente da maior cristalinidade das amostras, que puderam ser observadas através de picos com maior intensidade no DRX (Li *et al.*, 2017).

3.2.5 Expansão

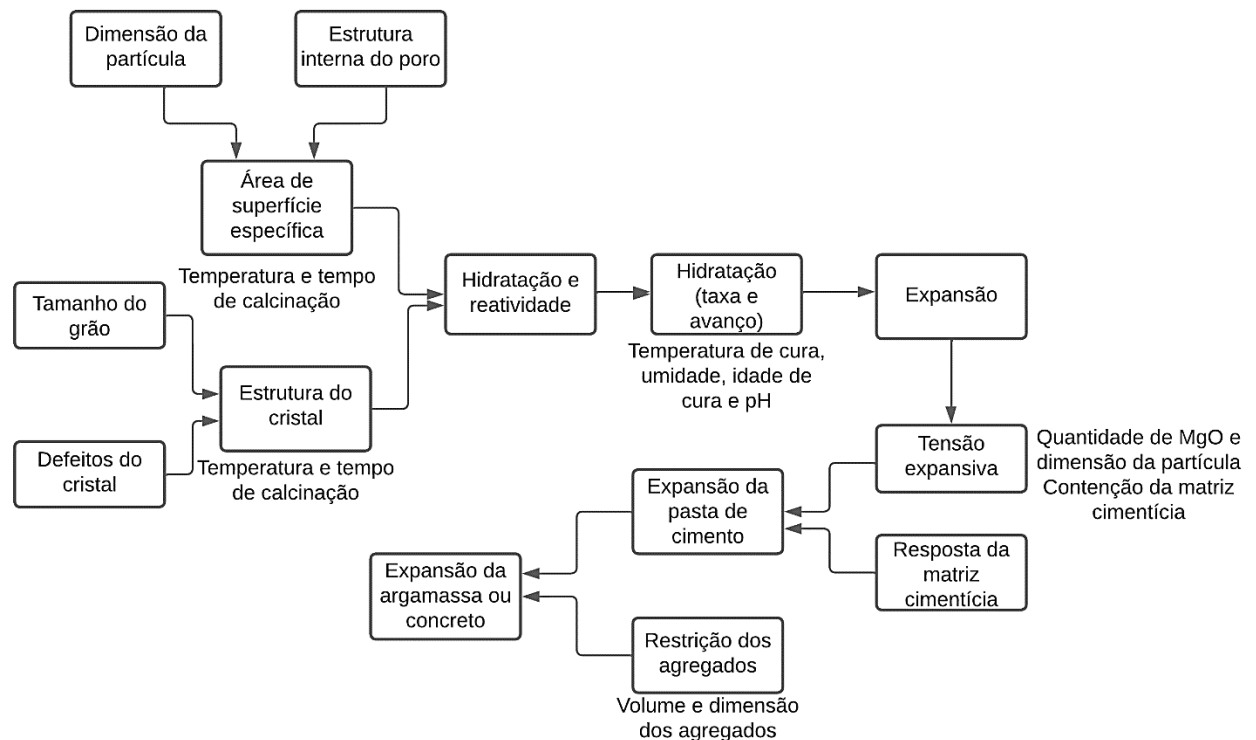
Os agentes expansivos do MgO são aplicados em algumas situações para melhorar o desempenho de elementos de concreto feitos com cimento Portland. Os cimentos hidráulicos expansivos à base de sulfoaluminato de cálcio (4CaO.3Al₂O₃.SO₃), óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) tem sido estudado há muitos anos como efeito compensador à retração por secagem sofrida pelo concreto (Li; Feng; Yang, 2021). Pesquisadores observaram que os agentes expansivos do MgO apresentaram significativa vantagem em relação aos demais devido a sua facilidade de controle, pois estava relacionado à temperatura de calcinação durante o processo de fabricação (MO *et al.*, 2014). Em dosagens apropriadas, os agentes expansivos tem alto potencial de reparar rachaduras em concretos (Li; Feng; Yang, 2021).

Os mecanismos de expansão dos aglomerantes à base de óxido de magnésio, assim como a reatividade, estão diretamente relacionados à temperatura de calcinação durante o processo de fabricação do MgO. Quando a calcinação é feita à aproximadamente 600°C, o MgO se hidrata rapidamente e a expansão do aglomerante ocorre nas primeiras idades, cessando em aproximadamente 14 dias (Mo *et al.*, 2014). Já um MgO calcinado a 1450°C possui baixa reatividade e, segundo Kasselouris, Ftikos e Parissakis (1985), em seu estudo, o aglomerante produzido com

este MgO apresentou o valor limite de 73,4% de hidratação após 6 anos.

Na Figura 4 são mostrados os fatores que influenciam e levam a expansão de matrizes compostas por aglomerantes à base de MgO.

Figura 4 – Variáveis que influenciam a hidratação e expansão de matrizes cimentícias a base de MgO



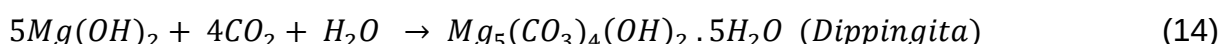
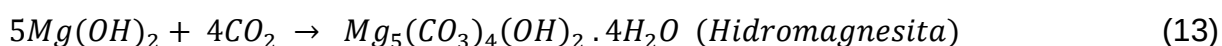
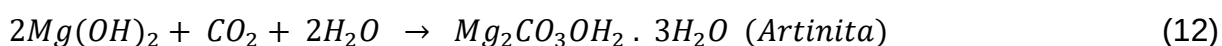
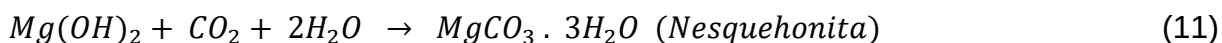
Fonte: Adaptado (Mo *et al.*, 2014).

Para utilização dos agentes expansivos do MgO para reparo de fissuras e rachaduras é necessário conhecimento e entendimento das variáveis que levam à expansão. A proporção de materiais utilizadas, fator água/aglomerante, tipo de cura realizada, podem afetar o comportamento das matrizes contendo MgO, levando a expansões, podendo ocasionar tensões internas e microfissuras na amostra.

2.3 CIMENTOS À BASE DE MAGNÉSIO

O cimento à base de MgO carbonatado tem sido analisado para promoção de sequestro de CO₂ em forma de carbonatos estáveis. Os sistemas carbonatados de MgO contam com a formação de carbonatos de magnésio hidroxihidratados (C-M-Hs) que conferem um ganho de resistência em pastas devido a formação de uma rede

contínua (Kumar *et al.*, 2020). O processo de carbonatação em pastas se inicia com a reação da hidratação do MgO com água, formando brucita, seguida pela reação de carbonatação originando diversas formas de C-M-Hs (Equações 11 -14) (Ruan; Unluer, 2017).



No Quadro 3 são trazidos os padrões de degradação para os C-M-Hs.

Quadro 3 – Padrão de degradação dos C-M-Hs

C-M-H	Desidratação	Desidroxilação	Descarbonatação
Nesquehonita	200 – 300 °C	400 – 500 °C	500 – 600 °C
Artinita	-	220 °C	350 °C
Hidromagnesita	300 – 400 °C	400 – 500 °C	500 – 600 °C
Dippingita	-	300 °C	430 – 520 °C

Fonte: Adaptado (Foldvári, 2011; Frost *et al.*, 2008)

O cimento à base de oxicleto de magnésio, por sua vez, é composto por MgO, cloreto de magnésio (MgCl₂) e água, na relação molar de 11:1:19, para melhor desenvolvimento da resistência mecânica à compressão, segundo Yang *et al.*, (2022). A reação química entre os componentes resulta em duas fases que são formadas em temperatura ambiente, a fase 3 (3Mg(OH)₂.MgCl₂.8H₂O) e a fase 5 (5Mg(OH)₂.MgCl₂.8H₂O) (Mármol, 2017; Shand, 2006). Ambas as fases são produtos que conferem resistência mecânica às amostras, apresentando bom desempenho à prova de fogo, isolamento térmico e boa compatibilidade com fibras de plantas, o que tem levado pesquisadores a estudar o aglomerante na composição de painéis contendo esses materiais (He *et al.*, 2023). Porém, em contato com a água ou umidade, a fase 5, que é mais comumente formada, converte-se facilmente em Mg(OH)₂, devido a lixiviação do cloreto de magnésio, reduzindo drasticamente a resistência mecânica da amostra (Ye *et al.*, 2020).

Já o cimento à base de oxissulfato de magnésio apresenta em sua composição

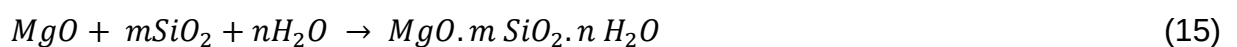
MgO, solução aquosa de sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e água, na relação molar de 19:1:16 (Zhu *et al.*, 2024). São formadas duas fases em temperatura ambiente: fase 3 ($3\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e a fase 5 ($\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), proporcionando resistência mecânica às amostras (Mármol, 2017; Shand, 2006). Suas propriedades e aplicações são semelhantes ao anterior, também apresentando redução da resistência mecânica na presença de água. Contudo, pesquisas avaliam os efeitos da adição de ácido cítrico na redução da porosidade e melhorias na resistência perante a água, na formação da fase 517 ($5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), cuja estrutura em formato de cristais tipo agulha preenchem os poros e microfissuras dentro da amostra (Wang *et al.*, 2018).

O cimento à base de fosfato de magnésio ocorre a partir da reação entre MgO e fosfato solúvel, formando fases que conferem resistência mecânica, tais como struvita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), newberyta ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), hannayita ($(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_3\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), schertelita ($(\text{NH}_4)_2\text{MgH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), dittmarita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), stercorita ($\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e struvita-K ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (MÁRMOL, 2017). Porém, no setor da construção civil, esse aglomerante ainda permanece limitado devido às suas características como material ácido-base reativo, ocasionando deformações, curto tempo de pega e baixa resistência à água (Wang *et al.*, 2023; Zhang *et al.*, 2023).

2.4 CIMENTOS À BASE DE MgO E SiO_2

Outra maneira da matriz composta por MgO ganhar resistência mecânica é através da formação do gel M-S-H (silicato de magnésio hidratado).

O M-S-H, pode ser constituído por meio da reação química entre metasilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de magnésio ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Brew; Glasser, 2005; sonat; dung; unluer, 2017) ou como produto da reação entre MgO, água e fontes que contenham SiO_2 amorfo, conforme exemplificado na equação 15 (Mitsuda; Taguchi, 1977; Wei; Chen; Li, 2006).



O ganho de resistência mecânica de amostras compostas por cimento à base de óxido de magnésio têm sido estudado, em diferentes contextos, em misturas

envolvendo processos de carbonatação e com relação à formação de silicato de magnésio hidratado (M-S-H), no sistema $MgO - SiO_2 - H_2O$ (Sonat; Unluer, 2019).

O M-S-H pode ser obtido através da reação da brucita, que é o produto de hidratação entre MgO e água, e uma fonte contendo SiO_2 amorfo, conforme demonstra as equações 16 – 18 (Zhang *et al.*, 2021). As propriedades e formação de M-S-H dependem dos parâmetros relacionados aos materiais utilizados para compor a mistura.

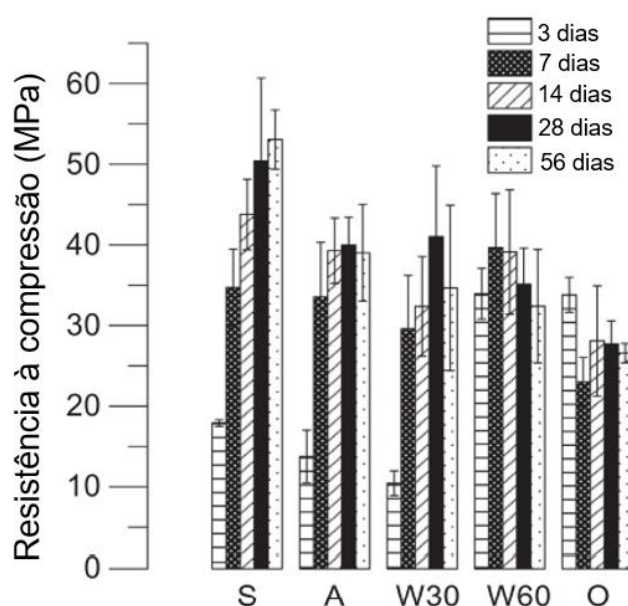


A reatividade do MgO é um dos parâmetros que influencia diretamente na formação de M-S-H e, consequentemente, na resistência mecânica das amostras. Jin e Al-Tabbaa (2014) avaliaram pastas contendo dois tipos de MgO com diferentes reatividades e sílica ativa, em diferentes proporções (variando de 15% à 50%), fatores água/aglomerante (0,48 à 0,78) e cura submersa em água destilada. As amostras do primeiro lote, contendo MgO de menor reatividade, apresentaram os melhores resultados na proporção de 50/50 MgO /sílica, alcançando, aos 28 dias, 9 MPa. Já as amostras do lote 2 fabricadas com o MgO de maior reatividade, também apresentaram maiores resistências na proporção 50/50, e, no mesmo período, obtiveram 11 MPa. O estudo ainda avaliou até o período de 90 dias, em que ambas amostras apresentaram queda de resistência. Os autores atribuíram ao fato da interação entre MgO e sílica ativa ter sido concluída após 2 meses e, mais tempo na cura imersa em água pode ter causado lixiviação dos íons e dissolução dos produtos hidratados.

O tipo de cura utilizada para avaliar o ganho de resistência no sistema $MgO-SiO_2$ é outro fator determinante. Sonat, Dung e Unluer (2017) avaliaram o sistema $MgO - SiO_2$ com diferentes tipos de cura. Foram confeccionadas pastas contendo 40% de MgO , 60% de microssílica, fator água/aglomerante 0,5 e 1% de hexametáfosfato de sódio, utilizado como agente dispersante. Foram estudados 5 tipos de cura: selada à 30 ± 2 °C, ambiente à 30 ± 2 °C, submersa à 30°C, submersa à 60°C e estufa à 60°C, até a idade de 56 dias. Análises térmicas, mineralógicas, microestruturais e mecânicas foram executadas. Maior liberação de calor foi encontrada no ensaio de calorimetria isotérmica nas amostras curadas à 60°C,

indicando que o processo de hidratação ocorreu de maneira mais acelerada em temperaturas mais elevadas. Já o ensaio de resistência à compressão mostrou maiores ganhos de resistência, nas amostras com cura selada, indicando que este é o ambiente em que a formação de M-S-H é mais favorecida. Os valores podem ser observados na Figura 5, em que S representa a cura selada, A é cura ambiente, W30 e W60 são as curas submersas à 30 e 60°C, respectivamente e O representa a cura feita em estufa.

Figura 5 – Resistência à compressão das amostras curadas até 56 dias



Fonte: Adaptado (Sonat; Dung; Unluer, 2017).

Já nas primeiras idades, as curas feitas à 60°C apresentaram maiores valores, indicando aumento da taxa de hidratação em temperaturas elevadas, fato também observado no ensaio de calorimetria isotérmica. Porém, segundo os autores, isso não foi sustentado ao longo do tempo e pode ser uma indicação de instabilidade e possível desintegração do M-S-H. Embora as amostras curadas à 30°C demonstrassem uma taxa mais lenta de formação de M-S-H, a hidratação continuou de modo constante ao longo do tempo.

A cura selada foi observada pelos autores como a que melhor funcionou para o desenvolvimento de M-S-H e ganho de resistência mecânica em idades mais avançadas, pois as amostras não ficaram em contato com o CO₂ do ambiente, evitando as reações de carbonatação “residuais” e permitindo que toda a brucita

estivesse disponível para reagir com o SiO_2 amorfo.

O sistema MgO-SiO_2 apresenta uma importante utilização no setor da construção civil, que consiste na fabricação de painéis utilizando fibras lignocelulósicas. Mármol *et al.* (2016) avaliaram compósitos de MgO e sílica ativa combinados com fibras lignocelulósicas. O estudo foi dividido em duas etapas, sendo que, na primeira, foram avaliadas pastas com diferentes proporções de MgO/sílica , de 50/50, 60/40, 70/30 e 80/20, em %, com fator água aglomerante 0,5 e adição de aditivo superplastificante, utilizando cura em ambiente selado. Na primeira etapa, os autores realizaram a caracterização das amostras através de análises térmicas, mineralógicas, microestruturais e mecânicas. Através da curva de análise térmica diferencial (DTG), os autores observaram aumento do M-S-H de 7 para 28 dias em todas as proporções, exceto 80/20, sendo que o traço 60/40 foi o que apresentou maior aumento. Na segunda etapa foram avaliados os compósitos de MgO/sílica com incorporação de fibras lignocelulósicas para determinação do módulo de ruptura aos 28 dias após envelhecimento acelerado das amostras. Foi utilizada proporção de 95% de matriz cimentícia (MgO-SiO_2) e 5% de fibras. Como controle, foi utilizada a mesma proporção para o compósito e cimento Portland compondo à matriz cimentícia. Diante dos resultados, os autores observaram que, a mistura contendo 60% de MgO e 40% de sílica ativa apresentou resistência mecânica de 71,8 MPa, aos 28 dias e baixa alcalinidade (9,8 – 11,1) em relação ao traço de controle, que apresentou, no mesmo período 54,5 MPa e pH de 12,8 – 13,0. O traço 60/40 foi escolhido como ideal para utilização com fibras lignocelulósicas, pois as misturas menos alcalinas tendem a preservar mais as fibras. Após o envelhecimento acelerado, as fibras do traço 60/40 não apresentaram redução do módulo de ruptura, enquanto, na amostra contendo cimento Portland, ocorreu drástica redução.

Para avaliação da formação de M-S-H e ganhos de resistência mecânica, diversos autores utilizam como fonte de SiO_2 a sílica ativa, devido ao seu grau de pureza. Porém, atualmente, os resíduos agroindustriais têm ganhado destaque em estudos relacionados ao cimento Portland. Com os aglomerantes à base de óxido de magnésio, isso também se faz necessário, pois proporcionam melhores destinações à esses resíduos que seriam eliminados, causando prejuízos ao meio ambiente. Além disso, a sílica ativa apresenta elevado custo, quando comparado ao cimento Portland e outros materiais cimentícios suplementares (Sonat; Unluer, 2019).

As propriedades de pastas feitas com MgO e cinzas de casca de arroz amorfa

e cristalina foram avaliadas, utilizando como referência pastas de MgO com sílica ativa (utilizando proporção de 50% de MgO e 50% dos outros materiais) e fator água/aglomerante 0,55. Nas amostras foi utilizada cura selada por diferentes períodos até 56 dias. Foram realizadas análises térmicas, mineralógicas, microestruturais e mecânicas. As amostras contendo cinzas de casca de arroz cristalina tiveram desempenho inferior em relação às resistências mecânicas das demais amostras (aos 56 dias, foi obtido apenas 12,5 MPa, enquanto a pasta feita com cinza amorfa obteve 26 MPa). Já as amostras contendo a cinza amorfa apresentaram maior formação de M-S-H (também observado pelos autores nos ensaios de microestrutura) e, consequentemente, maiores resistências mecânicas, podendo ser utilizadas como fonte de SiO₂ em substituição da sílica ativa, concluindo que para que o desempenho seja adequado na matriz contendo MgO, o material silicoso utilizado deve conter SiO₂ em seu estado amorfo, para que ocorra a reação e a produção de M-S-H (Sonat; Unluer, 2019).

2.5 CINZAS DE FOLHA DE BAMBU COMO FONTE DE SiO₂

As cinzas provenientes da queima da folha de bambu, quando fabricadas corretamente, também podem ser utilizadas no sistema MgO-SiO₂, por apresentarem elevado teor de SiO₂ amorfo, avaliando seu potencial em produzir M-S-H e ganho de resistência mecânica, com o objetivo de substituir a utilização de sílica ativa nas matrizes à base de MgO.

O rápido crescimento do bambu, inclusive em áreas com solos degradados, faz com que esse material seja amplamente cultivado, com a finalidade de ser utilizado em diversas áreas, que vão desde a alimentação até a arquitetura e construção (Moraes *et al.*, 2019). Porém, sua grande utilização gera resíduos como fibras e as folhas de bambu que, na maioria das vezes, são queimados, gerando a cinza de folha de bambu, que, por não terem um propósito adequado, acabam se tornando fonte de poluição (Moraes *et al.*, 2019; Soheli *et al.*, 2015). O Brasil, por exemplo, é o maior produtor de bambu na América Latina, com uma área de cultivo de, aproximadamente 180000 km², gerando por volta de 190 toneladas/ano de resíduos agrícolas, que geralmente são queimados em aterros, causando impactos negativos ao meio ambiente (Villar-Cociña *et al.*, 2011).

Para reaproveitamento desses resíduos, diversos estudos avaliam o potencial

das cinzas de folha de bambu como material pozolânico. Cinzas produzidas através da queima controlada à 600°C, em forno rotativo apresentaram 80,4% (Villar-Cociña *et al.*, 2011), mostrada na Figura 6, e 78,7% (Frías *et al.*, 2012), respectivamente, de SiO₂ de natureza amorfa.

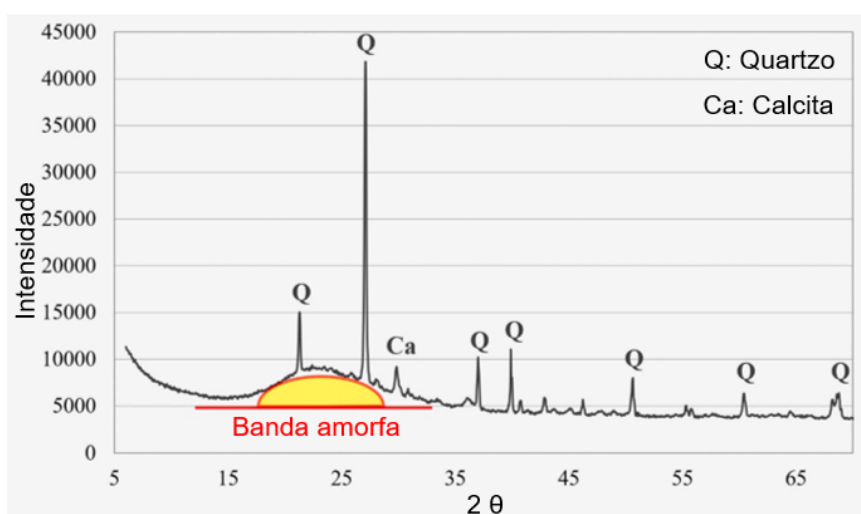
Figura 6 – Cinzas de folha de bambu após calcinação



Fonte: (Villar-Cociña *et al.*, 2011).

