

Aglomerante alternativo produzido com óxido de magnésio e metacaulim

Alternative binder produced with magnesium oxide and metakaolin

Maria Paula Hêngling Christófani Moraes 

Leticia Martelo Pagoto 

Denise Luisa Chotolli 

Jorge Luís Akasaki 

Alex Otávio Sanches 

Sílvio Rainho Teixeira 

Cesar Fabiano Fioriti 

Resumo

O cimento Portland é muito utilizado atualmente. Porém, seu processo de produção causa diversos impactos ambientais, sendo necessário estudos de novas formulações alternativas ao aglomerante. Assim, este trabalho estuda o comportamento de um aglomerante alternativo ao cimento Portland composto por MgO e metacaulim (como fonte de SiO₂ para o sistema), com ensaios de resistência à compressão; difração de raio-x (DRX); termogravimetria (TG); espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A combinação de MgO com metacaulim produziu um aglomerante alternativo que atingiu resistência a compressão de 7,23 MPa, sendo registrado a formação de produtos de hidratação característicos do sistema MgO + SiO₂. Além disso, a presença de alumina na composição química do metacaulim resultou na formação de hidrotalcita, produto de hidratação de natureza volumosa e que tudo indica ter provocado tensões internas nas pastas, seguido de fissuras, com consequente diminuição de sua resistência final. Desta forma, estudos a respeito desse produto de hidratação devem ser conduzidos para completa compreensão do funcionamento do sistema.

Palavras-chave: Óxido de magnésio. Metacaulim. Aglomerante alternativo. Sustentabilidade.

Abstract

Portland cement is widely used today. However, its production process causes several environmental impacts, requiring studies of new alternative formulations to the binder. Thus, this paper aimed to study the behavior of an alternative binder to Portland cement composed of MgO and metakaolin (as a source of SiO₂ for the system), with compressive strength tests; x-ray diffraction (XRD); thermogravimetry (TG); Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). The combination of MgO with metakaolin produced an alternative binder that reached a compressive strength of 7,23 MPa, with the formation of hydration products characteristic of the MgO + SiO₂ system being recorded. In addition, the presence of alumina in the chemical composition of metakaolin resulted in the formation of hydrotalcite, a voluminous hydration product that seems to have caused internal stresses in the pastes, followed by cracking, with a consequent decrease in its final strength. Thus, studies regarding this hydration product must be conducted for a complete understanding of the functioning of the system.

Keywords: Magnesium oxide. Metakaolin. Alternative binder. Sustainability.

¹Maria Paula Hêngling Christófani Moraes

¹Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Ilha Solteira - SP - Brasil

²Leticia Martelo Pagoto

²Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Ilha Solteira - SP - Brasil

³Denise Luisa Chotolli

³Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Ilha Solteira - SP - Brasil

⁴Jorge Luís Akasaki

⁴Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Ilha Solteira - SP - Brasil

⁵Alex Otávio Sanches

⁵Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Ilha Solteira - SP - Brasil

⁶Sílvio Rainho Teixeira

⁶Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Presidente Prudente - SP - Brasil

⁷Cesar Fabiano Fioriti

⁷Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Presidente Prudente - SP - Brasil

Recebido em 01/09/23

Aceito em 15/01/24

Introdução

O cimento Portland se destaca como um dos materiais mais consumidos atualmente em todo o mundo (Capelo, 2021). No ano de 2022, apenas no Brasil foram vendidas cerca de 63 milhões de toneladas do material, sendo ainda este número menor do que dos três anos anteriores (SNIC, 2022). 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_2) (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, 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_2 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, diversos estudos têm demonstrado que os ligantes alcançam ainda as propriedades mecânicas necessárias para que um material possa ser aplicado na indústria da construção. Os autores que estudaram o sistema de ligação composto por MgO e SiO_2 , empregando diferentes variáveis a fim de potencializar os resultados obtidos com o sistema (sendo essas variações nas proporções de materiais utilizados, nas relações água/aglomerante e nas curas realizadas), relataram em alguns casos resistências superiores a 40 MPa (Hay *et al.* 2021; Shah; Scott, 2021a; Sonat, Dung; Unluer, 2017; Sonat; Unluer, 2017; Tran; Scott, 2017).

