

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CÂMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**MARIA PAULA HÊNGLING CHRISTÓFANI MORAES**

**AGLOMERANTE ALTERNATIVO AO CIMENTO PORTLAND PRODUZIDO COM  
ÓXIDO DE MAGNÉSIO E METACAULIM**

Ilha Solteira  
2023

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**MARIA PAULA HÊNGLING CHRISTÓFANI MORAES**

**AGLOMERANTE ALTERNATIVO AO CIMENTO PORTLAND  
PRODUZIDO COM ÓXIDO DE MAGNÉSIO E METACAULIM**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Unesp como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre. Especialidade: Engenharia de construção civil.

Prof. Dr. Cesar Fabiano Fioriti  
**Orientador**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Moraes, Maria Paula Hêngling Christófani.  
M828a Aglomerante alternativo ao cimento portland produzido com óxido de magnésio e metacaulim / Maria Paula Hêngling Christófani Moraes. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2023  
99 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Engenharia de Construção Civil, 2023

Orientador: César Fabiano Fioriti

Inclui bibliografia

1. Óxido de magnésio. 2. Metacaulim. 3. Aglomerante alternativo. 4. Cimento magnésiano. 5. Sustentabilidade.

  
**Amanda Sertori dos Santos**

Bibliotecária - CRB/8-9061  
Seção Técnica de Referência, Atendimento ao  
Usuário e Documentação  
Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação

### **Impacto potencial desta pesquisa**

Esta pesquisa visa contribuir com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil (ODSs), relacionada ao objetivo nº12 [Consumo e Produção Responsáveis], em que pesa o uso eficiente dos recursos naturais; a redução da geração de resíduos; e o desenvolvimento de capacidades científicas e tecnológicas na mudança para padrões mais sustentáveis.

### **Potential impact of this research**

This research aims to contribute to the Sustainable Development Goals in Brazil (SDGs), related to objective nº12 [Responsible Consumption and Production], which includes the efficient use of natural resources; reducing waste generation; and the development of scientific and technological capabilities in moving towards more sustainable standards.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

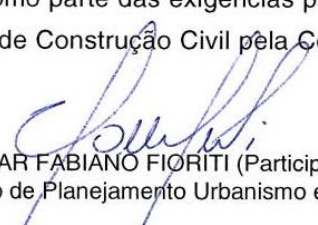
**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: AGLOMERANTE ALTERNATIVO AO CIMENTO PORTLAND PRODUZIDO COM ÓXIDO DE MAGNÉSIO E METACAULIM

**AUTORA: MARIA PAULA HÊNGLING CHRISTÓFANI MORAES**

**ORIENTADOR: CÉSAR FABIANO FIORITI**

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

  
Prof. Dr. CÉSAR FABIANO FIORITI (Participação Virtual)  
Departamento de Planejamento Urbanismo e Ambiente / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP

Prof. Dr. FERNANDO SÉRGIO OKIMOTO (Participação Virtual)  
Departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP

Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA (Participação Virtual)  
Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia - UNESP

Ilha Solteira, 11 de outubro de 2023

Ao Rei eterno, o Deus único, imortal e invisível,  
sejam honra e glória para todo o sempre. Amém!

1 Timóteo 1:17

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me capacitar em todo o processo de realização deste trabalho e em toda a minha trajetória até este momento.

Agradeço minha família, esposo Matheus por toda dedicação, paciência, auxílio em diversas questões e por ser meu suporte para a realização deste trabalho. Aos meus pais e irmão que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e me permitindo viver meus sonhos.

Ao meu professor e orientador Cesar Fioriti, por me acompanhar desde a graduação, me instruir não só na realização do trabalho, mas em todas as questões que me cercaram ao longo desses anos. Obrigada pela paciência, pelo ensino passado a mim, pela preocupação e amor que sempre demonstrou com seus alunos e amigos.

As minhas companheiras de laboratório e amigas Letícia Pagoto e Denise Chotolli, sem as quais não haveria realizado e enfrentando os desafios desta pós-graduação. Obrigada pela ajuda física, mental e pela amizade e companheirismo que construímos. Assim como elas, agradeço aos amigos que tive a oportunidade de conhecer e conviver nesse período, que também estiveram ao meu lado e me auxiliaram sempre que puderam.

Agradeço aos professores parte de nossa equipe, Jorge Akasaki e Alex Sanches pela orientação e conselhos que permitiram o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios que estiveram ao nosso lado nos ajudando e permitindo a realização deste trabalho, além disso, me acolhendo com todo amor abrindo as portas para mim dentro da universidade, obrigada Flávio, Gilson, Osías, Natália e todos os outros que estiveram ao meu lado.

Por fim, agradeço também a todos meus amigos, pastores, irmãos que estiveram em oração por mim ao longo deste processo, me fortalecendo em espírito e encorajando em palavras, sem vocês nada disso seria possível.

## RESUMO

O cimento Portland se destaca como um dos materiais mais consumidos atualmente em todo o mundo. Entretanto todo o seu processo de produção exige um grande emprego de recursos naturais, alto consumo de energia, além de ser uma das principais fontes de emissão dos chamados gases de efeito estufa. Desta forma, formulações alternativas ao aglomerante vem sendo estudadas, dentre eles, destaca-se o cimento magnésiano que dentre diversas formulações, pode ser produzido pela junção do óxido de magnésio (MgO) e um material silicioso, ou seja, rico em dióxido de silício (SiO<sub>2</sub> – também chamado de sílica), resultando em um ligante com características semelhantes ao cimento Portland e que apresenta diversos aspectos sustentáveis. Diante do exposto, este trabalho visou estudar o comportamento de um aglomerante alternativo composto por MgO e metacaulim, como fonte de SiO<sub>2</sub> para o sistema, e compará-lo a um sistema referencial mais estudado composto por MgO e sílica ativa (fonte de SiO<sub>2</sub> mais empregada). Para isso foram confeccionadas e analisadas pastas com duas proporções distintas dos constituintes (40/60 e 60/40 – em massa) e com duas diferentes relações água/aglomerante (a/a) (0,6 e 0,7). O programa experimental contou com ensaios de fluorescência de raio-x (FRX); difração de raio-x (DRX); espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); microscopia eletrônica de varredura (MEV); termogravimetria (TG); resistência à compressão; temperatura por tempo e absorção de água por capilaridade. Os resultados obtidos permitiram compreender que a combinação de MgO com metacaulim, produz produtos de hidratação capazes de fornecer resistência a compressão as pastas, assim como ocorre com o sistema MgO e sílica ativa, e ainda devido a presença de alumina na composição química do metacaulim, a formação de outro produto de hidratação, chamado hidrotalcita, foi confirmada. A resistência a compressão atingida com as pastas de metacaulim foi inferior ao do sistema de referência com sílica ativa, e assim estudos futuros devem ser conduzidos visando o aprimoramento do sistema.

**Palavras-chave:** óxido de magnésio; metacaulim; aglomerante alternativo; cimento magnésiano; sustentabilidade.

## ABSTRACT

Portland cement stands out as one of the most consumed material worldwide today. However, its entire production process requires a large use of natural resources, high energy consumption, besides to be one of the main sources of emission of greenhouse gases. In this way, alternative formulations to the binder have been studied, among them, magnesium cement stands out, which, among several formulations, can be produced by the combination of magnesium oxide (MgO) and a siliceous material (a material rich in silicon dioxide -  $\text{SiO}_2$  – also called silica), resulting in a binder with characteristics similar to PC and which presents several sustainable aspects. Given the above, this work aimed to study the behavior of an alternative binder composed of MgO and metakaolin, as a source of  $\text{SiO}_2$  for the system, and compare it to a more studied reference system composed of MgO and silica fume (a most used source of  $\text{SiO}_2$ ). For this purpose, pastes with two different proportions of the constituents (40/60 and 60/40 – by mass) and with two different water/binder ratios (0.6 and 0.7) were prepared and are being analyzed. The experimental program included x-ray fluorescence (FRX); x-ray diffraction (XRD); Fourier transform infrared spectroscopy FTIR); scanning electron microscopy (SEM); thermogravimetry (TG); compressive strength; temperature by time and absorption by capillarity. The results obtained allowed us to understand that the combination of MgO with metakaolin produces hydration products capable of providing compressive strength to the pastes, as well as with the system MgO and silica fume, and also due to the presence of alumina in the chemical composition of metakaolin, the formation of another hydration product, called hydrotalcite, was confirmed. The compressive strength achieved with metakaolin pastes was lower than the reference system with silica fume, and thus, future studies should be conducted in order to improve the system.

**Keywords:** magnesium oxide; metakaolin; alternative binder; magnesian cement; sustainability.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Consumo de cimento no Brasil .....	21
<b>Figura 2</b> - Liberação de CO <sub>2</sub> durante a produção do Clínquer .....	22
<b>Figura 3</b> - Caulim .....	34
<b>Figura 4</b> - Fluxograma do Programa experimental .....	39
<b>Figura 5</b> - Fluxograma de preparação das pastas .....	44
<b>Figura 6</b> - Amostras das pastas em pó para ensaios microestruturais .....	47
<b>Figura 7</b> - Detalhe da máquina universal de ensaios da EMIC – INSTRON .....	48
<b>Figura 8</b> - Realização do ensaio de resistência à compressão em CP contendo sílica ativa .....	48
<b>Figura 9</b> - Realização do ensaio de Temperatura por Tempo .....	49
<b>Figura 10</b> - Difração de raio-x do MgO .....	55
<b>Figura 11</b> - Difração de raio-x da sílica ativa .....	56
<b>Figura 12</b> - Difração de raio-x do metacaulim .....	57
<b>Figura 13</b> - Resistências à compressão média das pastas de sílica ativa .....	59
<b>Figura 14</b> - Resistências à compressão média das pastas de metacaulim .....	62
<b>Figura 15</b> - Coeficiente de capilaridade médio das pastas confeccionadas .....	84
<b>Figura 16</b> - Reta gerada a partir do coeficiente de capilaridade médio das pastas.....	85

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Proporções das pastas .....	43
<b>Tabela 2</b> - Ensaio a serem realizados nas pastas e suas variáveis .....	47
<b>Tabela 3</b> - Composição química (%) .....	53
<b>Tabela 4</b> - Resultados das pastas de sílica ativa .....	59
<b>Tabela 5</b> - Resultados das pastas de metacaulim .....	62

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1</b> - Estudos do sistema MgO + SiO <sub>2</sub> .....	30
<b>Quadro 2</b> - Materiais utilizados no trabalho .....	38
<b>Quadro 3</b> - Exemplo de preparação das pastas contendo metacaulim .....	44
<b>Quadro 4</b> - Moldagem e cura dos CPs .....	46
<b>Quadro 5</b> - Ensaio de absorção de água por capilaridade.....	52
<b>Quadro 6</b> - Comparação das pastas de sílica ativa e metacaulim .....	64
<b>Quadro 7</b> - Ensaio de temperatura por tempo nas pastas confeccionadas .....	65
<b>Quadro 8</b> - Comparação do DRX das pastas de sílica ativa e de metacaulim aos 28 dias .....	66
<b>Quadro 9</b> - Difração de raio-x para pastas Si40_0,6 e MK40_0,6 em diferentes idades .....	69
<b>Quadro 10</b> - Curvas de TG e DTG das pastas de sílica ativa com 28 dias .....	71
<b>Quadro 11</b> - Curvas de TG e DTG das pastas de metacaulim com 28 dias .....	73
<b>Quadro 12</b> - Curvas de TG e DTG das pastas Si40_0,6 e MK40_0,6 com diferentes idades .....	76
<b>Quadro 13</b> - Ensaio de FTIR para os materiais anidros e todas as proporções de pastas com 28 dias.....	78
<b>Quadro 14</b> - Ensaio de FTIR para a pasta Si40_0,6 e MK40_0,6 em diferentes idades .....	80
<b>Quadro 15</b> - Ensaio de MEV dos materiais anidros e das pastas com 28 dias .....	82

# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
<b>1.1</b>	<b>Considerações Gerais</b>	<b>15</b>
<b>1.2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>16</b>
1.2.1	Objetivo geral	17
1.2.2	Objetivos específicos	17
<b>1.3</b>	<b>Justificativa</b>	<b>17</b>
<b>1.4</b>	<b>Estrutura do trabalho</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>Impactos ambientais gerados pela produção do cimento Portland</b>	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>Cimento de óxido de magnésio</b>	<b>23</b>
2.2.1	Óxido de magnésio	23
2.2.2	Processo de produção	24
2.2.3	Mecanismos e produto de hidratação	25
2.2.4	Aglomerantes à base de MgO	26
<b>2.3</b>	<b>Sistema de ligação MgO + SiO<sub>2</sub></b>	<b>27</b>
2.3.1	Materiais fonte de SiO <sub>2</sub>	28
<b>2.4</b>	<b>Aglomerante de MgO e metacaulim</b>	<b>32</b>
2.4.1	Contexto geral	33
2.4.2	O Caulim	33
2.4.3	Metacaulim	35
2.4.4	Produto de hidratação	36
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>38</b>
<b>3.1</b>	<b>Materiais</b>	<b>38</b>
<b>3.2</b>	<b>Metodologia empregada</b>	<b>39</b>
3.2.1	Caracterização dos materiais	39
3.2.2	Pré-teste para definição das pastas	41
3.2.3	Confecção das pastas	43
3.2.4	Ensaio do programa experimental nas pastas	47
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>53</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização dos materiais</b>	<b>53</b>
4.1.1	Fluorescência de raios X (FRX)	53
4.1.2	Difração de raios X (DRX)	55

4.1.3	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..	58
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
<b>4.2</b>	<b>Ensaio nas pastas.....</b>	<b>58</b>
4.2.1	Resistência à compressão.....	58
4.2.2	Temperatura por tempo .....	64
4.2.3	Difração de raios X (DRX) .....	66
4.2.4	Termogravimetria (TG) .....	70
4.2.5	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) ..	77
4.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	81
4.2.7	Absorção de água por capilaridade .....	84
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>87</b>
<b>5.1</b>	<b>Sugestões para trabalhos futuros.....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>90</b>

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 Considerações Gerais

O cimento Portland se destaca como um dos materiais mais consumidos atualmente em todo o mundo. No ano de 2022, apenas no Brasil foram vendidas cerca de 63,1 milhões de toneladas do material, e estima-se um aumento no número de vendas para o ano seguinte (ABCP, 2023). O cimento é muito utilizado no setor da construção civil, sendo empregado para diversas aplicações e finalidades, caracterizando-o assim como um produto versátil.

Entretanto, a produção do material causa diversos impactos ao ambiente, que são evidenciados principalmente pelo seu alto consumo. Entre os diversos pontos normalmente relatados, os principais efeitos da produção do cimento se relacionam com um grande consumo de energia, necessário para atender a demanda de altas temperaturas requeridas no processo de calcinação do clínquer (matéria prima do cimento), além de ser considerado um dos principais responsáveis pelas emissões dos denominados gases de efeito estufa, contribuindo com cerca de 4% das emissões globais de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (ANDREW, 2018; HAY; CELIK, 2020; OLIVIER, 2022; SCRIVENER, 2014; WALLING; PROVIS, 2016).

Uma maneira de minimizar tais impactos ambientais, é com a busca por materiais aglomerantes alternativos, assunto que vêm sendo amplamente estudado (DHAKAL, *et al.* 2021; DOLORES, 2017; SHAH; SCOTT, 2021a; SHAH; SCOTT, 2021b; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017; SONAT; UNLUER, 2017; TRAN; SCOTT, 2017; WALLING; PROVIS, 2016). Dentre as buscas por estes novos materiais, os cimentos a base de óxido de magnésio (MgO) tem se apresentado como uma alternativa promissora, devido suas diversas características sustentáveis, a se dizer: a possibilidade de calcinação dos materiais utilizados na composição à temperaturas mais baixas do que as utilizadas no processo de produção do cimento Portland; o emprego de resíduos industriais e de pozolanas naturais como componentes do sistema; e pela habilidade apresentada principalmente por algumas formulações, em capturar CO<sub>2</sub> da atmosfera ao longo de sua vida útil, pelo processo de carbonatação, tema bastante abordado por recentes estudos (HAY; CELIK, 2020; SHAH; SCOTT, 2021b; SONAT; UNLUER, 2017; WALLING; PROVIS, 2016).

Além das características sustentáveis dos cimentos de MgO citadas acima, os ligantes ainda alcançam os critérios da engenharia que são necessários para que um material possa ser aplicado na indústria da construção, sendo ele a capacidade de

atingir as propriedades mecânicas (HAY, *et al.* 2021). Os autores que estudaram o sistema de ligação composto por MgO e SiO<sub>2</sub>, relataram resistências superiores a 10 MPa, e em alguns casos próximas que 40 MPa (SHAH; SCOTT, 2021; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017; SONAT; UNLUER, 2017; TRAN; SCOTT, 2017; UNLUER; AL-TABBAA, 2015).

O cimento magnesiano pode ser produzido pela sua combinação com carbonatos ou oxissais e também pela reação entre o MgO e fosfatos ácidos pela via de cimentos ácido-base (WALLING; PROVIS, 2016). Além disso, diversos estudos têm demonstrado a eficiência no sistema de ligação entre o MgO e materiais siliciosos, ou seja, ricos em dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>), como as diversas cinzas já empregadas atualmente em forma de adições no cimento e como os Materiais Cimentícios Suplementares (SCMs) já existentes, como é o caso da sílica ativa e as argilas cauliniticas como o caulim e o metacaulim, uma vez que essa junção é capaz de produzir ligantes que atuam de forma semelhante ao cimento Portland (SHAH; SCOTT, 2021a; SHAH; SCOTT, 2021b; DHAKAL, *et al.*, 2021).

O metacaulim é um material que possui cerca de 50% de SiO<sub>2</sub> em sua composição, o que torna propício a sua utilização no sistema. Por ser uma argila natural, possui ampla disponibilidade na natureza, baixo custo, facilidade de produção em escala industrial e se apresenta como um material com menor impacto ambiental, uma vez que seu processo de calcinação também se dá a temperaturas inferiores (600°C à 800°C) ao do cimento Portland (SCRIVENER, 2014). Além disso, a utilização do metacaulim contribui também com o aumento das possibilidades de confecção dos cimentos a base de MgO, uma vez que se apresenta como outro material alternativo a ser utilizado nas formulações do cimento (SHAH; SCOTT, 2021a; SHAH; SCOTT, 2021b; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017; SONAT; UNLUER, 2017; TRAN; SCOTT, 2017; UNLUER; AL-TABBAA, 2015). Desta forma, o metacaulim é visto como uma fonte alternativa de SiO<sub>2</sub> ao sistema, contribuindo para a produção do aglomerante.

## 1.2 Objetivos

Para melhor compreensão, os objetivos deste trabalho foram divididos em objetivo geral e específicos.

### 1.2.1 Objetivo geral

Estudar o comportamento de um aglomerante alternativo ao cimento Portland composto por óxido de magnésio (MgO) e metacaulim e compará-lo a um aglomerante mais consolidado composto por MgO e sílica ativa.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Por objetivos específicos teve-se:

- Realização de levantamento bibliográfico a respeito dos aglomerantes alternativos produzidos com óxido de magnésio e suas generalidades;
- Execução da caracterização física e química dos materiais: óxido de magnésio; sílica ativa e metacaulim; com ensaios de fluorescência de raio-x (FRX) e difração de raio-x (DRX); além de ensaios de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os materiais metacaulim e sílica ativa, os quais foram utilizados para comparação com os mesmos ensaios realizados nas pastas formuladas com esses materiais.
- Realização de pré-testes laboratoriais para definição de proporções a serem utilizadas para confecção das pastas; relação água/aglomerante (a/a); tempo de mistura; moldagem e cura dos corpos de prova (CPs);
- Confecção das pastas com as proporções e relações a/a definidas (40/60 e 60/40 em massa; e a/a = 0,6 e 0,7), tanto para o sistema contendo metacaulim, quanto para o sistema referencial contendo sílica ativa;
- Execução do programa experimental estabelecido que contou com ensaios de resistência à compressão; temperatura por tempo; difração de raio-x (DRX); termogravimetria (TG); espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); microscopia eletrônica de varredura (MEV) e absorção de água por capilaridade, realizados nas pastas produzidas.

### 1.3 Justificativa

A escolha do tema justifica-se principalmente por sua importância do ponto de vista sustentável e ambiental. A necessidade de se encontrar produtos cimentícios que mantenham as características e vantagens proporcionadas pelo cimento Portland, porém, que se apresentem como ambientalmente amigáveis com uma melhor pegada ambiental, é de vital importância, uma vez que a produção e utilização do material se

sobressai em questões relacionadas a utilização de recursos naturais, como as matérias primas utilizadas em sua confecção, elevado gasto de energia, necessária para o processo de produção do material e pela elevada liberação do CO<sub>2</sub> um dos gases causadores do efeito estufa (CAPELO, 2019; MOUMIN *et al.*, 2020; UNLUER; AL-TABBAA, 2015).

Desta forma, na busca por materiais alternativos que contribuam com a preservação ambiental destaca-se o emprego de aglomerantes alternativos mais sustentáveis, como os cimentos a base de MgO. (CELIK, K. *et al.*, 2014; HAY; CELIK, 2020; CELIK, K. *et al.*, 2019; KUMAR *et al.*, 2020; MOUMIN *et al.*, 2020). O cimento de MgO, também conhecido como cimento magnésiano, é um material atraente devido as características aglutinantes que apresenta; seu perfil mais sustentável; e também pelas diversas possíveis aplicações demonstradas para o sistema.

Primeiramente o material tem sido estudado como um possível substituído do cimento Portland devido as características mecânicas atingidas, como as altas resistências a compressão alcançadas e relatadas em diversos estudos analisados (SHAH; SCOTT, 2021a; SHAH; SCOTT, 2021b; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017; SONAT; UNLUER, 2017; TRAN; SCOTT, 2017; UNLUER; AL-TABBAA, 2015). Além disso, o comportamento do ligante nos procedimentos de mistura, moldagem e cura também são semelhantes ao cimento comum, o que impulsionam ainda mais o seu uso.

Porém, o fator que mais tem chamado atenção nos estudos deste novo aglomerante, é que os cimentos à base de MgO tem apresentado um perfil mais sustentável do que o cimento Portland em relação ao seu processo de produção. De acordo com Hay *et al.*, (2021); Liska *et al.*, (2012) e Unluer e Al-Tabbaa (2013), as temperaturas para produção do denominado MgO reativo são mais baixas que a de produção do clínquer do cimento Portland, ficando em torno de 700°C – 1000°C, quando comparadas com a do cimento Portland (1450°C). Associa-se ainda às menores temperaturas de produção, uma economia da energia gasta no processo de aquecimento dos fornos de calcinação do produto (WALLING; PROVIS, 2016). Outro ponto destacado entre as formulações de cimentos a base de MgO é a possibilidade de destinação de vários materiais e resíduos, que são utilizados como compostos no sistema, conferindo a ele diversas características (ABDEL-GAWWAD, *et al.*, 2020; CAPELO, 2021; DHAKAL, *et al.*, 2021; KUMAR *et al.*, 2020; RUAN; UNLUER, 2017; SHAH; SCOTT, 2021a; SONAT; UNLUER, 2019). Além disso, diversos estudos

recentes têm demonstrado a capacidade do material em absorver e armazenar CO<sub>2</sub> permanentemente por meio de carbonatação, fato que também auxilia em seu ganho de resistência ao longo do tempo (HAY *et al.*, 2021; UNLUER; AL-TABBAA, 2014; WALLING; PROVIS, 2016). Este último ponto leva ainda a outra vantagem, que é o aumento considerável da durabilidade do aglomerante gerado devido à maior resistência dos produtos de hidratação e carbonatação em ambientes agressivos (UNLUER; AL-TABBAA, 2014).

Além das características mais sustentáveis apresentadas pelos cimentos produzidos a base de MgO, diversos estudos têm demonstrado maiores vantagens relacionados ao seu emprego para determinadas finalidades, do que do sistema comum de cimento Portland. Dolores (2017) relatou que o uso de MgO apresenta uma solução para a preservação de fibras lignocelulósicas na produção de produtos de fibrocimento, que sofrem degradação em meios muito alcalinos, como é o caso do cimento comum. Da mesma maneira, muitos pesquisadores relatam vantagens no emprego dos ligantes a base de MgO para confecção de materiais refratários, uma vez que o mesmo suporta altas temperaturas, além de outros estudos demonstrarem os bons resultados do emprego do material para o encapsulamento de resíduos contendo metais, visto que são amplamente utilizados com essa finalidade limitando a mobilidade do contaminante (SZCZERBA *et al.*, 2013; ZHANG, T; CHEESEMAN, C. R; VANDEPERRE, L. J., 2011).

Devido a essas inúmeras vantagens e possíveis aplicações que vem sendo estudadas e demonstradas com o uso do ligante a base de MgO, vê-se em seu emprego uma alternativa promissora à uma opção de aglomerante alternativo ao cimento Portland, mais sustentável e com menor nível de agressão ao meio ambiente.

#### **1.4 Estrutura do trabalho**

Para melhor compreensão do estudo proposto, este trabalho foi elaborado em 5 capítulos.

O capítulo 1 foi composto pela introdução ao assunto abordado, bem como pela apresentação dos objetivos, justificativa do tema escolhido e apresentação da estrutura do texto.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica acerca do tema, abordando a problemática que influenciou o desenvolvimento desse estudo; os benefícios que se busca apostando em um aglomerante alternativo e um relato dos materiais a serem

utilizados, abordando seus processos de obtenção e produção, bem como seus mecanismos químicos de hidratação e produtos formados.

O capítulo 3 apresenta os materiais e a metodologia empregada tanto nos procedimentos de caracterização física e química, quanto nos ensaios das pastas propostos pelo programa experimental.

O capítulo 4 abordou os resultados obtidos tanto na fase de caracterização física e química dos materiais quanto os resultados obtidos para as amostras das pastas produzidas.