Cinzas de folha de bambu foram produzidas para avaliação do seu potencial como material pozolânico, bem como a caracterização de suas propriedades físicas e químicas. Foi obtido 83,56% de SiO₂ e, conforme Figura 7, a natureza amorfa pode ser observada na análise mineralógica, ocorrendo o desvio da linha-base entre $2\theta = 15^\circ - 35^\circ$ (Silva *et al.*, 2021).

Figura 7 – Difratograma de Raios X das cinzas de folha de bambu



Fonte: Adaptado (Silva *et al.*, 2021).

No estudo de Moraes *et al.* (2019) foram produzidas CFB para investigação da capacidade pozoalanica do material. As cinzas foram caracterizadas para

determinação do teor de SiO_2 amorfo, em que, através do ensaio de composição química (fluorescência de raios x), foi obtido 74,23% e, desse valor, 92,33% corresponde à SiO_2 amorfo. Através do ensaio de Difratomia de Raios X também foi possível observar essa característica, uma vez que o Difractograma apresentou desvio da linha base entre $2\theta = 15^\circ - 35^\circ$ e picos de quartzo referentes à contaminação com solo das folhas de bambu que foram coletadas do chão. Foi obtido 11,43% referente à perda ao fogo proveniente da matéria orgânica presente na cinza. A reatividade pozolânica foi avaliada por meio de ensaios utilizando Ca(OH)_2 , em que as cinzas foram classificadas como de alta reatividade, se mostrando uma alternativa de substituição parcial de cimento Portland em matrizes cimentícias.

2.6 OBJETIVOS

O objetivo deste estudo foi o de analisar o efeito da adição de cinzas provenientes da queima de folhas de bambu no comportamento de pastas de óxido de magnésio (MgO), com o intuito de desenvolver um aglomerante alternativo a base de MgO .

2.6.1 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito da substituição de sílica ativa em aglomerantes à base de MgO por cinza de folha de bambu;
- Avaliar a influência da relação a/c sobre a formação de fases e propriedades físicas e químicas das pastas de MgO e MgO contendo cinzas;
- Investigar o efeito da adição das cinzas de folha de bambu nas propriedades das pastas, comparando com as amostras contendo apenas óxido de magnésio;
- Determinar as melhores composições de fabricação das pastas a partir das inserções de cinzas e da relação a/c;
- Avaliar as propriedades físicas e químicas das pastas mistas, como reatividade, resistência mecânica, entre outras.

2.7 JUSTIFICATIVAS RELEVANTES

A crescente demanda no uso de aglomerantes pelo setor da construção civil tem despertado preocupação nos pesquisadores, quanto ao consumo energético e

problemas ambientais ocasionados pela produção desses materiais. Atualmente, o MgO tem ganhado destaque em estudos para a produção de aglomerantes de menor consumo energético. A produção desse tipo de material ocorre, em geral, na faixa de temperaturas entre 700 – 1000 °C, consideravelmente inferior à temperatura de produção do cimento Portland que é de 1450 °C (Kumar *et al.*, 2020). Os aglomerantes à base de MgO, segundo Mármol e Savastano JR. (2017), são indicados para a fabricação de compósitos juntamente com fibras lignocelulósicas, pois a matriz cimentícia proporciona às fibras um ambiente menos agressivo em relação as matrizes feitas com cimento Portland, já que as fibras são atacadas principalmente pelo hidróxido de cálcio – Ca(OH)_2 , um dos produtos de hidratação do cimento Portland.

Porém, quando se trata de emissões de CO_2 , ocorre maior liberação na produção do MgO em relação ao cimento Portland, quando produzido através da calcinação da magnesita, e menor emissão quando produzido através da queima do silicato de magnésio (Novacem, 2010). Pensando nisso, pesquisadores avaliam a utilização do MgO conjuntamente a uma fonte contendo SiO_2 , pois além de diminuir o percentual de MgO utilizado, abre a possibilidade para utilização de resíduos ricos em silicato amorfo (Kumar *et al.*, 2020; Sonat; Unluer, 2019).

Com relação à utilização de resíduos, alguns estudos foram encontrados fazendo o uso de cinza de casca de arroz, porém, o número de trabalhos é consideravelmente inferior em relação aos trabalhos contendo sílica ativa (Jin; Al-Tabbaa, 2014; Sonat; Dung; Unluer, 2017; Tran; Scott, 2017; Wei; Chen; Li, 2006; Zhang *et al.*, 2021). De encontro à isso, pesquisas relacionadas ao uso de resíduos, que são ricos em SiO_2 amorfo, para compor aglomerantes à base de MgO são muito relevantes, pois além de fornecer uma melhor destinação aos resíduos, que seriam descartados causando problemas ambientais, permite a substituição da sílica ativa, que nos últimos anos, tem se tornado um material de elevado custo (Dhokal *et al.*, 2021).

O bambu, material amplamente utilizado na substituição da madeira, vem sendo alvo de constantes estudos, pois apresenta rápido crescimento, alta produtividade por área, baixo custo e é excelente para remoção de CO_2 da atmosfera (Adesanya; Raheem, 2009; Silva *et al.*, 2021). Com o aumento da utilização desse material, pesquisas vêm sendo realizadas visando o aproveitamento dos resíduos obtidos em seu processo produtivo nas mais diversas cadeias de produção (Silva *et*

al., 2021). Em especial, as cinzas advindas da queima da folha de bambu, quando devidamente processadas podem apresentar elevado teor de SiO_2 na forma amorfa, demonstrando potencial como fonte alternativa da produção de aglomerantes à base de MgO, podendo conferir melhorias às propriedades mecânicas e de expansão de pastas contendo apenas MgO (Kumar *et al.*, 2020). Em nosso entender, nenhum trabalho foi encontrado na literatura até a finalização deste manuscrito empregando aglomerantes à base de MgO contendo CFB como fonte de SiO_2 amorfo.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Óxido de Magnésio

Para execução das pastas em estudo, foi utilizado óxido de magnésio Q-MAG-200-AR (AR200) (pH=11,65), obtido pela calcinação controlada de MgCO_3 feita à 1000-1500°C, fabricado por Magnesita S.A., Contagem, MG, Brasil e fornecido por Minérios Ouro Branco, São Paulo, SP, Brasil.

3.1.2 Demais materiais

Para interrupção dos processos de reação por troca de solvente foi utilizada Acetona (99,5% de pureza) fabricada por Êxodo Científica Química Fina Indústria e Comércio LTDA, Sumaré, SP, Brasil.

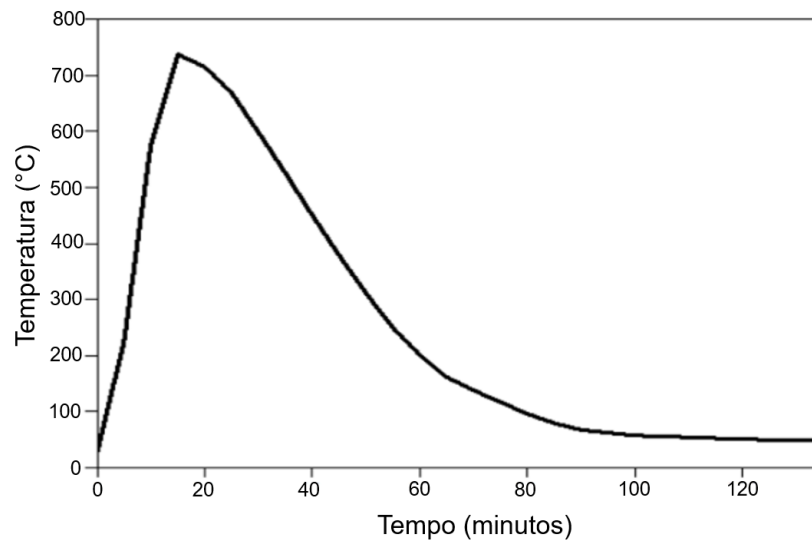
A água utilizada para o preparo das pastas foi obtida do abastecimento público da cidade de Ilha Solteira, São Paulo, Brasil. Antes de ser utilizada, a água passou por um processo de deionização, resultando em uma condutividade final de 7,29 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

3.2 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

3.2.1 Produção das cinzas da folha de bambu (CFB)

O processo de fabricação da CFB, foi desenvolvido de acordo com Moraes (2019). Para tal, folhas de bambu foram coletadas em uma fazenda (localização Geodésico decimal -20,4551585, -51,3498667). As folhas decorrentes da perda natural das plantas foram recolhidas do chão e acondicionadas em sacos. Posteriormente, foram calcinadas em um forno desenvolvido por Tashima (2006), com monitoramento da temperatura através de termopares e a variação pode ser observada na Figura 8.

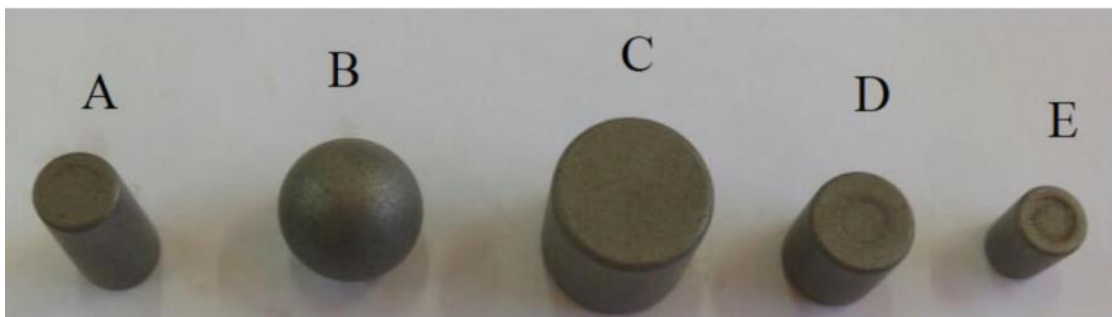
Figura 8 – Curva de variação da temperatura em relação ao tempo na calcinação da CFB



Fonte: (Moraes, 2019)

É possível observar que o valor máximo de 738 °C foi atingido com 15 minutos após o início da queima. A temperatura é estabilizada em aproximadamente 50 °C após 100 minutos de queima. Após a calcinação, a cinza resultante passou por um processo de peneiramento para remoção de impurezas. Utilizou-se uma peneira ASTM #50 (0,3 mm) vibrada por 7 minutos. Em seguida, 15 kg de cinza foram moídos em um moinho de bolas por 50 minutos. Foram utilizadas 19 peças do tipo A (3,8 kg), 255 do tipo B (17,9 kg), 260 do tipo C (18,1kg), 115 do tipo D (3,0kg) e 405 do tipo E (23,7kg), totalizando-se 1054 peças e 66,5 kg, conforme ilustrado na Figura 9.

Figura 9 – Componentes do moinho utilizados na moagem da cinza



Fonte: (Moraes, 2019)

3.3 PREPARAÇÃO DAS PASTAS DE MgO E MgO-CFB

3.3.1 Preparação das pastas

As pastas de MgO e MgO-CFB foram fabricadas pela mistura dos materiais em proporções adequadas utilizando uma argamassadeira. Foram estudadas as variações da relação água/aglomerante e da proporção de cinzas nas misturas. No processo de mistura a água foi adicionada inicialmente ao recipiente da argamassadeira, seguida pelos materiais anidros. Diferentes períodos de mistura foram necessários para garantir a homogeneização das pastas. Um período de três minutos foi utilizado para as pastas de MgO, enquanto um período de oito minutos foi empregado para as pastas de MgO e cinzas.

As amostras produzidas com MgO puro foram identificadas como MgO_ac_x, onde x representa a relação a/c utilizada. As amostras produzidas a partir das pastas de MgO e cinzas foram nomeadas como CFBY%_ac_x, sendo que Y representa a fração (em porcentagem) de cinzas utilizada em relação ao total de sólido. O Quadro 4 resume as composições e variações estudadas. Foram moldados 3 corpos de prova cúbicos 50 x 50 x 50 mm para cada traço analisado.

Quadro 4 – Composição da mistura utilizada para execução das pastas

Identificação da mistura	Relação água/aglomerante	Proporção (%)		Tempo de mistura (minutos)	Relação molar (Mg/Si)
		MgO	CFB		
MgO_ac_0,5	0,5	100	0	3	-
MgO_ac_0,6	0,6	100	0	3	-
MgO_ac_0,7	0,7	100	0	3	-
CFB30%_ac_0,5	0,5	70	30	8	3,40
CFB30%_ac_0,6	0,6	70	30	8	3,40
CFB30%_ac_0,7	0,7	70	30	8	3,40
CFB40%_ac_0,5	0,5	60	40	8	2,25
CFB40%_ac_0,6	0,6	60	40	8	2,25
CFB40%_ac_0,7	0,7	60	40	8	2,25
CFB50%_ac_0,5	0,5	50	50	8	1,50
CFB50%_ac_0,6	0,6	50	50	8	1,50
CFB50%_ac_0,7	0,7	50	50	8	1,50
CFB60%_ac_0,5	0,5	40	60	8	1,00
CFB60%_ac_0,6	0,6	40	60	8	1,00
CFB60%_ac_0,7	0,7	40	60	8	1,00

Fonte: Elaboração do próprio autor.

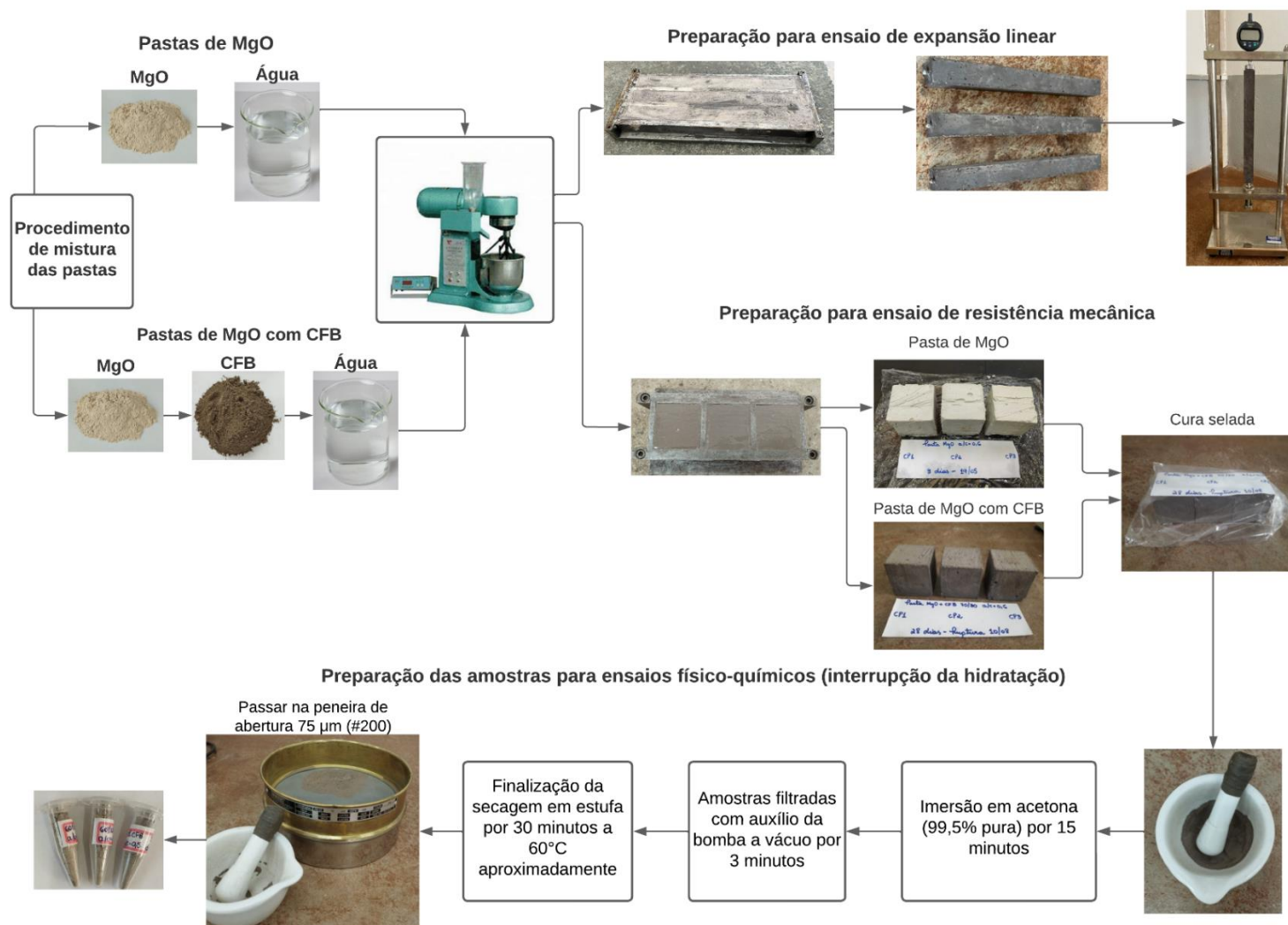
3.3.2 Metodologia de interrupção dos processos de reação

Para a caracterização das pastas de MgO e MgO-CFB, a reação de hidratação do MgO foi interrompida pelo método de troca de solvente. Para isso, fragmentos advindos dos ensaios mecânicos ou porções das pastas nos períodos de 30 minutos, 1, 3, 7 e 28 dias foram maceradas por 3 minutos com a ajuda de um almofariz e pestilo. O pó resultante foi imerso em acetona por 15 minutos e posteriormente pré-secado à vácuo por 3 minutos. O processo de secagem foi finalizado em estufa à temperatura de 60°C por 30 min. As amostras resultantes foram novamente maceradas por 3 min e peneiradas em uma peneira de 75 µm. O material passante foi armazenado em eppendorfs para posterior utilização.

A Figura 10 traz um resumo da metodologia de preparação das pastas para os

ensaios de Expansão linear, Resistência à compressão e o processo de interrupção da reação por troca de solvente utilizado na preparação das amostras para caracterização físico-química.

Figura 10 – Resumo dos procedimentos de mistura e preparação de amostras



Fonte: Próprio autor.

Para o ensaio de expansão linear, a moldagem dos corpos de prova seguiu a mesma metodologia. Foram moldados 3 corpos de prova prismáticos 25 x 25 x 285 mm. Como procedimento de cura também foi seguido o mesmo utilizado para as demais amostras. As amostras foram desformadas após 24 horas para início do ensaio de expansão.

3.4 CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Caracterização físico-química e mecânica

3.4.1.1 *Fluorescência de Raios X (FRX)*

Medidas de fluorescência de raios X (FRX) foram realizadas em um espectrômetro Rigaku modelo ZSX Primus IV, equipado com tubo de Rh. Para análise dos óxidos maiores, a calibração foi realizada com uma curva de calibração composta por padrões de rochas e minerais naturais certificados.

3.4.1.2 *Perda ao fogo*

O ensaio de perda ao fogo foi realizado segundo NBR NM 18 (ABNT, 2012), método n°1. Inicialmente, foram pesados, em balança de precisão, 1,00 g de cada material anidro (MgO e CFB) e dispostos em cadinhos de porcelana de massa conhecida. Esses materiais foram mantidos em estufa à temperatura de 100°C por 24 horas para retirar possível umidade presente nas amostras. Após essa etapa, as amostras foram dispostas em uma mufla e aquecidas em uma taxa de 10°C/min até 900 °C, temperatura a qual foram mantidos por 60 minutos. Por fim, após serem retiradas resfriadas, as amostras novamente pesadas e os cálculos da perda ao fogo foram realizados, de acordo com a Equação 19:

$$PC/PF = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100, \text{ em que} \quad (19)$$

PC/PF = Perda ao fogo, em %;

m_1 = massa do cadinho mais a massa de amostra ensaiada, em gramas;

m_2 = massa do cadinho mais a amostra, após a calcinação, em gramas;

m = massa da amostra utilizada no ensaio, em gramas.

Foram realizados testes em triplicata e os valores médios são apresentados neste estudo.

3.4.1.3 Granulometria

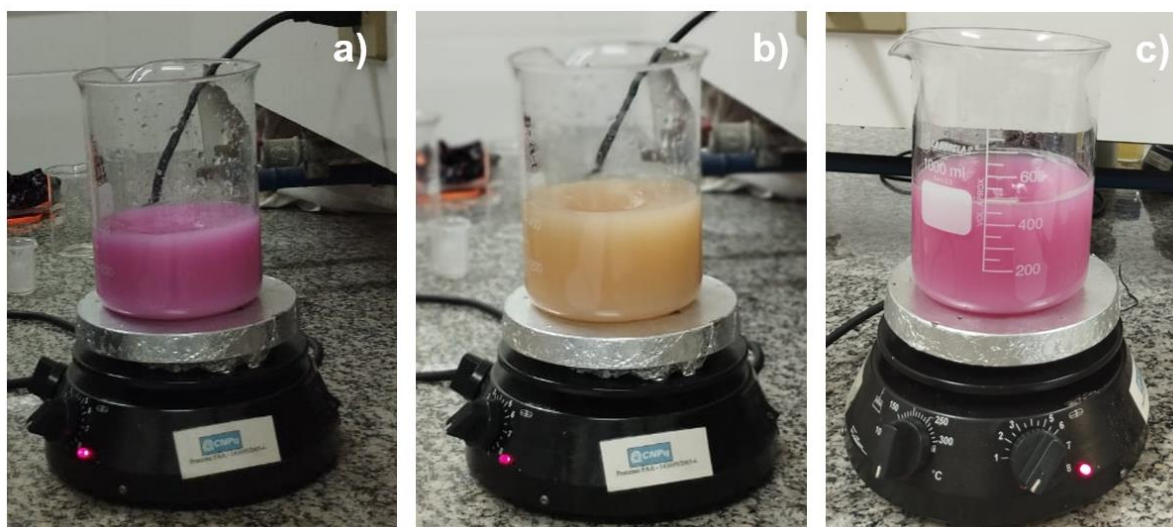
Para a determinação da distribuição granulométrica das partículas e diâmetro médio do MgO e CFB, foi realizada a granulometria a laser. O equipamento utilizado foi o Mastersizer 2000 – Hydro 2000MU (A) da Malvern Instruments. Este equipamento permite a medição de partículas entre 0,020 μm e 2000 μm . Foi utilizada água destilada como dispersante.