O cimento magnesiano pode ser produzido pela sua combinação com materiais siliciosos, ou seja, ricos em dióxido de silício (SiO_2), uma vez que a combinação dos materiais leva a formação de uma pasta com propriedades mecânicas desejáveis para sua utilização como aglomerante alternativo, sendo essas características mecânicas alcançadas atribuídas ao gel M-S-H (silicatos de magnésio hidratado) formado na hidratação dos componentes (Jin; Al-Tabbaa, 2014; Shah; Scott, 2021a; Sonat; Unluer, 2017; Sonat; Dung; Unluer, 2017; Szczerba *et al.*, 2013; Tran; Scott, 2017; Zhang; Vandeperre; Cheeseman, 2014; Walling; Provis, 2016). Desta forma, uma vez que o M-S-H pode ser obtido por meio da reação entre MgO e SiO_2 , a disponibilidade de diferentes materiais ricos em SiO_2 em todo o mundo torna o sistema ligante de silicato de magnésio uma opção promissora (Shah; Scott, 2021a).

A exemplo de materiais ricos em SiO_2 e que poderiam ser empregados no sistema estão as diversas cinzas já utilizadas atualmente em forma de adições no cimento Portland e os Materiais Cimentícios Suplementares (SCMs) já existentes, como é o caso da sílica ativa e as argilas cauliniticas como o caulim e o metacaulim (Shah; Scott, 2021a, 2021b; Dhakal *et al.*, 2021).

O metacaulim é um material que possui cerca de 50% de SiO_2 em sua composição, o que torna propício a sua utilização no sistema. Além disso, 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 ($600\text{ }^\circ\text{C}$ à $800\text{ }^\circ\text{C}$) ao do cimento Portland (Scrivener, 2014). Além do mais, 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. Desta forma, o metacaulim é visto como uma fonte alternativa de SiO_2 ao sistema, contribuindo para a produção do aglomerante.

Tendo em vista todos os pontos citados acima, este estudo visa analisar o comportamento de um aglomerante alternativo ao cimento Portland composto por óxido de magnésio (MgO) e metacaulim como fonte de SiO_2 para o sistema de ligação $\text{MgO} + \text{SiO}_2$. Para isso foram produzidas pastas com duas distintas proporções dos materiais secos 40% e 60% em massa, e duas diferentes relação água/aglomerante (a/a) 0,6 e 0,7 (Tabela 2).

O estudo se deu por meio de um programa experimental composto por ensaios mecânico e físicos químicos, a se dizer:

- (a) resistência a compressão;
- (b) difração de raio-x (DRX);
- (c) termogravimetria (TG);
- (d) espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); e
- (e) microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Materiais e métodos

Materiais utilizados e preparação das pastas

O óxido de magnésio utilizado foi fornecido pela Minérios Ouro Branco, o metacaulim empregado foi o Metacaulim HP ULTRA fornecido pela fabricante Metacaulim do Brasil, e a água utilizada na confecção das pastas foi água deionizada produzida no Laboratório de Engenharia Civil da FEIS/UNESP, em Ilha Solteira – SP. A composição química dos materiais anidros é apresentada pela Tabela 1. A proporção da mistura foi estabelecida em diferentes quantidades dos materiais secos e diferentes relações a/a visando compreender os efeitos dessas variações sobre a formação de pasta e dos produtos de hidratação resultantes. A tabela 2 exemplifica as proporções de pastas a serem estudadas.

As pastas foram produzidas iniciando pela mistura dos materiais secos em recipiente plástico e inserção de metade desta mistura na cuba da argamassadeira que já contava com a quantidade de água calculada para a mistura. A mistura se deu em velocidade lenta da argamassadeira, com a inserção do restante do material até os 3 minutos iniciais de mistura. A mesma se prolongou até 8 minutos quando a pasta foi adensada em forma metálica de dimensão 50x50x50mm em mesa vibratória (para as pastas de relação a/a = 0,6) e com cinco golpes de queda (para as pastas de relação a/a = 0,7). Após isso, as formas foram seladas e inseridas em câmara úmida. Após 24 horas os corpos de prova foram desmoldados, selados em plástico filme e voltaram para cura em câmara úmida até idade de ensaios.

Tabela 1 - Composição química dos materiais (%)

Óxidos	MgO	Metacaulim
Na ₂ O	3,629	-
MgO	92,432	-
Al ₂ O ₃	0,115	36,189
SiO ₂	1,022	55,510
P ₂ O ₅	0,280	-
SO ₃	0,568	0,395
Cl	0,323	-
K ₂ O	0,031	2,842
CaO	0,841	-
Fe ₂ O ₃	-	2,353
TiO ₂	-	1,372
Outros	-	0,172
PF	0,761	1,167