Por fim, o capítulo 5 apresenta a conclusão do trabalho, com ideias para continuação e abordagem de trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

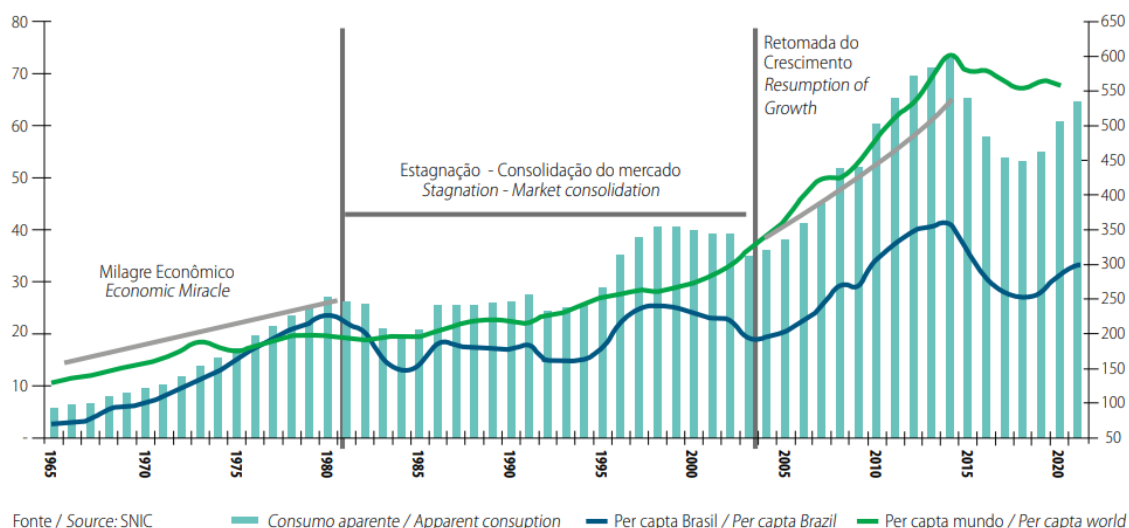
### 2.1 Impactos ambientais gerados pela produção do cimento Portland

O setor da construção civil é um dos maiores do nosso país. Mesmo com a pandemia da covid-19 e a queda do setor da construção no início de 2020, em 2021 o setor voltou a crescer, registrando um crescimento de 9,7%. Este e outros fatores tiveram papel essencial para a alta no consumo de cimento em 2020 que registrou um aumento de 10,6% em relação ao ano anterior. Já no ano de 2021, o principal contribuinte para crescimento do consumo do cimento foi o mercado imobiliário. Em 2021 foram consumidas cerca de 64,5 milhões de toneladas de cimento (Figura 1), aproximadamente 300kg per capita por ano (kg/hab/ano) (SNIC, 2021).

Figura 1 – Consumo de cimento no Brasil

#### Consumo aparente no Brasil (em milhões de toneladas)

*Apparent consumption in Brazil (millions of tonnes)*



Fonte: SNIC, 2021.

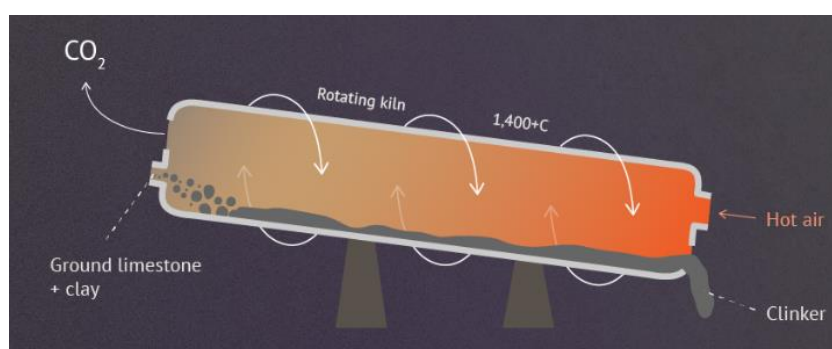
O cimento Portland é um material essencial para construção civil, o aglomerante é utilizado para fabricação de concretos, argamassas e pastas, todos de muito emprego no setor. Essa larga aplicação leva o material a ser o maior produto manufaturado em massa no mundo (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). Segundo a Associação Brasileira de Cimento Portland - ABCP, em dezembro de 2020 as vendas de cimento somaram 4,7 milhões de toneladas, um aumento de 16,8% em comparação com o mesmo período do ano anterior. Houve ainda um aumento de 10,9% do volume acumulado do ano, totalizando cerca de 60,8 milhões de toneladas

do produto (ABCP, 2021). Já a nível global a produção de cimento Portland foi estimada em 4,400,00 no ano de 2021 de acordo com a (USGS, 2022).

Entretanto, a produção do material, causa diversos impactos ambientais, que se destacam ainda mais devido ao seu grande consumo. Os principais impactos relacionados a sua produção são: um alto consumo de energia, necessário para calcinação do clínquer, e as grandes emissões de CO<sub>2</sub> ocorridas durante as diversas etapas de produção (como pode ser observado a seguir), que colocam a produção do material como uma das principais fontes de emissão do gás em todo o mundo (ALI; SAIDUR; HOSSAIN, 2011; CAO *et al.*, 2021; RASHAD; ZEEDAN, 2011; SCRIVENER, 2014; WALLING; PROVIS, 2016;).

A produção do clínquer do cimento, que envolve a calcinação de matérias-primas (calcário e argila e outros materiais), é realizada pela introdução desses materiais em grandes fornos cilíndricos e rotativos, que são aquecidos a cerca de 1450°C (KUMAR *et al.*, 2020). Esse processo necessita de intenso gasto de energia, para se atingir tão altas temperaturas, além de quantidades significativas de combustíveis fósseis (Figura 2). Ademais, é nesse processo de calcinação do clínquer em que ocorre a reação química de decomposição térmica que transforma o calcário (CaCO<sub>3</sub>) em cal virgem (CaO), resultando na liberação de CO<sub>2</sub> na atmosfera como pode ser visto na Equação 1 (HABERT *et al.*, 2010; TIMPERLEY, 2018).

Figura 2 – Liberação de CO<sub>2</sub> durante a produção do Clínquer



Fonte: Timperley, 2018/Infográfico por Rosamund Pearce para Carbon Brief.



Segundo Habert *et al.*, (2010), mais de 80% das emissões de CO<sub>2</sub> provenientes do setor da construção são resultados do processo de produção do cimento, ainda de

acordo com Rashad e Zeedan, (2011) e Rashad (2013) a cada tonelada de cimento Portland produzida, cerca de 0,8 toneladas de CO<sub>2</sub> são liberados na atmosfera, o que contribui, de acordo com Olivier (2022), com cerca de 4% da participação total das emissões de CO<sub>2</sub> em todo o mundo.

Em vista aos impactos ambientais citados, é que formulações alternativas de cimento, porém com menor consumo de energia e pegadas de carbono, necessitam ser estudadas como parte das iniciativas de sustentabilidade que visam reduzir os impactos ambientais relacionados a fabricação e utilização do material (DHAKAL, *et al.*, 2021; HAY *et al.*, 2021; SHAH; SCOTT, 2021a; SONAT; UNLUER, 2017; TRAN; SCOTT, 2017).

Assim, diversas frentes de pesquisa que buscam o desenvolvimento sustentável do setor estão investigando o uso de matérias primas alternativas; a substituição do cimento Portland por materiais cimentícios de baixo carbono como subprodutos e resíduos industriais; bem como formulações de aglomerantes alternativos ao cimento Portland, que sejam mais sustentáveis e com baixa pegada de carbono (DUNG; UNLUER, 2017). Neste sentido, o cimento de MgO se apresenta como uma alternativa promissora, tendo em vista as características mecânicas e sustentáveis que tem sido demonstradas pelos mesmos e que serão tratadas mais especificamente a seguir.

## **2.2 Cimento de óxido de magnésio**

O cimento de óxido de magnésio tem se apresentado como uma promissora alternativa de ligante, tanto por sua versatilidade em gerar produtos cimentícios com características semelhantes ao cimento Portland, quanto por suas diversas características sustentáveis (DHAKAL, *et al.*, 2021; HAY *et al.* 2021; SHAH; SCOTT, 2021a; SONAT; UNLUER, 2017; TRAN; SCOTT, 2017). Estas características promovem o empenho do estudo do material como aglomerante alternativo.

### **2.2.1 Óxido de magnésio**

O óxido de magnésio é um elemento binário formado pela junção dos elementos químicos Magnésio e Oxigênio, cuja fórmula química é MgO. O material também é conhecido como magnésia ou periclase (ARRUDA, 2014; DOLORES, 2017). Segundo Shand (2020, p. 13), “o magnésio é o oitavo elemento mais abundante

na crosta terrestre e é o terceiro elemento mais abundante na água do mar depois do sódio e do cloro [...]”.

O MgO se caracteriza como um pó branco de origem natural, que pode ser encontrado em rochas de minerais como as cloritas, dolomitas e calcitas de magnésio (DOLORES, 2017). Segundo Shah e Scott (2021a), o material também pode ser encontrado em reservas de minerais ricos em silicato de magnésio em todo o mundo.

O óxido de magnésio comercial pode ser obtido pela calcinação da magnesita ( $MgCO_3$ ), mineral natural de carbonato de magnésio; pela precipitação do hidróxido de magnésio da água do mar ou salmoura rica em magnésio, com utilização de cal ou cal dolomítica; ou por processos laboratoriais com a calcinação de um dos produtos do material, a brucita, sendo este material geralmente referido como magnésia sintética ou precipitada (AMARAL, 2009; SHAND; JIN, 2020; SHAH; SCOTT, 2021a; SHAHBAZ *et al.*, 2022; WALLING; PROVIS, 2016).

O material vem sendo amplamente estudado devido suas possíveis aplicações em diversas áreas, entre elas: na agropecuária; em sistemas anti-corrosão (VERMILEYA, 1969 *apud* ARRUDA, 2014); na indústria de concretos refratários (SZCZERBA, *et al.*, 2013); e mais recentemente na produção de aglomerantes alternativos (DHAKAL, *et al.*, 2021; CAPELO, 2021; SHAH; SCOTT, 2021a; SONAT; UNLUER, 2017; TRAN, 2019; TRAN; SCOTT, 2017; UNLUER; AL-TABBAA, 2015).

### **2.2.2 Processo de produção**

De acordo com Walling e Provis (2016), a calcinação do  $MgCO_3$  é o principal meio de obtenção do MgO para utilização nos cimentos magnesianos. O tratamento térmico e as condições de calcinação do minério, influenciam diretamente na reatividade do produto MgO obtido, podendo-se observar que, quanto maior a temperatura e o tempo de calcinação, menor a reatividade do MgO (AMARAL, 2009; ARRUDA, 2014; CAPELO, 2021; SHAND; JIN, 2020).

Arruda (2014), relata a obtenção de dois tipos de MgO a depender do tratamento térmico realizado, sendo eles: cáustico ou sinter. Segundo o autor, o MgO cáustico é obtido pela calcinação realizada em temperaturas mais baixas [segundo Amaral (2009), aproximadamente  $1000^{\circ}C$ ], e se apresentam como um material mais poroso e reativo. Já o sinter é obtido pela calcinação em temperaturas mais altas e possui sua principal aplicação na indústria de refratários.

Semelhantemente, Shand e Jin (2020), também relatam que diferentes características podem ser obtidas em relação ao tratamento térmico e as condições de calcinação a que o precursor do óxido de magnésio comercial foi submetido. Os autores apresentam a divisão em três grupos: light, hard e dead, em que:

1) Light: as condições de queima normalmente envolvem temperaturas de calcinação inferiores a 1000°C. O material obtido desta calcinação se caracteriza como um material mais reativo.

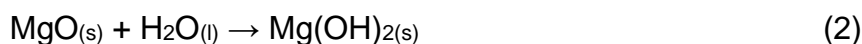
2) Hard: o óxido de magnésio queimado será obtido por calcinação a uma temperatura intermediária entre > 1000°C e <1400°C. O material obtido desta calcinação se caracteriza como um material menos reativo do que o obtido no processo 1.

3) Dead: o material é submetido a temperaturas de 1400°C a 2000°C e se caracteriza como menos reativo do que o do processo 1.

Ainda segundo Shand e Jin (2020), há um 4º tipo, a magnésia fundida, produzida em temperaturas acima do ponto de fusão do óxido de magnésio (2800 °C), se caracterizando como menos reativa.

### 2.2.3 Mecanismos e produto de hidratação

Ao ser hidratado o óxido de magnésio produz hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>) ou brucita (LI; FENG; YANG; 2021) . Essa reação apesar de simples, pode produzir hidróxidos com diferentes propriedades a depender do óxido precursor utilizado e da sua velocidade de hidratação (ROCHA; MANSUR; CIMINELLI, 2004; AMARAL, 2009). Alguns autores, Amaral (2009), Arruda (2014), Rocha, Mansur e Ciminelli (2004) e Amaral *et al.* (2010), relataram que o processo de hidratação do MgO ocorre primeiramente com a sua dissolução seguida da precipitação de hidróxido de magnésio de acordo com a Equação (2) a seguir:



Segundo Rocha, Mansur, Ciminelli (2004), o mecanismo de hidratação segue algumas etapas:

- (i) a água adsorve na superfície e se difunde no interior das partículas porosas de MgO simultaneamente;
- (ii) a dissolução do óxido ocorre dentro das partículas, alterando a porosidade com o tempo;
- (iii) criação de supersaturação, nucleação e crescimento de hidróxido de magnésio na superfície da magnésia (ROCHA; MANSUR; CIMINELLI, 2004, p. 821).

Corroborando com o exposto Li, Feng e Yang (2021), a respeito do processo de hidratação do MgO, afirmam que, ao entrar em contato com a água as partículas de MgO são dissolvidas primeiramente, e sua dissolução aumenta a concentração de íons de magnésio na solução, esse processo é seguido pelo crescimento de cristais de brucita quando a supersaturação for alcançada.

Em sistemas de ligação contendo o MgO, relata-se que a brucita formada também contribuiu com o ganho de resistência no sistema (TRAN; SCOTT, 2017). Apesar de não ser a responsável pelo ganho de resistência à compressão, esse fato pode estar relacionado a necessidade do consumo do produto em questão para a formação de outros produtos de hidratação, em principal, o gel M-S-H, que por sua vez confere às características mecânicas das pastas. O mesmo será mais discutido posteriormente.

#### **2.2.4 Aglomerantes à base de MgO**

Os cimentos magnesianos são caracterizados pela mistura do MgO com outros materiais, afim de proporcionar os elementos necessários para que, na presença de água, as ligações químicas dos constituintes gerem produtos com características ligantes.

Walling e Provis (2016) e Sonat e Unluer (2017), relatam algumas abordagens para a confecção do cimento à base de MgO em combinação com carbonatos, oxissais e silicatos para formar um gel mineral aglutinante. Os estudos em relação ao tema indicam que os cimentos à base de MgO podem ser utilizados para confeccionar pastas, argamassas e até mesmo formulações de concreto (CAPELO, 2021; TRAN; SCOTT, 2017; UNLUER; AL-TABBAA, 2015).

O cimento de MgO originou-se, com o cimento de oxicloreto de magnésio, em 1867, descrito por Sorel (DOLORES, 2017; JIN, 2020; WALLING; PROVIS, 2016). O cimento era obtido a partir da reação entre uma solução aquosa de cloreto de magnésio com o MgO.

A partir de então, diversas combinações do material com outros produtos passaram a ser estudadas, buscando distintas finalidades. Na literatura, encontram-se diferentes possibilidades de aglomerantes formados a partir da formulação básica com MgO: o oxissulfato de magnésio, formado pela reação entre MgO e sulfato de magnésio em solução aquosa; o cimento de fosfato de magnésio, formado pela reação entre MgO e um fosfato solúvel; o cimento de silicato de magnésio que é produzido pela combinação de MgO e SiO<sub>2</sub>; entre outros (DOLORES, 2017; SHAND, 2020; WALLING; PROVIS, 2016).

Atualmente, entre as diversas combinações possíveis para o material, um grande interesse em relação aos ligantes de MgO-SiO<sub>2</sub> tem crescido devido principalmente a formação do silicato de magnésio hidratado (M-S-H), resultante da junção do MgO com materiais ricos em SiO<sub>2</sub> em sua composição, uma vez que o produto desta reação promove características ligantes similares aos aglomerantes de cimento Portland comum (SHAH; SCOTT, 2021a; TRAN; SCOTT, 2017; SONAT; UNLUER, 2017; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017; ZHANG, T., *et al.*, 2016; ZHANG, S., *et al.*, 2021). A seção a seguir abordará especificamente esta combinação.

### 2.3 Sistema de ligação MgO + SiO<sub>2</sub>

Como visto anteriormente, estudos do sistema MgO + SiO<sub>2</sub> relatam propriedades mecânicas desejáveis para sua utilização como aglomerante alternativo (SHAH; SCOTT, 2021a; TRAN; SCOTT, 2017; SONAT; UNLUER, 2017; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017; SZCZERBA *et al.*, 2013; ZHANG; VANDEPERRE; CHEESEMAN, 2014). Os estudos relacionados ao sistema, atribuem as características mecânicas alcançadas, ao gel M-S-H (silicatos de magnésio hidratado) formado na hidratação dos componentes (JIN; AL-TABBAA, 2014a; LI *et al.*, 2014; SZCZERBA *et al.*, 2013; ZHANG; VANDEPERRE; CHEESEMAN, 2014; WALLING; PROVIS, 2016).

A formação do silicato de magnésio hidratado (M-S-H) foi descoberto pela primeira vez em 1953 durante investigações sobre a degradação de concretos marítimos produzidos a partir de cimento Portland (COLE, W. F. A., 1953 *apud* TRAN; SCOTT, 2017). Porém, segundo Walling e Provis (2016), foi em 1980 que os estudos do material como um aglomerante alternativo ao cimento Portland se iniciaram, com

finalidade de produção de concretos refratários, realizados por Elkem (um grande produtor de microssílica).

De acordo com Zhang, Vandeperre e Cheeseman (2014), Zhang, Cheeseman e Vandeperre (2011) e Temuujin, *et al.* (1998), o M-S-H pode ser formado pela reação de MgO com SiO<sub>2</sub> (Equação 3) ou pela reação de brucita e SiO<sub>2</sub>. Há alguns fatores que influenciam a formação deste produto durante a reação, sendo eles: às propriedades químicas e físicas dos precursores (fonte de SiO<sub>2</sub>); a proporção da mistura, que de acordo com Tran e Scott (2017), é sugerido que uma formação ótima de M-S-H sem um residual de brucita na mistura, pode ser obtido quando a quantidade de MgO na mistura é de 30% a 50%; as condições de cura, que afetam a velocidade das reações e conseqüentemente a formação do produto; e por fim o pH da solução dos poros, que de acordo com JIN e AL-TABBAA (2014a), quanto mais alcalino for o meio, mais propenso será para a formação de M-S-H (JIN; AL-TABBAA, 2014b; SONAT; UNLUER, 2017; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017; SHAH; SCOTT, 2021a; TRAN; SCOTT, 2017). Sendo assim, estes são fatores importantes de serem abordados nos estudos relacionados ao sistema.



Uma vez que o M-S-H pode ser obtido por meio da reação entre MgO e SiO<sub>2</sub>, a disponibilidade de diferentes materiais ricos em SiO<sub>2</sub> em todo o mundo torna o sistema ligante de silicato de magnésio uma opção promissora (SHAH; SCOTT, 2021a).

### 2.3.1 Materiais fonte de SiO<sub>2</sub>

Os estudos relacionados ao sistema MgO-SiO<sub>2</sub> são relatados por diversos autores, que analisaram a combinação do MgO com diferentes materiais, como diversas cinzas e diversos SCMs já existentes, como fontes de SiO<sub>2</sub> no sistema. Dentre eles, o material com maior avanço nos estudos encontrado na literatura é a sílica ativa que tem sido apresentado por distintos autores (JIN; AL-TABBAA, 2014a; SONAT; UNLUER, 2017; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017; TRAN; SCOTT, 2017). Porém, alguns poucos estudos também buscam compreender o efeito da utilização de outros materiais ricos em SiO<sub>2</sub> para formar M-S-H, tanto como forma de abranger

os meios de obtenção do aglomerante e melhorar as características já obtidas com a influência de diferentes materiais empregados, como para dar destinação a elementos antes descartados no ambiente, como é o caso das diversas cinzas utilizadas.

Como exemplo destes estudos, podemos destacar o uso da cinza de casca de arroz, relatado por (CAPELO, 2021; SONAT; UNLUER, 2019); o de cinzas volantes (KUMAR *et al.*, 2020); o emprego da escória de alto-forno granulada moída (KUMAR *et al.*, 2020; RUAN e UNLUER, 2017) também a utilização de cinzas vulcânicas (ABDEL-GAWWAD, *et al.*, 2020); além dos estudos em torno da aplicabilidade de materiais pozolânicos, como a argila caulínica calcinada, que contém uma quantidade significativa de SiO<sub>2</sub>, podendo atuar como fonte do composto no sistema para formar produtos ligantes (DHAKAL, *et al.*, 2021; SHAH; SCOTT, 2021a;). A compilação de algumas bibliografias analisadas e uma de suas contribuições para o estudo do tema, podem ser visualizados no Quadro 1 a seguir:

Quadro 1 – Estudos do sistema MgO + SiO<sub>2</sub>

Referência	Tipo	Materiais	Proporções	Ensaio	Considerações
SONAT e UNLUER (2019)	Pasta	MgO Cinza de casca de arroz amorfa e cristalina Microsílica Superplastificante	50% MgO 50% fonte de sílica $a/a = 0,55$	Resistência à compressão; calorimetria isotérmica; pH; DRX; TG/DTG; FTIR e MEV.	Pastas com cinza cristalina resultou em menor resistência com formação apenas de brucita. A cinza amorfa resultou no desenvolvimento de M-S-H e em boas resistências à compressão nas primeiras idades. E a pasta com microsílica resultou em maiores resistências finais.
ABDEL-GAWWAD, <i>et al.</i> (2020)	Pasta	MgO Cinzas vulcânicas	75% MgO 25% cinzas vulcânicas $a/a = 0,4$	Resistência à compressão; DRX; TG e FTIR.	Brucita e M-S-H são os principais produtos de hidratação encontrados. As pastas formuladas com os materiais absorvem CO <sub>2</sub> da atmosfera. Todas atingiram boas resistências à compressão.
JIN e AL-TABBAA (2014a)	Pasta	MgO Microsílica Farinha de sílica	Variações de 50%, 70%, 85% e 100% de MgO para sílica $a/a = 0,4 - 0,86$	Resistência à compressão não confinada; IR; TG; DRX; FTIR; MEV/EDS.	MgO e sílica com maior reatividade resultam em maior formação de M-S-H. Impureza no MgO afetam o pH das misturas, e esta determina a solubilidade da sílica e a formação de M-S-H.
SONAT, DUNG e UNLUER (2017)	Pasta	MgO Microsílica Superplastificante	Razão molar de 1:1 $a/a = 0,5$	Resistência à compressão; calorimetria isotérmica; pH; DRX; TG/DTG; FTIR e MEV.	A temperatura utilizada durante o processo de cura influencia os mecanismos de hidratação. Os maiores resultados de resistência à compressão foram obtidos por amostras curadas em condições seladas à temperatura ambiente.

SHAH e SCOTT (2021a)	Pasta	MgO Metacaulim Sílica ativa Superplastificante	Variações de 40%, 50% e 60% de MgO para metacaulim $a/a = 0,5$ e $0,6$	Resistência à compressão; FRX; DRX; TG; FTIR e MEV.	Formação de hidrotalcita e M-S-H para pastas com metacaulim, estas formam mais produtos e resultam em menos poros e maiores resistências. É sugerido a incorporação do Al no M-S-H.
SZCZERBA, <i>et al.</i> (2013)	Pasta	MgO Microsílica	Razão molar de 1:1 $a/a = 0,5$	FRX; DRX; TG-DTG-EGA.	A temperatura exerce grande influência sobre o comportamento das pastas. Com o tempo e a temperatura de envelhecimento a organização das estruturas internas aumenta.
TRAN e SCOTT (2017)	Pasta e argamassa	MgO Sílica ativa condensada Quartzo triturado Areia de quartzo Superplastificante	Diversas variações, entre elas: 40%, 50% e 60% de MgO para sílica ativa e $a/a = 0,4$ e $0,45$	Trabalhabilidade; resistência à compressão e MEV.	O sistema MgO-SiO <sub>2</sub> requer mais água devido ao tamanho de partícula, forma e textura dos materiais. Além do M-S-H, a trabalhabilidade, a densidade de empacotamento e a quantidade de água contribuem para ganho de resistência.
DHAKAL, <i>et al.</i> (2021)	Argamassa	MgO Metacaulim Pó de pedra britada Superplastificante	Variações em massa de 0,84 a 1,66 dos aglomerantes; de 33,67 a 66,33 de agregado fino e de 0,42 a 0,58 de $a/c$	Resistência à compressão; DRX; FTIR e RSM (Metodologia de superfície de reposta)	Formação de fase hidrotalcita juntamente com M-S-H. Foi demonstrado o uso de metacaulim como fonte de sílica, obtendo bons resultados, porém, demanda alta quantidade de água no sistema comprometendo a trabalhabilidade.

Fonte: Elaborado pela autora, 2023.

Como pode ser observado no Quadro 1, a maioria dos estudos utilizam uma relação a/a de até 0,6, fazendo a inclusão do uso de superplastificantes na mistura. Segundo Tran e Scott (2017), as pastas formuladas com MgO e SiO<sub>2</sub> possuem baixa trabalhabilidade, devido primeiramente a finura da sílica ativa, desta forma, o sistema requer altas demandas de água para atingir consistência de pasta. Entretanto, assim como no sistema de cimento Portland comum, o aumento da quantidade de água na mistura causa uma redução drástica nos valores de resistência, devido aos efeitos de retração e ao aparecimento de poros que podem ser interligados no interior da pasta. Assim, na busca de atingir resistências mecânicas significativas com uma pasta que apresente trabalhabilidade adequada, usa-se os superplastificante.

Os superplastificantes, atuam na pasta de cimento de modo a promover a dispersão e desfloculação das partículas (que tendem a se aglomerar devido a suas cargas) melhorando a condição de manuseio do material. Assim a sua utilização no sistema MgO + SiO<sub>2</sub> é importante para que sejam alcançadas as características desejadas. Por modificar os efeitos da pasta internamente, a inclusão de superplastificantes modificam todo o sistema, fato que não se torna interessante em análises iniciais das misturas, nas quais visa-se compreender a relação entre os componentes primários do sistema, os efeitos da água sobre os mecanismos e produtos de hidratação a serem formados, etc.

Devido a isso e a inclusão deste trabalho como um estudo inicial do sistema em questão (tanto no grupo de pesquisa, quanto na universidade a qual se relaciona) optou-se por não utilizar o superplastificante, fato que será melhor abordado no capítulo 3. Vislumbra-se também as opções de estudos futuros que visem estudar especificamente os efeitos da adição do superplastificante sob a formação de pasta, suas características e vantagens, comparando-os aos resultados obtidos com o estudo presente.

## **2.4 Aglomerante de MgO e metacaulim**

Para melhor compreender o sistema de ligação composto por MgO e metacaulim, esta seção foi dividida em uma visão geral e um estudo mais aprofundado do sistema.

### 2.4.1 Contexto geral

Encontra-se na literatura estudos relatando a utilização de argilas cauliniticas (caulim e metacaulim), na produção de ligantes a base de MgO com a formação de géis M-S-H. Esses estudos apresentam bons resultados de resistência à compressão das pastas confeccionadas com o material, bem como menores percentuais de poros no sistema (DHAKAL, *et al.*, 2021; SHAH; SCOTT, 2021a; SHAH; SCOTT, 2021b).

Como visto anteriormente, diversos são os materiais possíveis de serem utilizados em conjunto com MgO para formar géis M-S-H. Entre eles, o uso de argilas como o caulim e o metacaulim apresentam vantagens sobre as outras fontes de SiO<sub>2</sub> devido sua ampla disponibilidade, baixo custo, sua facilidade de produção em escala industrial, com um processo de calcinação a temperaturas bem inferiores ao do cimento Portland (600°C à 800°C), juntamente com um impacto ambiental reduzido (SCRIVENER, 2014). Além disso, de acordo com Shah e Scott (2021b), as argilas cauliniticas possuem uma quantidade significativa de alumina em sua composição, elemento que pode participar da reação de hidratação e conferir diferentes características ao sistema.