3.4.1.4 Reatividade do MgO

Para o ensaio de reatividade do MgO, foi adotado o método descrito por Shand (2006). Inicialmente, foram misturados 5,00 g de MgO com 300 mL de água deionizada por um tempo de 3 minutos. A solução apresentou a mesma coloração do MgO anidro. Em outro béquer, preparou-se uma solução de ácido acético com concentração de 1,0 Normal (N) e volume de 100 mL.

Na mistura contendo água e MgO, foram adicionadas 10 gotas do indicador ácido-base fenolftaleína 1% e a mistura foi colocada em um agitador magnético, conforme ilustrado na Figura 11 (a), apresentando uma coloração rosada que indica um meio básico. Em seguida, sob agitação, a solução de ácido acético foi adicionada à solução contendo MgO e água (Figura 11 (b)). Nesse momento, a coloração da solução alterou-se novamente para a cor característica do MgO anidro, indicando um meio ácido. O tempo necessário para que a solução retornasse a sua coloração rosada foi registrado, indicando a mudança do meio ácido para básico decorrente da reação do MgO com a água (Figura 11 (c)). O resultado da reatividade foi expresso em termos do tempo segundo o qual o sistema altera sua característica ácida para básica.

Figura 11 – Ensaio de reatividade do MgO: a) MgO, água e fenolftaleína; b) após o acréscimo do ácido acético e c) mudança de coloração da solução



Fonte: Próprio autor.

Foram realizados testes em triplicata e os valores são apresentados neste estudo.

3.4.1.5 Temperatura em escala temporal

A reação das pastas foi monitorada por meio de curvas de temperatura em relação ao tempo de cura, com duração de 24 horas. Para realizar as medições, foi utilizado um termômetro datalogger MT-600 Minipa, equipado com canais e interface RS-232, com resolução de $0,1^{\circ}\text{C}$ e precisão básica de $0,1\% + 0,7^{\circ}\text{C}$. O termopar utilizado foi do tipo K.

Para a preparação das pastas, todos os materiais empregados, especialmente a água, foram mantidos a uma temperatura controlada de $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ por um período de 24 horas. As pastas foram então preparadas conforme descrito no item 3.3.1. Em seguida, alíquotas das pastas foram colocadas em fôrmas metálicas com dimensões $50 \times 50 \times 50$ mm. As fôrmas foram envolvidas com plástico filme e o termopar foi inserido até o centro do sistema. O ensaio foi realizado em uma sala com temperatura controlada a $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e se iniciou após 10 minutos da mistura inicial entre os materiais. Foi empregado nas medições uma resolução de medida de 1°C por min. Os dados foram ilustrados neste estudo e foram tratados para apresentar um skip point de 10 para melhor visualização das tendências de curvas.

3.4.1.6 Difratometria de Raios X

Para determinação mineralógica e composicional das amostras foram realizados ensaios de Difratometria de Raios X. Utilizou-se um equipamento modelo XRD-6000 da empresa Shimadzu, com radiação Cu-Ka ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e filtro de Ni. As varreduras foram realizadas em uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$ na faixa angular de $5^\circ - 70^\circ$, a 30 kV e 40 mA.

3.4.1.7 Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimétrica Diferencial (DTG)

As análises foram realizadas em um equipamento modelo SDTQ600 da TA Instruments. As medidas foram realizadas na faixa de temperatura de 25°C à 1000°C empregando atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 ml/min . A rampa de aquecimento empregada foi de 10°C/min . A massa de material utilizada no ensaio foi de 10 mg, cadinhos de alumina foram utilizados em todas as medidas. A porcentagem de Mg(OH)_2 constituído nas diferentes pastas foi calculado de acordo com a equação 20:

$$\text{Mg(OH)}_2(\%) = \frac{M_{\text{Mg(OH)}_2}}{M_a} \times \text{Pb}(\%), \text{ em que} \quad (20)$$

$M_{\text{Mg(OH)}_2}$ = massa atômica do hidróxido de magnésio ($58,319 \text{ g/mol}$);

M_a = massa atômica da água ($18,015 \text{ g/mol}$);

$\text{Pb}(\%)$ = porcentagem de perda de massa decorrente da decomposição do Mg(OH)_2 aferida.

Nas pastas contendo somente MgO , além da porcentagem de Mg(OH)_2 formada, também foi possível determinar o grau de hidratação em cada fator a/c e idade de cura, por meio da equação 21, adaptada de (DUNG; UNLUER, 2017; JIN; AL-TABBAA, 2013):

$$\text{GH} = \frac{[L \times (40/18)]}{[(1-L) \times C]} \times 100\% \quad (21)$$

Em que:

GH é a porcentagem do grau de hidratação das pastas (o resultado já sai em %);

L é a perda de massa decorrente da desidroxilação do Mg(OH)_2 (colocar em decimal);

40, 18 são os pesos moleculares do MgO e H_2O , respectivamente;

C é a porcentagem de MgO obtida através da composição química (colocar em decimal).

Nas pastas de MgO com cinzas, além da porcentagem de Mg(OH)_2 formada, também foi possível determinar uma estimativa da água quimicamente ligada do M-S-H em diferentes períodos de cura, por meio da equação 22, adaptada de (Jin; Al-Tabbaa, 2013):

$$\Delta m_n = \Delta m_t - \Delta m_b - \Delta m_c \quad (22)$$

Em que:

Δm_n é a porcentagem estimada de perda de massa relacionada à água quimicamente ligada do M-S-H;

Δm_t é a porcentagem total de perda de massa;

Δm_b é a porcentagem de perda de massa correspondente à desidroxilação do Mg(OH)_2 ;

Δm_c é a porcentagem de perda de massa correspondente à descarbonatação MgCO_3 .

3.4.1.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da estrutura morfológica dos materiais precursores e das diferentes pastas aos 28 dias de cura foi realizada utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO LS15 – Zeiss. As amostras foram fixadas em porta-amostras de alumínio com o auxílio de uma fita dupla face de carbono e posteriormente metalizadas com ouro.

3.4.1.9 Resistência à compressão axial

Os ensaios de resistência à compressão axial foram realizados em diferentes

idades: 1 dia, 3 dias, 7 dias e 28 dias para as amostras contendo MgO com CFB, e 3 dias, 7 dias e 28 dias para as amostras contendo apenas MgO. Amostras de pastas de MgO com 1 dia de cura não apresentaram resistência suficiente para serem desformadas, resultando na quebra das amostras. Os ensaios foram conduzidos no laboratório de Engenharia Civil da FEIS/UNESP, utilizando uma prensa universal da marca Emic, modelo PC 200, seguindo a norma C 579 (ASTM, 2018), que estabelece os procedimentos necessários para a realização dos ensaios e obtenção dos resultados. Os corpos de prova utilizados nos ensaios foram prismáticos, com dimensões de 50x50x50 mm, de acordo com o método B da norma C 579 (ASTM, 2018) para ensaios de resistência à compressão. As misturas foram colocadas nas fôrmas e compactadas utilizando mesa vibratória por um período determinado. Após a moldagem, os corpos de prova, juntamente com as fôrmas foram embalados com plástico filme e colocados dentro de sacos plásticos para realização da cura selada. Esse processo foi adotado para evitar o contato direto com o CO₂ atmosférico, minimizando a formação das fases C-M-Hs (Mármol *et al.*, 2016; Sonat; Dung; Unluer, 2017; Kumar *et al.*, 2020). As fôrmas embaladas foram colocadas em uma câmara úmida com 95% de umidade relativa e temperatura de 28±0,5°C, por um período de 24 horas, com o objetivo de manter a temperatura constante. Após esse período, os corpos de prova foram retirados das fôrmas e embalados novamente. Eles permaneceram embalados na câmara úmida até atingirem a idade correspondente ao ensaio.

3.4.1.10 Determinação da variação dimensional (expansão linear)

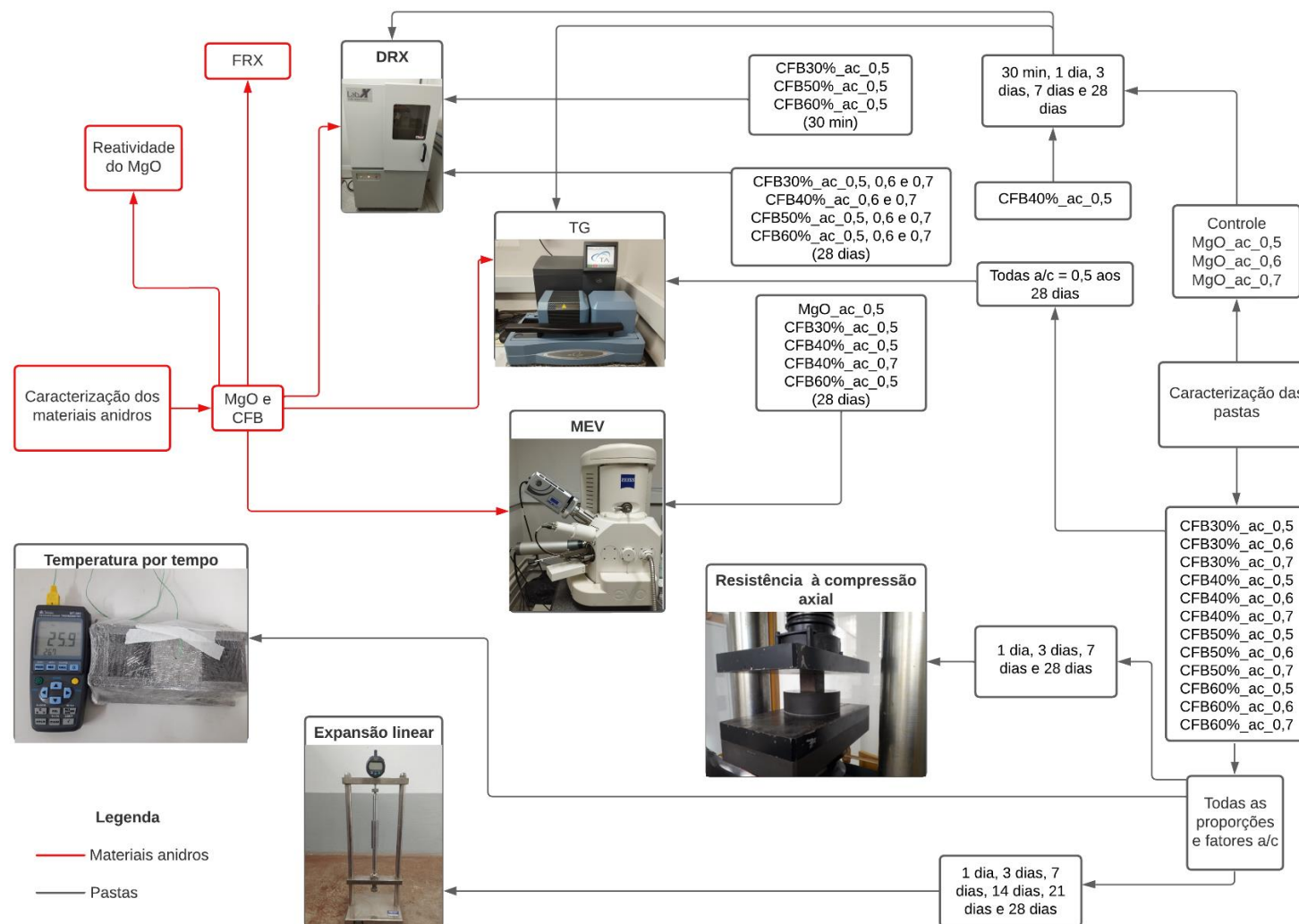
O ensaio de expansão linear das pastas de MgO e MgO contendo cinzas foi realizado de acordo com a NBR 15261 (ABNT, 2005).

Foram moldados 3 corpos de prova prismáticos 25x25x285 mm. Adotou-se o procedimento de cura selada como descrito no item 3.3.2.8. As amostras foram desformadas após 24 horas para início do ensaio de expansão. Para os ensaios, empregou-se um aparelho comparador da marca Solotest com relógio de precisão de 0,001 mm. O aparelho foi calibrado antes de cada medição. Após a medição, as amostras eram novamente embaladas em plástico filme, dispostas em sacos plásticos e armazenadas em câmara úmida com 95% de umidade relativa e temperatura de 28±0,5°C até a próxima aferição. As leituras foram realizadas nos períodos de: 1, 3,

7, 14, 21 e 28 dias.

A Figura 12 traz um resumo dos ensaios realizados nos materiais precursores e pastas.

Figura 12 – Resumo dos ensaios utilizados para caracterização dos materiais precursoros e pastas



Fonte: Próprio autor.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

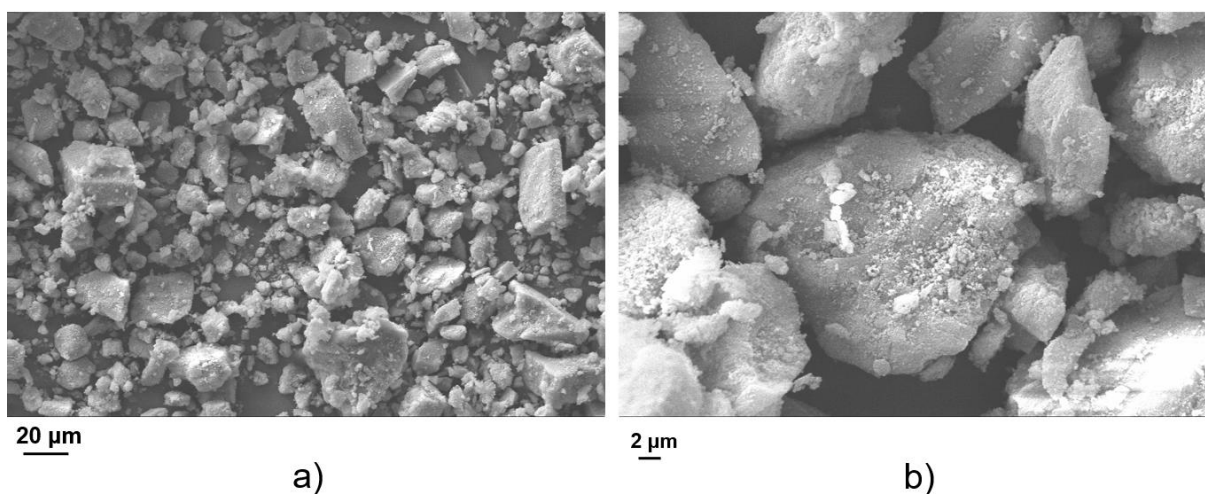
4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS MATERIAIS PRECURSORES

4.1.1 Óxido de Magnésio

4.1.1.1 *Microscopia eletrônica de varredura (MEV)*

Na Figura 13 são ilustradas as imagens de MEV das amostras de MgO anidro em diferentes escalas e ampliações.

Figura 13 – Micrografias dos grãos de MgO anidro nas magnitudes de: a) 1000x e b) 5000x



Fonte: Próprio autor.

Foi possível observar por meio das imagens que o MgO anidro possui grãos com superfície angular e tamanho irregular. Estruturas com formato esponjoso e globular puderam ser observadas sobre a superfície dos grãos, indicando a possível formação de produtos hidratados advindos da umidade atmosférica.

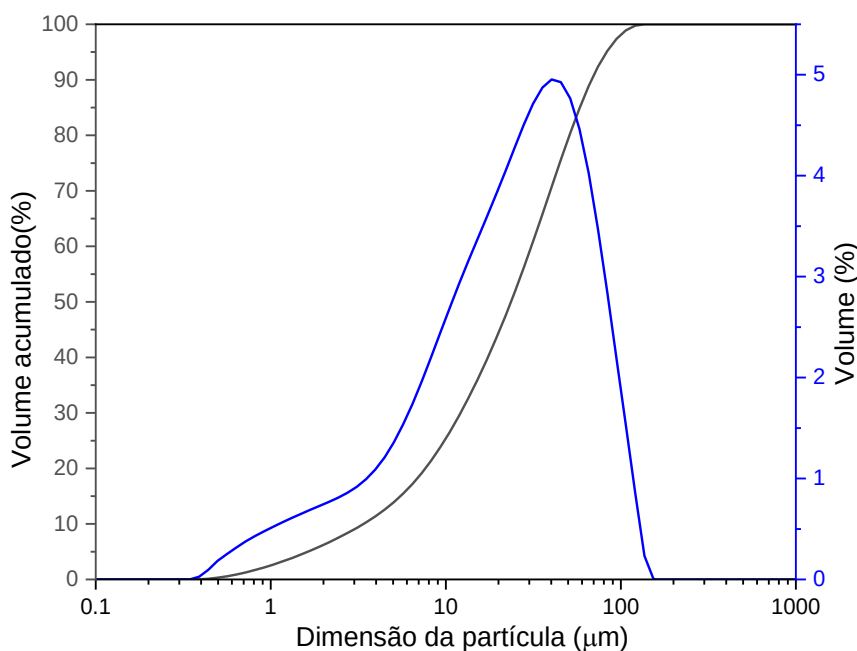
O tamanho médio das partículas do MgO ficou em torno de 34 µm, assim como ilustrado pela distribuição granulométrica (Figura 14). A Tabela 2 resume os dados de distribuição granulométrica obtida para o MgO.

Tabela 2 – Distribuição granulométrica obtida para MgO

	Diâmetro médio (μm)	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
MgO	34,404	3,832	26,634	76,886

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 14 – Distribuição granulométrica do MgO



Fonte: Próprio autor

4.1.1.2 Fluorescência de Raios X (FRX) e perda ao fogo

As propriedades físicas e químicas do óxido de magnésio são influenciadas por fatores como o tipo de precursor e sua morfologia, temperatura de calcinação e tempo de residência (tempo de calcinação), tipos de impurezas e composição, assim como sua granulometria e conseqüentemente sua área de superfície final. O Quadro 5 apresenta a composição química do MgO anidro realizada por meio de ensaio de fluorescência de raios X. Pôde-se constatar que o precursor apresenta uma alta pureza, ilustrando uma baixa perda ao fogo, com uma proporção de MgO maior que 92% em composição. Impurezas como o CaO e SiO₂ são comuns em rochas de magnesita (Wang *et al.*, 2019) e somam percentual inferior a 2%, enquanto a presença de N₂O pode advir de contaminações durante o processo de produção do material.

Quadro 5 – Composição química do MgO anidro

	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	SO ₃	Cl	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	K ₂ O	PF*
%	92,44	3,63	1,02	0,84	0,57	0,32	0,28	0,11	0,03	0,76

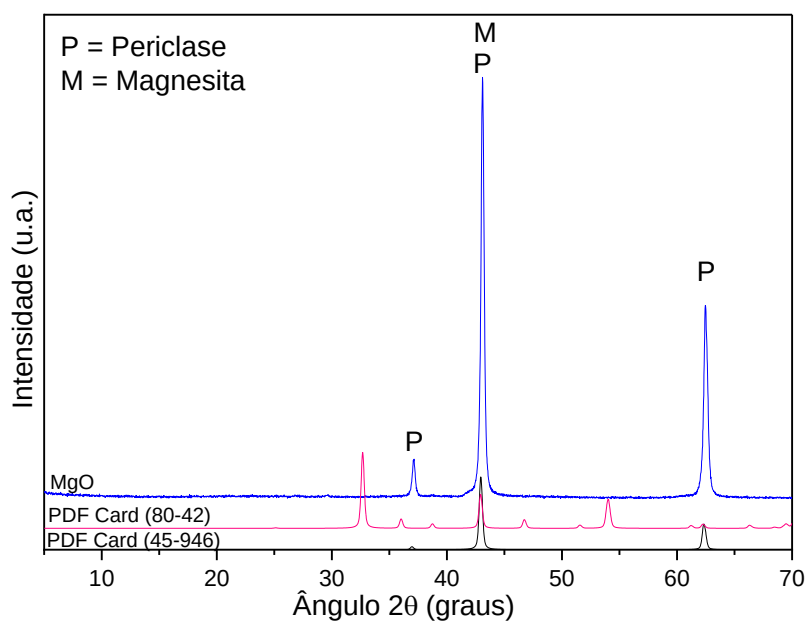
Nota: *Perda ao fogo

Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.1.1.3 Difratometria de Raios X

A Figura 15 apresenta o difratograma de raios X correspondente à amostra de MgO anidro. A estrutura periclase, característica do MgO, é confirmada pelos picos de difração observados em $2\theta = 37,1^\circ$, $43,1^\circ$ e $62,5^\circ$ [PDF Card n° 45-946] (SONAT; UNLUE, 2019). O processo de calcinação industrial, que foi conduzido a altas temperaturas ($1000-1500^\circ\text{C}$), demonstrou não promover uma conversão completa da magnesita em óxido de magnésio, em que a estrutura desse mineral foi identificada por meio do pico de difração observado em $2\theta = 43,1^\circ$ [PDF Card n° 80-42]. Não foi possível identificar a presença de compostos residuais no padrão de difração. Essa ausência de fases residuais pode ser atribuída, principalmente, à baixa concentração desses compostos na amostra analisada.

Figura 15 – Difrátograma de raios X do MgO anidro.