Tabela 2 - Proporções de pastas produzidas

Quantidade	Proporções	MgO	Metacaulim	a/a
1	MK40_0,6	0,6	0,4	0,6
2	MK40_0,7	0,6	0,4	0,7
3	MK60_0,6	0,4	0,6	0,6
4	MK60_0,7	0,4	0,6	0,7

Para as análises microestruturais fragmentos da parte interna das pastas foram removidos, macerados e submetidos ao procedimento de interrupção de hidratação em acetona. Após o procedimento as mesmas foram secas em estufa e armazenados em tubos de centrifugação (tipo eppendorf). Ensaios de DRX, TG e FTIR foram realizados nas pastas com idade de 1, 7 e 28 dias. O ensaio de MEV foi realizado em fragmentos com idade de 28 dias, obtidos do interior das pastas e também submetidos ao processo de interrupção de hidratação.

Metodologia do programa experimental

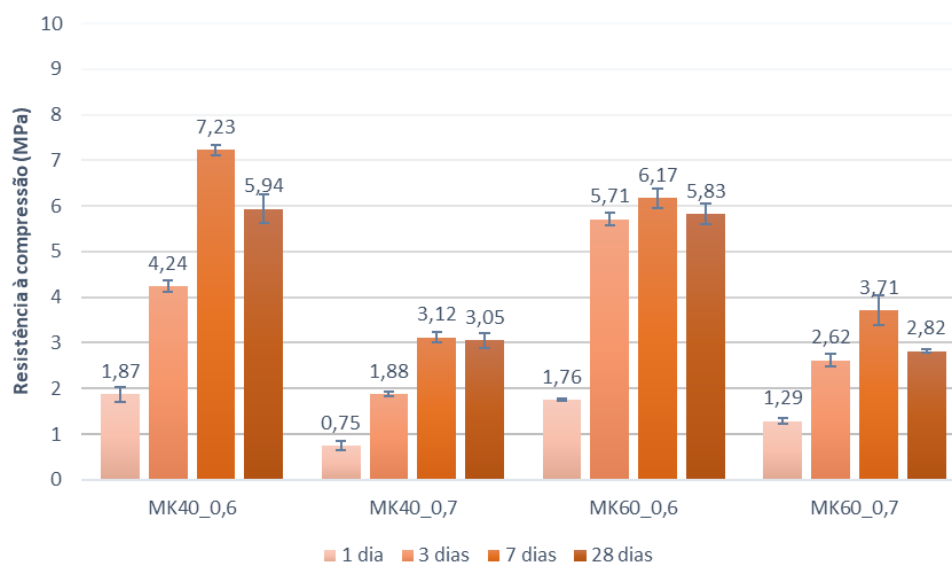
O ensaio de resistência à compressão foi baseado na NBR 7215 (ABNT, 2019). O mesmo foi realizado nas pastas produzidas com idades de 1, 3, 7 e 28 dias, com o equipamento máquina universal de ensaios da EMIC – INSTRON com capacidade de carga de 200 tf. Para esse ensaio foi produzido e testado a quantidade de 48 corpos de prova. O ensaio de DRX utilizou o equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000, com comprimento de onda $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, com uma taxa de varredura de $2^\circ/\text{min}$ na faixa de 10° a 70° , a 40 kV e 30mA. O TG foi realizado na pasta que obteve maior resistência a compressão (MK40_0,6) com idade de 1, 7 e 28 dias, com 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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de 25°C até 1000°C . A massa de amostra empregada foi de 10 mg o qual foi disposta em cadinhos de alumina para as medidas. As medidas de FTIR foram realizadas nos materiais anidros e também nas pastas formuladas, com auxílio do espectrômetro Bruker, modelo Invenio®, equipado com módulo ATR de cristal de diamante, com intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} e 120 scans. Para o MEV utilizou-se o microscópio eletrônico de varredura EVO LS15 – Zeiss, com as amostras dispostas em suportes de alumínio devidamente recobertos com uma fita condutiva de carbono e metalizados com ouro. Para os ensaios microestruturais foram utilizados uma amostra de cada proporção e idade de teste definidos anteriormente.

Resultados e discussões

Resistência a compressão

De acordo com diversos autores, o ganho de resistência à compressão está diretamente relacionado a formação do gel M-S-H ($\text{Mg}_8\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_8 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), obtido tanto pela reação entre o MgO e o SiO_2 , quanto pela reação entre o produto de hidratação formado pela dissolução do MgO em água, a brucita, e o SiO_2 , que também resulta na formação do gel M-S-H (Jin; Al-Tabbaa, 2014; Szczerba *et al.*, 2013; Zhang; Vandeperre; Cheeseman, 2014; Walling; Provis, 2016). Na utilização do metacaulim como fonte de SiO_2 no sistema, outros autores citam que além da formação do M-S-H devido a porcentagem de SiO_2 que o material possui, tem-se ainda a formação da hidrotalcita ($\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) como produto de hidratação, sendo a mesma resultante da presença da alumina (Al_2O_3) elemento que faz parte da composição química do material (Dhawal *et al.*, 2021; Shah; Scott, 2021a, 2021b). A análise da resistência a compressão das pastas pode ser observada na Figura 1.