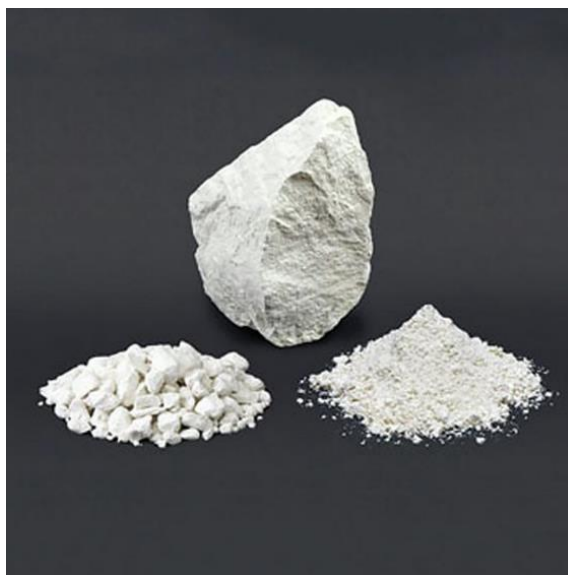
Desta forma, o estudo do metacaulim como material fonte de SiO<sub>2</sub> para um sistema aglutinante que tem como base o MgO apresenta grande potencialidade, sendo necessário estudos que buscam compreender as propriedades e características físicas desses aglomerantes formados juntamente com uma comparação ao sistema que já vem sendo mais amplamente difundido, o sistema MgO + SiO<sub>2</sub>. Para isso, faz-se necessário uma compreensão mais aprofundada do material, como será tratado ao longo das próximas seções.

### 2.4.2 O Caulim

Para falarmos do metacaulim é preciso compreender o material do qual este se origina, o caulim (Figura 3). De acordo com Frank (1977, *apud* Rashad, 2013, p. 304) “o nome caulim vem do termo chinês ‘Kao-ling’ que significa cume alto, o nome de uma colina perto de Jauchau Fu, onde este material foi extraído séculos atrás para cerâmica”. De acordo com Murray (1991), o termo caulim é utilizado de três formas: para nomear uma rocha; um grupo de minerais argilosos e um produto mineral industrial.

O caulim é uma rocha formada por um grupo de minerais aluminossilicatos (ou silicatos hidratados de alumínio), principalmente a caulinita e a haloisita, porém, contém em menores proporções outros cristais de fase passiva, como quartzo, carbonatos, óxidos metálicos (por exemplo, óxido de ferro), titânio, entre outros (CAO *et al.*, 2021; MÁRTIRES, 2009).

Figura 3 – Caulim



Fonte: Minas Jr Consultoria Mineral, 2022.

A caulinita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$ ) principal constituinte do caulim, consiste em um filossilicato (classe de minerais com estrutura cristalográfica de tetraedros de  $\text{SiO}_4$ , que se unem em duas dimensões) argilo-mineral, constituído por camadas alternadas de sílica e alumina em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente, com composição química teórica de e 39,50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,54%  $\text{SiO}_2$  e 13,96%  $\text{H}_2\text{O}$ , porém variações em sua composição podem ser observadas (BRINKLEY, 1958, *apud* RASHAD, 2013; LUZ *et al.*, 2008).

Depósitos de caulim são encontrados em diversas partes do mundo, e o mercado de mineração do material pode ser encontrado na Austrália, Brasil, China, França, Alemanha, Índia, Indonésia, Japão, Rússia, Coréia do Sul, Reino Unido e EUA (REPORTLINKER, 2023). Porém, de acordo com Silva (2001) apenas 4 países detêm cerca de 95% de um total estimado de aproximadamente 14,2 bilhões de toneladas: Estados Unidos (53%), Brasil (28%), Ucrânia (7%) e Índia (7%).

As argilas caulinitas podem ser utilizadas em diversas aplicações como: na fabricação de cerâmicas, colas, adesivos, como veículos para líquido ativos (inseticidas e outros), abrasivo leve, na fabricação de sabões, cimento Portland branco, carga de gesso para paredes, em medicina é utilizado como adsorvente de toxinas do aparelho digestivo, entre outros (OURO BRANCO, s.d). Como citado, é um material que já vem sendo utilizado pela construção civil, não apenas por suas características favoráveis ao setor, mas também como opção sustentável, colaborando tanto na redução na utilização do cimento Portland, sendo empregado como SCMs no cimento (SCRIVENER, 2014; SAMET, *et al.*, 2007), quanto como aglomerante alternativo nas formulações de cimentos a base de MgO (SHAH e SCOTT, 2021b)

### 2.4.3 Metacaulim

Quando o caulim é submetido a calcinação, ou tratamento térmico, ele perde sua cristalinidade devido ao processo de desidroxilação e de liberação de sílica e alumina (TIRONI, *et al.*, 2012). Este processo de calcinação resulta no material metacaulim ( $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sendo o caulim considerado a sua principal fonte (RASHAD, 2013). De acordo com Bensted e Barnes, (2002) e Kostuch, Walters, Jones, (1993) *apud* Rashad (2013), o metacaulim é uma fase de transição altamente reativa, um material amorfo com latente reatividade pozolânica e hidráulica.

O metacaulim é uma pozolana natural produzida pelo aquecimento de argilas contendo caulim (RASHAD, 2013). Diversas temperaturas de calcinação do material são citadas na literatura, porém todas variam em uma faixa de 500°C a 900°C. Segundo Rashad (2013), a temperatura de calcinação que produz o estado reativo geralmente está na faixa de 600 a 800°C. Sendo que a reatividade do material varia de acordo com o tratamento térmico que seu precursor recebeu (ROCHA; KLINOWSKI, 1990, *apud* RASHAD, 2013)

O desenvolvimento de propriedades pozolânicas do metacaulim depende principalmente da natureza e abundância de argilominerais na matéria-prima, das condições de calcinação e da finura do produto final (RASHAD, 2013). Para se obter metacaulim para uso como SCMs ou pozolanas, deve-se alcançar uma desidroxilação completa do caulim, em torno de 500°C a 800°C, porém, sem superaquecimento, ou seja, ela necessita ser completamente calcinada, porém não queimada (SIDDIQUE, 2008). Segundo o autor, a calcinação do material além de um

determinado ponto resultará na sinterização e na formação de mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) que não é reativa (temperatura acima de  $900^\circ\text{C}$ ).

O termo metacaulim, é uma junção do nome do mineral caulim com o prefixo meta, que no termo é usado para denotar mudança. Neste caso, a mudança que ocorre é a desidroxilação citada, que é provocada pela calcinação do material (SIDDIQUE, 2008). Normalmente o metacaulim possui 50-55%  $\text{SiO}_2$  e 40-45%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (POON *et al.*, 2001), além de outros óxidos em menores quantidades, como o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ .

De acordo com Saad, Andrade, Paulon (1982) *apud* Rashad (2013), a primeira utilização documentada de metacaulim foi em 1962 quando foi incorporada ao concreto utilizado na Barragem da Usina Hidrelétrica Engenheiro Souza Dias (Jupiá, CTG – Brasil) no Brasil, na ocasião em questão, foram empregadas aproximadamente 250.000 toneladas métricas (227.300 toneladas) do material. O metacaulim está disponível comercialmente desde meados da década de 1990 (RASHAD, 2013).

#### **2.4.4 Produto de hidratação**

Alguns autores estudaram as características de ligantes formulados com  $\text{MgO}$  e metacaulim, relatando a formação de um produto de hidratação denominado hidrotalcita ( $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), que coexiste na mistura juntamente com a brucita e o M-S-H, citados anteriormente (DHAKAL, *et al.*, 2021; SHAH; SCOTT, 2021a; SHAH; SCOTT, 2021b).

Nesses estudos referidos, os autores associam a formação da hidrotalcita com a presença do Al na composição química da argila, que se liga aos outros componentes da mistura para a formação do produto. Os mesmos autores citados anteriormente, notaram ainda que a presença desta fase resultou em características singulares às pastas confeccionadas com metacaulim, ou seja, que não ocorreram nas pastas formuladas com  $\text{MgO}$  e sílica ativa.

De acordo com os autores, a hidrotalcita possui uma natureza volumosa o que contribuiu para a obtenção de pastas com menos poros, uma vez que estes foram preenchidos pelo produto, além de resultarem em maiores resistências à compressão para o sistema, quando comparado ao sistema contendo sílica ativa (SHAH; SCOTT, 2021a).

Entretanto, Shah e Scott (2021b), relataram que devido justamente a essa natureza volumosa da hidrotalcita, se a mesma for formada em excesso, pode induzir

tensões internas na microestrutura resultando em trincas e levando a pasta a resultar em menores resistência à compressão. Assim, segundo os autores ainda há necessidade de investigações mais profundas a respeito da formação deste produto.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

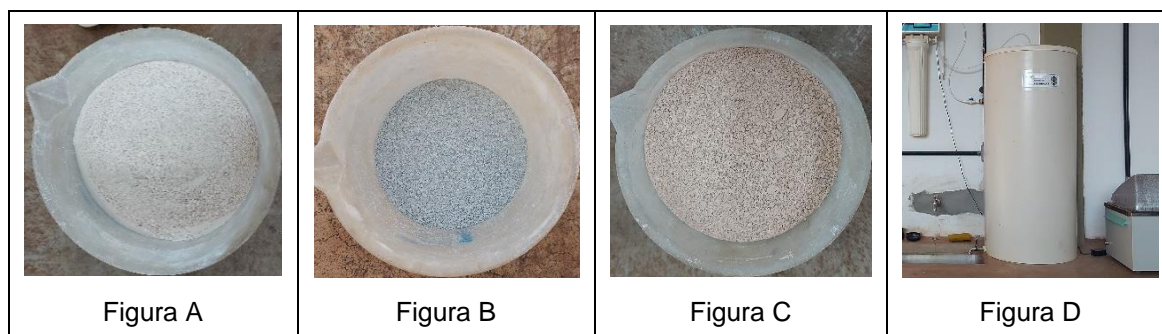
Para a realização do objetivo proposto, traçou-se um programa experimental desenvolvido no Laboratório da Engenharia Civil da FEIS/UNESP e no Laboratório de Física e Química da FEIS/UNESP, ambos de Ilha Solteira, e também no Laboratório de Caracterização e Resíduos Sólidos e Laboratório de Difração de Raios X da FCT/UNESP e no Laboratório de Biosistemas – LBS da FCT/UNESP, ambos de Presidente Prudente–SP. Os ensaios visaram analisar tanto características físicas quanto químicas dos materiais e das pastas elaboradas com as proporções e relações a/a definidas. Tal definição ocorreu com um denominado pré-teste que visou estabelecer os materiais a serem utilizados e suas proporções, o tempo de mistura, a moldagem e o tipo de cura dos CPs adotado no procedimento metodológico. Para isso, seguiu-se as diversas metodologias empregadas pelos autores de referência do trabalho (Quadro 1 – p. 30), que auxiliaram no início dos estudos e estabelecimento da metodologia empregada.

Os materiais utilizados, bem como os ensaios adotados serão apresentados na sequência.

#### 3.1 Materiais

O óxido de magnésio utilizado foi fornecido pela Minérios Ouro Branco (Quadro 2 – Figura A). A sílica ativa foi fornecida pela empresa Ferbasa (Quadro 2 – Figura B). O metacaulim empregado foi o Metacaulim HP ULTRA (Quadro 2 – Figura C), fornecido pela fabricante Metacaulim do Brasil. A água utilizada na confecção das pastas foi água deionizada produzida no Laboratório de Engenharia Civil da FEIS/UNESP, em Ilha Solteira – SP (Quadro 2 – Figura D).

Quadro 2 – Materiais utilizados no trabalho

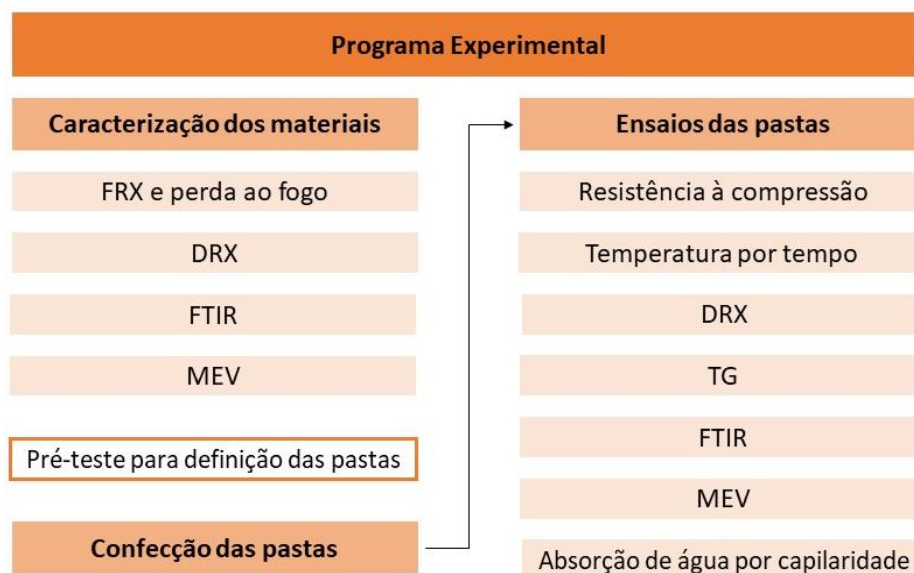


Fonte: Autora, 2023.

### 3.2 Metodologia empregada

Apresenta-se abaixo (Figura 4) o fluxograma do programa experimental a ser realizado neste trabalho:

Figura 4 – Fluxograma do Programa experimental



Fonte: Autora, 2023.

#### 3.2.1 Caracterização dos materiais

Na sequência serão apresentados os ensaios empregados na caracterização dos materiais, bem como a metodologia utilizada para confecção das pastas e em sequência os ensaios realizados nas mesmas.

##### 3.2.1.1 Fluorescência de raios X (FRX) e perda ao fogo

Para determinação da composição química dos materiais e suas concentrações, os mesmos foram submetidos ao ensaio de FRX. O ensaio consiste em incidir raios X excitando os níveis eletrônicos dos átomos, que após ser irradiados geram raios X característicos que possuem comprimento de onda e uma energia específicas e que são característicos de cada elemento químico, permitindo desta forma, a identificação de cada elemento presente na amostra, bem como sua concentração. O equipamento utilizado foi o EDX-7000 com atmosfera a vácuo, e colimador de 10mm.

O ensaio de perda ao fogo (PF) foi realizado em todos os materiais para se obter a perda de ignição dos mesmos (L.o.i – Loss of ignition), visando determinar a

porcentagem de massa da amostra que é decomposta ao ser submetida ao processo de calcinação. O procedimento foi baseado no método número um da Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT NBR NM 18:2012, e se deu à temperatura de 900°C por 1 hora, com uma taxa de aquecimento de 10°C/minutos. Para cada material foram utilizadas duas amostras, a fim de obter-se uma média dos valores. Os resultados foram obtidos pela Equação 4:

$$\%PF = \frac{(M_i - M_F)}{M} \times 100 \quad (4)$$

Em que:

$M_i$  = massa inicial da amostra somada ao cadinho utilizado (antes de ser submetido ao ensaio) em gramas;

$M_F$  = massa final da amostra somada ao cadinho utilizado (após ser submetido ao ensaio) em gramas.

$M$  = massa da amostra (antes de ser submetida ao ensaio) em gramas.

Os resultados obtidos em ambos ensaios foram comparados com as prescrições das normas ABNT NBR 15894-1:2010 e 13956-1:2012, que determinam os requisitos físicos e químicos para cada material (metacaulim e sílica ativa) relacionados ao seu uso em conjunto com cimento Portland.

### **3.2.1.2 Difração de raios X (DRX)**

O ensaio de DRX empregado visou a determinação das fases presentes nos materiais estudados, a se dizer: óxido de magnésio; sílica ativa e metacaulim; bem como nas proporções de pastas confeccionadas. O equipamento utilizado para o ensaio é o Shimadzu, modelo XRD-6000, com comprimento de onda  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ . Foi utilizado uma taxa de varredura de 2°/min na faixa de 10° a 70°, a 40 kV e 30mA.

### **3.2.1.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

O ensaio de FTIR permite compreender as diferentes ligações/estruturas químicas (moléculas) presentes na amostra, uma vez que cada uma delas produzem traços espectrais diferentes. As medidas foram realizadas nos materiais anidros e também nas pastas formuladas. Foi utilizado o espectrômetro Bruker, modelo

Invenio®, equipado com módulo ATR de cristal de diamante. As medidas foram feitas no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$  e 120 scans.

#### **3.2.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O ensaio de MEV permite a visualização, a captura e a análise de imagens de alta resolução da superfície das amostras fraturadas. Utilizou-se para isso amostras com idade de 28 dias e um microscópio eletrônico de varredura EVO LS15 – Zeiss. As amostras foram dispostas em suportes de alumínio devidamente recobertos com uma fita condutiva de carbono e metalizados com ouro.

#### **3.2.2 Pré-teste para definição das pastas**

Esta etapa do trabalho consistiu na realização de testes de diferentes proporções de materiais secos; relação a/a; velocidades e tempo de mistura, visando compreender a respeito do comportamento dos materiais empregados.

Com a revisão bibliográfica estudou-se as metodologias empregadas por diferentes autores na mistura dos materiais, bem como as proporções constantemente utilizadas. As análises realizadas nesta etapa, levaram a compreensão da importância em se estudar primeiramente os materiais base do sistema de ligação em questão, visando compreender melhor os mecanismos e produtos de hidratação formados pela combinação dos materiais base do sistema e seu contato com a água. Optou-se então pela não utilização do superplastificante como agente dispersante, tendo em vista as alterações químicas que o mesmo causaria nas reações químicas de ligação das pastas, manteve-se, porém, as possibilidades de inserção do aditivo em trabalhos futuros com posteriores comparações entre os sistemas.

Após os estudos iniciais, foram definidos para teste quatro proporções de materiais secos (70/30; 60/40; 50/50 e 40/60) e também três relações a/a (0,5; 0,6 e 0,7). Os testes foram realizados tanto para as pastas contendo metacaulim quanto para as pastas contendo sílica ativa.

Entre as quatro proporções estudadas, a proporção 70/30 60/40 e 50/50 apresentaram resultados de resistência a compressão muito semelhantes para as pastas de metacaulim e por isso optou-se por utilizar a proporção mediana 60/40 como uma extremidade e uma inversa a esta com 40/60 dos materiais secos para ambas as

misturas (pastas produzidas com metacaulim e sílica ativa), para ser possível a realização de uma discussão com essas variáveis.

Em relação ao fator a/a, assim como exposto no levantamento bibliográfico, devido a finura dos compostos a mistura tende a ser mais seca e por isso requer altas quantias de água ou o uso de um agente superplastificante. Como havia-se optado pela não utilização do mesmo, as pastas de testes feitas com uma relação a/a de 0,5 apresentaram baixa trabalhabilidade, não sendo possível a sua moldagem. Desta forma, seguindo a linha de pensamento estabelecida e o intuito de compreender o comportamento da mistura base deste sistema, foi necessário a utilização de relação a/a 0,6 e 0,7.

Durante os ensaios do pré-teste percebeu-se que as pastas formuladas com sílica ativa se apresentavam um pouco mais consistentes do que as pastas com metacaulim. Esse fato fez com que fosse necessário um tempo um pouco maior de mistura na argamassadeira para que as mesmas atingissem consistência de pasta quando comparadas as pastas contendo metacaulim (seção 3.2.3.1).

Nos testes de moldagem das pastas, as que foram confeccionadas com uma relação a/a = 0,7 apresentavam formação de bolhas de ar quando vibradas em mesa vibratória para adensamento, e visando evitar vazios internos nos CPs optou-se por realizar o adensamento destas pastas com 5 golpes de queda, sendo comprovada a sua eficácia no adensamento e sem a formação de bolhas no interior dos CPs.

Por fim, também foram testados diferentes tipos de curas (banho térmico, câmara úmida e cura em sala fechada com temperatura controlada), visando estabelecer qual seria o melhor método a ser empregado neste estudo. Escolheu-se a cura em câmara úmida devido a constância nos resultados obtidos nos testes de resistência a compressão, que foram realizados tanto para as pastas com sílica ativa quanto para as de metacaulim, uma vez que haveria a necessidade de comparação entre os resultados das duas formulações propostas, optou-se por um mesmo tipo de cura para ambas as pastas.

Após os testes, definiu-se tanto as proporções de pastas a serem utilizadas, como a metodologia para confecção das pastas e os procedimentos de moldagem e cura adotados, os quais serão apresentados nos capítulos seguintes.

### 3.2.3 Confeção das pastas

Duas proporções dos materiais secos foram determinadas para confeção das pastas, bem como duas relações a/a, visando a compreensão do efeito destas variações sobre o aglomerante formado. As mesmas proporções de pasta determinadas, foram empregadas na produção tanto das pastas de metacaulim, quanto nas de sílica ativa, utilizadas como sistema comparativo. Desta forma, foram definidas oito proporções produzidas e analisadas (Tabela 1):

Tabela 1 – Proporções das pastas

Qnt.	Proporções	MgO	Sílica ativa	Metacaulim	a/a
1	Si40_0,6	0,6	0,4	0	0,6
2	Si40_0,7	0,6	0,4	0	0,7
3	Si60_0,6	0,4	0,6	0	0,6
4	Si60_0,7	0,4	0,6	0	0,7
5	MK40_0,6	0,6	0	0,4	0,6
6	MK40_0,7	0,6	0	0,4	0,7
7	MK60_0,6	0,4	0	0,6	0,6
8	MK60_0,7	0,4	0	0,6	0,7

#### Nomeação das proporções:

##### 1º) Indicação do material utilizado:

- Si: Pasta de sílica ativa com óxido de magnésio;
- MK: Pasta de metacaulim com óxido de magnésio.

##### 2º) Proporção do material na mistura total:

- Exemplo: MK40 indica que foram utilizados 40% de metacaulim na mistura total.

##### 3º) Relação água/aglomerante (a/a) utilizada:

- Exemplo: MK40\_0,6 indica que foram utilizados na pasta com 40% de metacaulim, uma relação de a/a = 0,6.

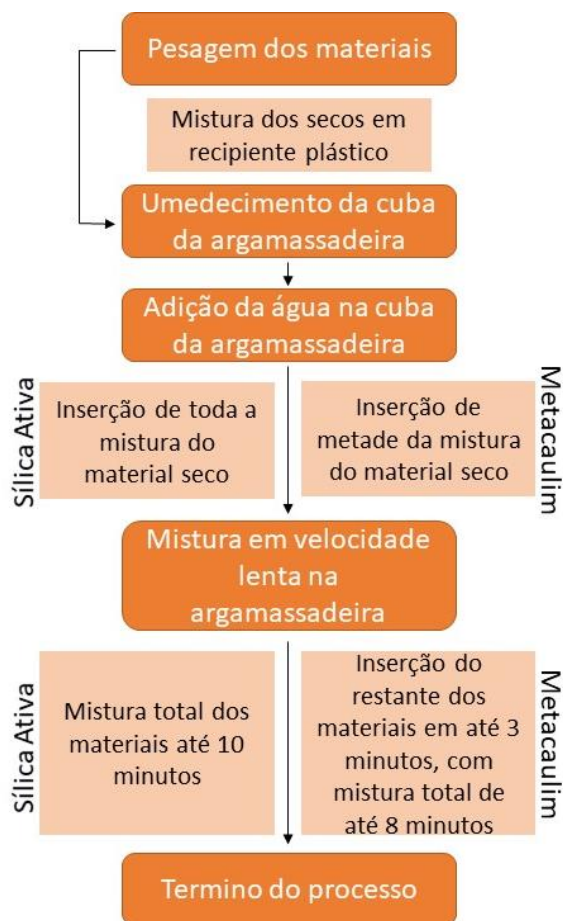
Fonte: Autora, 2022.

As proporções das pastas foram calculadas em massa, seguidas pela especificação da quantidade de a/a utilizada.

#### 3.2.3.1 Procedimentos para execução da mistura das pastas

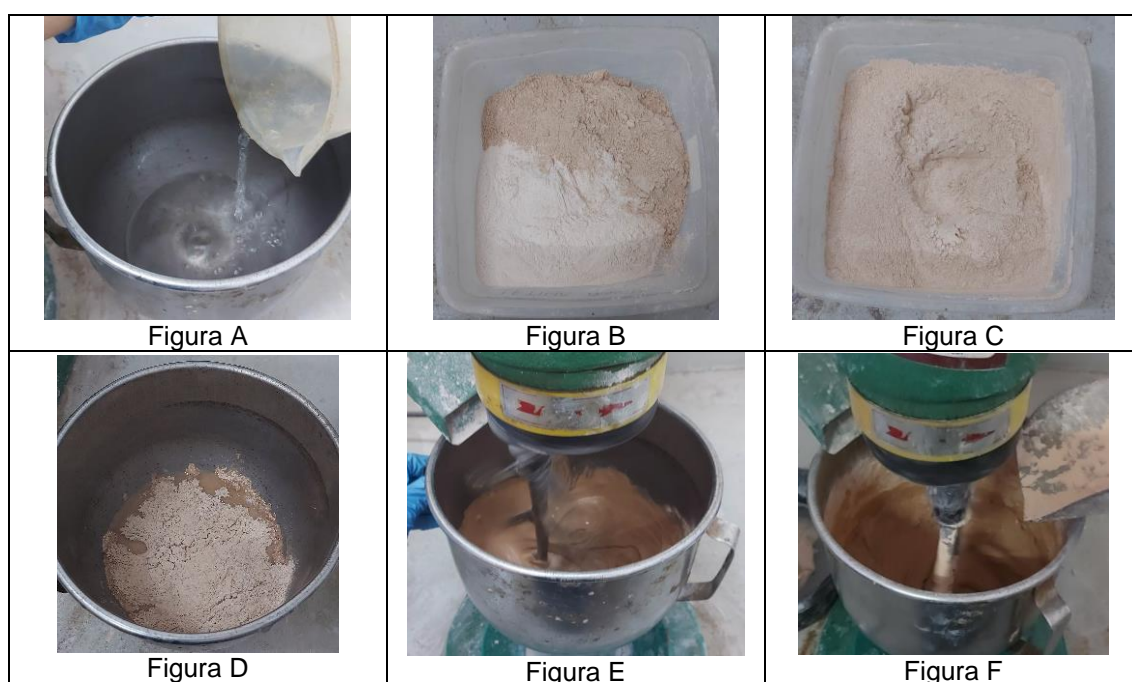
A metodologia empregada está apresentada no fluxograma (Figura 5) e com detalhes em imagens que pode ser visualizada no Quadro 3.

Figura 5 – Fluxograma de preparação das pastas



Fonte: Autora, 2022.

Quadro 3 – Exemplo de preparação das pastas contendo metacaulim



Fonte: Autora, 2022.