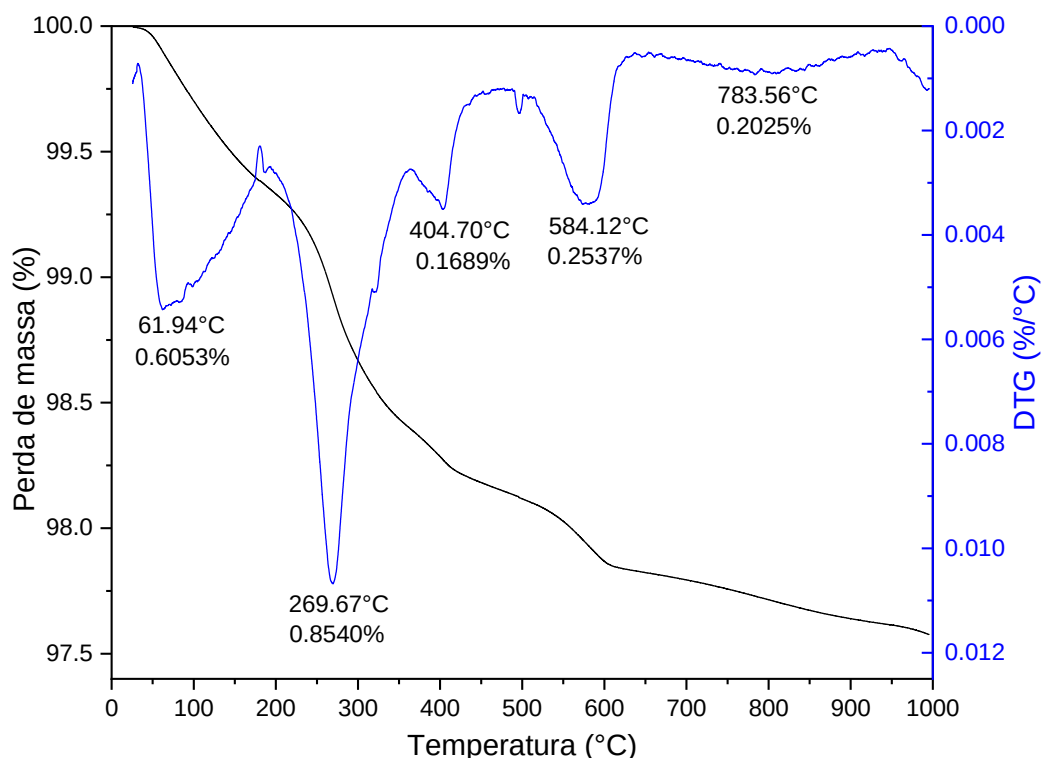


Fonte: Próprio autor.

4.1.1.4 Análise termogravimétrica diferencial (DTG)

A curva de perda de massa do MgO anidro e a sua respectiva derivada é apresentada na Figura 16.

Figura 16 – TG e DTG do MgO anidro



Fonte: Próprio autor.

Foram identificados cinco estágios principais de perda de massa, resultando em uma perda total de, aproximadamente 2%. O primeiro estágio, ocorrido na faixa de temperatura entre 30°C e 180°C, foi atribuído à eliminação de água livre devido à exposição do material à umidade atmosférica (Kumar *et al.*, 2020). O segundo estágio entre 214°C e 352°C, foi associado à desidratação e desidroxilação do C-M-H, resultante da reação que ocorreu entre o MgO, a umidade atmosférica e o CO₂ capturado do ambiente (Sonat; Unluer, 2017). O terceiro estágio, observado entre 372°C e 488°C, foi correlacionado à desidroxilação do Mg(OH)₂ (Jin; Al-Tabbaa, 2014; Kumar *et al.*, 2020; Sonat; Unluer, 2019). O quarto estágio de perda de massa, que ocorreu na faixa de temperatura entre 515°C e 618°C foi atribuída à descarbonatação do MgCO₃ (cristalização menos ordenada) e descarbonatação do C-M-H (Foldvári,

2011; Sonat; Unluer, 2017). Por fim, a perda de massa na faixa de temperatura 650°C e 920°C pode ser atribuída à descarbonatação do MgCO_3 (cristalização mais ordenada) e CaCO_3 , já que é possível observar uma pequena quantidade de CaO na composição química do MgO (Quadro 5), resultando na formação de CaCO_3 (FOLDVÁRI, 2011). Os resultados corroboram com as micrografias e difração de raios x, indicando a presença em pequena quantidade de produtos hidratados e magnésita residual.

4.1.1.5 Reatividade do MgO

O Quadro 6 apresenta os resultados do ensaio de reatividade química realizados em triplicata. O MgO apresentou uma reatividade química média de $907 \pm 14 \text{ s}^{-1}$. Altas temperaturas de calcinação acima de 1000 °C promovem uma maior organização e crescimento do cristal, resultado em menores valores de distorção das estruturas e, conseqüentemente, menor reatividade dos sistemas (Li *et al.*, 2017).

Quadro 6 – Resultados do ensaio de reatividade química por tempo

Identificação	Tempo (s)
Ensaio 1	907
Ensaio 2	893
Ensaio 3	921
Média	907

Fonte: Elaboração do próprio autor.

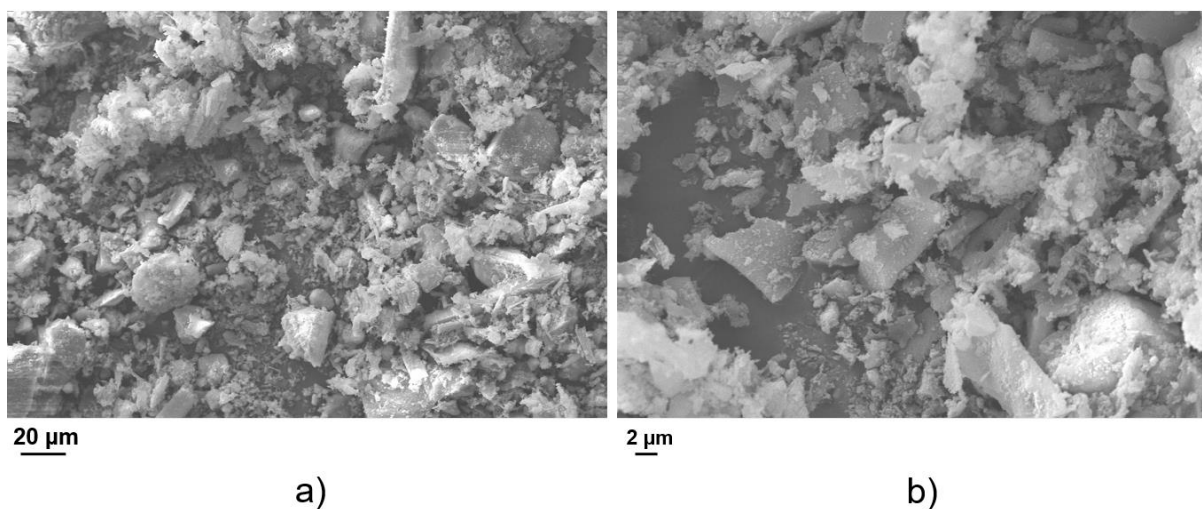
Jin e Al-Tabbaa (2014b) avaliaram o tempo de reatividade de dois MgOs diferentes. Os tempos obtidos foram 976 e 100 segundos. Os autores observaram que, no MgO com menor tempo de reatividade, os valores de resistência mecânica foram consideravelmente superiores ao outro MgO , inclusive nas primeiras idades, indicando um desenvolvimento mais rápido e maior do M-S-H. Hay *et al.* (2021) obtiveram 520 segundos para o ensaio de reatividade do MgO utilizado. Os autores observaram rápido ganho de resistência mecânica nas primeiras idades, indicando boa reatividade do MgO com a fonte de SiO_2 utilizada.

4.1.2 CFB

4.1.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 17 é ilustrada a estrutura morfológica da CFB obtida após o processo de moagem.

Figura 17 – Imagens de MEV da CFB em magnitudes de: a) 1000x e b) 5000x



Fonte: Próprio autor

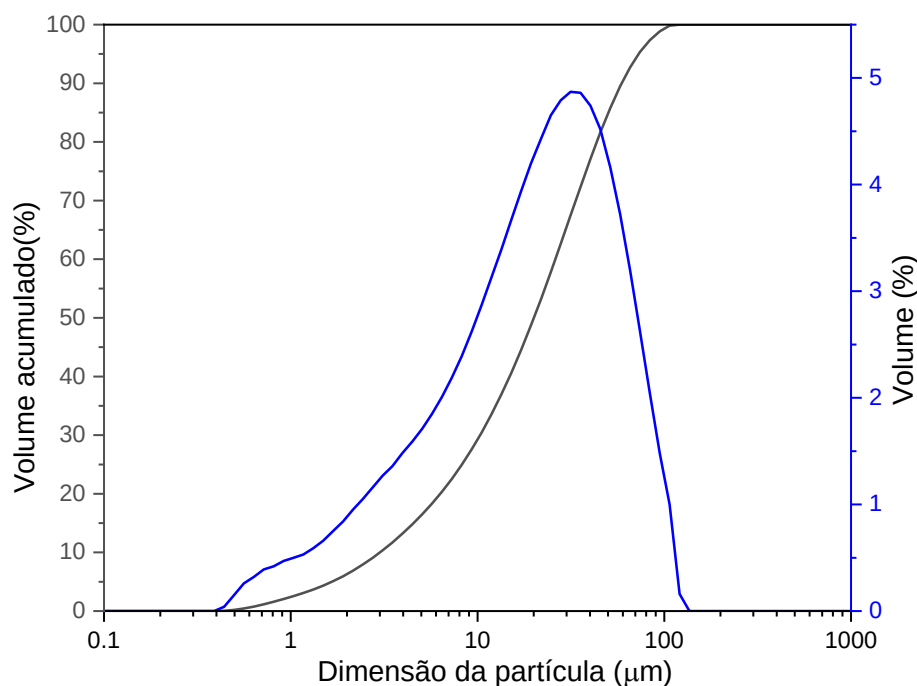
É possível observar que a CFB apresentou formação irregular com partículas em diferentes tamanhos e superfície rugosa. O tamanho médio das partículas das cinzas após o processo de moagem ficou em torno de 26 µm, assim como ilustrado pela distribuição granulométrica (Figura 18). A Tabela 3 resume os dados de distribuição granulométrica obtida para a CFB.

Tabela 3 – Distribuição granulométrica obtida para CFB

	Diâmetro médio (µm)	d(0,1)	d(0,5)	d(0,9)
CFB	26,212	3,002	20,038	59,105

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Figura 18 – Distribuição granulométrica da CFB



Fonte: Próprio autor

4.1.2.2 Fluorescência de Raios X (FRX) e perda ao fogo

A composição química da CFB em relação aos óxidos presentes é ilustrada no Quadro 7.

Quadro 7 – Composição química da CFB anidra

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MnO	PF*
%	82,0	5,36	4,10	1,84	1,20	1,01	0,96	0,30	0,16	0,11	3,97

Nota: *Perda ao fogo

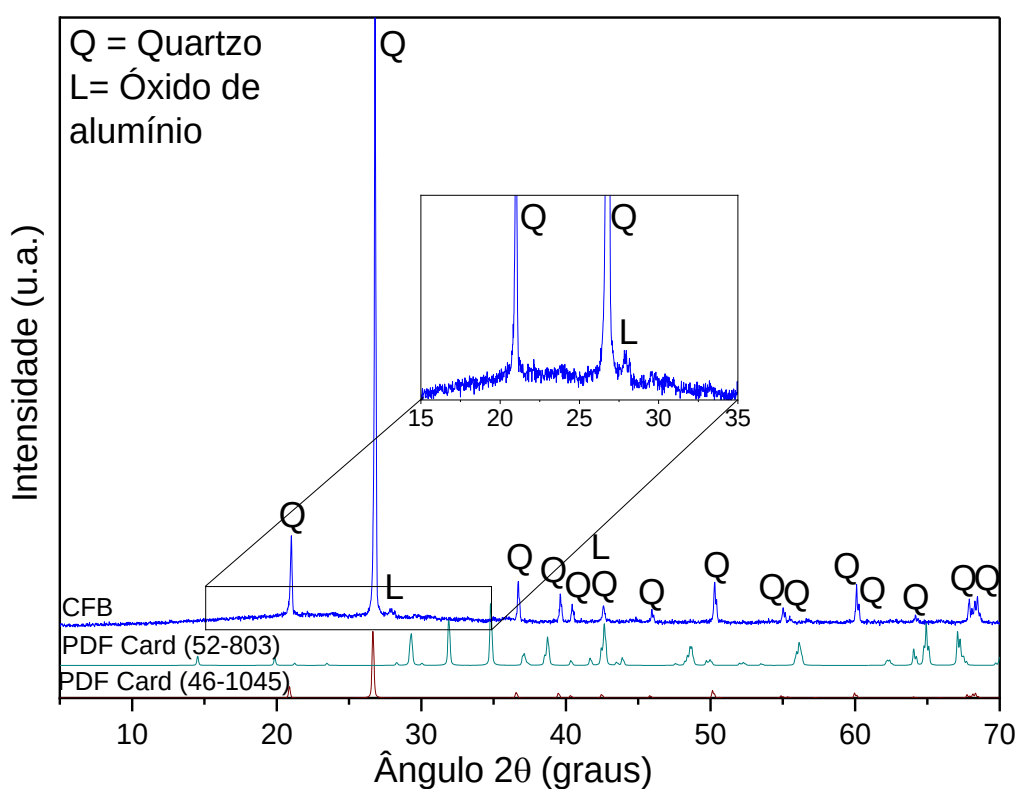
Fonte: Elaboração do próprio autor.

As cinzas apresentaram característica silicosa com um teor de SiO₂ de 82%, do qual 92,33% se apresenta em estado amorfo (Moraes *et al.*, 2019). Traços de Fe₂O₃ e Al₂O₃ foram detectados em pequenas quantidades nas amostras cerca de 5,36 e 4,10, respectivamente. Os demais óxidos presentes somam valores abaixo de 6%. O valor de perda ao fogo encontrado foi de 3,97%, considerado baixo para sistemas advindos de queima controlada como as cinzas (Silva *et al.*, 2021; Sonat; Unluer, 2019).

4.1.2.3 Difractometria de Raios X

A Figura 19 ilustra o difratograma de raios X para a amostra de CFB. O difratograma mostra desvio da linha-base entre $2\theta = 15^\circ - 35^\circ$, indicando a presença de fases de natureza amorfa. Padrões de difração característicos do quartzo foram observados em $2\theta = 20^\circ, 26,5^\circ, 35,7^\circ, 36,7^\circ, 39,6^\circ, 40,4^\circ, 42,6^\circ, 45,9^\circ, 50,2^\circ, 55^\circ, 55,5^\circ, 60,1^\circ, 64,4^\circ, 67,9^\circ$ e $68,4^\circ$ [PDF Card n° 46-1045] (Quartzo – SiO_2) e decorrem do mecanismo de coleta (Moraes *et al.*, 2019). O elemento óxido de alumínio também foi identificado por meio dos picos observados em $2\theta = 27,9^\circ$ e $26,5^\circ$ [PDF Card n° 52-803].

Figura 19 – Difratograma de Raios X da CFB anidra

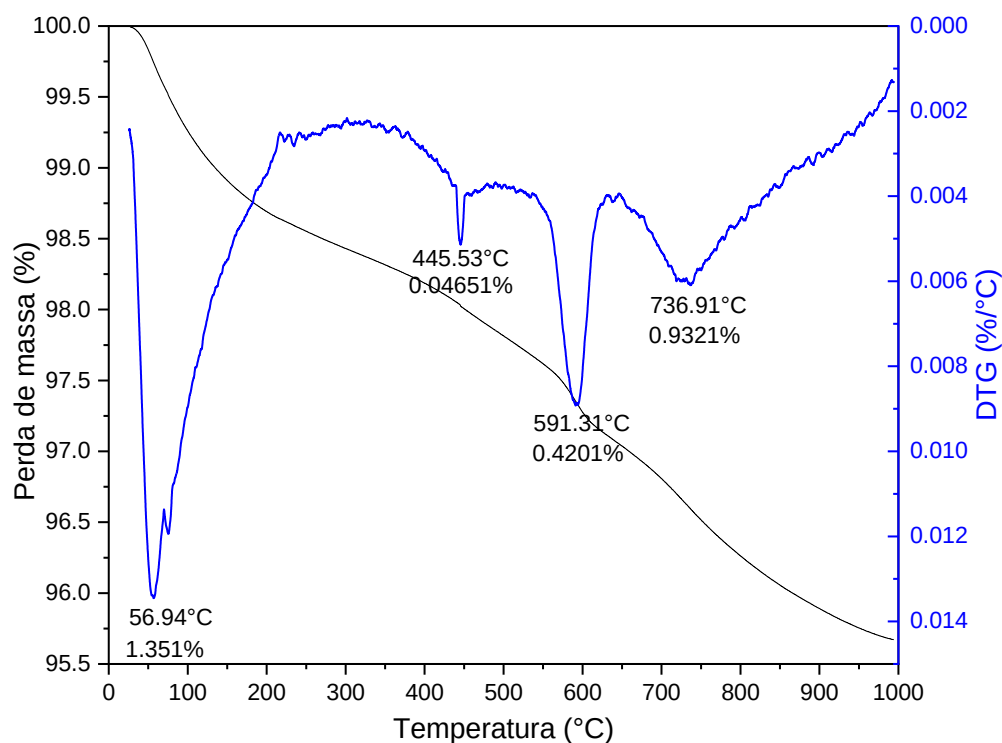


Fonte: Próprio autor

4.1.2.4 Análise termogravimétrica diferencial (DTG)

Na Figura 20 é exibido o termograma de DTG da CFB anidra, em que são mostradas as porcentagens de perda de massa em cada faixa de temperatura.

Figura 20 – TG e DTG da CFB anidra



Fonte: Próprio autor

Quatro estágios característicos de perda de massa puderam ser constatados: O primeiro estágio observado na faixa entre 28 e 216 °C foi atribuído à eliminação de água livre (Kumar *et al.*, 2020), presente na CFB devido ao contato do material com a umidade presente no ar. Por sua vez, a perda de massa na faixa de temperatura entre 440 e 451°C corresponde aos materiais voláteis presentes na cinza (Cordeiro; Sales, 2016). O terceiro estágio, observado na faixa entre 560 e 622°C está relacionado a descarbonatação do CaCO_3 (cristalização menos ordenada), que ocorreu devido a presença de CaO indentificado por meio da composição química (Foldvári, 2011). Por fim, a perda de massa na faixa entre 669 e 860°C contempla a descarbonatação do CaCO_3 (cristalização mais ordenada) (Scrivener; Snellings; Lothenbach, 2016). As cinzas ilustraram uma perda de massa total de 2,75%, com um resíduo inorgânico de 97,25%.

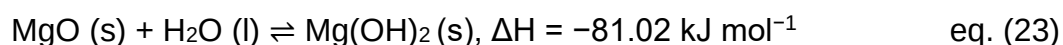
4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MECÂNICA DAS PASTAS

4.2.1 Pastas de MgO

4.2.1.1 *Temperatura de reação*

As curvas de temperatura em função do tempo de hidratação obtidas para as pastas de MgO, em diferentes razões água/aglomerante (a/c), são ilustradas na Figura 23. A Tabela 4 apresenta os valores dos máximos de temperatura obtidos durante o ensaio, bem como a temperatura das pastas após 24h.

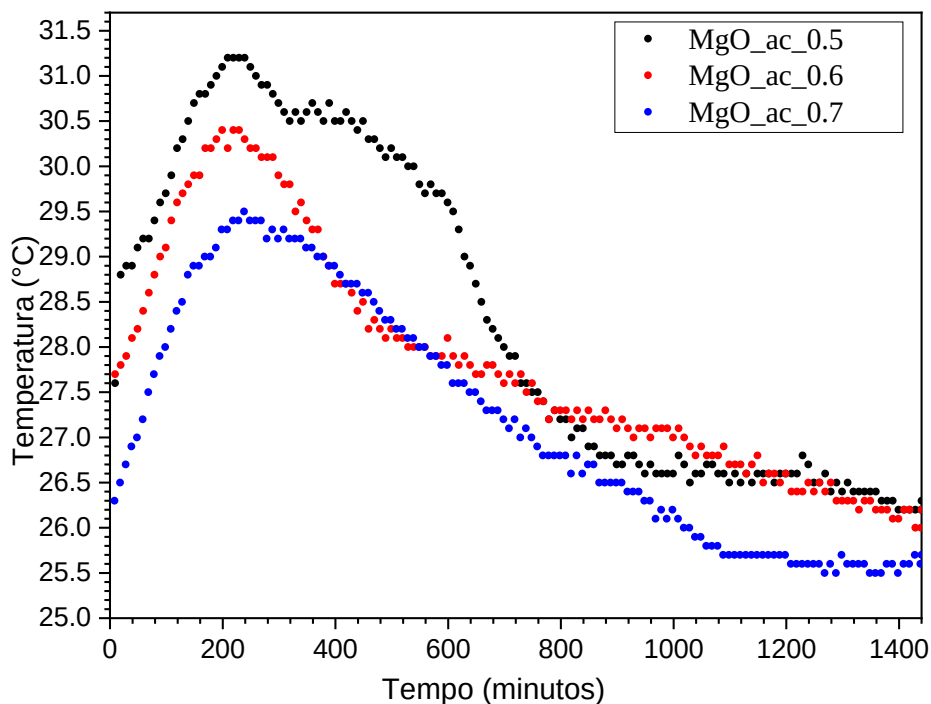
As reações de hidratação do MgO, em ambiente livre de CO₂, são exotérmicas envolvendo a seguinte reação:



A temperatura máxima atingida pelas amostras se encontrou na faixa entre 29,5-31,2 °C. A faixa de temperatura estabelecida indica uma baixa reação do MgO, condizente com sua temperatura de sinterização. A tendência de redução da temperatura de pico, ilustrada em função do aumento da razão a/c, indica uma maior presença de água livre preenchendo os poros no sistema, atuando como um mecanismo de transporte de calor das regiões internas e facilitando a troca de calor com o meio ambiente. Os dados sugerem, que independente da razão a/c empregada, o período em que o pico máximo foi observado (entre 230-238 min) teve pouca ou nenhuma influência da razão a/c. Desta forma, a maior parte do MgO reage até um tempo máximo de 238 min, quando então a temperatura passa a se reduzir oriunda de uma menor liberação de calor pelas reações químicas existentes, e de um desbalanço negativo das trocas de calor com o meio ambiente.