Figura 1 - Resistência a compressão das pastas



As pastas com relação $a/a = 0,6$ atingiram as mais altas resistências para todos os dias de teste, enquanto as pastas com relação $a/a = 0,7$ atingiram resistências mais baixas. O aumento na relação a/a de 0,6 para 0,7 resultou em uma diminuição da resistência à compressão das pastas. Assim, a quantidade de água nas pastas com $a/a = 0,6$ foi suficiente para hidratar e permitir a formação dos produtos sem exceder a quantidade de água necessária, o que pôde ter ocorrido com as amostras de relação $a/a = 0,7$. A água a mais nas pastas, acaba por resultar em vazios internos e levar a diminuição da resistência a compressão. A formação de uma estrutura mais porosa para as pastas contendo $a/a = 0,7$ pôde ser confirmada pelo ensaio de MEV a ser discutido adiante.

Analizando as pastas formuladas com porcentagens diferentes de metacaulim em sua composição, observa-se que a pasta MK40_0,6 obteve resultados de resistência a compressão pouco maiores do que a MK60_0,6 para a maioria dos dias de teste. O resultado está de acordo com o contemplado nos ensaios microestruturais (a serem abordados a seguir), que revelaram maior formação de produtos de hidratação, responsáveis pelo ganho de resistência, para a pasta contendo menor porcentagem de metacaulim na mistura.

Corroborando com as análises anteriores, a pasta que atingiu maior resistência a compressão dentre as proporções analisadas foi a MK40_0,6, que com 7 dias chegou a atingir 7,23 MPa e com idade final de 28 dias atingiu 5,94 MPa, sendo está a mais alta resistência final obtida entre todas as formulações. Nesse mesmo sentido, a pasta que obteve a mais baixa resistência com idade final de teste foi a MK60_0,7, que apresentou 2,82 MPa, sendo esta a pasta produzida com maior quantidade de metacaulim em sua composição e maior relação a/a (0,7). Os desvios padrões dos resultados obtidos foi observado, e não passaram de 0,33% sendo a média deles calculada em 0,14%.

Por fim, observa-se que todas as proporções de pastas apresentaram um crescimento de resistência até o 7º dia de cura, com tendência após este período de um declínio. Diferentes estudos a respeito do sistema utilizando sílica ativa como material fonte de SiO_2 , demonstram que comumente as resistências dos CP's crescem com o passar dos dias, sendo realizado testes com até 90 dias (Shah; Scott, 2021a, 2021b; Sonat; Dung; Unluer, 2017; Sonat; Unluer, 2017).

Shah e Scott (2021b), apresentam tanto para pastas formuladas com sílica ativa e MgO quanto com metacaulim e MgO um aumento na resistência a compressão com o passar dos dias, sendo analisados até 90 dias de teste. Porém, os mesmos autores 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), e como citado pelos 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, a queda na resistência à compressão observada nas pastas, pode estar relacionada 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.

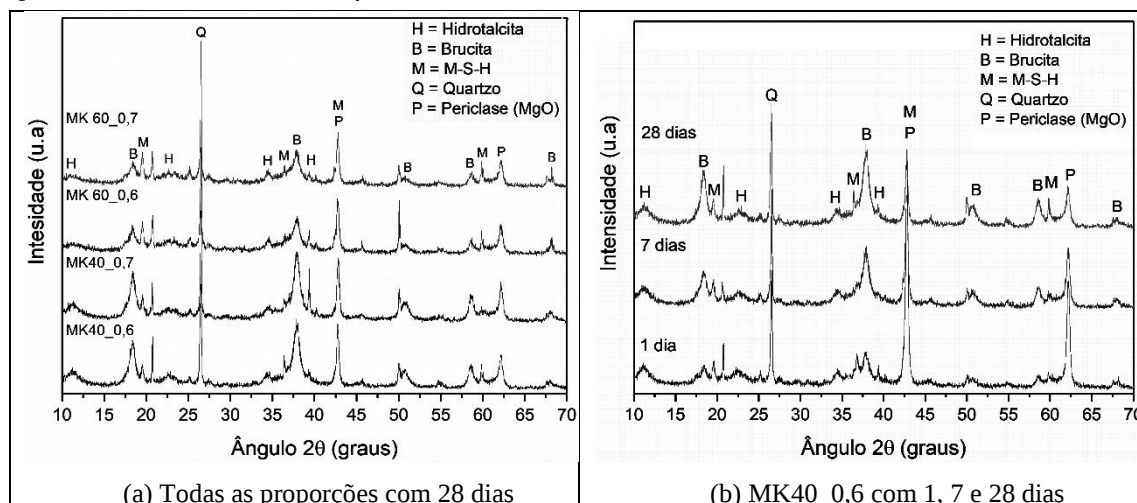
Difração de raio-x (DRX)