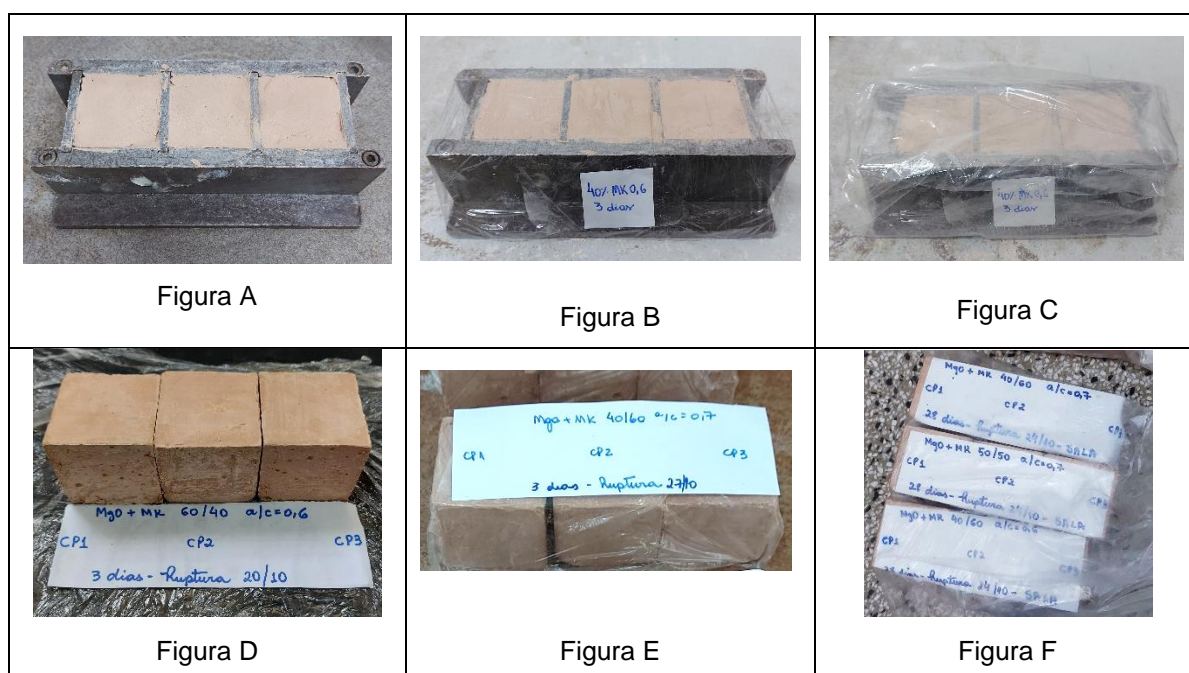
A argamassadeira utilizada é da marca Fortest, com regulador de velocidade baixa e alta. A velocidade baixa foi utilizada para todas as pastas.

### **3.2.3.2 Moldagem e cura dos corpos de prova**

Após a realização dos ensaios de pré-testes, optou-se pelo emprego da seguinte metodologia:

- a) Após o procedimento de mistura, iniciou-se a transferência da pasta para as formas. Utilizou-se formas metálicas de formato quadrado contendo dimensões de 50x50x50mm, as quais receberam uma camada de vaselina industrial como desmoldante. As formas foram preenchidas em três camadas, sendo adensadas em mesa vibratória com frequência de 40 hertz para as pastas com relação  $a/a=0,6$ . Para as pastas com relação  $a/a= 0,7$  (devido ao seu estado mais plástico) o preenchimento ocorreu em três etapas intercaladas com 5 golpes de queda em bancada de concreto (Quadro 4 – Figura A).
- b) Em seguida, as formas foram envolvidas em plástico filme e dispostas dentro de sacos plásticos selados (Quadro 4 – Figuras B e C), sendo levadas para o processo de cura em câmara úmida.
- c) Após 24 horas os CPs passaram pelo processo de desforma, pesagem e medição com auxílio de balança e paquímetro. Em seguida, os mesmos foram novamente envolvidos em plástico filme, identificados e dispostos em sacos plásticos selados, que seguiram para cura em câmara úmida até a realização dos ensaios experimentais (Quadro 4 – Figuras D, E e F).

Quadro 4 – Moldagem e cura dos CPs



Fonte: Autora, 2022.

### 3.2.3.3 Interrupção dos processos de hidratação

Para a realização dos ensaios microestruturais (DRX, TG, FTIR e MEV), foi necessário a interrupção dos processos de hidratação das pastas produzidas em cada uma das idades estipuladas para os ensaios. O procedimento adotado foi baseado em Santos (2018) e Istuque (2017) e se deu da seguinte forma:

- Inicialmente removeu-se um fragmento da parte central do CP de cada proporção de pasta produzida e idade estudada, visando a utilização de material mais puro, e fez-se a moagem deste fragmento até virar pó. Submeteu-se o pó obtido a imersão em acetona por 15 minutos.
- Após este período, o material passou por sucção em bomba a vácuo para remoção da acetona pelo período de 3 minutos.
- Seguiu-se com o material para estufa para secagem e esterilização à 60°C por 30 minutos.
- Após o período de secagem, o material passou por processo de maceração, visando sua redução a um pó fino capaz de passar em peneira de abertura de malha 0,075mm (nomenclatura ABNT #200).
- O material passado em peneira foi inserido em microtubos de centrifugação (tipo eppendorf) de 1,5 ml para sua preservação (Figura 6).

Figura 6 – Amostras das pastas em pó para ensaios microestruturais



Fonte: Autora, 2022.

### 3.2.4 Ensaios do programa experimental nas pastas

Um resumo do programa de ensaios, bem como os períodos de análises de cada um deles é demonstrado pela Tabela 2. Ressalta-se que alguns ensaios dos realizados nas pastas também foram efetuados na etapa de caracterização dos materiais, e desta forma seu procedimento metodológico já foi anteriormente abordado.

Tabela 2 – Ensaios realizados nas pastas e suas variáveis

Total de pastas	Resistência à compressão	Temperatura por Tempo	DRX	TG	FTIR	MEV	Absorção de água por capilaridade
8	1 dia 3 dias 7 dias 28 dias	Primeiras 24hrs após a produção das pastas	1 dia 7 dias 28 dias	1 dia 7 dias 28 dias	1 dia 7 dias 28 dias	28 dias	28 dias

Fonte: Autora, 2022.

#### 3.2.4.1 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em todas as pastas produzidas com idades de 1, 3, 7 e 28 dias, sendo o ensaio baseado na ABNT NBR 7215:2019. Foram produzidos três CPs de 50x50x50mm para cada proporção de pasta em cada idade de teste, resultando em 12 CPs de cada uma das 8 proporções definidas (total de 96 CPs). O equipamento utilizado foi a máquina universal de ensaios da EMIC - INSTRON, com capacidade de carga de 200 tonelada-força, a Figura 7 mostra o equipamento utilizado.

Figura 7 – Detalhe da máquina universal de ensaios da EMIC – INSTRON



Fonte: Autora, 2022.

Os CPs ao completarem as idades de ensaio, foram desembalados, pesados e medidos (com auxílio de balança e paquímetro), em seguida escolheu-se as superfícies mais lisas e que apresentassem menos imperfeições para que ficassem em contato com o aparelho, as mesmas foram preparadas com o auxílio de espátula para remoção de material solto e pulverulento, visando evitar alterações. A Figura 8 mostra detalhe do ensaio em andamento em um dos CPs.

Figura 8 – Realização do ensaio de resistência à compressão em CP contendo sílica ativa



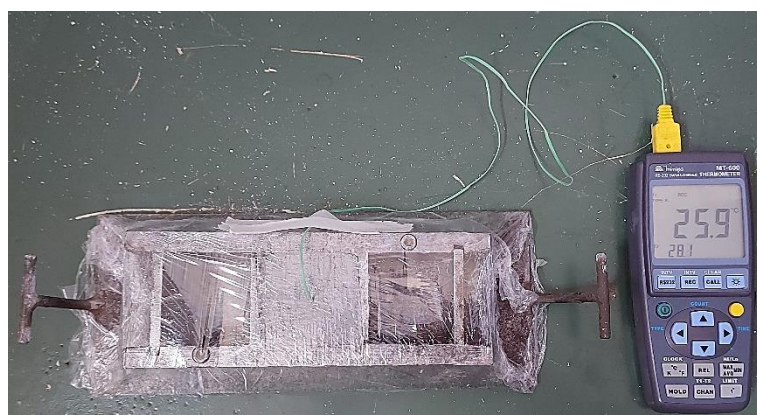
Fonte: Autora, 2022.

Os resultados obtidos, em cada uma das pastas produzidas, foram dispostos em tabelas no software Excel, obtendo-se os valores de resistência à compressão médios, o desvio padrão e o coeficiente de variação para cada uma das proporções de pastas confeccionadas.

### 3.2.4.2 Temperatura por Tempo

O ensaio teve por objetivo medir ao longo das primeiras 24hrs a temperatura interna das pastas, evidenciando os períodos em que houve liberação de calor ao decorrer do processo de hidratação. Baseando-se no estudo realizado por Suryanto *et al.* (2018), utilizou-se um aparelho registrador de dados de ajuste automático para realização das medições, no caso o termômetro Datalogger MT 600 da marca Minipa com o auxílio do fio termopar. O software utilizado para leitura dos dados foi o Temp Monitor. O ensaio se deu em sala climatizada com temperatura de 25°C +/- 5°C. A Figura 9 apresenta o ensaio em andamento.

Figura 9 – Realização do ensaio de Temperatura por Tempo



Fonte: Autora, 2022.

O ensaio foi iniciado após a moldagem de um único CP por pasta produzida (que ocorreu conforme o descrito em 3.2.2.1 e 3.2.2.2) que em seguida é envolvida em plástico filme e levada a uma sala climatizada, em que recebe o fio termopar centralizado no CP moldado, sendo este fixando com fita adesiva. Após a introdução do fio, iniciou-se a gravação dos dados no Datalogger, programado para ocorrer a cada 1 minuto por um período de 24 horas (totalizando 1440 minutos). Todo o processo, desde o início da mistura na argamassadeira, foi cronometrado até o início da gravação dos dados pelo aparelho. Ao iniciar a gravação, anotou-se o tempo

decorrido no cronômetro e considerou-se como primeiro ponto do ensaio o minuto seguinte. Os dados obtidos resultaram em um gráfico de temperatura por tempo apresentado nos resultados.

#### **3.2.4.3 Difração de raios-x (DRX)**

Foi realizado em todas as proporções de pastas com 28 dias, e nas amostras que obtiveram maiores resistências à compressão com idades de 1, 7 e 28 dias, para ambos materiais estudados, visando compreender os processos ocorridos ao longo do tempo.

#### **3.2.4.4 Termogravimetria (TG)**

O ensaio de termogravimetria mostra a variação da massa de uma amostra em relação à variação de temperatura. O mesmo foi realizado em todas as proporções de pastas com 28 dias e nas amostras que obtiveram maiores resistências à compressão com idades de 1, 7 e 28 dias, para ambos materiais estudados, visando compreender os processos ocorridos ao longo do tempo. Para sua realização utilizou-se um equipamento da empresa TA Instruments, modelo SDTQ600 em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 100 ml/min. As análises foram realizadas com rampa de aquecimento de 10°C/min na faixa de temperatura de 25°C até 1000°C. A massa empregada de cada amostra foi de 10 mg o qual foi disposta em cadinhos de alumina para as medidas.

#### **3.2.4.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Foi realizado em todas as proporções de pastas com 28 dias e nas amostras que obtiveram maiores resistências à compressão com idades de 1, 7 e 28 dias, para ambos materiais estudados, visando compreender os processos ocorridos ao longo do tempo.

#### **3.2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Foi realizado nas amostras de 28 dias das proporções de pastas que obtiveram maiores resistências à compressão (Si40\_0,6 e MK40\_0,6), bem como nas pastas de mesma proporção de material seco, porém relação a/a = 0,7 (Si40\_0,7 e MK40\_0,7) visando compreender a queda da resistência a compressão ocorrida.

### **3.2.4.7 Absorção de água por capilaridade**

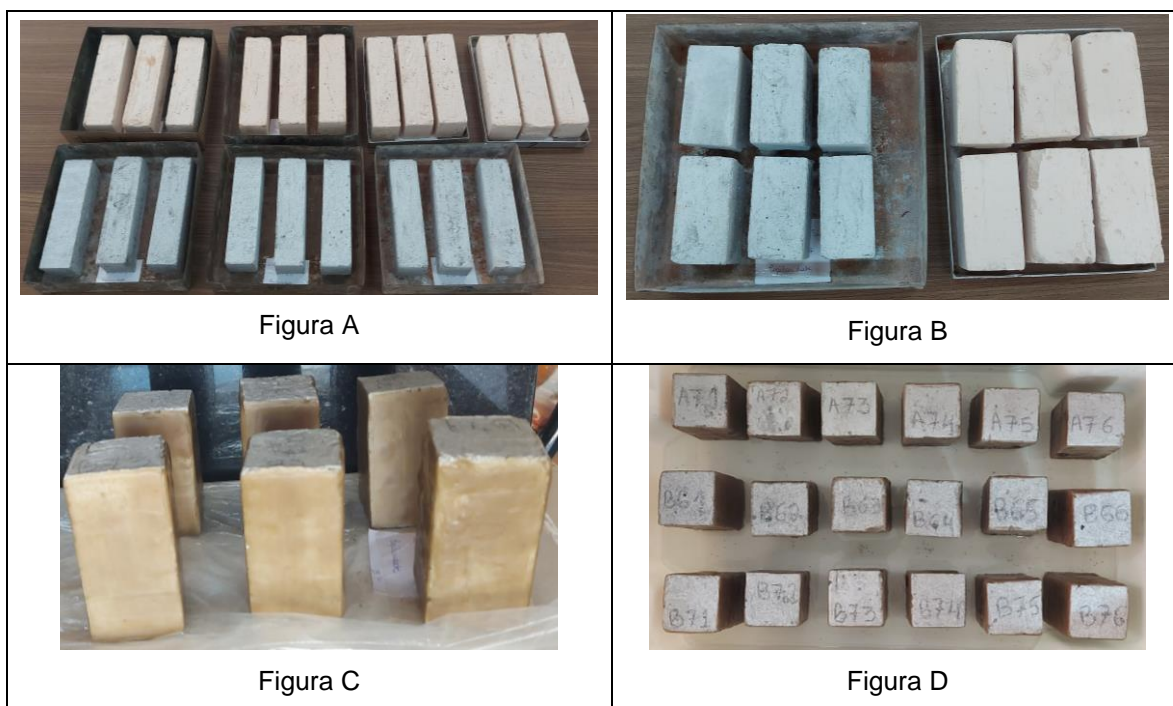
Este ensaio visa medir o acréscimo de massa de água que ascende por capilaridade, ou seja, as moléculas do líquido que são atraídas pelas moléculas presente nos poros da pasta, através da seção em contato com a água. Com este ensaio busca-se compreender melhor a respeito da formação de poros nas pastas, bem como analisar seu comportamento perante a água. O ensaio foi baseado na EN 1015-18 (2002), e se realizou em CPs com idade de 28 dias.

Os CPs foram moldados em formas de 40x40x160mm. Aos 28 dias de cura, os mesmos foram levados a estufa à 45°C por 48 horas, para secagem completa. Após esse período, iniciou-se o ensaio realizando um corte ao meio dos CPs, resultando em semiprismas de dimensões de 40x40x80mm. Em seguida aplicou-se em suas faces laterais camadas de cera de abelha em estado líquido para sua vedação, não aplicando a cera em sua base, vindo a ser a única face em contato com a água. Antes de serem colocados em contato com a água, os CPs foram pesados e suas massas iniciais obtidas.

Em um recipiente metálico, com uma lâmina de água de 5 mm a 10 mm, inseriu-se os CPs, colocando sempre a base serrada em contato com a água. Em tempos determinados de: 7, 10, 30, 60, 90, 180, 300, 480, 1440 e 2880 minutos após a imersão dos CPs em água, os mesmos foram pesados para determinação de suas massas. Esse procedimento ocorreu com a retirada dos CPs da água e leve secagem de sua base com papel absorvente para colocação em balança, em seguida os mesmos retornaram para o recipiente com água.

Todo o procedimento adotado poder ser visualizado pelo Quadro 5 a seguir:

Quadro 5 – Ensaio de absorção de água por capilaridade



Fonte: Autora, 2023.

Com os resultados obtidos das leituras realizadas obteve-se o coeficiente de absorção de água por capilaridade “C” ( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{min}^{0,5}$ ) calculado pela Equação 5:

$$C = \frac{(M_{90} - M_{10})}{A \times (\sqrt{90} - \sqrt{10})} \quad (5)$$

Em que:

M90 = a massa do semiprisma na leitura de 90 minutos (g);

M10 = a massa do semiprisma na leitura de 10 minutos (g);

A = a área da base do semiprisma ( $\text{m}^2$ ).

O ensaio foi realizado em seis semiprismas para cada proporção de pasta estudada e seu resultado final foi o valor médio dos resultados encontrados de coeficiente de absorção de água por capilaridade. Os resultados obtidos do ensaio serão apresentados por meio de gráfico gerado pelo software Excel.

## 4 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios realizados seguindo o exposto pelo programa experimental estabelecido, apresentado pelo fluxograma (Figura 4) no subitem 3.2.

### 4.1 Caracterização dos materiais

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios realizados na caracterização física e química dos materiais.

#### 4.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A porcentagem dos óxidos presente nos materiais utilizados e seus correspondentes valores de perda ao fogo (PF) são apresentados pela Tabela 3:

Tabela 3 – Composição química (%)

Óxidos	MgO	Metacaulim	Sílica ativa
Na <sub>2</sub> O	3,629	-	7,870
MgO	92,432	-	0,771
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,115	36,189	0,047
SiO <sub>2</sub>	1,022	55,510	83,827
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,280	-	0,181
SO <sub>3</sub>	0,568	0,395	0,825
Cl	0,323	-	0,938
K <sub>2</sub> O	0,031	2,842	2,157
CaO	0,841	-	0,413
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	2,353	-
TiO <sub>2</sub>	-	1,372	-
Outros	-	0,172	-
PF	0,761	1,167	2,97

Fonte: Autora, 2022.

No geral, o MgO utilizado apresentou composição química e porcentagem de perda ao fogo semelhante aos empregados nos estudos revisados da literatura (SHAH; SCOTT, 2021a; SZCZERBA, 2013; DOLORES, 2017). Ressalta-se, entretanto, que a porcentagem do composto MgO (92,43%) foi pouco menor neste trabalho, quando comparado os estudos referidos, que normalmente possuem em torno de 95%. Tanto o MgO quanto seu produto de hidratação, brucita se ligam ao

SiO<sub>2</sub> dos materiais siliciosos juntamente empregados, para formarem o gel M-S-H, responsável pelo ganho de resistência do sistema. Desta forma, a quantidade deste composto é importante para garantir as características mecânicas das pastas produzidas.

A porcentagem dos compostos presentes no metacaulim e a sílica ativa utilizados se encontram, em sua maioria, dentro dos parâmetros normativos para o emprego dos materiais com cimento Portland, a ABNT NBR 15894-1:2010 e 13956-1:2012, respectivamente. A única exceção foi o composto SiO<sub>2</sub> da sílica ativa (que se apresentou um pouco abaixo do mínimo recomendado pela norma 85%), após o cálculo de perda ao fogo realizado neste trabalho. Diferenças na porcentagem do mesmo composto também é notada em comparação com os estudos de Shah e Scott (2021a), que obtiveram para a sílica ativa empregada 92,61% de SiO<sub>2</sub>, enquanto a utilizada neste trabalho apresentou 83,82%, sendo esta diferença de mais de 10%. A presença de SiO<sub>2</sub> no sistema é de vital importância para o ganho de resistência, como exposto acima, pois sua ligação com o MgO do sistema na presença de água, geram o M-S-H. Assim, essa diferença de mais de 10% pode influenciar os valores de resistência à compressão das pastas produzidas.

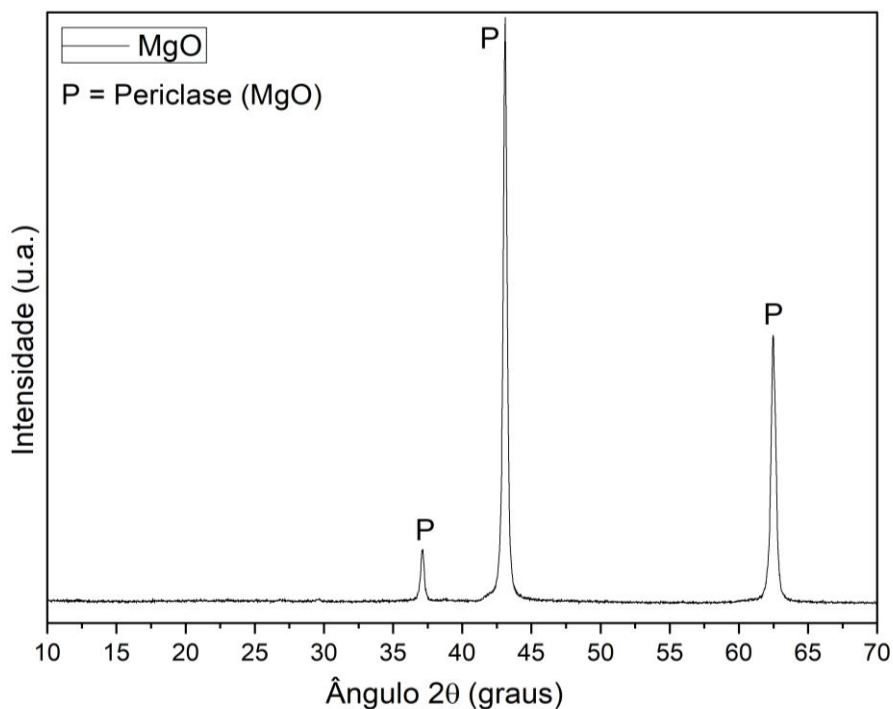
Em relação ao metacaulim, a maior variação ocorreu no óxido Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, analisando-se os mesmos autores referidos, que utilizaram um material que apresenta 45,2% do composto, o material empregado apresentou porcentagem menor, com apenas 36,18%. Outros estudos presentes na literatura, em que houveram o emprego do metacaulim tanto para formulações do cimento de MgO, quando em outras aplicações, também relataram o uso de um material com porcentagem de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em sua composição sempre maior que 40% (SHAH; SCOTT, 2021a; RASHAD, 2013; ZHANG, B., *et al.*, 2022; QUESADA *et al.*, 2021). Essa variação pode ocorrer a depender do local de extração do material e dos processos de calcinação empregados. Porém, a menor quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente na composição química do material pode levar a uma menor formação de hidrotalcita na mistura.

Quanto aos padrões de perda ao fogo para cada material os mesmos se encontram dentro dos parâmetros demonstrados tanto nas normas citadas quanto nos autores estudados.

#### 4.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os resultados do ensaio de DRX para cada um dos materiais é apresentado pelas Figuras 10, 11 e 12 a seguir:

Figura 10 – Difração de raio-x do MgO.

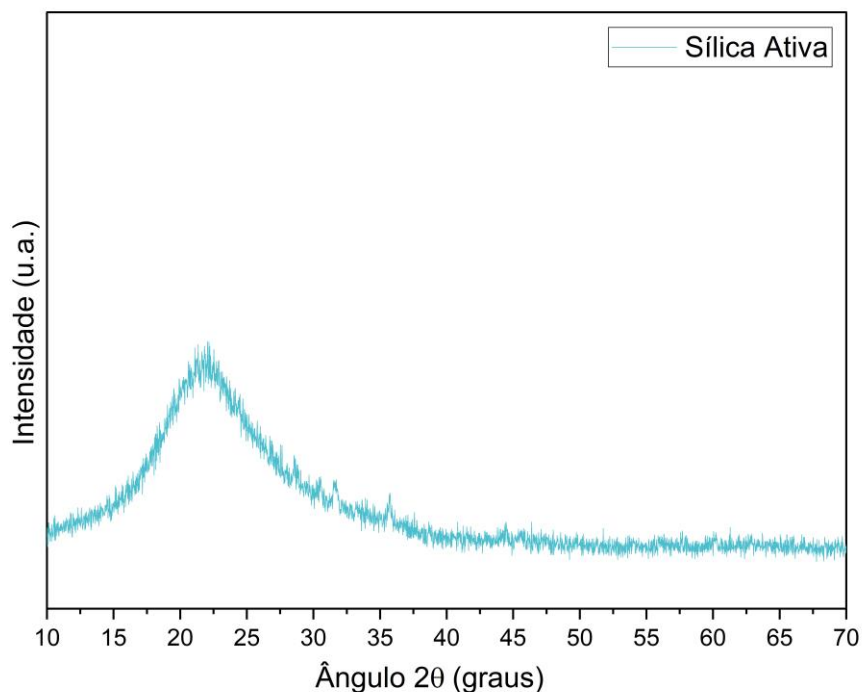


Fonte: Autora, 2023.

O DRX do MgO apresentou picos bem definidos, que foram identificados como periclase MgO (87.652), em  $2\theta = 36^\circ$  a  $70^\circ$ . Tanto o MgO utilizado no estudo de Zhang, Vandeperre e Cheeseman (2014), como os diferentes MgO empregados no estudo de Jin e Al-Tabbaa (2014b), também apresentaram os mesmos picos em torno de  $2\theta = 37^\circ$ ,  $43^\circ$  e  $63^\circ$  sendo similar ao utilizado; assim como o difratograma obtido por Dhakal *et al.*, (2021), no qual o autor também relata picos de MgO em torno de  $2\theta = 42,9^\circ$  e  $62,3^\circ$ .

O composto MgO identificado no difratograma obtido, se relaciona com o resultado da análise de FRX realizada para o material, que apresentou que o mesmo era composto em sua maioria pelo óxido MgO (92,43%), sendo os outros 7,5% relacionado a outros óxidos em menores quantidades.

Figura 11 – Difração de raio-x da sílica ativa

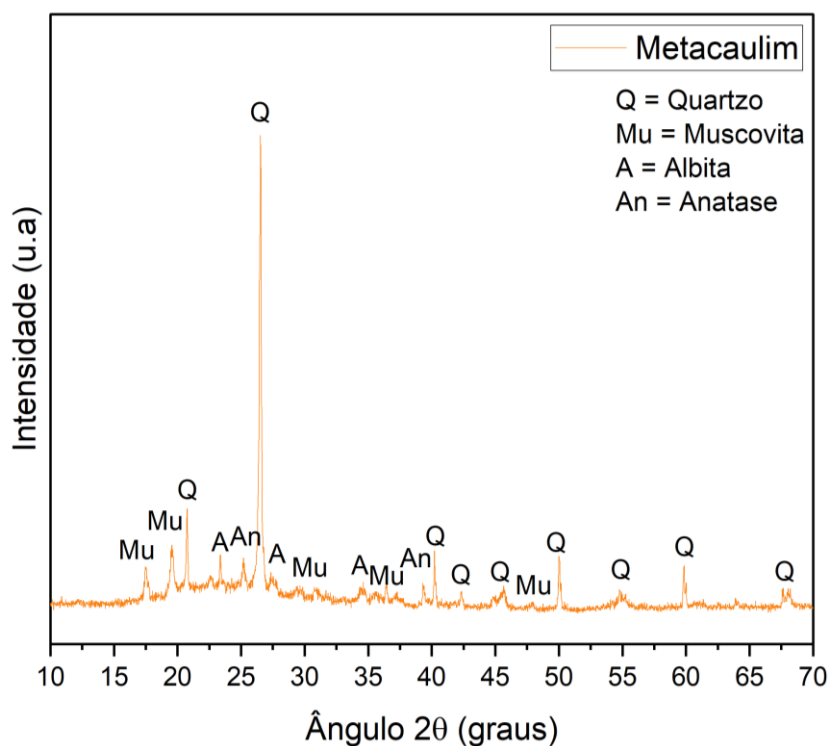


Fonte: Autora, 2023.