A curvas de temperatura, ainda que em condições não isotérmicas, espelham as curvas de calorimetria isotérmica obtidas para amostras de MgO calcinadas em altas temperaturas (1000-1500 °C), que demonstram uma redução contínua da taxa de hidratação após o máximo de fluxo de calor (Thomas; Musso; Prestini, 2014).

Figura 21 – Curvas de temperatura/tempo das pastas de MgO



Fonte: Próprio autor

Tabela 4 – Valores máximos e mínimos de temperatura alcançados pelas amostras

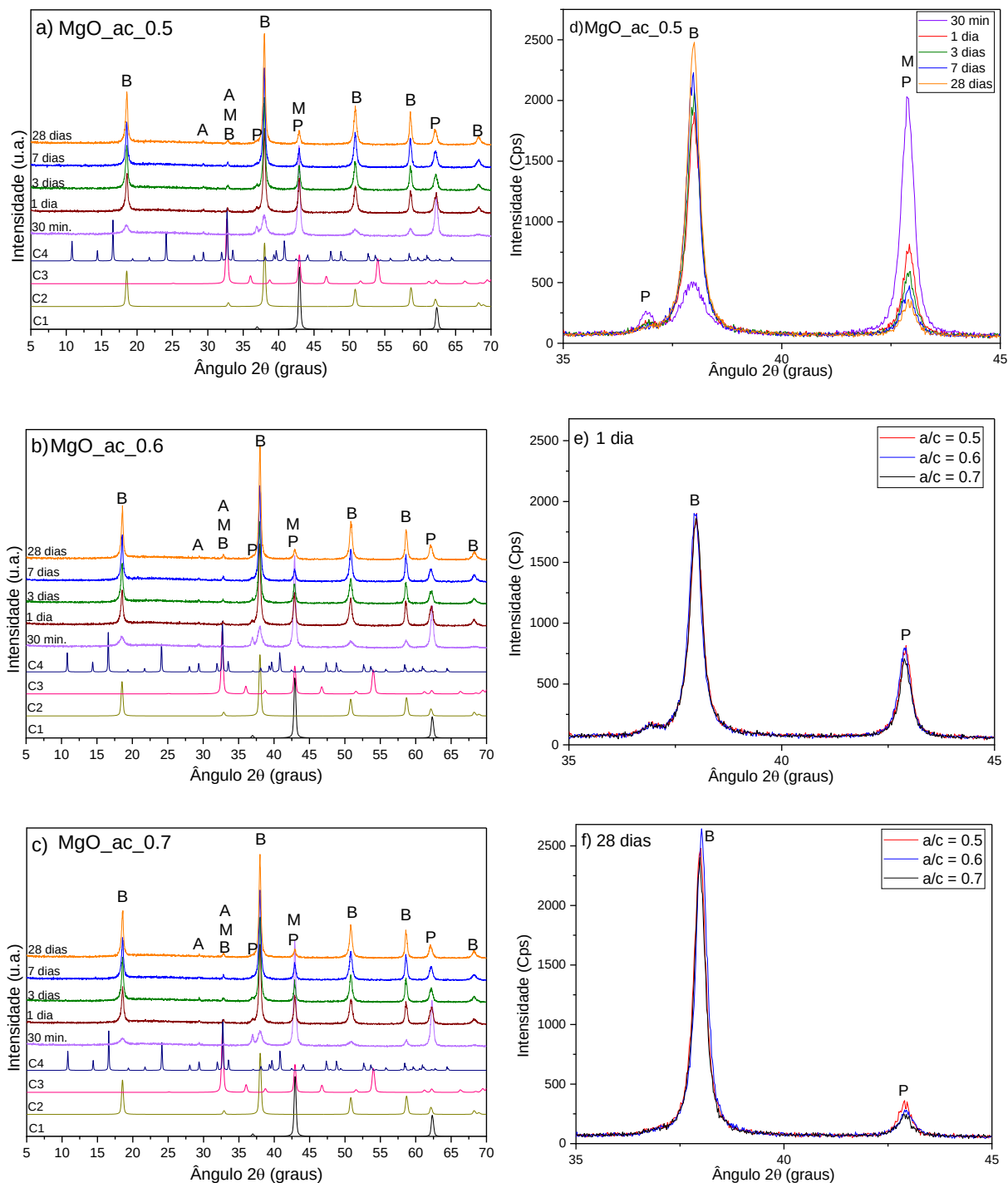
Traço	Valor máximo		Valor final (após 24 horas)	Variação (°C)
	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	
MgO_ac_0,5	31,2±0,11	230	25	6,2
MgO_ac_0,6	30,5±0,14	230	25	5,5
MgO_ac_0,7	29,5±0,21	238	25	4,5

Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.2.1.2 Difratometria de Raios X

Na Figura 22 são apresentados os difratogramas de raios X para as pastas de MgO, em função da razão água/aglomerante em diferentes períodos de hidratação.

Figura 22 – Difrátogramas de Raios X das pastas contendo somente MgO: a) MgO_ac_0,5; b) MgO_ac_0,6; c) MgO_ac_0,7; d) MgO_ac_0,5 sobrepostos; e) 1 dia sobrepostos e f) 28 dias sobrepostos. C1 (P) Periclase – PDF Card [45-946], C2 (B) Brucita – PDF Card [44-1482], C3 (M) Magnesita – PDF Card [80-42], C4 (A) Artinita – PDF Card [6-484]



Fonte: Próprio autor

A hidratação das pastas de MgO tem como principal produto a formação do

hidróxido de magnésio (eq. 7) também conhecido como brucita, evidenciado pelos padrões de difração presentes em $2\theta = 18,6^\circ; 37,9^\circ; 51^\circ; 59^\circ; 68,3^\circ$ e 72° [PDF Card nº 44-1482].

Os padrões de difração ilustrados na Figura 22 possuem um caráter semiquantitativo, dado a ausência padrão interno. No entanto, dado a padronização de amostragem e técnica de análise, comparações de intensidades de pico parecem justificáveis como forma de examinar mudanças nas quantidades relativas das principais fases cristalinas presentes (Kuenzel *et al.*, 2018).

Independente da razão a/c, pode-se observar com o tempo de cura (selada) a dissolução do MgO por meio da redução e/ou desaparecimento dos padrões da fase Periclase em função do surgimento e maior organização cristalina da fase brucita a partir de sua precipitação (Figura 22 d).

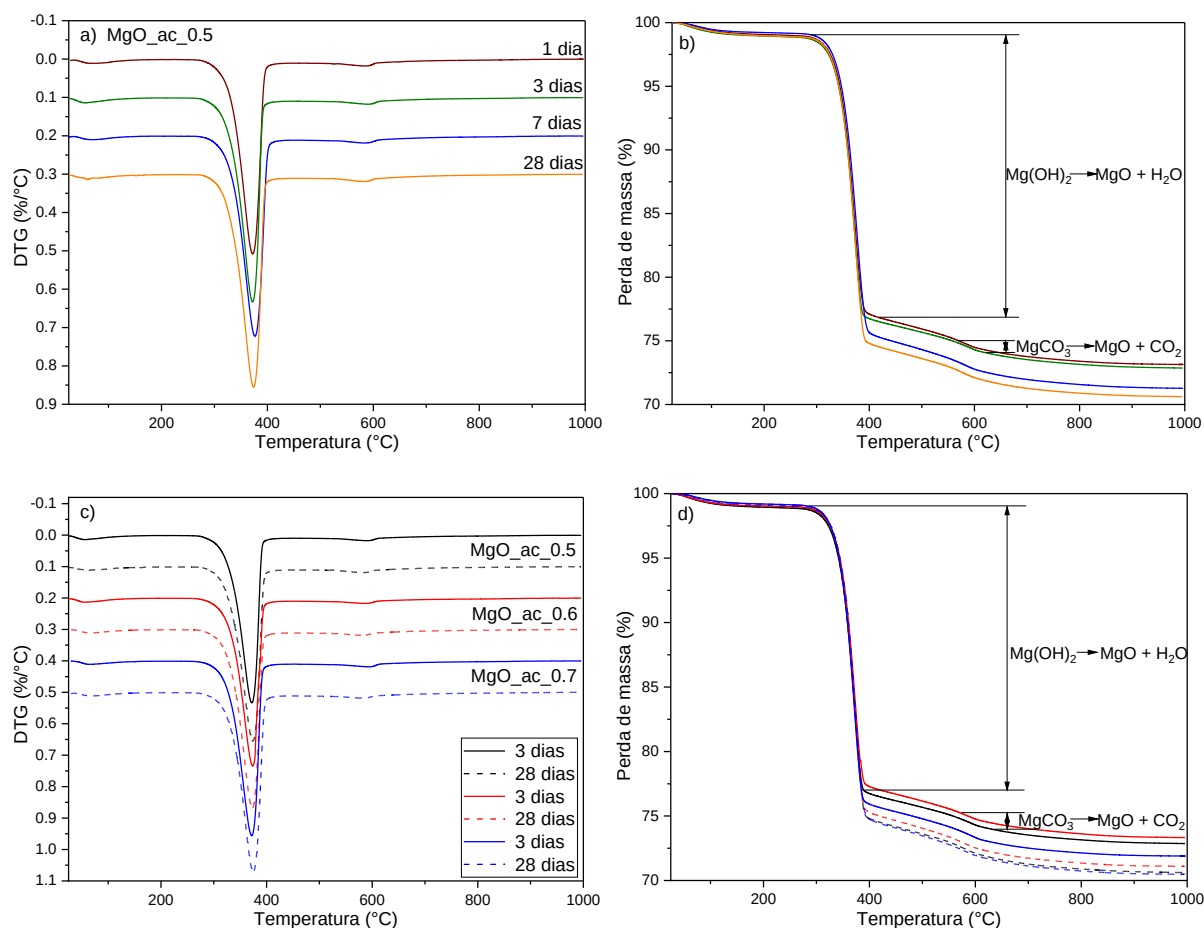
Não foram observadas alterações significativas na intensidade dos padrões de difração entre as diferentes amostras com razão a/c para mesmos períodos de cura. Esse fato sugere que a razão a/c = 0,5 é ideal do ponto de vista estequiométrico para a hidratação completa do MgO e que a taxa de dissolução e crescimento de fases pode não ter sido afetada pela razão a/c (Figura 22 e- f). Além disso, independente da razão a/c foram observados padrões de difração residuais de periclase, mesmo em períodos de cura de 28d. Neste caso, a presença de MgO residual se deve, principalmente, a grãos pouco ou mesmo não reativos.

Padrões de difração de baixa intensidade em $2\theta = 32,8^\circ$ e $42,8^\circ$ pertencentes a magnesita (MgCO_3) [PDF Card 80-42] puderam ser observados em todas as amostras a partir de 1d de hidratação decorrente da magnesita residual que não foi completamente convertida em MgO. Fases de carbonato hidratado não puderam ser encontradas com facilidade, apenas a artinita pode ser identificada nas amostras por meio do padrão de difração em $2\theta = 29,5^\circ$ e $32,8^\circ$ [PDF Card 6-484].

4.2.1.3 Análise termogravimétrica diferencial (DTG)

A Figura 23 ilustra os termogramas de TG/DTG das pastas de MgO nos diferentes fatores água/aglomerante analisados, nos períodos de 3 e 28 dias de cura.

Figura 23 – TG e DTG das pastas de MgO: a) DTG traço MgO_ac_0,5 em todos os períodos de cura; b) TG traço MgO_ac_0,5 em todos os períodos de cura; c) DTG nos períodos 3 e 28 dias de todos fatores a/c e d) TG nos períodos 3 e 28 dias de todos fatores a/c



Fonte: Próprio autor.

Foi observado que, independentemente da razão a/c e do tempo de cura, três estágios de perda de massa foram identificados nas pastas. O primeiro estágio, na faixa de temperatura entre 40 e 105°C, está diretamente relacionado à presença de água livre não ligada. As perdas de água associadas às fases de carbonato hidratado ocorrem em faixas de temperatura mais elevadas devido a água presente na estrutura (Foldvári, 2011; Frost *et al.*, 2008). Os valores encontrados nas amostras foram inferiores a 0,5% com uma média de $(0,42 \pm 0,03)\%$ (Tabela 5). Além disso, observou-se que a perda de água livre apresentou pouca ou nenhuma variação com a razão a/c ou com o tempo de cura, o que sugere a presença de água aprisionada no sistema que não pode ser completamente removida pelo processo de interrupção da hidratação.

As curvas de perda de massa indicaram que as fases carbonatadas estão predominantemente presentes na forma de MgCO_3 , como evidenciado pelo estágio de degradação observado na faixa de temperatura entre 580 e 620°C. Embora tenham sido identificados vestígios de fases de carbonato hidratado nos difratogramas de DRX, como a artinita, a quantidade presente demonstrou ser insignificante, não sendo possível identificar seus principais padrões de degradação nas medidas termogravimétricas (Frost *et al.*, 2008). A quantidade de fase carbonatada não excedeu 1% nas amostras, independentemente da variável analisada.

Com base nas observações anteriores, o segundo estágio de perda de massa, localizado entre 380°C e 420°C, foi atribuído principalmente à desidroxilação da brucita (Jin; Al-Tabbaa, 2014; Mármol *et al.*, 2016). Tais constatações nos permitem utilizar as equações (20) e (21) para obter uma estimativa confiável da porcentagem de Mg(OH)_2 formado, bem como avaliar o grau de hidratação.

A Tabela 5 nos indica, como naturalmente esperado, que a quantidade de Mg(OH)_2 , assim como o grau de hidratação, tendem a aumentar com o tempo de cura. Por outro lado, não se pôde-se constatar diferenças significativas em tais grandezas em função da razão a/c para mesmos períodos de cura. Tal fato corrobora e convalida os resultados obtidos por difração de raios X, que sugerem a razão a/c = 0,5 como ideal para hidratação completa do MgO e que a taxa de dissolução e crescimento de fases pode não ter sido afetada diretamente pela razão a/c.

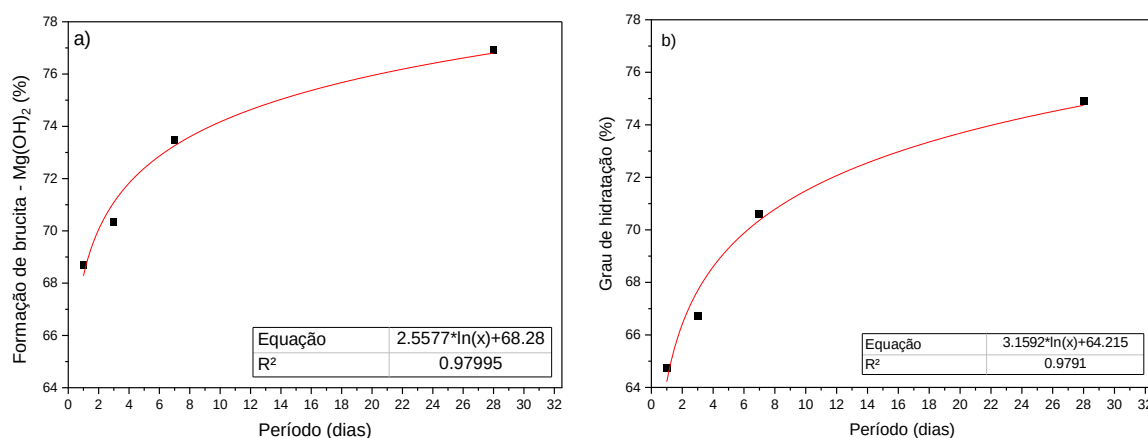
Tabela 5 – Perdas de massa obtidas pelo TG das amostras contendo somente MgO

Traço	Tempo de cura (dias)	Total (25 – 1000 °C)	Perda de massa (%)			Mg(OH)_2 formado (%)	Grau de hidratação (%)
			Água livre	Desidrox. Mg(OH)_2	Descarb. MgCO_3		
MgO_ac_0,5	1	22,24	0,42	21,22	0,60	68,69	64,75
MgO_ac_0,5	3	23,06	0,47	21,73	0,86	70,34	66,74
MgO_ac_0,5	7	24,08	0,45	22,70	0,93	73,48	70,60
MgO_ac_0,5	28	24,93	0,42	23,76	0,75	76,92	74,91
MgO_ac_0,6	3	22,85	0,43	21,38	1,04	69,21	65,37
MgO_ac_0,6	7	24,47	0,46	22,99	1,02	74,13	71,40
MgO_ac_0,6	28	24,67	0,39	23,34	0,94	75,56	73,19
MgO_ac_0,7	3	23,95	0,39	22,81	0,75	73,84	71,04
MgO_ac_0,7	7	24,58	0,45	23,32	0,81	75,49	73,11
MgO_ac_0,7	28	24,93	0,46	23,87	0,60	77,27	75,37

Fonte: Próprio autor.

É possível observar que mesmo aos 28 dias de cura, a formação de brucita não atinge 100%, indicando que ainda existe a presença de MgO não reagido, que também pode ser observado através dos difratogramas de raios X. Segundo Jin e Al-Tabbaa (2013), a decomposição da brucita pura apresenta um valor teórico de perda de massa de 30,87%, resultando em um valor de formação de brucita de 99,9%, de acordo com a eq (19). A Figura 24 a e b exibe o comportamento do percentual de formação de brucita e do grau de hidratação em função do período de cura, respectivamente. Os dados sugerem um comportamento logarítmico de constituição de ambas as fases, com um coeficiente de determinação de aproximadamente 0.98.

Figura 24 – Traço MgO_ac_0,5 nos períodos de 1, 3, 7 e 28 dias: a) Formação de brucita e b) Grau de hidratação



Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Pastas de MgO com CFB

4.2.2.1 Temperatura em escala temporal

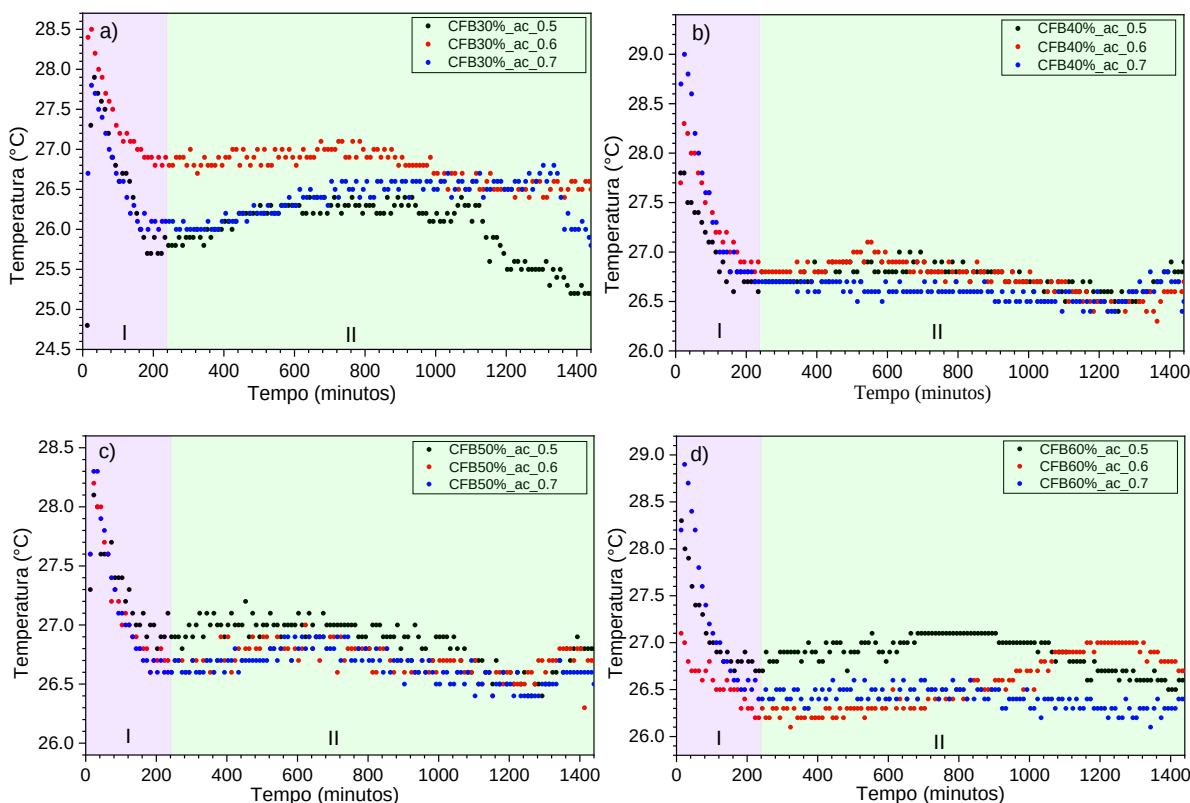
As curvas de temperatura em função do tempo de hidratação obtidas para as pastas de MgO em função do teor de CFB, para diferentes razões a/c, são ilustradas na Figura 25. A Tabela 6 apresenta os valores dos máximos de temperatura obtidos durante o ensaio, bem como a temperatura das pastas após 24h.

Comparativamente, a adição das cinzas resultou em uma modificação no comportamento da curva de temperatura das pastas de MgO. Observou-se a presença de duas regiões distintas (Figura 25): a primeira região, caracterizada pelo pico

máximo na curva de temperatura, indica uma reação mais rápida do sistema após a adição de água. O valor máximo de temperatura alcançado pelos sistemas não mostrou interferência significativa em relação à variação da razão a/c ou da quantidade de cinzas. O tempo necessário para atingir a temperatura máxima variou entre 14 e 32 minutos, no entanto, não foi possível identificar nenhum padrão ou tendência associada às variações da razão a/c e quantidade de cinzas. O máximo global da temperatura pode estar atribuído ao molhamento exotérmico (que depende principalmente da superfície específica das partículas) dos pós da mistura (Li *et al.*, 2014).

A segunda região, caracterizada por um pico local alargado, com início entre 200 e 350 minutos, pode estar relacionada a uma formação mais intensa da brucita e do M-S-H (Li *et al.*, 2014). Esse comportamento da curva indica um deslocamento temporal dos processos de hidratação devido à adição das cinzas nas primeiras 24 horas. A origem desses processos pode estar associada à retenção de água pela fonte de silicato, ou mesmo por um efeito de diluição.

Figura 25 – Curvas de temperatura/tempo das pastas de MgO com CFB



Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 – Valores máximos e mínimos de temperatura alcançados pelas amostras contendo CFB

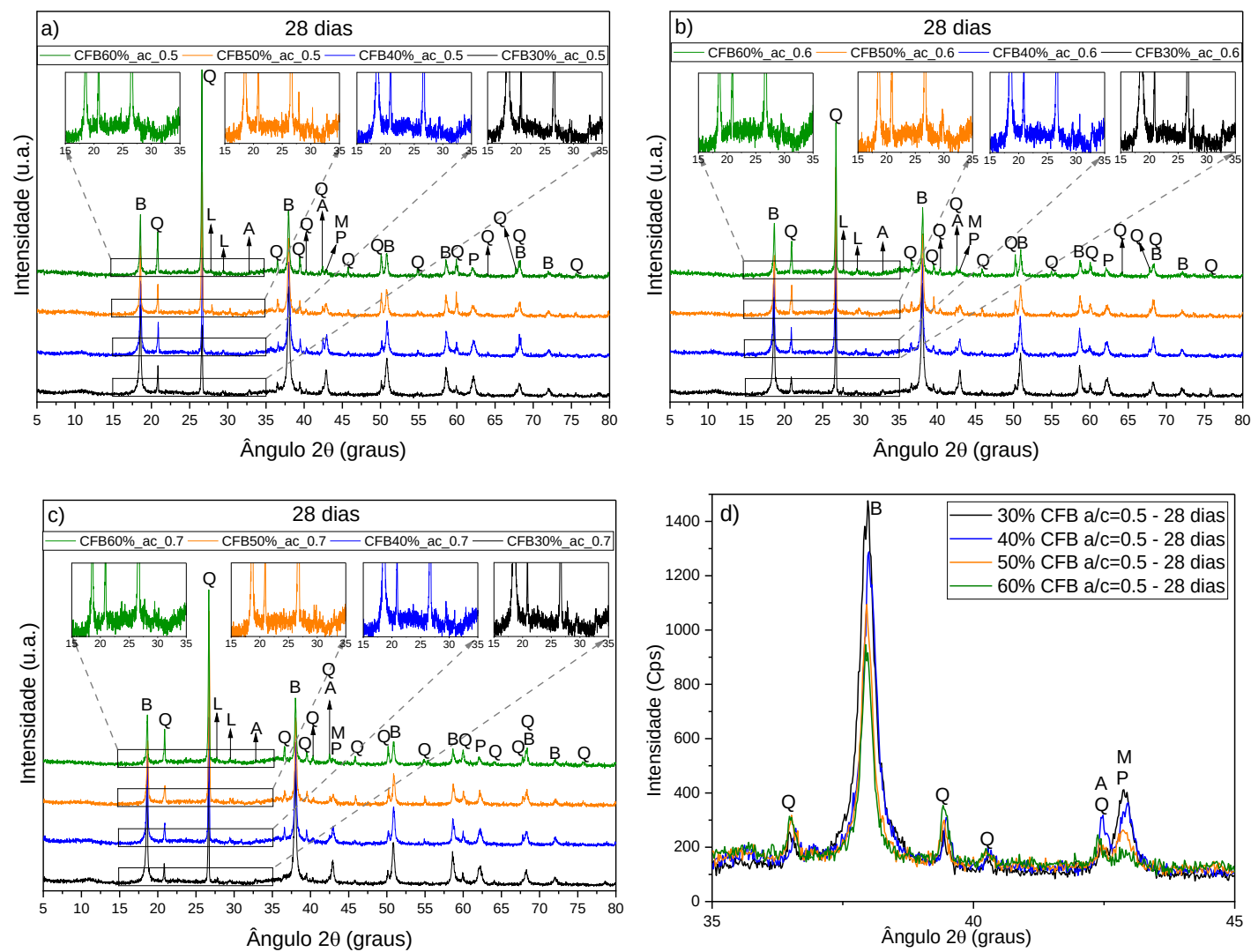
Traço	Valor máximo		Valor final (após 24 horas)	Variação (°C)
	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Temperatura (°C)	
CFB30%_ac_0,5	28,0	32	25	3,0
CFB30%_ac_0,6	28,5	25	25	3,5
CFB30%_ac_0,7	27,9	31	25	2,9
Média	28,1	29,3	25	3,1
CFB40%_ac_0,5	27,9	18	25	2,9
CFB40%_ac_0,6	28,4	31	25	1,7
CFB40%_ac_0,7	29,1	21	25	4,1
Média	28,5	23,3	25	2,9
CFB50%_ac_0,5	28,2	24	25	3,2
CFB50%_ac_0,6	28,3	22	25	3,3
CFB50%_ac_0,7	28,4	28	25	3,4
Média	28,3	24,6	25	3,3
CFB60%_ac_0,5	28,3	14	25	3,3
CFB60%_ac_0,6	27,1	24	25	2,1
CFB60%_ac_0,7	28,9	24	25	3,9
Média	28,1	20,7	25	3,1

Fonte: Elaboração do próprio autor.

4.2.2.2 Difractometria de Raios X

Na Figura 26, são apresentados os difratogramas de raios X em função da razão a/c e da quantidade de cinzas para o período de 28 dias. As fases identificadas não sofreram alterações independentemente da razão a/c ou quantidade de cinzas. Ao contrário das pastas de MgO, onde apenas duas fases foram identificadas, Periclase e Brucita, na Figura 26 é possível observar a presença de fases relacionadas a CFB, como quartzo e óxido de alumínio. Além disso, foram constatadas a presença de fases carbonatadas, como o MgCO_3 decorrente da conversão incompleta do MgO, e a artinita ($\text{Mg}_2\text{CO}_3\text{OH}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

Figura 26 – Difratograma de raios x das pastas com CFB aos 28 dias em todas as proporções analisadas: a) a/c = 0,5; b) a/c = 0,6; c) a/c = 0,7 e d) fator a/c = 0,5 em $2\theta = 35-45^\circ$. (P) Periclase – PDF Card [45-946], (B) Brucita – PDF Card [44-1482], (M) Magnesita – PDF Card [80-42], (A) Artinita – PDF Card [6-484], (Q) Quartzo – PDF Card [46-1045], (L) Óxido de alumínio – PDF Card [52-803]

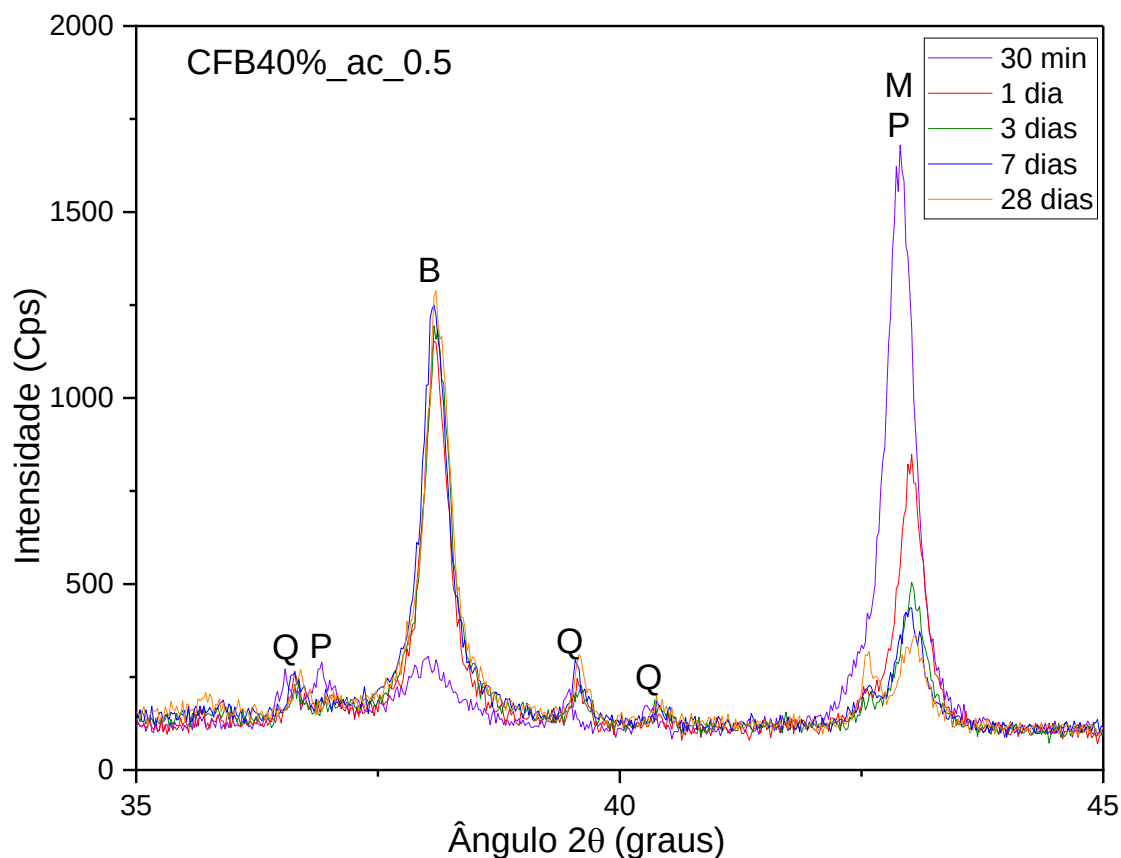


Fonte: Próprio autor.

As inserções na Figura 26 demonstram um aumento da banda amorfa nos padrões de difração com o aumento da quantidade de cinzas no sistema, para uma mesma razão a/c. Tal comportamento indica um aumento das fases amorfas, tanto devido à maior quantidade de cinzas presentes quanto à possível formação do M-S-H resultante da reação entre o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e o SiO_2 amorfo.

A Figura 27 ilustra de forma representativa o padrão de difração comparativo entre as amostras contendo 40% de CFB e a/c de 0,5, ao longo do tempo de cura, na região de $2\theta = 35 - 45^\circ$. A escolha dessa análise foi baseada nos maiores valores de resistência à compressão observados nessas amostras em comparação com outras composições, conforme será discutido na seção 4.2.2.6. A redução gradual na intensidade do pico de difração correspondente à fase Periclase ($2\theta = 42,9^\circ$) indica a dissolução ativa do MgO ao longo do tempo de cura (a fase MgCO_3 não apresenta alterações significativas durante o período de cura, conforme demonstrado na seção 4.2.1.3). No entanto, não foram observadas grandes alterações na intensidade dos picos de difração da fase Brucita ($2\theta = 38^\circ$) a partir de 1 dia. Embora fatores como menor organização cristalina da fase possam influenciar esse comportamento, o processo de dissolução e consumo do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para a formação do M-S-H parece ser o principal responsável por esse padrão observado (Zhang *et al.*, 2021) como veremos.

Figura 27 – Difratoograma de Raios X do traço CFB40%_ac_0,5: Em diferentes períodos de cura. (P) Periclase – PDF Card [45-946], (B) Brucita – PDF Card [44-1482], (M) Magnesita – PDF Card [80-42], (A) Artinita – PDF Card [6-484], (Q) Quartzo – PDF Card [46-1045]

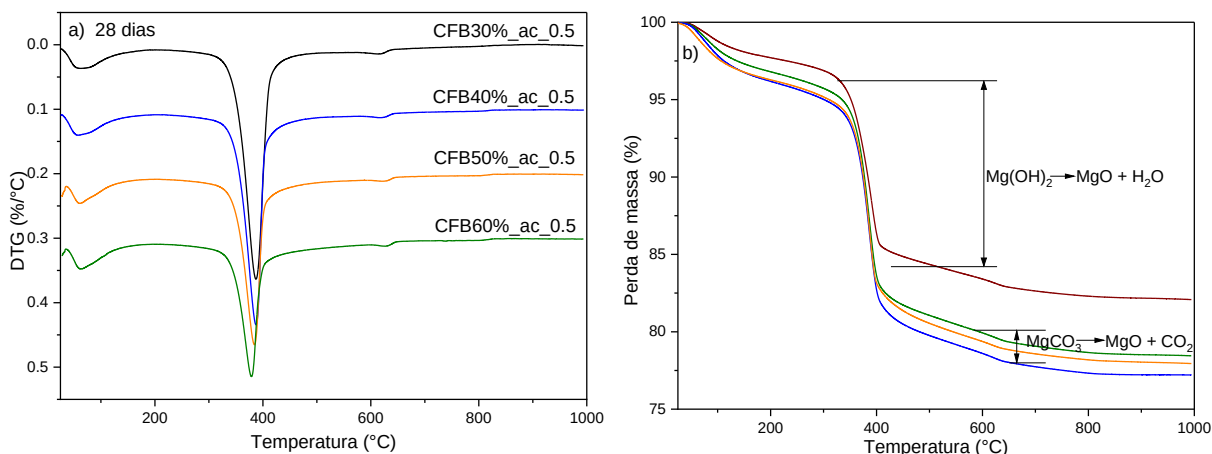


Fonte: Próprio autor.

4.2.2.3 *Análise termogravimétrica diferencial (DTG)*

A Figura 28 ilustra as curvas de perda de massa (TG) e suas respectivas derivadas (DTG) para as amostras em função da variação da quantidade de cinzas no período de 28 dias, considerando a razão $a/c=0,5$.

Figura 28 – DTG e TG aos 28 dias de cura dos diferentes traços analisados



Fonte: Próprio autor.

Independentemente da fração de cinzas, foram observados três principais perdas de massa. O primeiro entre 40 à 175°C contempla, principalmente, a perda de massa por desidratação do M-S-H (Mármol *et al.*, 2016) originado pela adição de uma fonte contendo SiO₂ amorfo. O segundo estágio localizado entre 325 à 420°C corresponde, principalmente, à perda de massa por desidroxilação da brucita. Por fim, o terceiro estágio, observado entre 590 à 650°C foi atribuído a perda de massa por descarbonatação da magnesita.

A Tabela 7 apresenta os resultados das perdas de massa para o traço CFB40%_ac_0,5 em diferentes tempos de cura, bem como para as amostras com diferentes frações de cinzas ao longo de 28 dias. Estimativas da quantidade percentual de Mg(OH)₂ e água ligada foram realizadas utilizando as equações 18 e 20, respectivamente. Para calcular o valor corrigido da água ligada, o valor percentual médio de água livre (0,42±0,03)% presente nas amostras de pastas sem cinzas foi subtraído da perda de massa atribuída a faixa de 30 à 175°C, como discutido na seção 4.2.1.3.

Tabela 7 – Perdas de massa de acordo com os resultados de TG em diferentes traços e períodos de cura e fator a/c = 0,5

% CFB	Tempo de cura	Total (25 – 1000 °C)	Perda de massa (%)			Mg(OH) ₂ formado (%)	Água ligada (%) (sem correção da água livre)	Água ligada (%) (corrigido)
			Desidratação M-S-H Bruto (25-175)°C	Desidroxilação Mg(OH) ₂ (325-420)°C	Descarbonatação MgCO ₃ (590-650)°C			
0%	1 dia	22,24	-	21,22	0,60	68,69	-	-
0%	3 dias	23,06	-	21,73	0,86	70,34	-	-
0%	7 dias	24,08	-	22,70	0,93	73,48	-	-
0%	28 dias	24,93	-	23,76	0,75	76,92	-	-
40%	1 dia	13,23	1,71	11,19	0,33	36,22	1,71	1,29
40%	3 dias	15,67	2,66	12,49	0,52	40,43	2,66	2,24
40%	7 dias	16,37	2,88	13,18	0,31	42,67	2,88	2,46
40%	28 dias	16,39	3,16	12,74	0,49	41,24	3,16	2,74
30%	28 dias	18,74	3,01	15,29	0,44	49,50	3,01	2,59
50%	28 dias	13,35	3,11	9,88	0,36	31,98	3,11	2,69
60%	28 dias	11,49	3,07	8,00	0,42	25,90	3,07	2,65

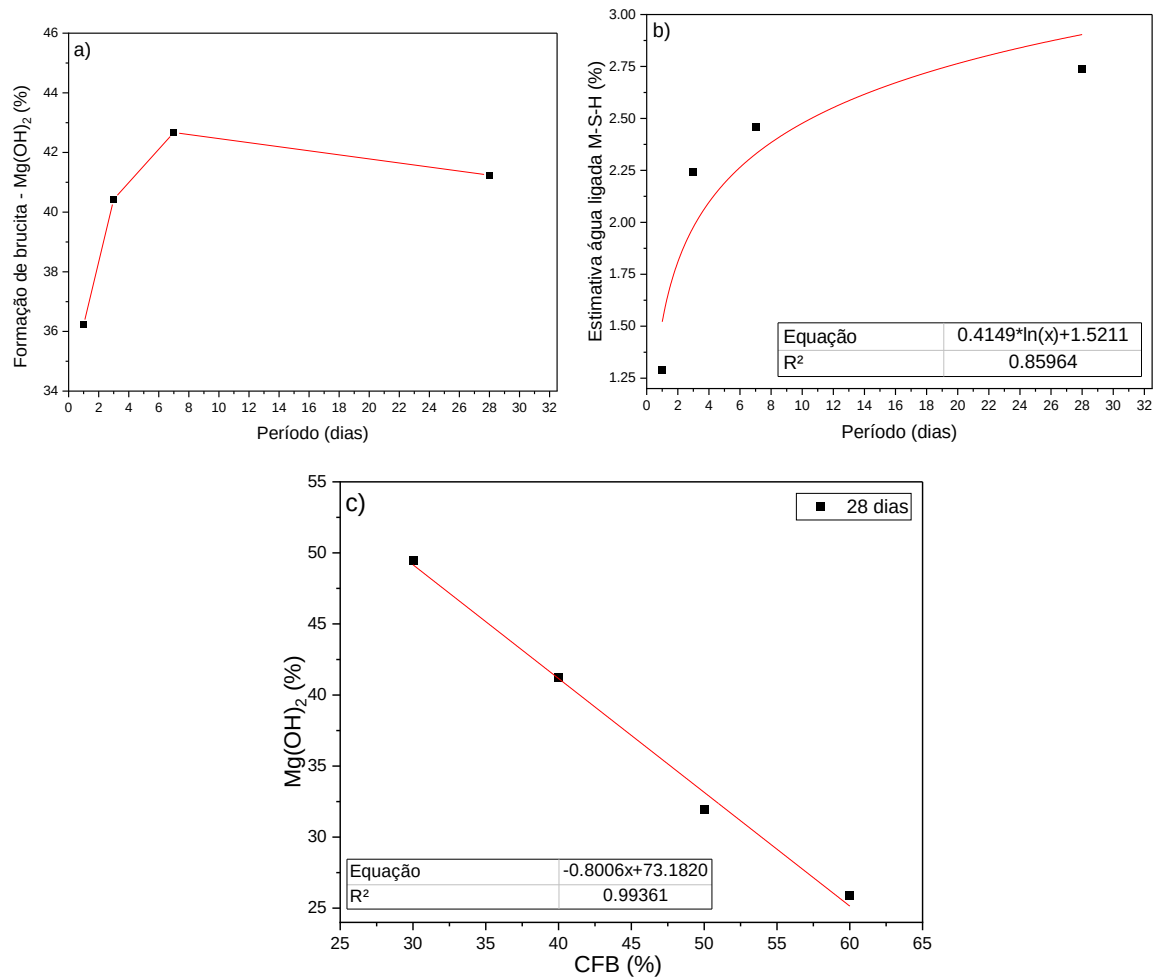
Fonte: Elaboração do próprio autor.

Comparativamente às pastas de MgO, os resultados demonstram que a introdução das cinzas promoveu a formação do M-S-H. O aumento no teor de água ligada com o tempo de cura indica um incremento da fração de M-S-H ao longo do tempo, conforme observado nas amostras CFB40%_a/c_0,5. Notavelmente, a constituição do M-S-H ocorre de maneira rápida nos estágios iniciais e tende a se estabilizar nos períodos mais avançados (Figura 29). A figura 29 indica que tal comportamento pode ser estabelecido por uma função logarítmica. Por outro lado, a Tabela 6 mostra que não existe uma diferenciação significativa na quantidade de M-S-H em 28 dias de hidratação entre os diferentes teores de cinzas, devido à baixa reatividade do MgO. De fato, uma redução nas frações percentuais de M-S-H seria esperada com a redução da quantidade de MgO nas misturas (Mármol *et al.*, 2016). No entanto, os resultados apontam que as frações semelhantes em 28 dias, independente do teor de cinzas, se originam da conversão do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir da maior disponibilidade de SiO_2 .

Por outro lado, a incorporação de cinzas nas pastas resultou em uma redução gradual do teor de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ conforme o aumento do teor da fonte de silicato, como pode ser observado na Tabela 7 para as medições em 28 dias. Dois fatores concomitantes podem explicar esses resultados: o primeiro está relacionado à redução da quantidade de MgO no sistema, enquanto o segundo está relacionado a uma maior conversão do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ devido à maior disponibilidade de SiO_2 . No entanto, a Figura 29c demonstra uma relação linear consistente entre a porcentagem de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e a variação na porcentagem de CFB, sugerindo, em comparação com a Figura 29b, que o fator predominante nesse comportamento é a redução do MgO por meio da incorporação das cinzas. As amostras contendo maior percentual de cinzas não apresentaram maiores valores referentes à porcentagem da água quimicamente ligada do M-S-H, devido a menor quantidade de MgO disponível para a reação.

A Figura 29a, por sua vez, ilustra o comportamento da porcentagem de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a partir do tempo de cura exemplificado, representativamente, para as amostras CFB40%_ac_0,5. Um padrão de curva semelhante ao observado para as pastas pode ser constatado. No entanto, verificou-se uma redução do conteúdo de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em 28 dias originado pela conversão do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em M-S-H.