A análise DRX da sílica ativa apresentou um difratograma de um material completamente amorfo, ou seja, que não apresenta fases cristalinas. Zhang, Vandeperre e Cheeseman (2014), Capelo (2021) e Shah e Scott (2021b), apresentaram um difratograma semelhante para a sílica ativa empregada em seus respectivos estudos, corroborando com o resultado obtido. Os autores também encontraram um halo amorfo localizado entre  $2\theta = 10^\circ$  e  $40^\circ$  no DRX da sílica utilizada. Segundo Capelo (2021, p. 54) “quanto mais aberto e menos intenso for o pico, maior a amorficidade” do composto.

Os materiais amorfos possuem formato estrutural caracterizado por arranjos atômicos sem uma ordenação espacial de longa distância. Esses materiais possuem maior reatividade quando comparado aos cristalinos. As estruturas cristalinas apresentam regularidade geométrica, ou seja, possuem uma ordenação espacial de seus átomos, moléculas e íons, que se repetem a uma longa distância.

Figura 12 – Difração de raio-x do metacaulim



Fonte: Autora, 2023.

Por fim, a análise DRX para o material metacaulim, demonstrou a presença de algumas fases cristalinas em  $2\theta = 10^\circ\text{--}70^\circ$ , sendo elas o quartzo –  $\text{SiO}_2$  (33.1161), a Muscovita ( $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  – (21.993), Albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) – (20.554) e caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) – (291488), algumas das fases cristalinas encontradas também foram relatadas pelos autores (DHAKAL *et al.*, 2021; ISTUQUE, 2017; QUESADA, *et al.*, 2021; SHAH; SCOTT, 2021b).

Os picos de quartzo (forma cristalina do  $\text{SiO}_2$ , e portanto, menos reativa), são destacados por sua grande intensidade no material utilizado. Apesar de os materiais comerciais apresentarem certas diferenças, a presença do quartzo, por se caracterizar como um material inerte, dificulta as reações químicas entre os outros componentes, podendo afetar a formação dos produtos de hidratação desejados para ganho de resistência.

Pelo difratograma do material, é possível observar também que o metacaulim apresenta um halo entre  $2\theta = 17^\circ\text{--}32^\circ$ , o mesmo é característico da reatividade do material. Desta forma, pode-se dizer que o material possui certa reatividade, sendo esta, porém, menor do que a apresentada pela material sílica ativa. O mesmo ocorre ao se comparar com os difratogramas dos estudos analisados, que apresentam um

halo com intensidade muito maior do que o aqui obtido. (DHAKAL *et al.*, 2021; ISTUQUE, 2017; 2021; SHAH; SCOTT, 2021b).

#### **4.1.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os resultados de FTIR dos materiais sílica ativa e metacaulim serão apresentados em gráficos juntamente com os resultados das pastas confeccionadas (seção 4.2.5), para que haja comparação dos resultados e análise das suas diferentes características.

#### **4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os resultados de MEV dos materiais sílica ativa e metacaulim serão apresentados em quadros compostos pelas imagens dos materiais anidros e das pastas obtidas (seção 4.2.6), também para que haja comparação e análise das suas diferentes características.

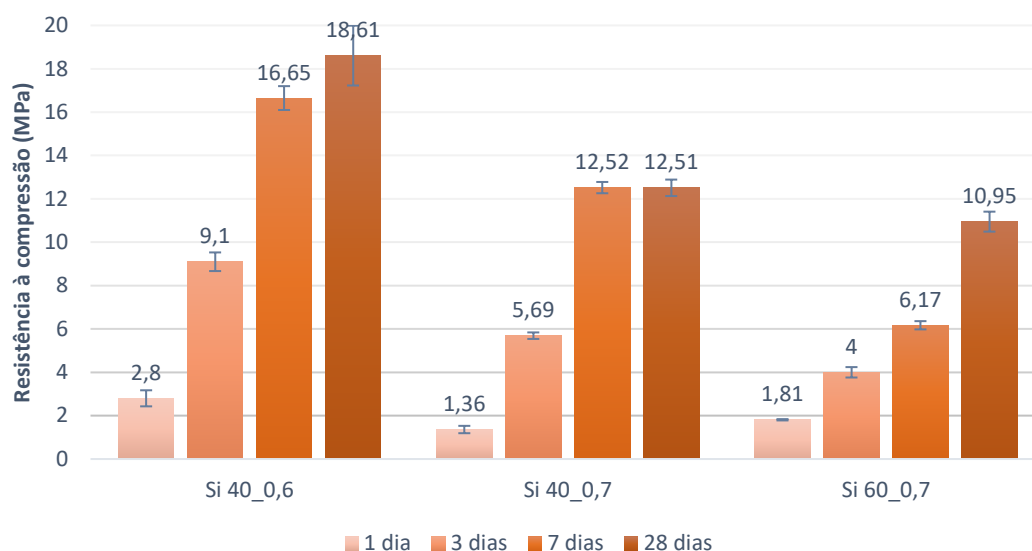
### **4.2 Ensaio nas pastas**

Nesta seção serão apresentados os resultados dos ensaios realizados nas pastas confeccionadas.

#### **4.2.1 Resistência à compressão**

O ensaio de resistência à compressão foi realizado em todas as proporções de pastas definidas com idades de teste de 1, 3, 7 e 28 dias. Tanto as pastas confeccionadas com metacaulim, quanto as pastas de sílica ativa foram submetidas ao ensaio. A Figura 13 e a Tabela 4 a seguir apresentam os resultados obtidos para as pastas de sílica ativa. Ressalta-se que para a pasta Si60\_0,6 não foi possível a realização do ensaio de resistência à compressão, visto que a mistura não apresentou a trabalhabilidade necessária para sua moldagem nas formas, sendo realizado apenas os ensaios microestruturais do programa.

Figura 13 – Resistências à compressão média das pastas de sílica ativa



Fonte: Autora, 2022.

Tabela 4 – Resultados das pastas com sílica ativa

Si 40_0,6							
1 dia		3 dias		7 dias		28 dias	
Desvio Padrão	0,37	Desvio Padrão	0,43	Desvio Padrão	0,55	Desvio Padrão	1,38
Média	2,80	Média	9,10	Média	16,65	Média	18,61
Coef. de variação	13,21	Coef. de variação	4,70	Coef. de variação	3,33	Coef. de variação	7,40

Si 40_0,7							
1 dia		3 dias		7 dias		28 dias	
Desvio Padrão	0,17	Desvio Padrão	0,15	Desvio Padrão	0,26	Desvio Padrão	0,38
Média	1,36	Média	5,69	Média	12,52	Média	12,51
Coef. de variação	12,63	Coef. de variação	2,55	Coef. de variação	2,11	Coef. de variação	3,05

Si 60_0,7							
1 dia		3 dias		7 dias		28 dias	
Desvio Padrão	0,03	Desvio Padrão	0,24	Desvio Padrão	0,19	Desvio Padrão	0,46
Média	1,81	Média	4,00	Média	6,17	Média	10,95
Coef. de variação	1,59	Coef. de variação	6,02	Coef. de variação	3,01	Coef. de variação	4,16

Fonte: Autora, 2022.

Pelo exposto na Figura 13 é possível identificar que há no geral um aumento na resistência à compressão das pastas com o passar dos dias, indicando a contínua formação de produtos de hidratação responsáveis pelo ganho de resistência a compressão das pastas. De acordo com Jin e Al-tabbaa (2014a), Szczerba *et al.*, (2013), Zhang, Vandeperre e Cheeseman (2014) e Walling e Provis, (2016), o ganho de resistência à compressão está diretamente relacionado a formação do gel M-S-H, obtido tanto pela reação entre o MgO e o SiO<sub>2</sub>, quanto pela reação entre o produto de

hidratação formado na reação química do MgO com a água, a brucita e o SiO<sub>2</sub>, que também resulta na formação do gel M-S-H.

Shah e Scott (2021a) identificaram a presença de brucita até os 90 dias de ensaios de pastas produzidas com MgO e sílica ativa, e apontaram que sua formação ocorre gradualmente e mais intensamente nos primeiros 7 dias, sendo observado ainda um pequeno aumento em sua quantidade aos 28 dias, porém, após esse período essa quantidade se mostra constante. A existência de brucita e SiO<sub>2</sub> na solução, permite a formação do gel M-S-H conferindo aumento na resistência das pastas, enquanto os precursores estiverem disponíveis para reação.

Observa-se também que o aumento na relação a/a de 0,6 para 0,7 resultou em uma diminuição da resistência à compressão das pastas, sendo assim a pasta Si40\_0,6 apresentou maior resistência à compressão média para todos os dias de cura analisados em comparação com as outras proporções, atingindo 18,61 MPa com 28 dias de cura, enquanto as outras apresentaram valores de 12,51 e 10,95 MPa. Esse fator também foi observado nos ensaios microestruturais (DRX), que será abordado na sequência e que demonstraram que as pastas com relação a/a = 0,6 formaram maiores quantidade dos produtos de hidratação, assim compreende-se que a quantidade de água no sistema foi suficiente para hidratar e permitir a formação dos produtos de hidratação, sem exceder a quantidade necessária, o que resultaria em vazios internos nas pastas e pode resultar numa diminuição da resistência a compressão do sistema. A formação de uma estrutura mais porosa para as pastas contendo a/a = 0,7 também pôde ser confirmada pelo ensaio de MEV a ser discutido adiante.

O mesmo ocorreu com o estudo apresentado por Shah e Scott (2021a), para a mesma proporção de pasta em questão (com 40% de sílica ativa na composição). Os autores analisaram para essa proporção de materiais secos as relações a/a de 0,4 e 0,6 com uso de superplastificante, e registraram maiores resistências para a pasta formulada com menor proporção de sílica ativa e água na mistura, atingindo para a relação a/a de 0,4 36 MPa com 28 dias em comparação com a de a/a 0,6 que apresentou 18 MPa para o mesmo período. Ressalta-se que para a mesma proporção de materiais e mesma relação a/a utilizada tanto pelos autores referidos quanto neste trabalho, as resistências a compressão encontradas foram parecidas (18 MPa e 18,61 MPa respectivamente).

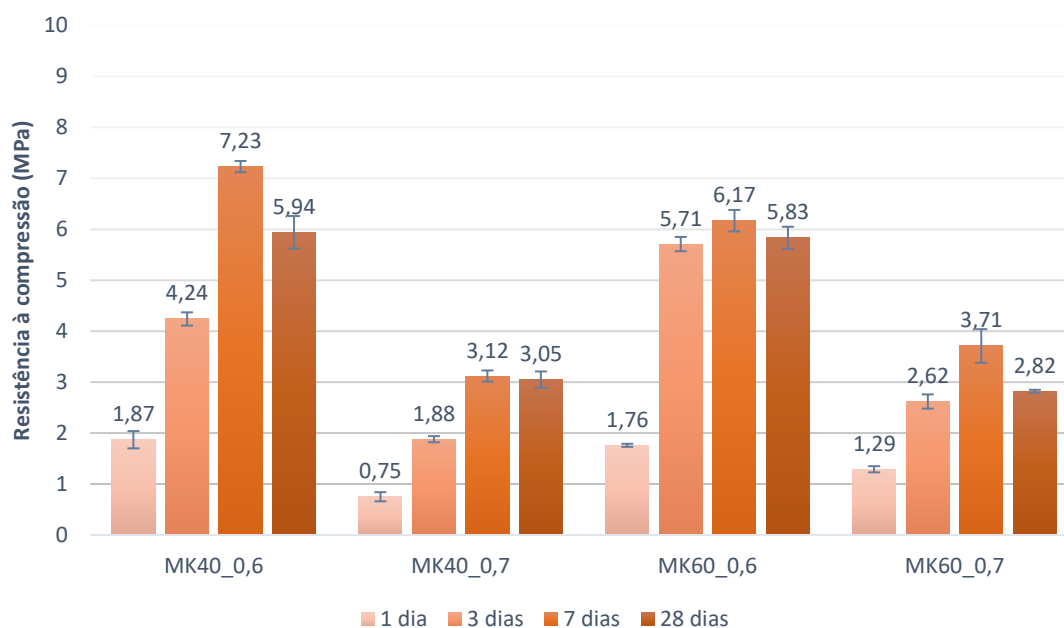
Em relação a comparação das amostras com variação na proporção dos materiais secos e mesma relação a/a, as pastas de Si40\_0,7 e Si60\_0,7 apresentaram resultados semelhantes nos ensaios realizados para 1 e 3 dias de cura, porém, após esse período a pasta com menor proporção de sílica ativa obteve um acentuado ganho de resistência, que permaneceu de 7 para 28 dias praticamente inalterado, enquanto a pasta com porcentagem maior do material, apresentou menor resistências para os mesmos períodos de teste, observando entretanto um comportamento contínuo com relação ao aumento das resistências com o passar dos dias. Esse fato revela a necessidade do MgO como precursor para formação de produtos de hidratação que conferem resistência ao sistema. Os ensaios microestruturais confirmaram a formação em menor quantidade de produtos de hidratação para as pastas contendo 60% de sílica ativa, além de mostrarem uma maior quantidade de SiO<sub>2</sub> não reagido na mistura (ensaio de FTIR), o que explica as menores resistências atingidas.

Essa diferença encontrada nos resultados das pastas com variação na porcentagem de sílica ativa, vão de acordo com o apresentado por Tran e Scott (2017), que também registraram uma diminuição na resistência a compressão, com o aumento da porcentagem de sílica ativa presente na mistura, para pastas com relação a/a de 0,4 e superplastificante. De acordo com os autores, isso deve ocorrer também devido a diminuição da trabalhabilidade e a densidade de empacotamento da mistura quando muita sílica ativa é adicionada na composição.

Com a análise dos resultados pode-se admitir que tanto a variação na proporção das pastas quanto a variação na relação a/a interferem na formação de produtos de hidratação e na obtenção de resistência das pastas. A variação na quantidade de secos utilizada na mistura (proporção MgO para sílica ativa), apesar de influenciar os resultados, acaba por exercer menor influência sobre a resistência a compressão final dos CPs, enquanto a quantidade de a/a utilizada mostrou exercer maior influência sobre a resistência a compressão atingida.

A análise das resistências das pastas de metacaulim, são expostas pela Figura 14 e Tabela 5 a seguir:

Figura 14 – Resistências à compressão média das pastas de metacaulim



Fonte: Autora, 2022.

Tabela 5 – Resultados das pastas com metacaulim

MK 40_0,6							
1 dia		3 dias		7 dias		28 dias	
Desvio Padrão	0,17	Desvio Padrão	0,13	Desvio Padrão	0,11	Desvio Padrão	0,32
Média	1,87	Média	4,24	Média	7,23	Média	5,94
Coef. de variação	9,22	Coef. de variação	3,00	Coef. de variação	1,52	Coef. de variação	5,42

MK 40_0,7							
1 dia		3 dias		7 dias		28 dias	
Desvio Padrão	0,09	Desvio Padrão	0,06	Desvio Padrão	0,11	Desvio Padrão	0,16
Média	0,75	Média	1,88	Média	3,12	Média	3,05
Coef. de variação	12,26	Coef. de variação	2,92	Coef. de variação	3,53	Coef. de variação	5,11

MK 60_0,6							
1 dia		3 dias		7 dias		28 dias	
Desvio Padrão	0,03	Desvio Padrão	0,14	Desvio Padrão	0,21	Desvio Padrão	0,22
Média	1,76	Média	5,71	Média	6,17	Média	5,83
Coef. de variação	1,97	Coef. de variação	2,52	Coef. de variação	3,34	Coef. de variação	3,83

MK 60_0,7							
1 dia		3 dias		7 dias		28 dias	
Desvio Padrão	0,06	Desvio Padrão	0,14	Desvio Padrão	0,33	Desvio Padrão	0,03
Média	1,29	Média	2,62	Média	3,71	Média	2,82
Coef. de variação	4,26	Coef. de variação	5,18	Coef. de variação	8,97	Coef. de variação	1,02

Fonte: Autora, 2022.

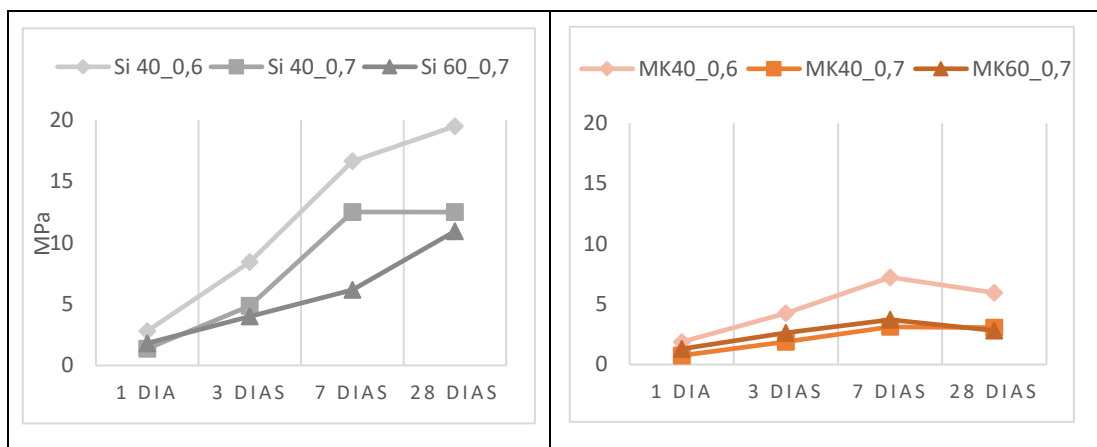
Para as pastas formuladas com metacaulim, todas as proporções propostas formaram pasta e puderam ser submetidas ao ensaio de resistência a compressão. Observa-se pelo exposto na Figura 14 que as pastas apresentam um crescimento de resistência até o 7º dia de cura, com tendência após este período de um declínio. Ao contrário do que se observou nos CPs de sílica ativa, no qual as maiores resistências foram observadas aos 28 dias, nas pastas com metacaulim as maiores resistências foram atingidas com 7 dias de cura. Shah e Scott (2021b), relataram também uma queda de resistência na idade final de teste de amostras produzidas com MgO, metacaulim e carbonato de magnésio (com 30% de substituição de metacaulim por carbonato de magnésio). De acordo com os citados autores, para essa pasta foi observado maior formação de hidrotalcita, que devido a sua natureza volumosa quando formada em excesso, pode induzir a pressões internas nas pastas, o que resulta em fissuras que levam a queda na resistência a compressão. Desta forma, tudo indica que a queda na resistência à compressão observada nas pastas, se relaciona a formação da hidrotalcita, que foi confirmada pelos ensaios microestruturais realizados. Porém, ressalta-se que novos e mais aprofundados estudos devam ser realizados para se confirmar essas especulações.

As pastas com a/a 0,6 obtiveram maiores resultados de resistências à compressão do que as formuladas com relação a/a de 0,7, o mesmo ocorreu com os CPs de sílica ativa. Como exposto anteriormente, com o aumento da quantidade de água no sistema há a formação de poros que causam vazios internos nas pastas, resultando em resistências significativamente menores, o que também pôde ser confirmado pelo ensaio de MEV realizado.

Por fim, analisando as pastas formuladas com porcentagens diferentes de metacaulim em sua composição, observa-se que os resultados não apresentam grande variação, entretanto, é possível constatar que a pasta MK40\_0,6 obteve resistências superiores a pasta MK60\_0,6. O resultado é semelhante ao observado nas pastas formuladas com sílica ativa e também está de acordo com o contemplado nos ensaios microestruturais que revelaram maior formação de produtos de hidratação para as pastas contendo menor porcentagem de metacaulim na mistura.

Na sequência será apresentada uma comparação entre a resistência à compressão das pastas obtidas com os CPs confeccionados com os dois materiais (Quadro 6):

Quadro 6 – Comparação das pastas de sílica ativa e metacaulim.



Fonte: Autora, 2023.

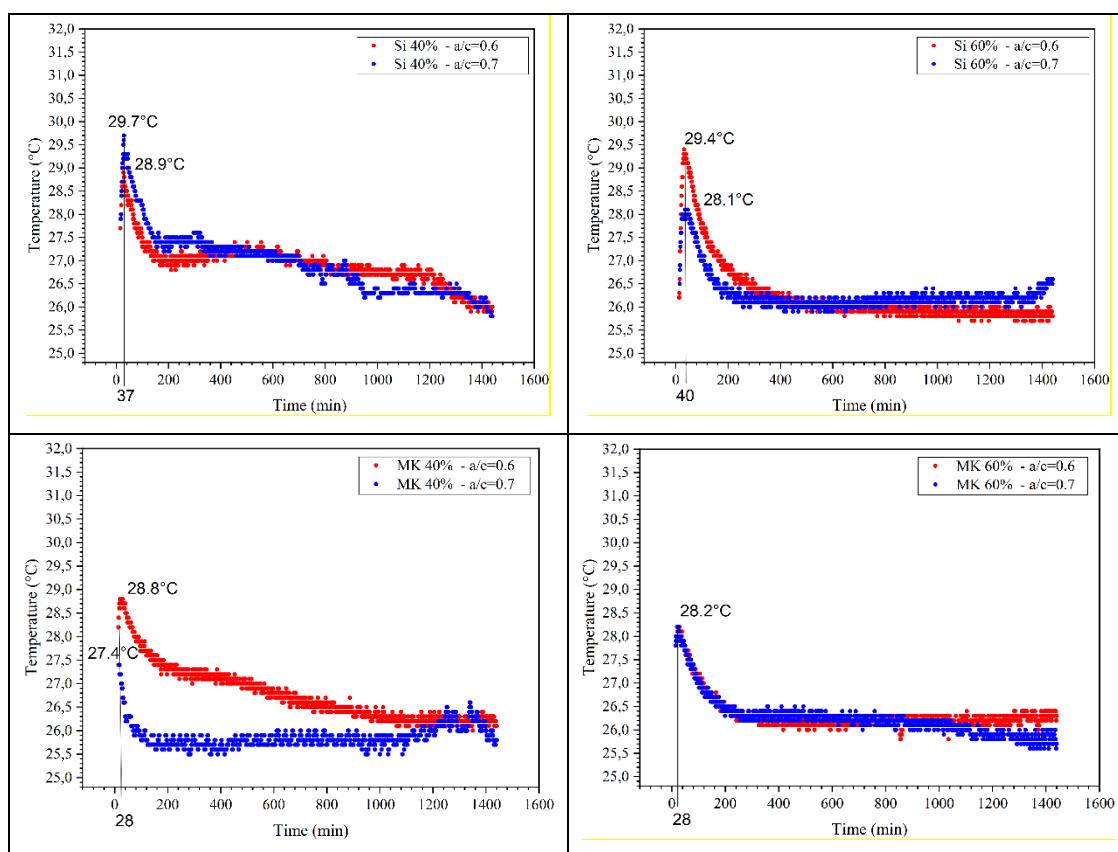
Ao comparar as resistências à compressão obtidas para as mesmas proporções de pastas formuladas com os dois materiais (sílica ativa e metacaulim), observa-se que as pastas formuladas com metacaulim obtiveram resistências à compressão inferiores às pastas de sílica ativa para os mesmos períodos de teste. Este resultado é justificado pela análise dos ensaios de FRX e de DRX dos materiais anidros, que mostraram que o metacaulim apesar de ser reativo, perde neste quesito para a sílica ativa. Sendo menos reativo as pastas de metacaulim podem ter tido uma formação inferior de produtos de hidratação que conferem características às pastas, sendo uma delas a resistência a compressão.

Soma-se a isso o fato do DRX do metacaulim mostrar a presença de quartzo, que como abordado anteriormente é uma forma não reativa de  $\text{SiO}_2$  na mistura, que, apesar de não reagir com os outros componentes, pode interferir nas reações químicas entre eles e prejudicar a formação dos produtos de hidratação do sistema. Corrobora com o exposto o apresentado pelos autores Shah e Scott (2021b), que relataram que fontes de sílica cristalina resultam apenas em formação limitada de M-S-H devido à dissolução mínima de sílica, e essa formação limitada de M-S-H no ligante hidratado tem implicações diretas nas propriedades mecânicas do sistema.

#### 4.2.2 Temperatura por tempo

O ensaio de temperatura por tempo realizado nas oito proporções de pastas definidas pode ser visualizado no Quadro 7:

Quadro 7 – Ensaio de temperatura por tempo nas pastas confeccionadas



Fonte: Autora, 2023.

O Quadro 7 é composto pelos gráficos de temperatura por tempo obtidos com o resultado dos ensaios realizados para as pastas nas primeiras 24 horas após a sua confecção. Os dados mostram a temperatura no interior da pasta caracterizando os processos químicos com liberação de calor. Observa-se que para todas as pastas há um pico de temperatura dentro da primeira hora de hidratação, aproximadamente aos 40 minutos para as pastas de sílica ativa e aos 28 minutos para as pastas de metacaulim, com temperaturas que variam de 27,4°C a 29,7°C. Shah e Scott (2021b) registraram por meio do ensaio de calorimetria isotérmica picos iniciais nas pastas formuladas com MgO e sílica ativa e MgO e metacaulim, os autores atribuíram esses picos iniciais de liberação de calor a dissolução do MgO na solução.

Para as pastas de MgO com metacaulim, os autores Shah e Scott (2021b) registraram ainda perto de 1 hora de hidratação, outro pico de liberação de calor, o qual sugeriram ocorrer devido a participação do  $Al_2O_3$  na reação. Porém, devido a menor intensidade desse segundo pico, somado a imprecisão do ensaio realizado neste trabalho (que não permite compreender a ocorrência de sutis aumentos na temperatura), não foi possível identificar esse segundo pico. Nenhum outro pico de

calor foi registrado pelos autores nas horas que se seguem ao ensaio, (registro de até 6 horas), podendo observar-se apenas uma queda e constância da temperatura inicialmente registrada, resultando em uma curva similar ao apresentado pelos gráficos de temperatura por tempo obtidos neste trabalho.