Figura 29 – a) Percentual de brucita formada nos períodos analisados (traço CFB40%_ac_0,5); b) Estimativa da água químicamente ligada do M-S-H (traço CFB40%_ac_0,5) e c) Percentual de brucita formada em relação ao percentual de CFB

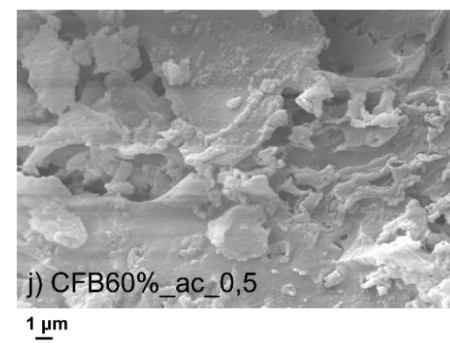
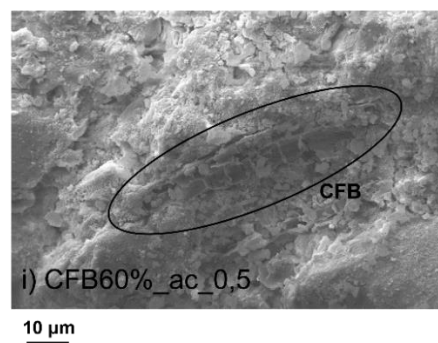
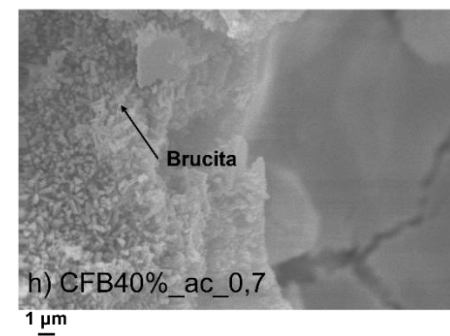
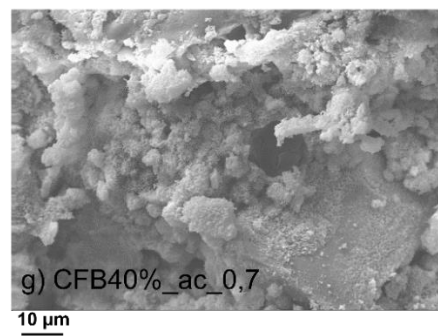
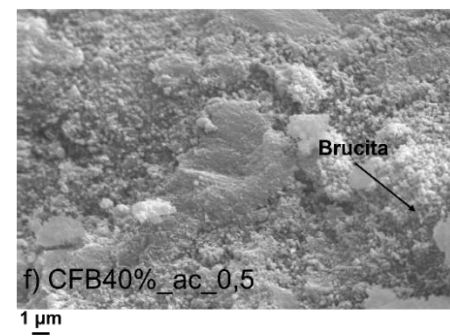
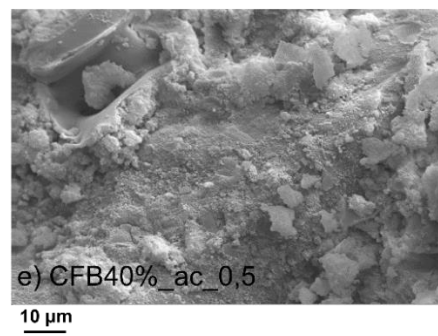
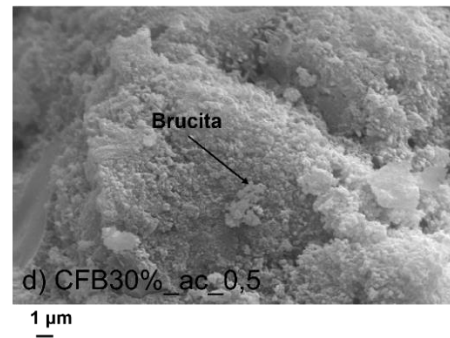
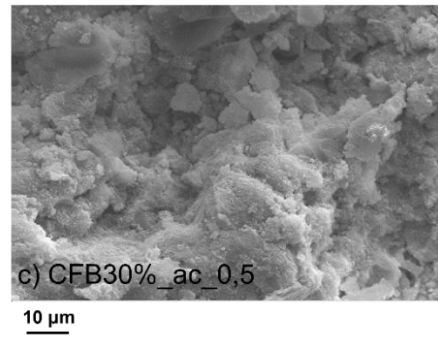
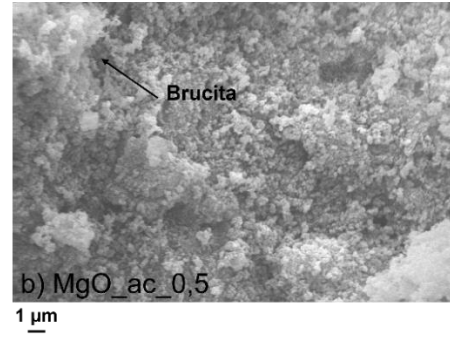
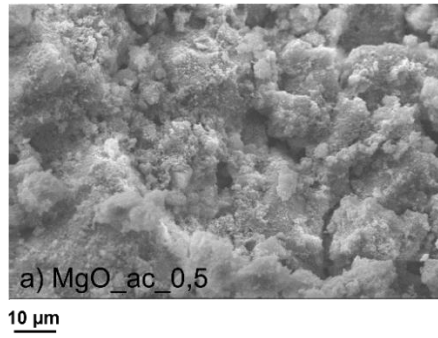


Fonte: Próprio autor.

4.2.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na Figura 30 são ilustradas as micrografias obtidas das fraturas das pastas MgO em função do conteúdo de cinzas aos 28 dias de hidratação.

Figura 30 – Imagens de MEV das amostras (x2500 – esquerda) (x10000 – direita)



As micrografias permitem a observação predominante de estruturas de formato esbojoso, características da fase $\text{Mg}(\text{OH})_2$, recobrimdo a superfície dos grãos não totalmente hidratados. Tais observações estão de acordo com os resultados obtidos através da análise de DRX e TG, onde foi relatada a presença dominante de brucita.

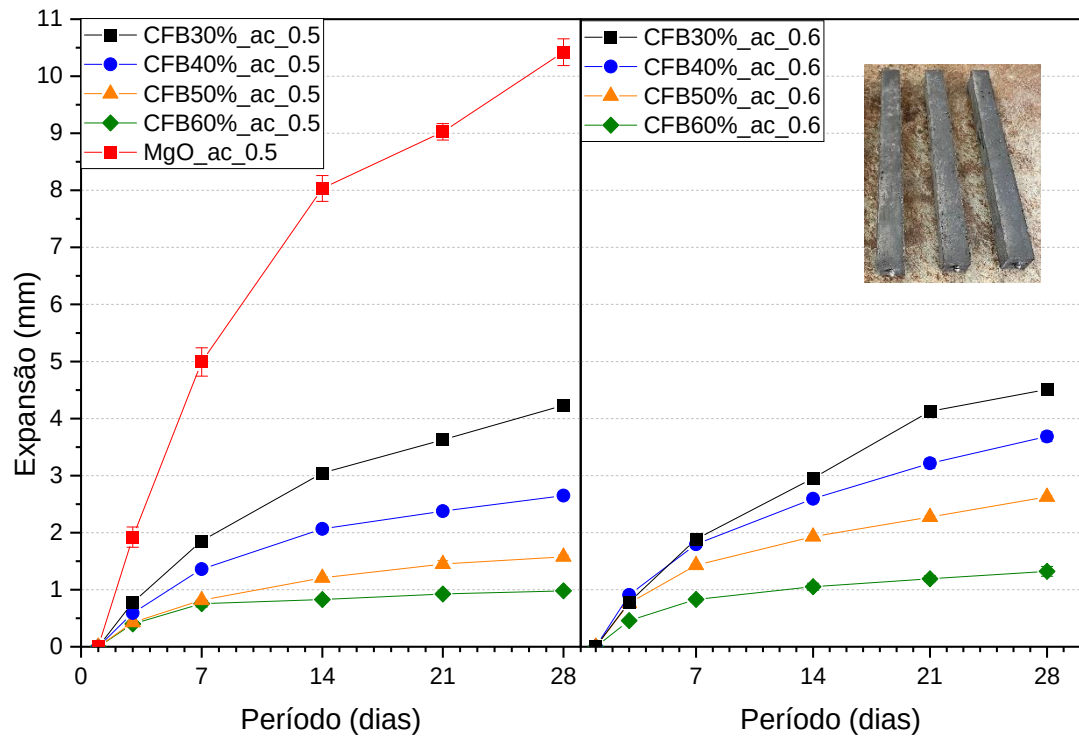
A Figura 30 i e j ilustram uma estrutura não totalmente carbonizada encontrada na composição da CFB. A ampliação de tais estruturas constata o crescimento e adesão dos produtos hidratados advindos do MgO .

4.2.2.5 Determinação da variação dimensional (expansão linear)

Os resultados de expansão das pastas de MgO e MgO com cinzas são ilustrados na Figura 31 em função do período de hidratação, considerando as diferentes substituições de CFB para as razões $a/c = 0,5$ e $0,6$. Medidas para a pasta $a/c = 0,6$ e pastas $a/c = 0,7$ com cinzas, não puderam ser realizadas devido a baixa resistência dos corpos de prova e a sua fragmentação a partir do manuseio (Figura 32).

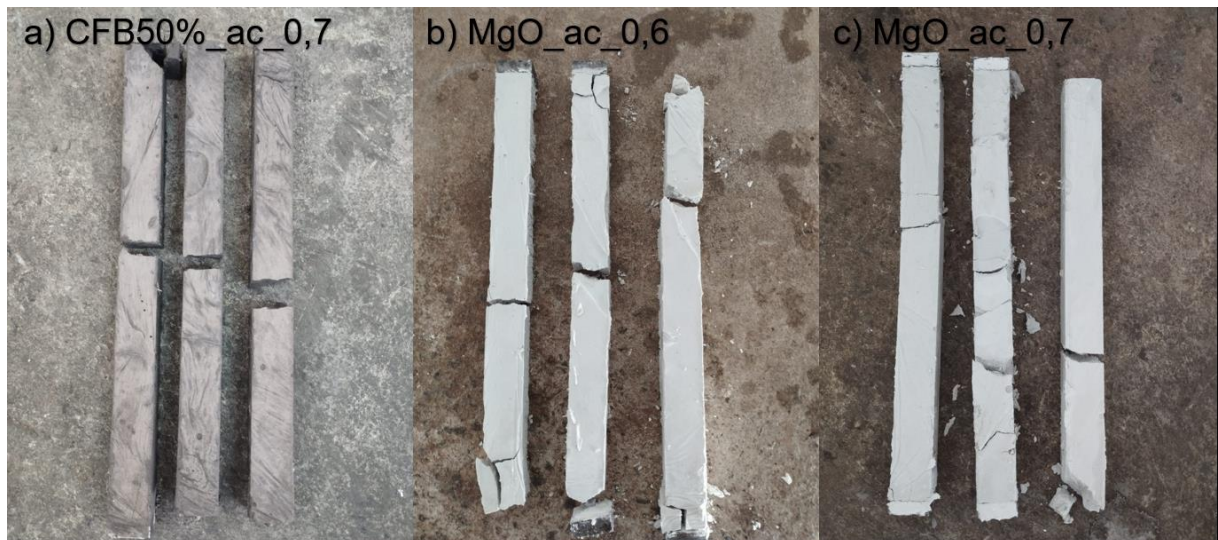
As amostras ilustraram um comportamento crescente de expansão com o tempo de hidratação. Os maiores valores de expansão foram encontrados para amostras sem a presença da CFB, alcançando um valor de aproximadamente 10,4 mm em 28d. A inserção da CFB em substituição ao MgO promoveu uma redução substancial dos valores de expansão dos corpos de prova. O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como uma fase volumosa, confere uma característica expansiva ao sistema a partir de sua constituição. A Figura 33 ilustra essa clara correlação, sugerindo que o comportamento da expansão nos corpos de prova pode ser aproximado para uma relação linear com a quantidade de brucita.

Figura 31 – Expansão das amostras em diferentes períodos de cura



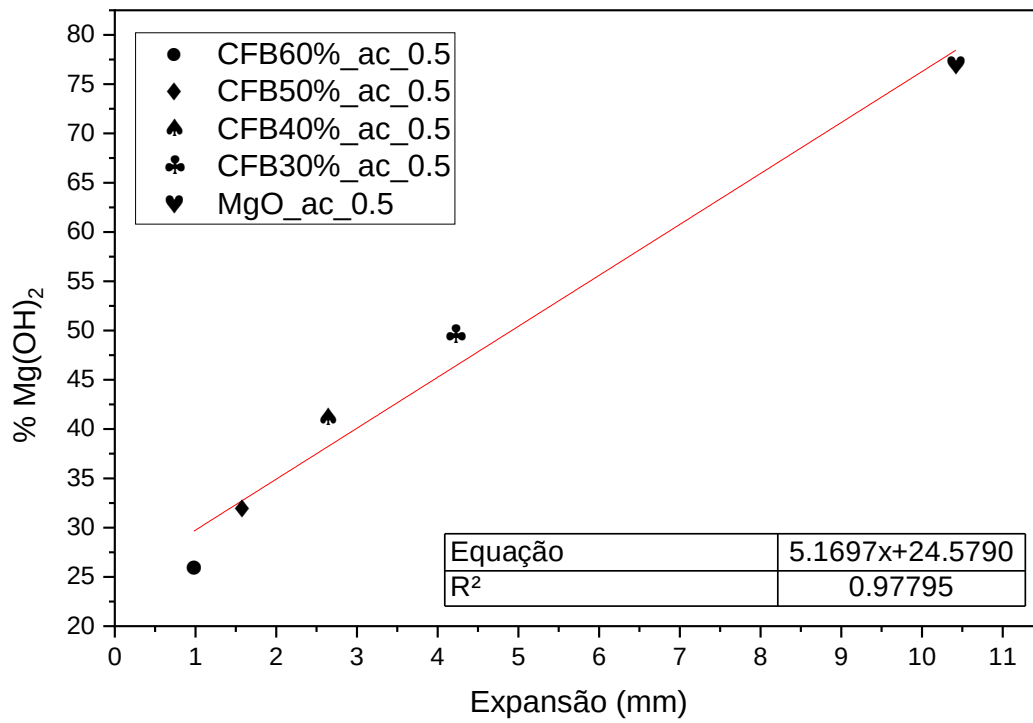
Fonte: Próprio autor.

Figura 32 – Amostras quebradas após a desforma



Fonte: Próprio autor.

Figura 33 – Expansão em relação a % de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formado aos 28 dias

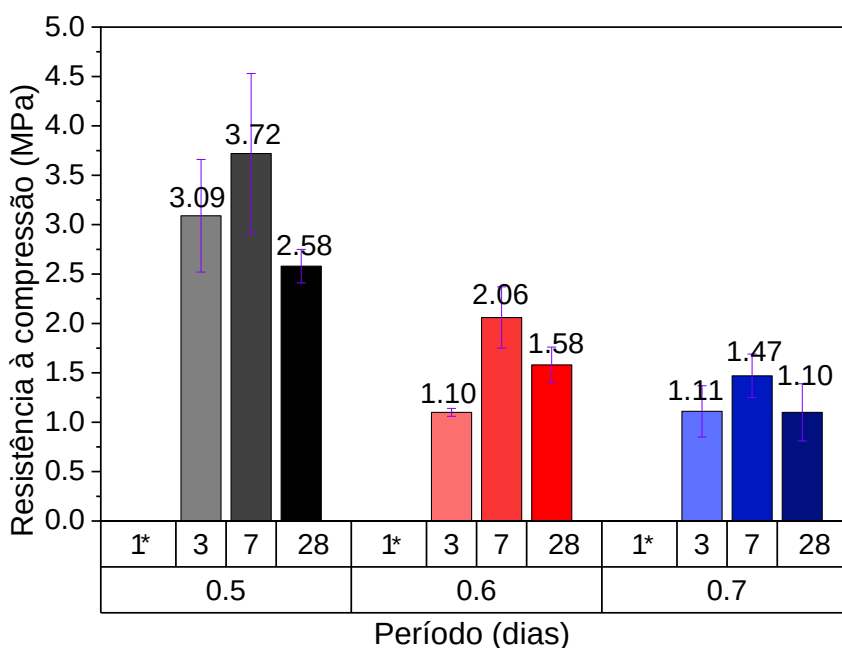


Fonte: Próprio autor.

4.2.2.6 Resistência à compressão axial

Os valores de resistência a compressão para as pastas de MgO são ilustrados na Figura 34 em função do tempo de cura e da razão a/c..

Figura 34 – Resistência à compressão das amostras contendo somente MgO nas idades de 3, 7 e 28 dias e fatores água/aglomerante 0,5, 0,6 e 0,7



Nota: *Amostras não apresentaram resistência suficiente para suportar o procedimento de desforma
 Fonte: Próprio autor.

No processo de hidratação, assim como ilustrado pela equação 9, as pastas de MgO constituem a brucita e adquirem determinada resistência. No entanto, como observado nas medidas de reatividade, o processo de hidratação é lento, logo, as amostras não foram capazes de ganhar resistência suficiente mesmo após 24h.

Pode-se observar que as pastas apresentaram baixa resistência à compressão, sendo os maiores valores obtidos para a razão $a/c = 0,5$. Razões a/c acima desse valor resultaram em uma redução da resistência à compressão, devido, principalmente, à maior presença de água livre no sistema e ao consequente aumento da estrutura porosa (Dung; Unluer, 2021). Independentemente da razão a/c , os maiores valores de resistência à compressão foram aferidos aos 7 dias de cura, com uma diminuição significativa aos 28 dias. Esse fato está relacionado à alta expansão e à formação de trincas e fissuras nos corpos de prova decorrente da formação de brucita tardia que ocorreu devido a baixa reatividade do MgO, conforme evidenciado pelas análises de DRX e TG e ensaios de expansão linear.

Por sua vez, foi observado um aumento significativo nos valores de resistência à compressão a partir da adição da CFB em relação as variáveis analisadas (Figura 35). Os resultados podem estar associados a formação do M-S-H a partir da conversão da brucita, que garante uma maior resistência mecânica ao sistema (Kumar

et al., 2020; Sonat; Dung; Unluer, 2017, Sonat; Unluer, 2017). Além disso, a menor presença de brucita nas pastas, ocasionada pela formação do M-S-H e das menores frações de MgO nas misturas, resultou em uma menor expansão dos corpos de prova, promovendo uma menor formação de trincas e fissuras, e contribuindo para o melhor desempenho mecânico das amostras com CFB. Tal fato também pode ser observado pelos desvios estatísticos das aferições, que apresentaram menores variações quando comparado as pastas contendo apenas MgO, garantindo uma menor variabilidade dos resultados.

Os maiores valores de resistência a compressão foram obtidos para as pastas fabricadas com uma razão a/c = 0,5. Um comparativo entre os mesmos períodos de cura em uma mesma fração de CFB, indica que a o aumento gradativo da variação a/c promoveu uma contínua redução dos valores de resistência a compressão. O comportamento está correlacionado ao excesso de água no sistema originado pela redução gradativa do MgO nas misturas que atua na maior formação de poros.

O maior valor de resistência a compressão foi obtido para a amostra CFB40%_ac_0,5 em 28d, atingindo um valor de $16,42 \pm 0,57$ MPa, aproximadamente 536% acima do obtido para as pastas de MgO na mesma razão e período de cura. O quadro 8 ilustra os principais trabalhos encontrados na literatura baseados em pastas de MgO com fontes de silicato. Os trabalhos com condições de cura em ambiente selado, proporção de materiais e fator a/c que mais se assemelham à este estudo encontram-se destacados com “*”. Os valores de resistência a compressão obtidos para as pastas de MgO com cinzas, como pode ser constatado, estão de acordo com os encontrados na literatura quando comparados em condições semelhantes do precursor (Jin; Al-Tabbaa, 2014).