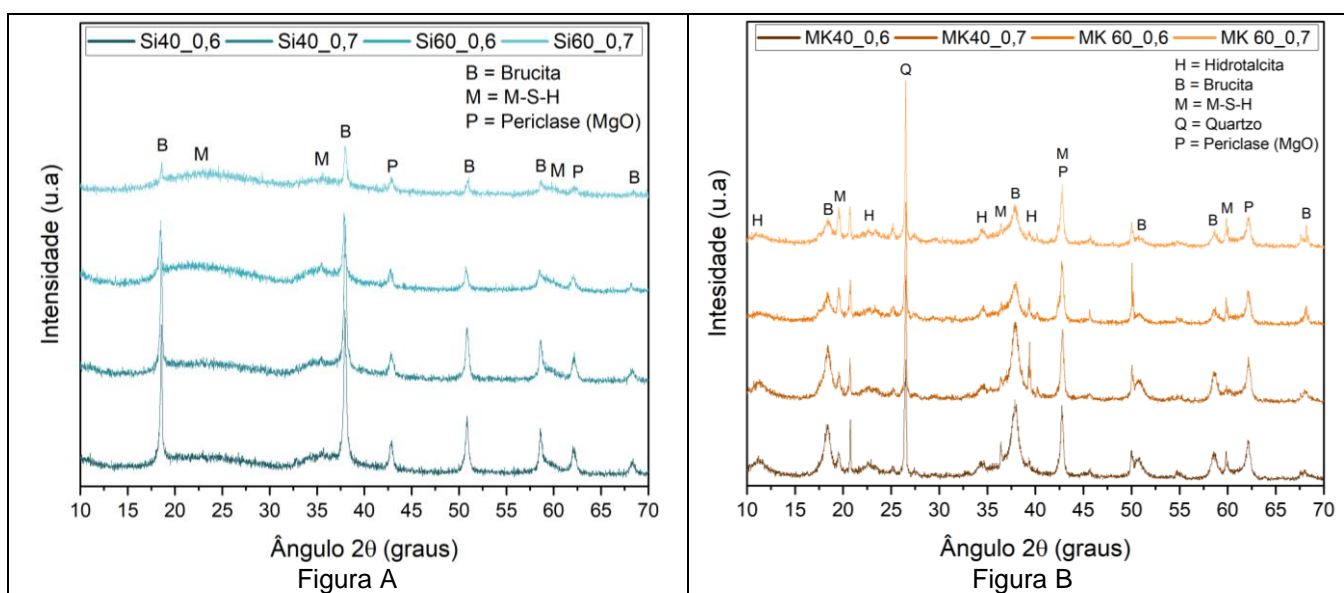
Em comparação as pastas formuladas com os dois materiais, observa-se que o calor liberado pelas pastas contendo sílica ativa é ligeiramente maior (em média 29°C), do que para as pastas com metacaulim (em torno de 28°C). Este fato pode estar relacionado à menor reatividade do metacaulim abordada anteriormente, e que levou a geração de menor quantidade de produtos de hidratação como foi também confirmado pelos ensaios microestruturais do programa.

Pode-se, contudo, auferir que a mistura dos componentes foi capaz de reagir quimicamente registrando uma liberação de calor antes da primeira hora do ensaio, e que se relacionam às relatadas na literatura, ligadas diretamente à dissolução do MgO e início da formação dos produtos de hidratação das misturas.

#### 4.2.3 Difração de raios X (DRX)

O ensaio de DRX foi realizado para todas as amostras produzidas, possuindo a mesma idade de 28 dias. O Quadro 8 apresenta os difratogramas obtidos para as pastas:

Quadro 8 – Comparação do DRX das pastas de sílica ativa e de metacaulim aos 28 dias



Fonte: Autora, 2023.

Observa-se na Figura A do Quadro 8 (pastas de MgO com sílica ativa), que foram identificados picos de B = brucita, M = M-S-H e P = periclase (MgO) similar ao relatado na literatura (SHAH; SCOTT, 2021a; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017). Todos os picos identificados parecem ser mais intensos para a pasta Si40\_0,6 e menos intenso para a pasta Si60\_0,7. O fator que parece ser mais influente sobre a intensidade dos picos é a proporção de sílica ativa na mistura, sendo os picos mais intensos quando essa quantidade é menor, ou seja, as pastas contendo apenas 40% de sílica ativa apresentam picos mais intensos do que as contendo 60% do material. O fator a/a também exerce certa influência sobre a intensidade dos picos, apesar de esta ser um pouco menor. Observa-se picos mais intensos para a relação a/a = 0,6 e menos intensos para a relação a/a = 0,7.

A intensidade dos picos se relaciona com a quantidade de material identificada na amostra. Pode-se observar então, que as pastas com 40% de sílica ativa em sua composição obtiveram uma maior formação de brucita e M-S-H (em determinados pontos), do que as pastas contendo 60% do material. Porém, para essas pastas também foi identificado maior quantidade de MgO presente, ou seja, que não foi hidratado, e que ainda está disponível para reação nestas proporções. A brucita é formada pela hidratação do óxido de magnésio e apesar de não ser identificada como precursora as características mecânicas obtidas pela pasta, ela acaba por contribuir com o ganho de resistência no sistema, uma vez que também pode ser consumida para a formação do M-S-H que por sua vez garante a resistência a compressão.

De acordo com Shah e Scott (2021a), Tran e Scott (2017), Sonat, Dung e Unluer (2017) e Zhang, T., *et al.* (2018), o M-S-H é geralmente descrito como picos perto de  $2\theta = 22^\circ$ ,  $35^\circ$  e  $60^\circ$ , como pôde ser identificado para as pastas formuladas com ambos os materiais. Nas pastas contendo sílica ativa, percebe-se que esses picos foram mais intensos, na maioria das vezes, para as pastas contendo 40% do material do que para as pastas contendo 60% de sílica ativa. Desta forma, pode-se dizer que as pastas contendo 40% do material por terem formado maior quantidade de produto de hidratação também devam atingir maior resistência a compressão. Esse fato é corroborado pelo ensaio de resistência a compressão realizado, que demonstrou que para a pasta com 40% de sílica ativa e relação a/a = 0,6 é obtido a maior resistência a compressão.

O mesmo ocorre ao se comparar as pastas com relação a/a = 0,6 com as de a/a = 0,7, notando-se que os picos são ligeiramente mais intensos para as pastas com

relação  $a/a = 0,6$ . Esse fator revela que a maior proporção de água no sistema acaba por interferir na formação dos produtos de hidratação, sendo necessário um controle adequado na quantidade de água utilizada, para que se obtenha uma melhor reação entre os componentes. O que também corrobora com os resultados de resistência que demonstraram que os CPs da pasta com 0,6 de água atingiram maiores resistências do que os formulados com  $a/a = 0,7$ .

Desta forma, os resultados do ensaio de DRX são condizentes com os valores obtidos no ensaio de resistência a compressão, o qual revelou maiores resistências para a pasta Si40\_0,6 e menores para a pasta Si60\_0,7. Pode-se ainda auferir que, a maior quantidade de água, apesar de exercer certa influência na formação dos produtos de hidratação, acaba interferindo mais negativamente na resistência final das pastas, uma vez que a resistência a compressão se liga mais diretamente com a maior porcentagem de poros formados devido a maior quantidade de água no sistema.

A respeito das pastas de MgO com metacaulim, os resultados do ensaio de DRX é apresentado pela Figura B do Quadro 8, nas quais foram identificados picos correspondentes à hidrotalcita (H), brucita (B), M-S-H (M), quartzo (Q) e periclase (P). Como exposto anteriormente, nas análises de DRX do material anidro, a presença de picos intensos de quartzo pode dificultar as reações químicas entre os componentes da mistura, afetando a formação dos produtos de hidratação desejados para ganho de resistência.

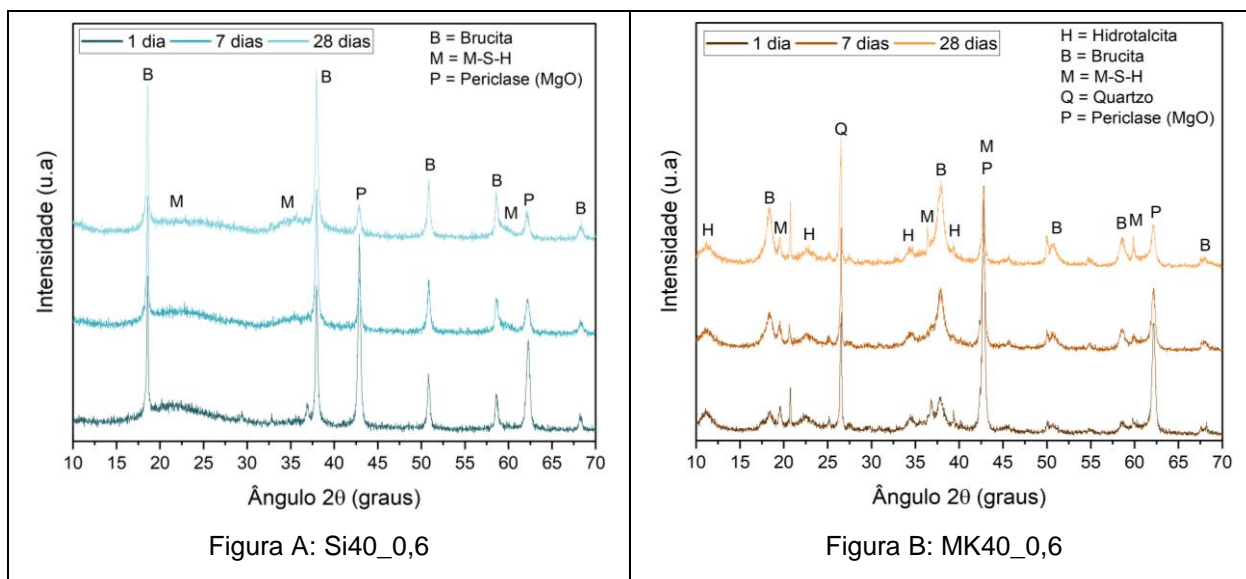
Os resultados obtidos mostram que, como nas pastas de sílica ativa, os picos cristalográficos são mais intensos nas pastas que possuem menor quantidade de metacaulim em sua formulação (MK40\_0,6 e MK40\_0,7) do que para as que possuem uma maior quantidade (MK60\_0,6 e MK60\_0,7). E, assim como exposto acima, relaciona-se a maior formação de produtos de hidratação. Esse fato pode estar relacionado a maior proporção de MgO na mistura, e conseqüentemente maior disponibilidade do material para reação com os outros componentes.

Do mesmo modo, ao observar as pastas com  $a/a = 0,6$  e  $0,7$  e mesma quantidade de metacaulim, nota-se pouca diferença no ensaio de DRX, o que mostra que apesar da quantidade de água, os produtos de hidratação se formam em proporções parecidas. Sendo assim, neste caso mostra-se mais influente a quantidade de metacaulim na mistura, para a formação de produtos de hidratação e conseqüente ganho de resistência a compressão das pastas, do que a quantidade de água.

Desta forma, nos resultados de DRX, parece que o fator de maior influência para a intensidade dos picos cristalográficos identificados é a quantidade de material (sílica ativa ou metacaulim) na mistura, do que a quantidade de água no sistema. Pode-se observar que, as pastas com a menor proporção destes obtiveram picos mais intensos do que as pastas com maiores proporções. Esse fato revela a importância da presença e quantidade adequada de MgO na reação para que ocorra a formação dos produtos de hidratação, uma vez que estando o MgO em maior quantidade, obtêm-se uma maior formação de tais produtos de hidratação.

Buscando compreender melhor a formação dos produtos ao longo do processo de hidratação e reação química das pastas, escolheu-se as proporções de pastas que apresentaram melhores resultados de resistência a compressão tanto para as misturas contendo sílica ativa quanto para as contendo metacaulim (Si40\_0,6 e MK40\_0,6), e realizou-se ensaios de DRX em diferentes idades (Quadro 9):

Quadro 9 – Difração de raio-x para pastas Si40\_0,6 e MK40\_0,6 em diferentes idades.



Fonte: Autora, 2023.

Observa-se que tanto para a pasta Si40\_0,6 quanto para a MK40\_0,6, os picos de MgO (periclase) são mais intensos no primeiro dia de hidratação, reduzindo-se ao longo dos dias, e os picos de brucita se mostram menos intensos inicialmente, aumentam ao longo dos dias. Esse fato permite compreender que com o consumo da periclase tem-se a formação de brucita na mistura, assim conforme um vai sendo consumido, outro vai sendo formado.

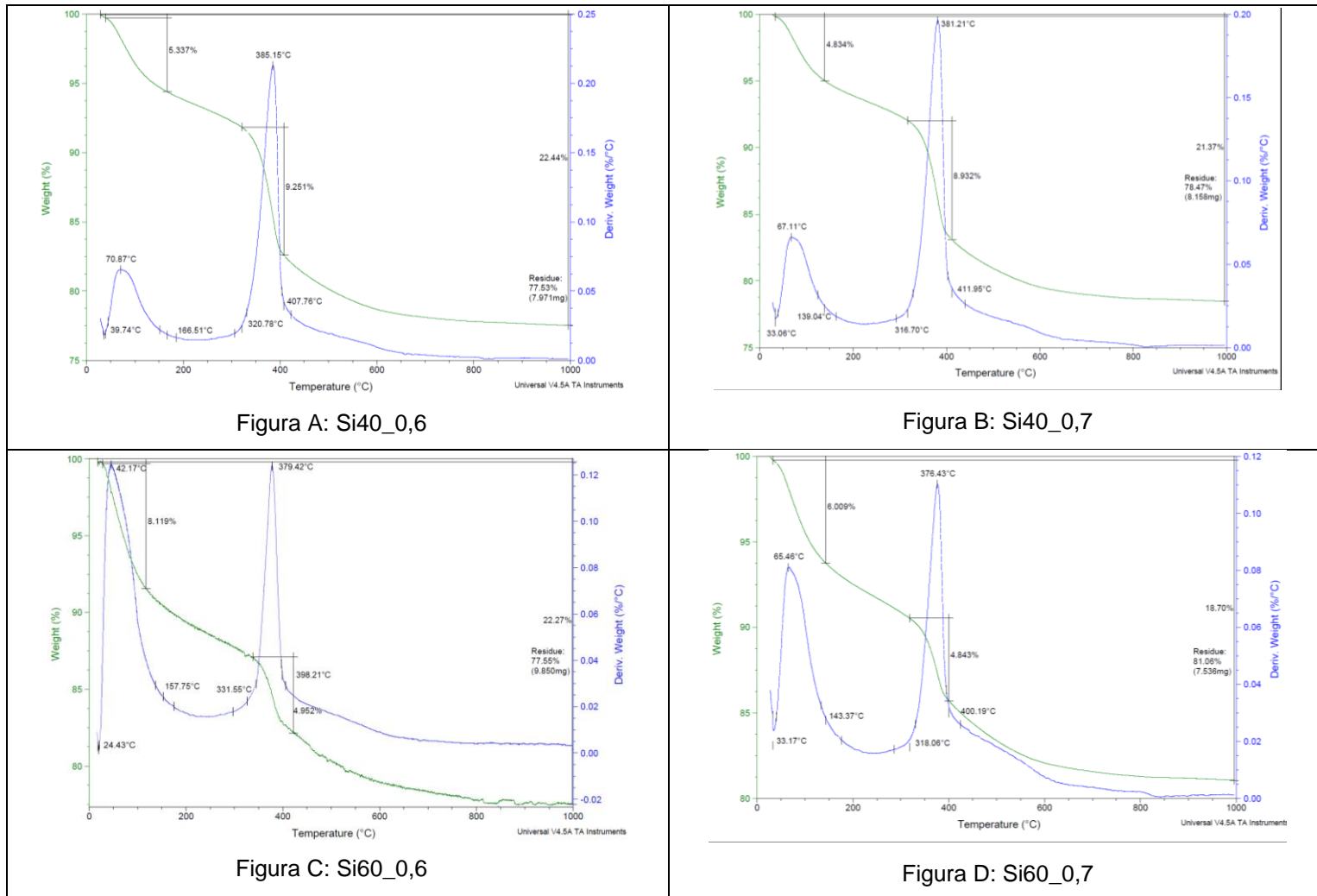
O consumo de MgO (periclase) também ocorre para a formação de M-S-H, o que se confirma com o aumento nos picos ao longo dos dias, e que se relaciona com o ganho de resistência ao passar do tempo. Isto pôde ser observado no ensaio de resistência à compressão para ambas as pastas, nas quais ao passar dos dias a resistência a compressão foi aumentando. A única exceção foram os CPs de 7 para 28 dias de metacaulim que sofreram uma queda na resistência, que tudo indica ter ocorrido devido a presença da hidrotalcita caracterizada por sua natureza volumosa e que podem ter causado pressões internas na pasta levando a queda em sua resistência. Para compreensão total deste ponto em questão, estudos mais aprofundados são necessários para determinar a natureza desses acontecimentos como forma de solucionar o problema apresentado.

Comparando-se a pasta Si40\_0,6 com a MK40\_0,6 com as mesmas idades, é possível observar uma formação maior de brucita, bem como faixas mais largas que indicam a presença de M-S-H para a pasta contendo sílica ativa do que para a que contem metacaulim. A brucita é produto precursor do gel M-S-H, e este por sua vez é responsável por atribuir as resistências mecânicas das pastas. A presença de ambos permite compreender as maiores resistências atingidas para as pastas de sílica ativa do que as pastas de metacaulim, corroborando com os resultados finais de resistência a compressão.

#### **4.2.4 Termogravimetria (TG)**

O ensaio de TG foi realizado para todas as pastas formuladas com idade de 28 dias e para as pastas que apresentaram melhores resultados de resistência a compressão para as idades de 1, 7 e 28 dias, visando compreender o processo ao longo do tempo. O Quadro 10 apresenta os termogramas obtidos para as pastas de sílica ativa:

Quadro 10 – Curvas de TG e DTG das pastas de sílica ativa com 28 dias



Fonte: Autora, 2023.

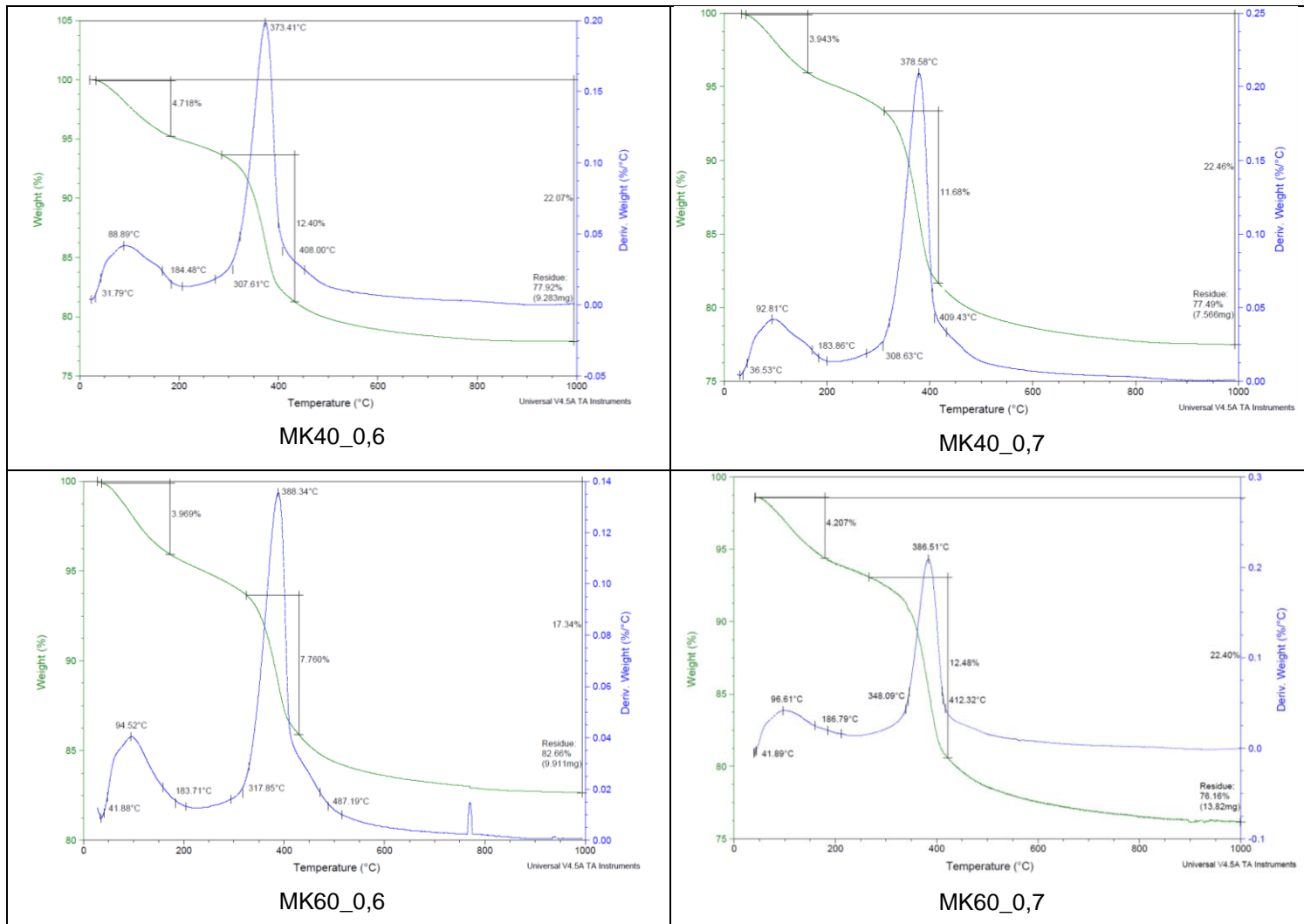
Os termogramas para as pastas formuladas com sílica ativa são vistos no Quadro 10. Para todas as proporções de pasta contendo o material observa-se a ocorrência de dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorre em torno dos 100°C, e corresponde à perda de água interlamelar do M-S-H e a água fisicamente adsorvida; o segundo estágio por sua vez é observado em torno dos 400°C e se relaciona a desidroxilação da brucita e separação dos grupos hidroxila em M-S-H (LI *et al.*, 2018; SHAH; SCOTT, 2021a; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017; SONAT; UNLUER 2017).

Pode-se notar que o segundo estágio de perda de massa, o qual se relaciona a desidroxilação da brucita e separação dos grupos hidroxila em M-S-H é maior para as pastas contendo 40% de sílica ativa em sua composição. Esses resultados revelam que para essas pastas houve maior formação deste produto, o que da mesma forma vai de encontro ao exposto pelo ensaio de DRX e de resistência a compressão, que revelou que as pastas formuladas com 40% de sílica ativa formaram mais produtos de hidratação e atingiram maiores resistências a compressão do que as formuladas com 60% do material.

Além disso, observa-se que as pastas formuladas com relação  $a/a = 0,6$  obtiveram uma perda de massa total levemente maior, enquanto as formuladas com relação  $a/a = 0,7$  obtiveram resultado menor. Esse fato se relaciona a quantidade de produtos de hidratação formados em cada reação, pois com a maior formação de produtos, maior é a perda de massa obtida com a reação (SONAT; DUNG; UNLUER, 2017). Assim, pode-se dizer que as pastas com relação  $a/a = 0,6$  formaram uma maior quantidade de produtos do que as pastas com uma relação  $a/a = 0,7$ . Esse fato está de acordo com os resultados de DRX expostos anteriormente, bem como com os de resistência a compressão obtidos, nos quais ao se comparar proporções de pastas com mesma quantidade de material seco, variando a relação  $a/a$ , pôde-se notar que as pastas com menor relação  $a/a$  obtiveram os maiores resultados de resistência a compressão.

As análises TG das pastas formuladas com metacaulim são apresentadas pelo Quadro 11 a seguir:

Quadro 11 – Curvas de TG e DTG das pastas de metacaulim com 28 dias



Fonte: Autora, 2023.

Os termogramas para as pastas formuladas com metacaulim são semelhantes para todas as proporções, e assim como relatado para as pastas de sílica ativa, observa-se a ocorrência de dois estágios de perda de massa, sendo o primeiro corresponde à perda de água interlamelar do M-S-H e a água fisicamente adsorvida e o segundo estágio a desidroxilação da brucita e separação dos grupos hidroxila em M-S-H (LI *et al.*, 2018; SHAH; SCOTT, 2021a; SONAT; DUNG; UNLUER, 2017; SONAT; UNLUER 2017).

A presença de hidrotalcita foi confirmada pelo ensaio de DRX e assim seu pico de decomposição térmico deve aparecer no TG. De acordo com Shah e Scott (2021a) e Shah e Scott (2021b), a decomposição térmica da hidrotalcita ocorre numa faixa de temperatura que vai de 200°C a 400°C, devido à desidroxilação e decomposição de ânions. Sendo assim, essa faixa de temperatura é semelhante e ocorre ao mesmo tempo que a faixa de decomposição térmica da brucita e separação dos grupos hidroxila em M-S-H, tornando difícil sua isolada identificação. Porém, de acordo com os citados autores, pode-se observar se houve um aumento do pico, o que seria correspondente a somatória desses dois eventos.

Comparando os termogramas obtidos para as pastas de metacaulim com os obtidos para as pastas de sílica ativa, nota-se que neste segundo estágio de perda de massa as pastas com metacaulim perderam realmente mais massa do que o ocorreu no mesmo estágio com as pastas de sílica ativa. Tudo indica, desta forma, que essa maior perda de massa pode realmente ser referente a decomposição térmica da hidrotalcita que ocorreu concomitante a este segundo estágio de decomposição térmica relatado.

Em relação a perda de massa total, nota-se que ela foi semelhante para a maioria das pastas formuladas e analisadas, com a única exceção da pasta 60MK0,6 que apresentou menor perda de massa total. Todas as outras apresentaram um valor próximo o que indica que todas devam ter formado quantidades parecidas de produtos de hidratação. Ao se comparar com as resistências à compressão obtidas, constata-se valores similares para as pastas de mesma relação a/a. Assim, tudo indica que, corroborando com o já exposto anteriormente, mesmo tendo se formado uma quantidade parecida de produtos de hidratação que conferem resistência as pastas, a quantidade de água no sistema interferiu de maneira negativa ao alcance de resistências à compressão mais altas para as pastas formuladas com essa relação a/a maior.

Em busca de analisar o desenvolvimento dos produtos de hidratação e as reações químicas ocorridas ao longo do tempo nas pastas, escolheu-se as proporções que obtiveram maiores resistências à compressão (Si40\_0,6 e MK40\_0,6) para se realizar o ensaio com diferentes idades, a se dizer 1, 7 e 28 dias. Os resultados obtidos são apresentados pelo Quadro 12 a seguir:



Pelo Quadro 12, para ambos os materiais, as porcentagens de perda de massa vão aumentando com o passar dos dias para os dois estágios de perda de massa identificados, sendo assim a perda total de massa é maior com 28 dias do que com 1 dia. De acordo com Sonat, Dung e Unluer (2017), o aumento na perda de massa é uma indicação da contínua hidratação do MgO e sua reação com SiO<sub>2</sub>, ou a partir da brucita formada anteriormente na reação, o que leva a formação do M-S-H, que confere resistência ao sistema; desta forma, pode-se dizer que a maior perda de massa está relacionada a uma maior quantidade de produtos de hidratação formados anteriormente e que estiveram disponíveis para reação, resultando não só no aumento da resistência à compressão como também em uma maior perda de massa, como pode ser observado. Esse fato está de acordo ao obtido com o ensaio de resistência a compressão, que revelou que com o passar dos dias as resistências das pastas aumentam.

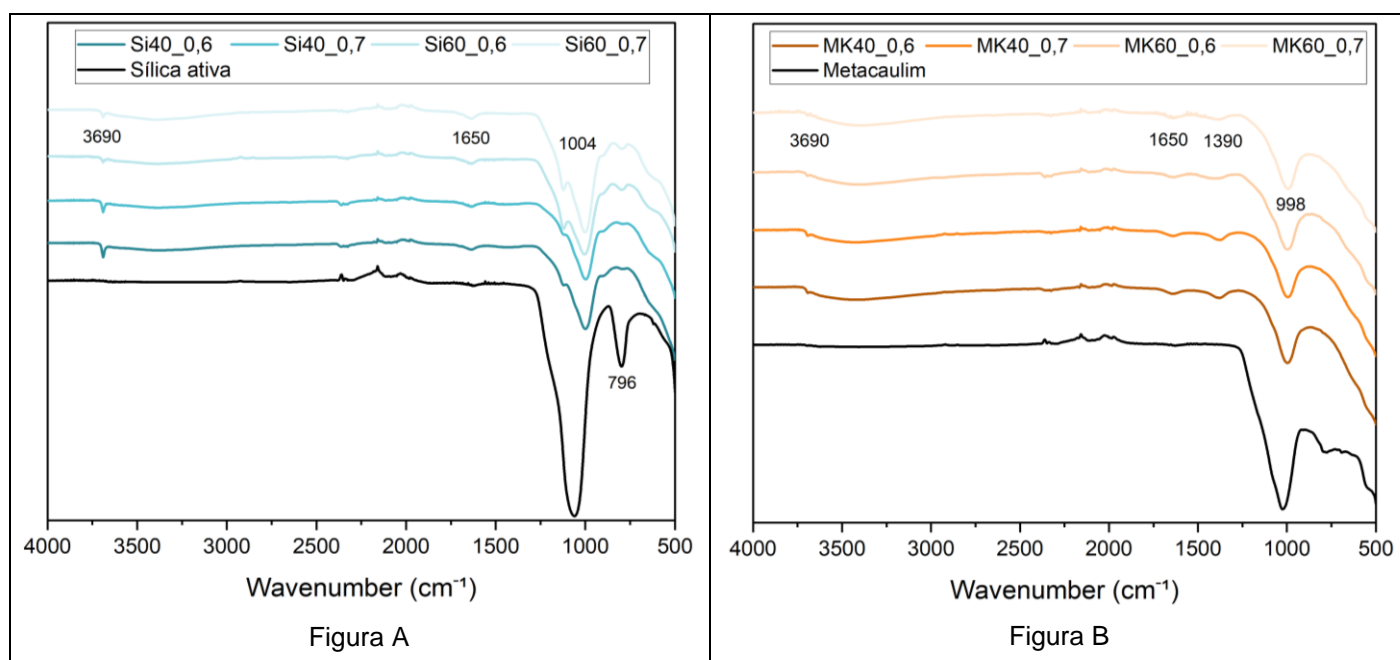
Com exceção ao exposto acima, às pastas de metacaulim apresentaram queda na resistência a compressão obtida de 7 para 28 dias, que ao que tudo indica não se relaciona a nenhum evento observado pelo ensaio de TG. Desta forma, prevalece ainda o entendimento de que essa queda de resistência pode ter ocorrido, ao que tudo indica, devido a formação da hidrotalcita, que devido ao seu volume pode ter induzido a fissuras internas nas pastas e a queda da resistência observada.

Como relatado anteriormente, devido a possibilidade de coexistência entre o pico de decomposição térmica da hidrotalcita e de brucita nas amostras de metacaulim, é possível que nos resultados de TG destas pastas este segundo estágio de decomposição seja diferente do pico das pastas sílica ativa, devido à possibilidade de incorporação de Al nele, como relatado nas amostras de Shah e Scott (2021a). Esse fato se mostra procedente nas análises realizadas, que demonstraram maior perda de massa nesse segundo estágio de decomposição térmica para as pastas de metacaulim (com 7 e 28 dias) do que para as de sílica ativa.

#### **4.2.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os resultados do ensaio de FTIR para todas as proporções de pastas com 28 dias, juntamente com o resultado de FTIR para os materiais anidros é apresentado pelo Quadro 13 a seguir:

Quadro 13 – Ensaio de FTIR para os materiais anidros e todas as proporções de pastas com 28 dias



Fonte: Autora, 2023.

Pelos gráficos apresentados no Quadro 13, observa-se que para todas as pastas confeccionadas uma banda de absorção em torno de 3690 cm<sup>-1</sup> e em 1650 cm<sup>-1</sup> foi registrada. Os autores Shah e Scott (2021b) e Sonat, Dung e Unluer (2017), atribuíram a primeira banda que ocorre em 3690 cm<sup>-1</sup> como sendo referente ao estiramento das ligações O-H dentro do Mg(OH)<sub>2</sub>, da mesma forma, os autores Shah e Scott (2021a e b) atribuíram a segunda banda em 1650 cm<sup>-1</sup> as vibrações de dobramento O-H dos produtos de hidratação brucita e/ou MSH, sendo assim ambos eventos identificados se referem e identificam a presença desses produtos de hidratação nas amostras, confirmando os resultados do ensaio de DRX realizado que apontou a presença destes nas pastas analisadas.

Comparando os dois gráficos apresentados pelo Quadro 13 podemos observar que essas bandas referidas ocorrem nas pastas formuladas com ambos os materiais, sendo, mais intensas para as pastas de sílica ativa do que para as pastas de metacaulim. Esse fato indica maior quantidade de brucita presente nestas pastas, o que pode ter cooperado para a formação de produtos de hidratação que fornecem resistência ao sistema, fato este que corrobora com o observado no ensaio de resistência a compressão, no qual apresentou que as pastas de sílica ativa obtiveram resultados maiores do que as pastas de metacaulim.

Além disso, ao comparar as bandas formadas nas pastas de metacaulim e as formadas na pasta de sílica ativa vemos que nas pastas de metacaulim formou-se uma banda em torno de  $1390\text{ cm}^{-1}$ , sendo que a mesma não foi formada nas pastas de sílica ativa. Segundo Shah e Scott (2021b) e Wiyantoko *et. al* (2015), essa banda é atribuída aos íons carbonato presentes na hidrotalcita. Assim os dados de FTIR juntamente com os resultados de DRX confirmam a formação de hidrotalcita nas pastas formuladas com metacaulim.

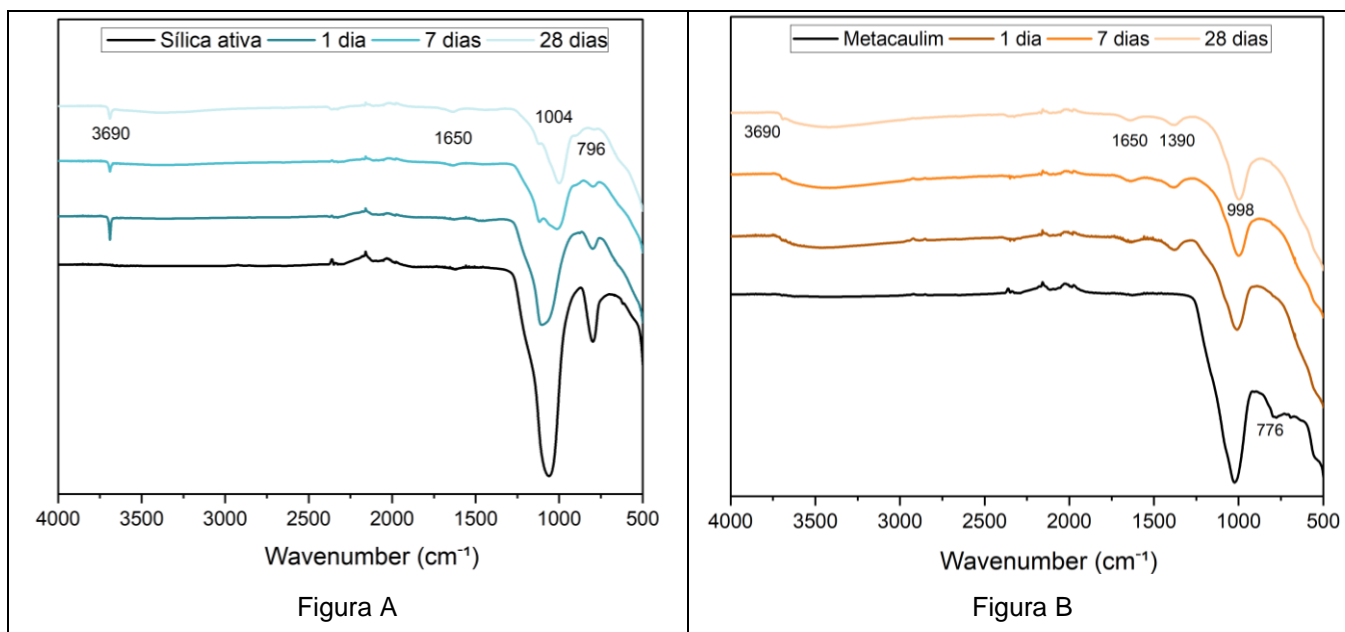
Uma banda mais larga que vai de  $3600$  a  $3200\text{ cm}^{-1}$ , foi observada em todas as pastas. Segundo Shah e Scott (2021a e b), Jin e Al-Tabbaa (2014a) e Wiyantoko *et. al* (2015), a mesma é atribuída ao estiramento OH, que implica na presença de M-S-H, bem como sua ocorrência ao longo do tempo de reação das pastas, mostra uma contínua formação do produto. Isso se confirma ao analisar o FTIR realizado nos materiais anidro, ou seja, antes da mistura, nos quais observa-se a ausência desta banda mais larga. Outros autores também corroboram com o exposto, como Sonat, Dung e Unluer (2017), que identificam essa banda como referente as vibrações O-H (dobramento e estiramento); e como Shah e Scott (2021a. p. 7), que se referiram a ela como sendo referente ao estiramento Mg-OH, uma vez que segundo os autores “minerais M-S-H de ocorrência natural, sepiolita ( $\text{Mg}_4(\text{Si}_2\text{O}_5)_3(\text{OH})_2$ ) e talco ( $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ ), mostraram exibir característica de estiramento de Mg-OH nesta região”.

Por fim, para todas as pastas bem como nos materiais anidros estudados, uma banda em torno de  $1000\text{ cm}^{-1}$  é observada. De acordo com os autores Shah e Scott (2021b) e Sonat, Dung e Unluer (2017), a mesma é atribuída ao estiramento Si-O. Segundo os autores, a banda indica a presença de sílica não reagida, o que se relaciona com a dissolução e reação do  $\text{SiO}_2$  para formar M-S-H, e conseqüentemente com os valores de resistência a compressão, que neste caso serão menores devido a maior quantidade de material não reagido. Condizente com o exposto, observa-se que para as pastas com maior porcentagem de sílica ativa ou metacaulim, houve também maior porcentagem de sílica não reagida na mistura, o que indica uma menor formação de produtos de hidratação que conferem resistência a pasta.

Para melhor compreender a formação dessas estruturas com o desenvolvimento dos produtos nas pastas ao longo do tempo, escolheu-se as proporções de pasta que apresentaram em melhor resultado de resistência a compressão para analisar o FTIR com o passar dos dias. O Quadro 14 a seguir

apresenta o FTIR das pastas Si40\_0,6 e MK40\_0,6 para diferentes idades, bem como o FTIR dos materiais anidros para comparação:

Quadro 14 – Ensaio de FTIR para a pasta Si40\_0,6 e MK40\_0,6 em diferentes idades



Fonte: Autora, 2023.

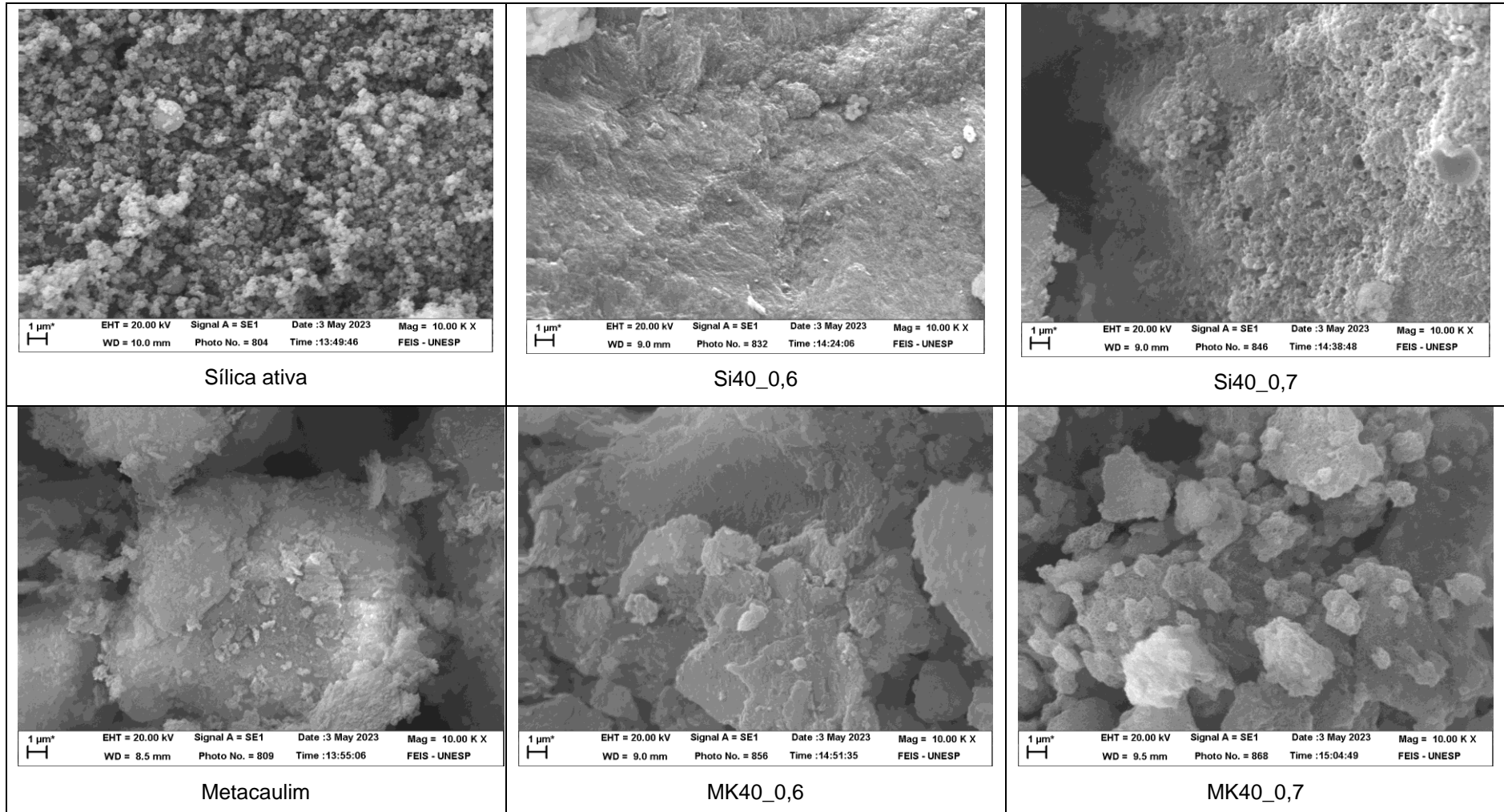
Observando os gráficos expostos pelo Quadro 14, podemos observar que a banda de absorção em torno de 1115 e 800 cm<sup>-1</sup> relatada anteriormente e que ocorre devido ao estiramento Si-O e que indica a presença de sílica não reagida, é maior para os materiais anidros. Após a mistura, observa-se uma redução nessa banda, que vai sendo cada vez menor ao longo do tempo de reação das pastas. Esse fato confirma exatamente o desenvolvimento da reação, com o consumo do SiO<sub>2</sub> presente na mistura, para a formação do produto de hidratação M-S-H (SONAT; DUNG; UNLUER, 2017).

Pode-se observar também que banda em 3690 cm<sup>-1</sup> característica da formação da brucita é maior nos primeiros dias de hidratação, ao passo que a de 1650 cm<sup>-1</sup>, que se refere a presença de M-S-H, parece se intensificar com o passar dos dias, o que também corrobora com os resultados anteriores e explica o aumento de resistência a compressão nas pastas, sendo este fato mais observado para as pastas de sílica ativa do que para as de metacaulim. Por fim registra-se a formação de hidrotalcita na pasta de metacaulim, em torno de 1390 cm<sup>-1</sup>, o que não ocorre nas pastas de sílica ativa, a formação deste produto de hidratação é característico da argila e ocorre devido a presença de alumina em sua composição química.

#### **4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

O ensaio de MEV foi realizado tanto nos materiais anidros (sílica ativa e metacaulim) quanto nas amostras de 28 dias das proporções de pastas que obtiveram maiores resistências à compressão (Si40\_0,6 e MK40\_0,6), bem como nas pastas de mesma proporção de material seco, porém com relação  $a/a = 0,7$  (Si40\_0,7 e MK40\_0,7) visando compreender a queda da resistência a compressão ocorrida. As imagens obtidas são apresentadas pelo Quadro 15 a seguir:

Quadro 15 – Ensaio de MEV dos materiais anidros e das pastas com 28 dias



Fonte: Autora, 2023.

O MEV da sílica ativa revela um material com menores dimensões comparado com o metacaulim, essa característica auxilia na reatividade do material, fato que também foi confirmado pelo DRX dos materiais anidros analisado anteriormente. Observa-se que as imagens MEV da pasta Si40\_0,6 mostram uma estrutura mais compacta e densa (com sentido de algo que se apresenta firmemente unido e muito compacto) sem poros e sem muito material solto (que não reagiu). As imagens revelam uma pasta que obteve a mais elevada resistência neste estudo, e a estrutura formada por ela e observada vai de acordo com os resultados de resistência a compressão obtidos.

Por outro lado, a pasta Si40\_0,7 com a mesma porcentagem de material seco, porém com uma relação  $a/a = 0,7$  se apresentou com uma estrutura mais porosa, cheia de irregularidades e com uma grande fissura. Esses pontos destacados são apontados como os responsáveis pela queda da resistência a compressão desta pasta.

A pasta MK40\_0,6 também apresenta uma estrutura mais compacta do que a pasta MK40\_0,7, que pode ser devido a uma melhor reação entre os componentes das amostras que resultaram na formação de produtos de hidratação mais densos. Na amostra da pasta MK40\_0,7 pode-se observar uma estrutura menos compacta, com maior quantidade de vazios e mais porosa, o que tudo indica ser devido a maior quantidade de água na mistura, que após evaporada deixa esses espaços internos que acabam por reduzir as resistências a compressão.

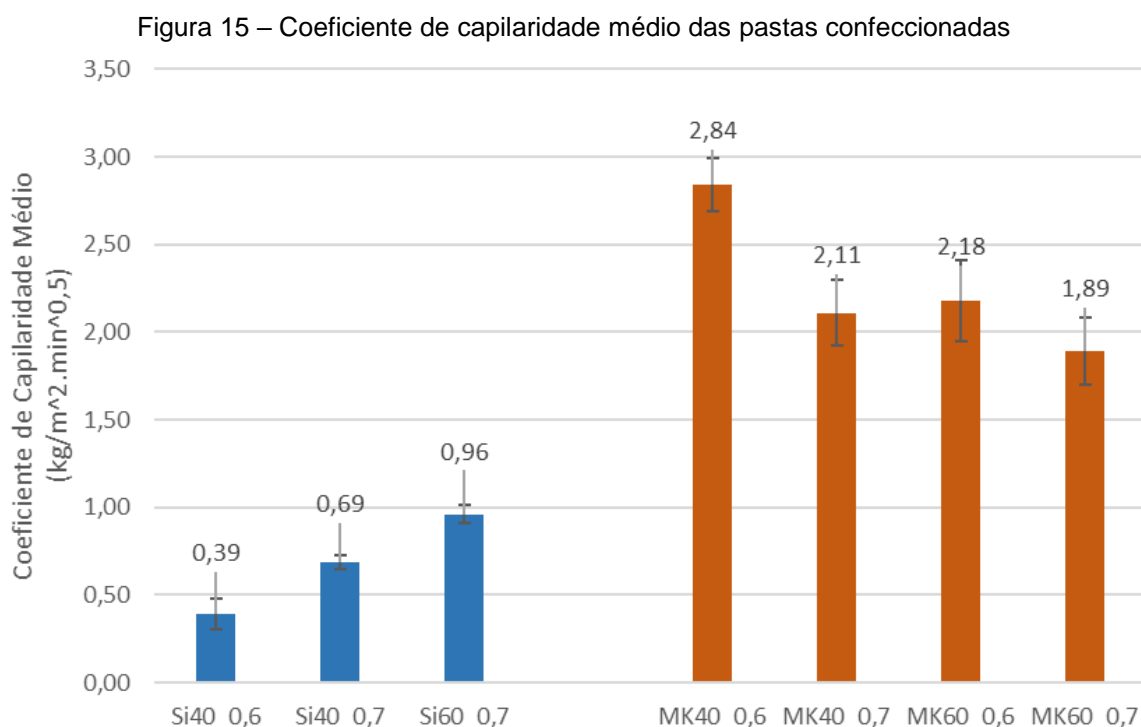
De acordo com o resultado de resistência a compressão obtidos para as pastas confeccionadas com ambos materiais estudados, as pastas que apresentam mais alta resistência a compressão são também as que apresentaram estruturas mais compactas pelas imagens de MEV, além disso, a queda na resistência observado para as pastas com maior relação  $a/a$  também pode ser justificada pelas imagens das amostras que se apresentam mais porosos e menos compactas.

Ao se comparar a pasta de sílica ativa com a de metacaulim, vemos que a estrutura formada é bem mais compacta, apresentando um material que reagiu por completo preenchendo os poros internos. Essas imagens confirmam os resultados de resistência a compressão obtidos, nos quais as pastas de sílica ativa possuem resultados mais altos do que as de metacaulim. O que podemos auferir pelas imagens é que os componentes das pastas com sílica ativa reagiram muito mais entre si dos que os da pasta de metacaulim, o que permitiu a maior formação de produtos de

hidratação que conferem resistência ao sistema, e desta forma, obtiveram um ganho maior de resistência a compressão.

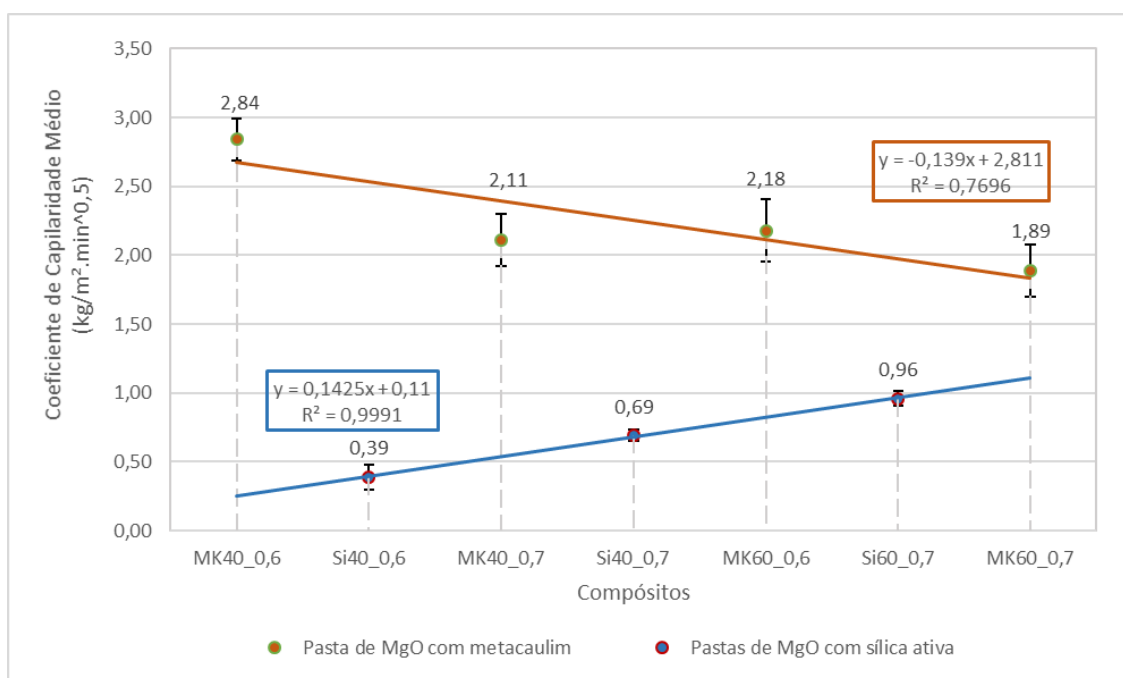
#### 4.2.7 Absorção de água por capilaridade

O ensaio de absorção de água por capilaridade foi realizado em todas as proporções de pastas definidas, tendo por exceção a proporção Si60\_0,6 que não foi possível de ser moldada nas formas. As Figuras 15 e 16 resumem os resultados dos coeficientes de capilaridade médios obtidos para as proporções de pastas analisadas.



Fonte: Autora, 2023.

Figura 16 – Reta gerada a partir do coeficiente de capilaridade médio das pastas



Fonte: Autora, 2023.

Pelo exposto na Figura 15 é possível notar que as pastas produzidas com sílica ativa absorvem menor quantidade de água do que as pastas produzidas com metacaulim, uma vez que os coeficientes de capilaridade obtidos são menores para todas as proporções estudadas das pastas contendo sílica ativa. É possível observar que as pastas formuladas com ambos os materiais possuem comportamento distintos. Para as pastas com sílica ativa, o coeficiente de capilaridade é maior para as misturas de maior relação a/a ou seja = 0,7. A inserção de maior quantidade de material, também parece influenciar o aumento deste valor, fazendo com que a absorção de água por capilaridade seja maior. Desta forma, nota-se que a pasta com menor relação a/a e menor porcentagem de sílica ativa na mistura foi a que menos absorveu água. Esse comportamento pode ter ocorrido devido justamente a melhor reação química entre os componentes e consequentemente maior formação de produtos de hidratação, o que acabou por conferir também menor porosidade. Corrobora com os resultados obtidos, o exposto pelo ensaio de resistência a compressão, que mostrou que a pasta Si40\_0,6 atinge maior resistência a compressão do que as outras proporções.

Por outro lado, nas pastas produzidas com metacaulim observa-se um comportamento oposto, uma vez que as pastas com maiores relações a/a (0,7)

mostraram absorver menor quantidade de água por capilaridade do que as pastas com relação  $a/a = 0,6$ . Da mesma forma, as pastas com menores quantidades de metacaulim em sua composição também mostraram absorver maior quantidade de água por capilaridade do que as pastas com maior porcentagem do material. Com esses resultados, tudo indica que em relação a absorção de água por capilaridade, o perfil característico de comportamento do metacaulim é oposto ao da sílica ativa. O resultado corrobora com o exposto pelo trabalho de Rodrigues (2014), que estudou os efeitos da incorporação de metacaulim nas formulações de cimento Portland, e obteve que a adição da argila acaba por aumentar a absorção capilar dos CPs.