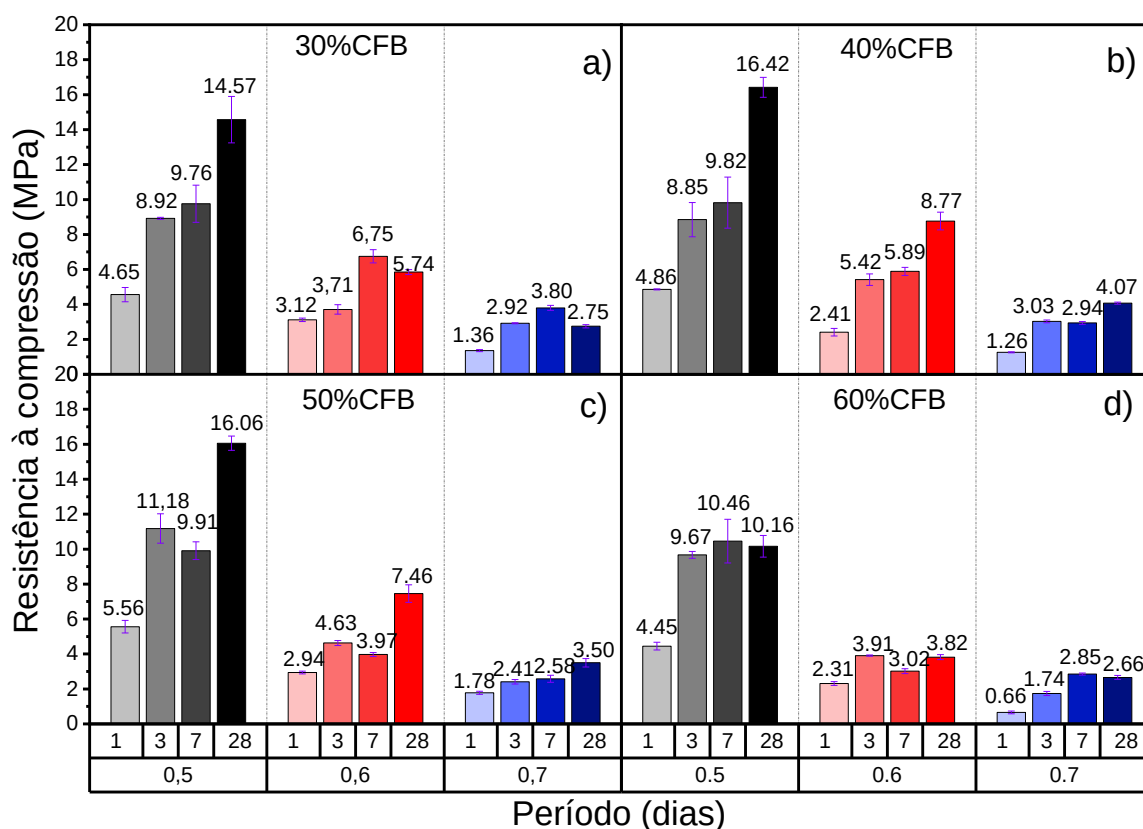
Quadro 8 – Resultados de resistência à compressão de alguns trabalhos encontrados na literatura

Artigo	Material	Proporção MgO/SiO ₂	Superplastificante	a/c	Temperatura de calcinação do MgO	cura	Resistência à compressão (MPa)		
							3 d	7 d	28 d
(SONAT; UNLUER, 2019)*	MgO c/ CCA amorfa	50/50	1%	0,55	-	selada	22	35	33
	MgO c/ CCA cristalina	50/50		0,55		selada	-	3	10
	MgO c/ sílica	50/50		0,55		selada	7	26	41
(JIN; AL-TABBAA, 2014)*	MgO menos reativo com sílica	85/15	-	0,59	1400°C	Imersa em água deionizada	-	0,25	1
		70/30		0,70			-	0,25	5
		50/50		0,79			-	2,10	9
	MgO mais reativo com sílica	85/15		0,62	700-1000°C		-	3	8,25
		70/30		0,73			-	4	5
		50/50		0,87			-	3	10,50
(SONAT; DUNG; UNLUER, 2017)*	MgO com sílica	40/60	1%	0,50	-	selada	17	35	50
		40/60				ambiente	12	32	40
		40/60				submersa 30°C	10	30	42
		40/60				submersa 60°C	35	40	35
		40/60				Estufa 60°C	35	22	27
(SHAH; SCOTT, 2021)*	MgO com sílica	60/40	Sim, porém quantidade não informada pelos autores	0,50	-	Armazenados a 20°C e 65% de umidade relativa	-	11	36
		50/50		0,50			-	10,5	28
		60/40		0,60			-	8	17
	MgO com metacaulim	60/40		0,50			-	20	37
		50/50		0,50			-	23	43
				0,60			-	13	23
(BHAGATH SINGH <i>et al.</i> , 2020)*	MgO com sílica	50/50	1,2%	0,46	-	selada	15	25	41
(MÁRMOL <i>et al.</i> , 2016)	MgO com sílica	50/50	-	0,50	-	selada	-	33,9	55,5
		60/40					-	33,4	71,8
		70/30					-	38,7	71,4
		80/20					-	41,6	50,9
(SONAT; UNLUER, 2017)*	MgO com sílica	50/50	1%	0,45	-	Selada	21	38	54
(WEI; CHEN; LI, 2006)	MgO com sílica	90/10	-	0,50	800°C	Submersa em água a 20°C	17,6	-	45,2
		80/20					24,3	-	56,4
		70/30					20,6	-	57,4
		60/40					16,4	-	53,2
(TAJ; AKTURK; ULUKAYA, 2023)*	MgO com sílica	70/30	4%	0,60	600-700°C	Ambiente	21	24	22
	MgO com cinzas volantes	70/30		0,60			3	3,5	4,9
(TAJ; AKTURK; ULUKAYA, 2022)*	MgO com sílica	70/30	4%	0,60	-	Ambiente	24	26	27,5
	MgO com cinzas volantes	70/30		0,60			2	2,5	6,5

Fonte: Elaboração do próprio autor.

Concentrações acima de 40% de CFB promoveram uma tendência de redução dos valores de resistência compressão em períodos mais avançados de cura, independente da razão a/c. Tal comportamento pode estar relacionado principalmente a um efeito de diluição dos sistemas, que tende a promover uma redução natural da resistência das pastas devido a menor quantidade de MgO, atuando também em uma maior quantidade de água livre no sistema, resultando assim, no possível aumento de porosidade das amostras.

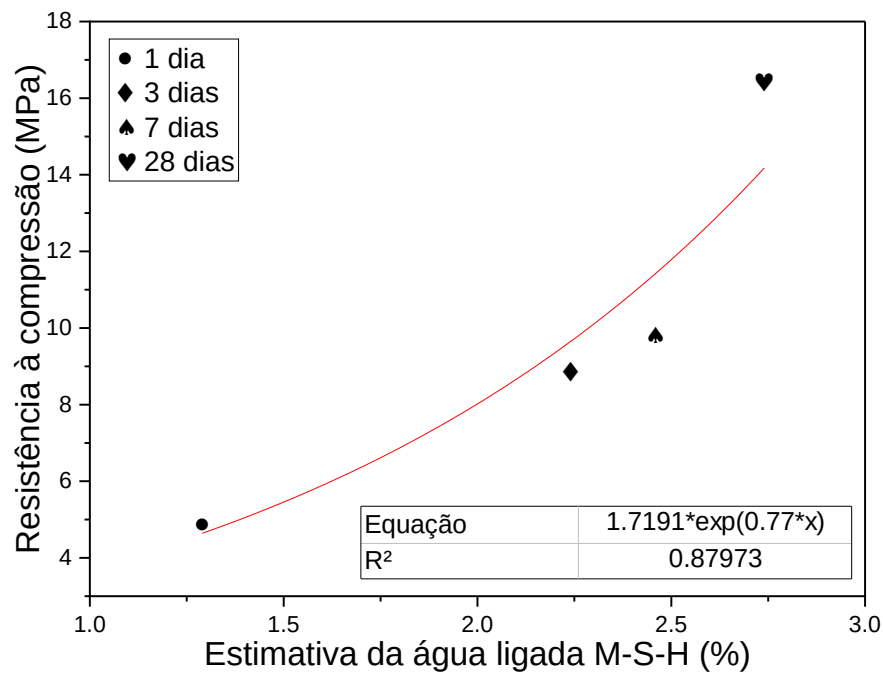
Figura 35 – Resistência à compressão das amostras contendo CFB nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias e fatores água/aglomerante 0,5, 0,6 e 0,7: a) traços CFB30%; b) traços CFB40%; c) traços CFB50% e d) traços CFB60%



Fonte: Próprio autor.

A Figura 36 ilustra o comportamento dos valores de resistência a compressão em relação a estimativa da porcentagem de M-S-H e do tempo de cura, para as amostras CFB40%_ac_0,5.

Figura 36 – Percentual de desidratação do M-S-H em relação ao ganho de resistência mecânica (traço CFB40%_ac_0,5)



Fonte: Próprio autor.

É possível constatar uma possível correlação exponencial entre as duas grandezas analisadas. O coeficiente de determinação (R^2) obtido mostra um bom ajuste entre a equação obtida e os dados experimentais. Mármol *et al.*, (2016) também observaram comportamento semelhante de 7 para 28 dias nas amostras 50/50 e 60/40 de MgO/Sílica.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que a utilização de um aglomerante composto por MgO em conjunto com cinzas provenientes da queima da folha de bambu (CFB) se mostrou viável e apresentou benefícios significativos. Os ensaios realizados demonstraram que a razão a/c de 0,5 foi a mais adequada para a hidratação das pastas, proporcionando um melhor desempenho mecânico. Razões acima dessa proporção resultaram em uma redução gradual na resistência à compressão, devido à maior presença de água livre e ao aumento da porosidade no sistema.

A introdução das cinzas de bambu (CFB) promoveu a formação do composto M-S-H a partir da conversão da brucita, o que resultou em um desempenho mecânico consideravelmente superior em comparação com as pastas contendo apenas MgO. Além disso, as misturas com cinzas apresentaram uma menor expansão linear, o que promoveu uma menor tendência à formação de trincas e fissuras.

A amostra com 40% de CFB e uma razão a/c de 0,5 demonstrou a melhor proporção em termos de resistência mecânica, alcançando um valor de 16,42 MPa aos 28 dias, o que representa um aumento de 536% em relação às pastas sem a presença da fonte de silicato. Por outro lado, os demais fatores água/aglomerante resultaram em resistências inferiores, devido a um efeito de diluição e ao aumento da porosidade causado pela presença de água residual.

Em suma, os resultados indicam que a utilização das cinzas de bambu como fonte alternativa de SiO_2 amorfo é promissora para a produção de aglomerantes à base de MgO, contribuindo para a redução dos impactos ambientais e dos custos associados à produção de aglomerantes convencionais.

6 TRABALHOS FUTUROS

O aglomerante caracterizado nesta pesquisa pode ser estudado futuramente na fabricação de painéis aglomerados com aplicações semelhantes ao Drywall. A melhoria na reatividade do MgO pode ser estudada, utilizando-se processos que atuem na obtenção do MgO utilizando diferentes fontes como $\text{Mg}(\text{OH})_2$, por exemplo, e menores temperaturas de calcinação para fabricação do MgO a partir do MgCO_3 ou de fontes que contenham silicato de magnésio.

REFERÊNCIAS

ABDEL-GAWWAD, H. A. *et al.* Towards a clean environment: the potential application of eco-friendly magnesia-silicate cement in CO₂ sequestration. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 252, p. 1-9, 2020.

ADESANYA, D. A.; RAHEEM, A. A. Development of corn cob ash blended cement. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 23, n. 1, p. 347-352, 2009.

AHMED, A.; UGAI, K.; KAMEI, T. Investigation of recycled gypsum in conjunction with waste plastic trays for ground improvement. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 25, n. 1, p. 208-217, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C 579 - 18**: compressive strength of chemical: resistant mortars, grouts, monolithic surfacings, and polymer concretes. West Conshohocken: Astm Internacional, 2018. 5 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **ABNT NBR NM 18**: cimento Portland: análise química: determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **ABNT NBR 15261**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos: determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear). Rio de Janeiro: ABNT, 2005.

BHAGATH SINGH, G. V. P. *et al.* Performance of MgO and MgO–SiO₂ systems containing seeds under different curing conditions. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 108, p. 1-12, 2020.

BREW, D. R. M.; GLASSER, F. P. Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 35, n. 1, p. 85-98, 2005.

BUI, D. D. **Rice husk ash a mineral admixture for high performance concrete**. 2001. ed. Vietnam: DUP Science, 2001.

CHEN, W. *et al.* Recent advances in magnesia blended cement studies for geotechnical well construction: a review. **Frontiers in Materials**, Lausanne, v. 8, p. 1-24, 2021.

CORDEIRO, G. C.; SALES, C. P. Influence of calcining temperature on the pozzolanic characteristics of elephant grass ash. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 73, p. 98-104, 2016.

CORDON, H. C. F.; CAGNONI, F. C.; FERREIRA, F. F. Comparison of physical and mechanical properties of civil construction plaster and recycled waste gypsum from São Paulo, Brazil. **Journal of Building Engineering**, Oxford, v. 22, p. 504-512, 2019.

DHAKAL, M. *et al.* Development of a MgO-metakaolin binder system. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 284, p. 122736, 2021.

DUNG, N. T.; UNLUER, C. Sequestration of CO₂ in reactive MgO cement-based mixes with enhanced hydration mechanisms. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 143, p. 71-82, 2017.

DUNG, N. T.; UNLUER, C. Advances in the hydration of reactive MgO cement blends incorporating different magnesium carbonates. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 294, p. 123573, 2021.

FOLDVÁRI, M. **Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. Budapest: Committee on Publishing Scientific Books and Periodicals of Hungarian Academy of Sciences, 2011.

FRÍAS, M. *et al.* Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 34, n. 9, p. 1019-1023, 2012.

FROST, R. L. *et al.* Thermal stability of artinite, dypingite and brugnatellite: implications for the geosequestration of green house gases. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 475, n. 1-2, p. 39-43, 2008.

FRUHWIRTH, O. *et al.* Dissolution and hydration kinetics of MgO. **Surface Technology**, Lausanne, v. 24, n. 4, p. 301-317, 1985.

GUTIÉRREZ, A. S. *et al.* Evaluation of the environmental performance of lime production in Cuba. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 31, p. 126-136, 2012.

HAY, R. *et al.* Mechanical and microstructural changes in reactive magnesium oxide cement-based concrete mixes subjected to high temperatures. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 118, p. 103955, 2021.

HE, H. *et al.* Effect of pressing pressure on the mechanical properties and water resistance of straw/sawdust-magnesium oxychloride cement composite. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 382, p. 1-10, 2023.

HUANG, L. *et al.* Carbon emission of global construction sector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 81, p. 1906-1916, 2018.

JIA, Y. *et al.* Role of sodium hexametaphosphate in MgO/SiO₂ cement pastes. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 89, p. 63-71, 2016.

JIN, F.; AL-TABBAA, A. Thermogravimetric study on the hydration of reactive magnesia and silica mixture at room temperature. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 566, p. 162-168, 2013.

JIN, F.; AL-TABBAA, A. Evaluation of novel reactive MgO activated slag binder for the immobilisation of lead and zinc. **Chemosphere**, Oxford, v. 117, n. 1, p. 285-294, 2014a.

JIN, F.; AL-TABBAA, A. Strength and hydration products of reactive MgO-silica pastes. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 52, p. 27-33, 2014b.

KASSELOURIS, V.; FTIKOS, C.; PARISSAKIS, G. On the hydration of MgO in cement pastes hydrated up to eight years. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 15, n. 5, p. 758-764, 1985.

KUENZEL, C. *et al.* The mechanism of hydration of MgO- hydromagnesite blends. **Cement and Concrete Research**, Oxford, n. 103, p. 123-129, 2018.

KUMAR, S. *et al.* Performance of reactive magnesia cement formulations containing fly ash and ground granulated blast-furnace slag. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 232, p. 117275, 2020.

LACKNER, K. S. *et al.* Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. **Energy**, London, v. 20, n. 11, p. 1153-1170, 1995.

LI, S.; FENG, Y.; YANG, J. Expansion Mechanism and Properties of Magnesium Oxide Expansive Hydraulic Cement for Engineering Applications. **Advances in Materials Science and Engineering**, London, v. 2021, p. 11-14, 2021.

LI, Z. *et al.* Characterization of reaction products and reaction process of MgO-SiO₂-H₂O system at room temperature. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 61, p. 252-259, 2014.

LI, Z. *et al.* The role of MgO in the thermal behavior of MgO-silica fume pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 127, n. 3, p. 1897-1909, 2017.

MADDALENA, R.; ROBERTS, J. J.; HAMILTON, A. Can Portland cement be replaced by low-carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 186, p. 933-942, 2018.

MÁRMOL, G. *et al.* Optimization of the MgOSiO₂ binding system for fiber-cement production with cellulosic reinforcing elements. **Materials and Design**, London, v. 105, p. 251-261, 2016.

MÁRMOL, G. **Low-alkalinity matrix composites based on magnesium oxide cement reinforced with cellulose fibres**. 2017. 160 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

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

MITSUDA, T.; TAGUCHI, H. Formation of magnesium silicate hydrate and its crystallization to talc. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 7, n. 3, p. 223-230, 1977.

MO, L. *et al.* MgO expansive cement and concrete in China: Past, present and future. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 57, p. 1-12, 2014.

MORAES, M. J. B. de. **Estudo do potencial da cinza de folha de bambu para sua utilização como material pozolânico e sustentável em matrizes cimentantes**. 2019. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2019.

MORAES, M. J. B. *et al.* Production of bamboo leaf ash by auto-combustion for pozzolanic and sustainable use in cementitious matrices. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 208, p. 369-380, 2019.

MORICONI, G. Recyclable materials in concrete technology : sustainability and durability. *In*: CONFERENCE ON SUSTAINABLE CONSTRUCTION MATERIALS AND TECHNOLOGIES, 1., 2007, Coventry. **Anais [...]** Boca Raton:: CRC, 2007. p. 1-13.

NOBRE, J. *et al.* Magnesia (Mgo) production and characterization, and its influence on the performance of cementitious materials: a review. **Materials**, Basel, v. 13, n. 21, p. 1-31, 2020.

NOVACEM. **Novacem carbon negative cement presentation at the society of chemistry and industry conference on low carbon cements**. London, 2010.

OCHOA GEORGE, P. A. *et al.* Cleaner production in a small lime factory by means of process control. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 18, n. 12, p. 1171-1176, 2010.

OLIVEIRA, F. A. C. *et al.* Portland cement clinker production using concentrated solar energy – A proof-of-concept approach. **Solar Energy**, Oxford, v. 183, p. 677-688, 2019.

PAYÁ, J. *et al.* Ativadores alternativos para cimentos ativados por alcalinos. **Revista ALCONPAT**, Mérida, v. 12, p. 16-31, 2022.

PEDREÑO-ROJAS, M. A. *et al.* Influence of the heating process on the use of gypsum wastes in plasters: mechanical, thermal and environmental analysis. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 215, p. 444-457, 2019.

PEDREÑO-ROJAS, M. A. *et al.* Influence of gypsum wastes on the workability of plasters: heating process and microstructural analysis. **Journal of Building Engineering**, Oxford, v. 29, n. 101143, p. 1-13, 2020.

RUAN, S.; UNLUER, C. Influence of supplementary cementitious materials on the performance and environmental impacts of reactive magnesia cement concrete. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 159, p. 62-73, 2017.

RUSKIN, J. **The seven lamps of architecture**. Nova Jersey: Wiley, 1865. 186 p.

SCRIVENER, K. L.; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 38, n. 2, p. 128-136, 2008.

SCRIVENER, K. L.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. (ed.). **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Boca Raton: CRC, 2016. v. 62

SHAH, V.; SCOTT, A. Hydration and microstructural characteristics of MgO in the presence of metakaolin and silica fume. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 121, p. 104068, 2021.

SHAND, M. A. **The chemistry and technology of magnesia**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.

SILVA, L. H. P. *et al.* Bamboo leaf ash for use as mineral addition with Portland cement. **Journal of Building Engineering**, Oxford, v. 42, p. 1–9, 2021.

SOHEL, M. S. I. *et al.* Carbon storage in a bamboo (*Bambusa vulgaris*) plantation in the degraded tropical forests: Implications for policy development. **Land Use Policy**, Oxford, v. 49, p. 142–151, 2015.

SONAT, C.; DUNG, N. T.; UNLUER, C. Performance and microstructural development of MgO–SiO₂ binders under different curing conditions. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 154, p. 945-955, 2017.

SONAT, C.; UNLUER, C. Investigation of the performance and thermal decomposition of MgO and MgO-SiO₂ formulations. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 655, p. 251-261, 2017.

SONAT, C.; UNLUER, C. Development of magnesium-silicate-hydrate (M-S-H) cement with rice husk ash. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 211, p. 787–803, 2019.

TAJ, K.; AKTURK, B.; ULUKAYA, S. Fresh state properties and compressive strength development of reactive MgO-based systems. **Materials Today: Proceedings**, Oxford, n. 65, p. 1064–1069, 2022.

TAJ, K.; AKTURK, B.; ULUKAYA, S. Influence of carbonation curing and nano-silica incorporation on compressive strength and micro-structural development of binary RMC-based systems. **Journal of Building Engineering**, Oxford, v. 66, n. October 2022, p. 105856, 2023.

TASHIMA, M. M. **Cinza de casca de arroz altamente reativa: método de produção, caracterização físico química e comportamento em matrizes de cimento portland**. 2006. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2006.

THOMAS, J. J.; MUSSO, S.; PRESTINI, I. Kinetics and activation energy of magnesium oxide hydration. **Journal of the American Ceramic Society**, Malden, v. 97, n. 1, p. 275–282, 2014.

TRAN, H. M.; SCOTT, A. Strength and workability of magnesium silicate hydrate binder systems. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 131, p. 526–535, 2017.

U.S GEOLOGICAL SURVEY. **LimeMineral Commodity Summaries**. [S. l: s. n.], 2022..

VILLAR-COCIÑA, E. *et al.* Pozzolanic behavior of bamboo leaf ash: Characterization and determination of the kinetic parameters. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 33, n. 1, p. 68–73, 2011.

WANG, J. *et al.* An injectable porous bioactive magnesium phosphate bone cement foamed with calcium carbonate and citric acid for periodontal bone regeneration. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, Amsterdam, v. 142, n. April, p. 105805, 2023.

WANG, L. *et al.* Recycling contaminated sediment into eco-friendly paving blocks by a combination of binary cement and carbon dioxide curing. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 164, p. 1279–1288, 2017.

WANG, L. *et al.* Novel synergy of Si-rich minerals and reactive MgO for stabilisation/solidification of contaminated sediment. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 365, n. November 2018, p. 695–706, 2019.

WANG, N. *et al.* Effects of sodium citrate and citric acid on the properties of magnesium oxysulfate cement. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 169, p. 697–704, 2018.

WEI, J.; CHEN, Y.; LI, Y. The Reaction Mechanism between MgO and Microsilica at Room Temperature. **Journal of Wuhan University of Technology**, Wuhan, v. 21, n. 2, p. 88–91, 2006.

XIE, J. *et al.* Trends and developments in low-heat portland cement and concrete: A review. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 392, n. April, p. 131535, 2023.

YANG, J. *et al.* Study on the modification mechanism of modifiers on the properties of sawdust-magnesium oxychloride cement composite. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, 2022.

YAZDI, H. A.; HASHEMI, J.; GAD, E. Seismic fragility assessment of non-structural drywall partitions with screw and adhesive fixing through multi-axis cyclic testing. **Thin-Walled Structures**, Oxford, v. 176, n. March, p. 109303, 2022.

YE, Q. *et al.* Bioinspired and biomineralized magnesium oxychloride cement with enhanced compressive strength and water resistance. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 383, 2020.

ZHANG, J. *et al.* Enhancement of magnesium phosphate cement composites with sintered sludge ash. **Developments in the Built Environment**, Oxford, v. 17, n. October 2023, p. 100313, 2023.

ZHANG, S. *et al.* M- S-H formation in MgO-SiO₂ slurries via wet milling for magnesia based castables. **Ceramics International**, Oxford, v. 47, n. 8, p. 10880–10886, 2021.

ZHANG, T. *et al.* Properties of magnesium silicate hydrate (M-S-H) cement mortars containing chicken feather fibres. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 180, p. 692-697, 2018.

ZHANG, T.; VANDEPERRE, L. J.; CHEESEMAN, C. R. Formation of magnesium silicate hydrate (M-S-H) cement pastes using sodium hexametaphosphate. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 65, p. 8-14, 2014.

ZHU, M. *et al.* Preparation and mechanical characterization of multi-functional high-ductility engineered magnesium oxysulfate cement-based composites. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 147, n. 1, 2024.

an environment: The potential application of eco-friendly magnesia-silicate cement in CO₂ sequestration. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 252, p. 1–9, 2020.