Além disso, a Figura 16 permite compreender por meio dos valores de  $R^2$  que os resultados obtidos para as pastas produzidas com sílica ativa apresentam tendência mais próxima a linear do que as produzidas com metacaulim, isso mostra um crescente aumento da água absorvida conforme o aumento das proporções de sílica ativa e água na composição. Assim, compreende-se que o comportamento apresentado pelas pastas de sílica ativa se mostra mais linear do que as pastas produzidas com metacaulim.

Desta forma, pode-se dizer que para as pastas produzidas com sílica ativa, o comportamento observado e relação com a porosidade buscada está de acordo com o padrão observado nas pastas de cimento Portland, e que se relaciona ao exposto por Yedra *et al.* (2022), que diz que uma das propriedades características dos materiais porosos é a capacidade de transportar umidade na fase líquida ou gasosa sendo que o principal fenômeno responsável pelo transporte da água em estado líquido através das argamassas de alvenaria é a ascensão por capilaridade. Porém, assim como outros estudos analisados, um comportamento distinto é observado nas pastas de metacaulim e deve ser analisado mais profundamente e em conjunto a outros ensaios a respeito da relação do material com a água, para se compreender melhor o comportamento do material frente a este agente.

## 5 CONCLUSÃO

A conclusão será disposta abordando os principais pontos de análises obtidos com a execução de cada ensaio.

O ensaio de resistência a compressão demonstrou que as pastas formuladas com ambos os materiais são capazes de atingir certa resistência e que esta é maior com o passar dos dias, devido a formação contínua de produtos de hidratação que conferem esta característica ao sistema, confirmado posteriormente com os ensaios microestruturais. As proporções que obtiveram os melhores resultados no ensaio foram confeccionadas com 40% de material fonte de  $\text{SiO}_2$  e 60% de  $\text{MgO}$ , e com uma relação  $a/a = 0,6$ . Exclusivamente para as pastas com metacaulim, uma queda na resistência foi observada de 7 para 28 dias para todas as proporções estudadas, nesse sentido acredita-se que a formação de hidrotalcita tida como um produto de hidratação volumoso, pode ter causado fissuras internas nas pastas, levando aos resultados obtidos. Por fim, as pastas de sílica ativa apresentaram maiores resistências a compressão do que as pastas de metacaulim, devido a maior reatividade da sílica ativa, somado a presença de quartzo nas pastas de metacaulim, o que cooperou com a menor formação de produtos de hidratação e assim com menores resistências a compressão.

Com o estudo da temperatura interna das pastas, pode-se confirmar a existência de reações químicas com liberação de calor nas primeiras horas de mistura das pastas. As mesmas já haviam sido relatadas por alguns autores e se relacionaram com os processos iniciais de dissolução e hidratação do  $\text{MgO}$ . As pastas com sílica ativa demonstraram liberar mais calor do que as com metacaulim, e esse fato se relacionou aos estudos de caracterização dos materiais que demonstraram que a sílica ativa utilizada é mais reativa do que o metacaulim.

No DRX das pastas foi confirmado que as proporções com 40% de material fonte de  $\text{SiO}_2$  e relação  $a/a = 0,6$  formaram maior quantidade de produtos de hidratação, o que contribuiu para aumento na resistência a compressão. Além disso, no estudo ao longo dos dias das proporções que obtiveram maiores resistências, observou-se a contínua formação de produtos de hidratação que conferem resistência a compressão as pastas, o que justifica o aumento na resistência com o passar dos dias e ressalta ainda a existência de acontecimentos de outras naturezas que devam

ter ocasionado a queda de resistência observada para as pastas de metacaulim de 7 para 28 dias.

O ensaio de TG também esteve de acordo com o observado nos ensaios anteriores e corroborou com as premissas. Nele foi possível constatar que com o passar dos dias a perda de massa total das pastas produzidas com ambos materiais aumenta, o que se relaciona com a contínua dissolução do MgO e formação de produtos de hidratação que conferem resistências ao sistema. Além disso, para as pastas de metacaulim houve a indicação da formação da hidrotalcita nas misturas.

Com o FTIR foi possível identificar a formação e a presença de brucita, M-S-H e de hidrotalcita, também confirmando as premissas obtidas anteriormente. O ensaio demonstrou que as pastas formuladas com maior porcentagem de materiais fonte de SiO<sub>2</sub> acabaram por apresentar maior quantidade desse composto químico não reagido na mistura, o que leva a entender que houve a necessidade de MgO para se completar as ligações e formar produtos de hidratação. O ensaio também confirmou que para as pastas de sílica ativa a reação química foi maior do que para as pastas de metacaulim, levando aos resultados de resistência a compressão obtidos.

Pelo ensaio de MEV se confirmou o especulado com o ensaio de resistência a compressão a respeito da formação de poros internos nas pastas contendo relação  $a/a = 0,7$  o que colaborou para a queda na resistência destas. O ensaio mostrou que para ambos os materiais as proporções com maior quantidade de água formaram estruturas mais porosas, bem como foi possível observar também que os componentes das pastas de sílica ativa reagiram melhor entre si e formaram estruturas mais compactas do que as pastas de metacaulim, que demonstraram maior presença de materiais soltos o que confirma também os resultados de resistência a compressão obtidos.

Por fim, realizou-se o ensaio de absorção de água por capilaridade, que visou compreender a formação de poros no interior das pastas, bem como a relação dos materiais com a água. Com este ensaio pode-se compreender que as pastas produzidas com sílica ativa corroboram com os ensaios microestruturais e de resistência a compressão, uma vez que mostra uma relação direta entre o aumento do coeficiente de absorção de água com a redução dos valores de resistência a compressão. O mesmo, porém, não pôde ser afirmado para as pastas produzidas com metacaulim, que tiveram um comportamento oposto e mostraram uma redução no coeficiente de absorção de água conforme também reduziu os resultados de

resistência a compressão, compreendendo-se então, que o comportamento do material à água é distinto do apresentado pela sílica ativa, possuindo um perfil mais absorvente. Assim investigações mais aprofundadas a respeito do comportamento do material frente a água são necessários para uma melhor compreensão do assunto.

Diante do exposto, é possível concluir que a combinação de MgO com metacaulim, como material fonte de SiO<sub>2</sub>, é capaz de produzir aglomerantes com a formação de produtos de hidratação semelhantes ao sistema MgO e sílica ativa, sendo estes responsáveis por atribuir resistência a compressão as pastas. Porém, há a formação de outros produtos de hidratação em conjunto com os já observados no sistema de referência, juntamente com menores resultados de resistência a compressão. Desta forma, destaca-se que para aprimoramento do sistema, estudos mais aprofundados devem ser realizados visando melhorias nos pontos levantados.

### **5.1 Sugestões para trabalhos futuros**

Como forma de continuar os estudos iniciados com este trabalho, bem como aprimorar e solucionar questões aqui levantadas, algumas ideias para estudos futuros são cogitadas, entre elas:

- Estudar novos procedimentos de cura para as pastas visando aumentar as resistências a compressão atingidas;
- Estudar novas proporções de mistura, tendo em vista que alterações significativas foram observadas com as variações aqui propostas;
- Incluir a utilização de superplastificantes para reduzir a relação a/a e buscar melhorias nas características finais das pastas;
- Fazer estudos de granulometria e avaliar sua influência sobre a reatividade e formação dos produtos de hidratação;
- Utilizando as mesmas proporções propostas, refazer procedimento de parada de hidratação para consolidação do mesmo;
- Investigar a formação de hidrotalcita nas pastas de metacaulim e compreender seus efeitos sobre as características finais das pastas;
- Analisar o comportamento de pastas formuladas com MgO e metacaulim frente a água;
- Realizar estudos de durabilidade nas pastas confeccionadas com os materiais.

## REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND – ABCP. **Vendas de cimento crescem 11% em 2020**. São Paulo: ABCP, 2021. Disponível em: <https://abcp.org.br/vendas-de-cimento-crescem-11-em-2020/>.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND – ABCP. **Vendas de cimento fecham o ano com queda de 2,8%**. São Paulo: ABCP, 2023. Disponível em: <https://abcp.org.br/vendas-de-cimento-fecham-o-ano-com-queda-de-28/>

ABDEL-GAWWAD, H. A. *et al.* Towards a clean environment: The potential application of ecofriendly magnesia-silicate cement in CO<sub>2</sub> sequestration. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 252, 2020. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119875.

ABRÃO, P. C. R. A. **O uso de pozolana como materiais cimentícios suplementares**: disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais. 2019. 144 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Engenharia de construção civil e urbana) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

ALI, M.B; SAIDUR, R; HOSSAIN, M.S. A review on emission analysis in cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Oxford, v. 15, p. 2252-221, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2011.02.014.

AMARAL, L. F. *et al.* Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) hydration. **Ceramics International**, Oxford, v. 36, p. 1047–1054, 2010. DOI: 10.1016/j.ceramint.2009.12.009

AMARAL, L. F. **Mecanismos de controle da hidratação da magnésia visando sua utilização em concretos refratários**. 2009. 163 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de São Carlos, 2009.

ANDREW, R. M. Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production. **Earth Syst. Sci. Data**, Goettingen, v. 10, p. 195–217, 2018. DOI: 10.5194/essd-10-195-2018

ARRUDA, C. C. **Processos de Hidroxilação do óxido de magnésio (MgO)**: síntese e magnésia cáustica. 2014. 81 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de concentração em desenvolvimento, caracterização e aplicação de materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR NM 18:2012** - Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 15894-1** - Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 13956-1**- Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 7215** - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.

BERNARD, E. *et al.* Aluminum incorporation into magnesium silicate hydrate (M-S-H). **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 128, 2020. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105931

BERNARD, E. *et al.* Stability of hydrotalcite (Mg-Al layered double hydroxide) in presence of different anions. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 152, 2022. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106674

BIRCHAL, V. S. S. *et al.* A Simplified Mechanistic Analysis of the Hydration of Magnesia. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Hoboken, v. 79, 2001.

BIRCHAL, V. S. S; ROCHA, S. D. F; CIMINELLI, V. S. T. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 13, p. 1629-1633, 2000.

BORTOLETTO, M. **Estudo de geometrias alternativas de blocos vazados utilizando concreto autoadensável**. 2020. 141 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2020.

B, WIYANTOKO; KURNIAWATI, P; PURBANINGTIAS, T; I, FATIMAH. Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. **Procedia Chemistry**, Amsterdam, v. 17, p. 21-26, 2015. DOI: 10.1016/j.proche.2015.12.115.

CAO, Y. *et al.* Recent progress of utilization of activated kaolinitic clay in cementitious construction materials. **Composites Part B: Engineering**, Oxford, v. 211, 2021. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108636.

CAPELO, A. R. S. M. **Cimento à base de óxido de magnésio e cinza da casca de arroz**. 2021. 96 f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais) Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga – SP, 2021.

CELIK, K. *et al.* High-volume natural volcanic pozzolan and limestone powder as partial replacements for portland cement in self-compacting and sustainable concrete, **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 45 (2014) 136–147. DOI: doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.003.

CELIK, K. *et al.* Moon, Effect of volcanic ash pozzolan or limestone replacement on hydration of Portland cement, **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 197 (2019) 803–812. DOI: doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.193

CHEN, C. *et al.* A striking growth of CO<sub>2</sub> emissions from the global cement industry driven by new facilities in emerging countries. **Environmental Research Letters**, Bristol, v. 17, 2022. DOI: 10.1088/1748-9326/ac48b5

DHAKAL, M. *et al.* Development of a MgO-metakaolin binder system. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 284, 2021. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2021.122736.

DOLORES, G. M. **Low-alkalinity matrix composites based on magnesium oxide cement reinforced with cellulose fibres**. 2017. 161 f. Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

DUNG, N. T. *et al.* Formation of carbonate phases and their effect on the performance of reactive MgO cement formulations. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 125, 2019. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105894.

DUNG, N.T; UNLUER, C. Carbonated MgO concrete with improved performance: The influence of temperature and hydration agent on hydration, carbonation and strength gain. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 82, p. 152-164, 2017. DOI:10.1016/j.cemconcomp.2017.06.006

EUROPEAN STANDARD. **EN 1015-18**: Methods of test for mortar for masonry: part 18: determination of water- absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar. Brussels: European Committee For Standardization (CEN), 2002.

GUO, R. *et al.* Global CO<sub>2</sub> uptake by cement from 1930 to 2019. **Earth System Science Data**, [s. l.], v. 13, p. 1791–1805, 2021. DOI: 10.5194/essd-13-1791-2021

HABERT, G. *et al.* Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 40, p. 820-826, 2010. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.09.031

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, 2021. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.103955.

HAY, R; CELIK, K. Hydration, carbonation, strength development and corrosion resistance of reactive MgO cement-based composites. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 128, 2020. DOI: 10.1016/j.cemconres.2019.105941.

ISTUQUE, D. B. **Estudo da influência da cinza de lodo de esgoto como material não-convencional na produção de geopolímeros à base de metacaulim**. 2017. 82 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2017.

ISTUQUE, D. B. *et al.* Behaviour of metakaolin-based geopolymers in incorporating sewage sludge ash (SSA). **Materials Letters**, Amsterdam, v. 180, p. 192-195, 2016. DOI: 10.1016/j.matlet.2016.05.137.

ISTUQUE, D. B. *et al.* Effect of sewage sludge ash on mechanical and microstructural properties of geopolymers based on metakaolin. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 203, p. 95-103, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.01.093

ISTUQUE, D. B. *et al.* Evaluation of the long-term compressive strength development of the sewage sludge ash/metakaolin-based geopolymer. **Materiales de Construcción**, Madrid, v. 71, 2021. DOI: 10.3989/mc.2021.13220

ISTUQUE, D. B. *et al.* Impedance Spectroscopy as a Methodology to Evaluate the Reactivity of Metakaolin Based Geopolymers. **Materials**, Basel, 2020. DOI: 10.3390/ma15238387.

JIN, F; AL-TABBAA, A. Thermogravimetric study on the hydration of reactive MgO and silica mixture at room temperature, **Thermochimimica Acta**, Amsterdam, v. 566, p. 162-168, 2013. DOI: 10.1016/j.tca.2013.05.036

JIN, F. 2 - Magnesium oxychloride cement. *In: Magnesia Cements: From Formulation to Application*, p. 29-74, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-12-391925-0.00009-1.

JIN, F; AL-TABBAA, A. Characterisation of diferente commercial reactive magnesia. **Advances in Cement Research**, London, v. 26(2), p. 101–113, 2014. DOI: 10.1680/adcr.13.00004. (2014b).

JIN, F; AL-TABBAA, A. Strength and hydration products of reactive MgO–silica pastes. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 52, p. 27-33, 2014. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.04.003. (2014a).

JIN, F; GU, K; AL-TABBAA, A. Strength and hydration properties of reactive MgO-activated ground granulated blastfurnace slag paste. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 57, p. 8-16, 2015.

JUNIOR, G. P. S. **Caracterização de um novo aglomerante pozolânico originado da mistura de argila e folha de cana-de-açúcar**. 2022. 107 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2022.

JUNIOR, T. S. **Controle da hidratação do óxido de magnésio: fundamentos físico-químicos e aplicação tecnológica**. 2016. Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

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, 2020. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117275

LI, S; FENG, Y; YANG, J. xpansion Mechanism and Properties of Magnesium Oxide Expansive Hydraulic Cement for Engineering Applications. **Advances in Materials Science and Engineering**, London, 2021. DOI: 10.1155/2021/5542072

LI, Z; XU, Y; LIU, H; ZHANG, J; WEI, J; YU, Q. Effect of the MgO/silica fume ratio on the reaction process of the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system. **Materials**, Basel, v. 12, p. 1–12, 2018. DOI: 10.3390/ma12010080.

LISKA, M. *et al.* Scaled-up commercial production of reactive magnesium cement pressed masonry units. Part I: Production. **Construction Materials**, Basel, ICE Publishing, v. 165, 2012.

LUZ, A. B. *et al.* Argila – Caulim. *In: Rochas e Minerais Industriais no Brasil: usos e especificações*. 2.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2008. p. 2559-294. Disponível em: <http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1101/1/12%20CAULIMmar%C3%A7o%20Revisado%20B%20ertolino%20e%20Scorzelli.pdf>. Acesso em: 13 de fevereiro, 2023.

MADEJ, D. *et al.* Calorimetry and other methods in the studies of reactive magnesia–hydratable alumina–microsilica hydrating mixtures. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 126, p. 1133–1142, 2016. DOI: 10.1007/s10973-016-5634-0

MÁRTIRES, R. A. C. Caulim. *In: ECONOMIA Mineral do Brasil*. Brasília, DF: Agência Nacional de Mineração, 2009. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/6-2-caulim#:~:text=Caulim%20%C3%A9%20uma%20rocha%20formada,de%20ferro%20e%20tit%C3%A2nio%2C%20etc>. Acesso em: 20 de fevereiro, 2023.

MILLER, S. A. *et al.* Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 114, p. 115-124, 2018. DOI: 10.1016/j.cemconres.2017.08.026

MOUMIN, G. *et al.* CO<sub>2</sub> emission reduction in the cement industry by using a solar calciner. **Renewable Energy**, Oxford, v. 145, p. 1578-1596, 2020. DOI: 10.1016/j.renene.2019.07.045.

MURRAY, H. H. Overview - clay mineral applications. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 5, p. 379-395, 1991. DOI:10.1016/0169-1317(91)90014-Z.

OLIVIER, J. G. J. Trends in global CO<sub>2</sub> and total greenhouse gas emissions: 2021 Summary Report. **PBL Publishers**, Hague, 2022. Disponível em: [https://www.pbl.nl/sites/default/files/downloads/pbl-2022-trends-in-global-co2-and\\_total-greenhouse-gas-emissions-2021-summary-report\\_4758.pdf](https://www.pbl.nl/sites/default/files/downloads/pbl-2022-trends-in-global-co2-and_total-greenhouse-gas-emissions-2021-summary-report_4758.pdf). Acesso em: 08 de fevereiro, 2023.

OURO BRANCO. Minérios Ouro Branco, s.d. Disponível em: <http://www.ourobranco.com.br/caulim.php>.

PAGOTO, L. M. **Estudo do comportamento à água em argamassas de revestimento incorporadas com borracha de pneus**. 2018. 167 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2018.

POON, C. S. *et al.* Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 31, p. 1301–1306, 2001.

QUESADA, D. E. *et al.* Geopolymers made from metakaolin sources, partially replaced by Spanish clays and biomass bottom ash. **Journal of Building Engineering**, Oxford, v. 40, 2021. DOI: 10.1016/j.jobbe.2021.102761

RASHAD, A. M. Metakaolin as cementitious material: History, sources, production and composition – A comprehensive overview. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 42, p. 303-318, 2013. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.12.001.

RASHAD, A. M; ZEEDAN, S. R. The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 25, p. 3098-3107, 2011. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.12.044

REPORTLINKER. Kaolin Global Market Report 2023. Disponível em: [https://www.reportlinker.com/p06320360/Kaolin-Global-Market-Report.html?utm\\_source=GNW](https://www.reportlinker.com/p06320360/Kaolin-Global-Market-Report.html?utm_source=GNW). Acesso em: 10 de fevereiro, 2023.

ROCHA, S. D. F; MANSUR, M. B; CIMINELLI, V. S. T. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, Oxford, v. 79, p. 816-821, 2004. DOI: 10.1002/jctb.1038

RODRIGUES, D. A. E. **Efeitos da adição de metacaulim na absorção capilar e profundidade de carbonatação de concretos**. 2014. 61 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

RUAN, S., *et al.* Assessment of the properties and environmental impact of carbonated reactive magnesia containing industrial waste. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 706, 2021. DOI: 10.1016/j.tca.2021.179051

RUAN, S; UNLUER, C. Comparative life cycle assessment of reactive MgO and Portland cement production. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 137, p. 258-273, 2016. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.07.071

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. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.05.044

SAKAMOTO, C. A. **Argamassas mistas de revestimento com emprego de borracha de pneus: desempenho perante o comportamento à água**. 2020. 268 f.

Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2020.

SALOMÃO, R. *et al.* Novel insights into MgO hydroxylation: Effects of testing temperature, samples' volume and solid load. **Ceramics International**, Oxford, v. 40, p. 14809–14815, 2014. DOI: 10.1016/j.ceramint.2014.06.074

SAMET, B; MNIF, T; CHAABOUNI, M. Use of a kaolinitic clay as a pozzolanic material for cements: Formulation of blended cement, **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 29, p. 741, 2007.

SANTOS, J. A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos piezoelétricos de pzt com matriz cimentícia e borracha natural**. 2018. 123 f. Dissertação (mestrado em Ciência dos Materiais) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2018.

SCRIVENER, K. L. Options for the future of cement. **The Indian Concrete Journal**, Thane, v. 88, p. 11-21, 2014.

SCRIVENER, K, L; JOHN, V, M; GARTNER, E, M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO<sub>2</sub> cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 114, p. 2-26. 2018. DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.

SCRIVENER, K. L; KIRKPATRICK, R. J. Innovation in use and research on cementitious material. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 38, p. 128–136, 2008. DOI: doi:10.1016/j.cemconres.2007.09.025.

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, 2021. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104068. (2021a)

SHAH, V; SCOTT, A. Use of kaolinite clays in development of a low carbon MgO-clay binder system. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 144, 2021. DOI: 10.1016/j.cemconres.2021.106422. (2021b)

SHAHBAZ, F. *et al.* Life cycle assessment of brucite and synthetic MgO produced from reject brine using different álcalis. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 380, 2022. DOI: 10.1016/j.jclepro.2022.135071

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

SHAND, M. A. Manufacture of magnesium oxide for magnesia cements. *In*: **MAGNESIA cements: from formulation to application**. Saint Louis: Elsevier, 2020. p. 13-28. DOI: 10.1016/B978-0-12-391925-0.00008-X.

SHAND, M. A; JIN, F. Introduction: haracterization of MgO. *In*: **MAGNESIA cements: from formulation to application**. Saint Louis: Elsevier, 2020. DOI: 10.1016/B978-0-12-391925-0.00006-6.

SIDDIQUE, R. Metakaolin. *In: WASTE Materials and By-Products in Concrete*. Berlin: Springer, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-74294-4\_2.

SILVA, S. P. CAULIM. **Balanco Mineral Brasileiro**, Brasília, DF, 2001.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO – SNIC. **Relatório anual**. Rio de Janeiro: SNIC, 2021. Disponível em: [http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio\\_anual/rel\\_anual\\_2021.pdf](http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2021.pdf). Acesso em: 04 de abril, 2023.

SONAT, C. *et al.* Recycling and reuse of reactive MgO cements – A feasibility study. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 157, p. 172-181, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.09.068

SONAT, C; DUNG, N.T; UNLUER, C. Performance and microstructural development of MgO–SiO<sub>2</sub> binders under different curing conditions. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 154, p. 945-955, 2017. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.08.020

SONAT, C; UNLUER C. Investigation of the performance and thermal decomposition of MgO and MgO-SiO<sub>2</sub> formulations. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 655, p. 251-261, 2017. DOI: 10.1016/j.tca.2017.07.009

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. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.11.246

SOUSA, V; BOGAS, J. A. Comparison of energy consumption and carbon emissions from clinker and recycled cement production. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 306, 2021. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.127277

SPÓSITO, F. A. **Análises não destrutivas de argamassas mistas de revestimento com incorporação de resíduos de PET**. 2020. 175 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil) Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, 2020.

SURYANTO, B. *et al.* In-situ dynamic WetSEM imaging and electrical impedance measurements on Portland cement during early hydration, **Materials Characterization**, Philadelphia, v. 142, p. 86-100, 2018. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.05.028.

SZCZERBA, J. Influence of time and temperature on ageing and phases synthesis in the MgO–SiO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O system. **Thermochemica Acta**, Amsterdam, v. 567, p. 57-64, 2013. DOI: 10.1016/j.tca.2013.01.018

TEMUJIN, J; OKADA, K; MACKENZIE, K. J. D. The role of Water in the Mechanochemical Reactions of MgO–SiO<sub>2</sub> Systems. **Journal of solid state chemistry**, Maryland Heights, v. 138, 1998.

TIMPERLEY, J. **Why cement emissions matter for climate change**. Carbon Brief, 2018. Disponível em: <https://www.carbonbrief.org/qa-why-cement-emissions-matter-for-climate-change/>.

TIRONI, A. *et al.* Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity. At 11th International Congress on Metallurgy & Materials. **Procedia Materials Science** 1, Amsterdam, p. 343 – 350, 2012.

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. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.109.

TURVEY, C. C; WYNANDS, E. R; DIPPLE, G. M. A new method for rapid brucite quantification using thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 718, 2022. DOI: 10.1016/j.tca.2022.179366

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. Mineral Commodity Summaries 2022. <http://pubs.er.usgs.gov/publication/mcs2022>. DOI: 10.3133/mcs2022

UNLUER, C; AL-TABBAA, A. Enhancing the carbonation of MgO cement porous blocks through improved curing conditions, **Cement and Concret Research**, Oxford, v. 59, p. 55–65, 2014. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.02.005

UNLUER, C; AL-TABBAA, A. Impact of hydrated magnesium carbonate additives on the carbonation of reactive MgO cements, **Cement and Concret Research**, Oxford, v. 54, p. 87–97, 2013. DOI: 10.1016/j.cemconres.2013.08.009

UNLUER, C; AL-TABBAA, A. The role of brucite, ground granulated blastfurnace slag, and magnesium silicates in the carbonation and performance of MgO cements. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 94, p. 629-643, 2015. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.105.

WALLING, S. A; PROVIS, J. L. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? **Chemical Reviews**, Washington, v. 116, p. 4170–4204, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00463.

YEDRA, E. *et al.* New test methods to determine water absorption by capillarity. Experimental study in masonry mortars. **Construction and Building Materials**, Amsterdam, v. 319, 2022. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125988.

ZHANG, B. *et al.* Effect of metakaolin and magnesium oxide on flexural strength of ultra-high performance concrete. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 131, 2022. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104582

ZHANG, R; ARRIGONI, A; PANESAR, D. K. Could reactive MgO cement be a green solution? The effect of CO<sub>2</sub> mineralization and manufacturing route on the potential global warming impact. **Cement and Concrete Composites**, Oxford, v. 124, 2021. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104263

ZHANG, S. *et al.* M- S-H formation in MgO-SiO<sub>2</sub> slurries via wet milling for magnesia based castables. **Ceramics International**, Oxford, v. 47, 2021. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.207

ZHANG, T. *et al.* Control of drying shrinkage in magnesium silicate hydrate (m-s-h) gel mortars. **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 88, p. 36–42, 2016. DOI: 10.1016/j.cemconres.2016.05.011

ZHANG, T; CHEESEMAN, C. R; VANDEPERRE, L. J. Development of low pH cement systems forming magnesium silicate hydrate (M-S-H). **Cement and Concrete Research**, Oxford, v. 41, p. 439–442, 2011. DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.01.016

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. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.07.001.

ZHANG, T. *et al.* Characterization of Magnesium Silicate Hydrate (MSH) Gel Formed by Reacting MgO and Silica Fume. **Materials**, Basel, v. 11, 2018. DOI: 10.3390/ma11060909

WIYANTOKO, B; *et al.* Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios. **Procedia Chemistry**, Amsterdam, v. 17. 2014. DOI: 10.1016/j.proche.2015.12.115.