Os resultados do ensaio de DRX são apresentados pela Figura 2, na qual foram identificados picos correspondentes à hidrotalcita (H), brucita (B), M-S-H (M), quartzo (Q) e periclase (P). De acordo com Shah e Scott (2021a), Tran e Scott (2017), Zhang, Vandeperre e Cheeseman (2014), o M-S-H é geralmente descrito como picos perto de $2\theta = 22^\circ$, 35° e 60° , como pôde ser identificado para as pastas formuladas. Outro ponto a se destacar é a presença de quartzo, que pode dificultar as reações químicas entre os componentes da mistura, afetando a formação dos produtos de hidratação desejados para ganho de resistência.

Pela Figura 2(a) pode-se observar que 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). Esse ponto leva a crer que nas pastas com 40% de metacaulim a formação de produtos de hidratação foi maior do que para as pastas contendo 60% do material, apontando 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.

Por outro lado, ao observar as pastas com relação $a/a = 0,6$ e 0,7 nota-se pouca diferença no ensaio de DRX, o que mostra que apesar da quantidade de água, os produtos de hidratação se formam igualmente. Sendo assim, mostra-se mais influente a proporção de metacaulim e MgO na mistura, para a formação de produtos de hidratação e consequente ganho de resistência a compressão das pastas, do que a quantidade de água.

Figura 2 - Resultado de DRX das pastas



Observando a formação de produtos ao longo dos dias (Figura 2(b)), nota-se que para a pasta 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 ocorrido leva a compreender que com o consumo da periclase tem-se a formação de brucita na mistura, assim o MgO (periclase) serve como precursor para formação da brucita.

O consumo de MgO (periclase) também ocorre para a formação de M-S-H, o que se pôde observar com o aumento nos seus picos ao longo dos dias, e que se relaciona também com o ganho de resistência ao passar do tempo. Isto pôde ser observado no ensaio de resistência à compressão que mostra que com o passar dos dias a resistência a compressão foi aumentando até o 7º dia; ressalta-se novamente, que como exposto anteriormente a queda de 7 para 28 dias registrada no ensaio de resistência a compressão, pode ter ocorrido devido a presença da hidrotalcita, não se relacionando com a contínua formação do M-S-H.

Termogravimetria (TG)

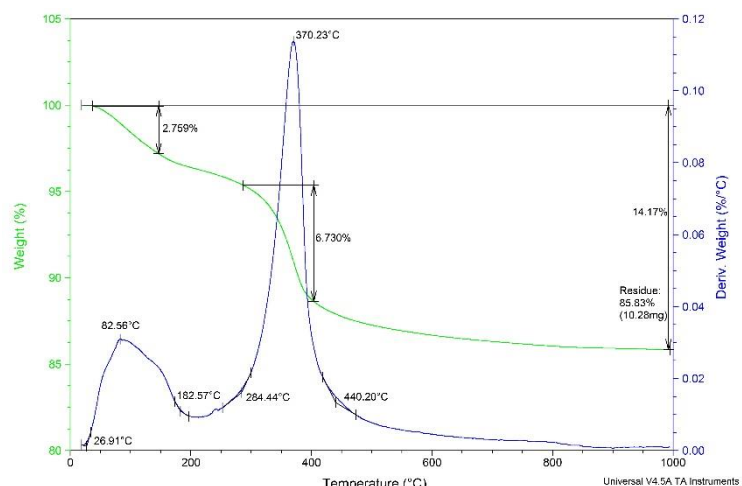
Pelas imagens dos termogramas obtidos (Figura 3) observa-se a ocorrência de dois estágios de decomposição de massa, sendo o primeiro corresponde à perda de água interlamelar do M-S-H e a água fisicamente adsorvida e o segundo estágio a desidroxilação da brucita e separação dos grupos hidroxila em M-S-H (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, 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.

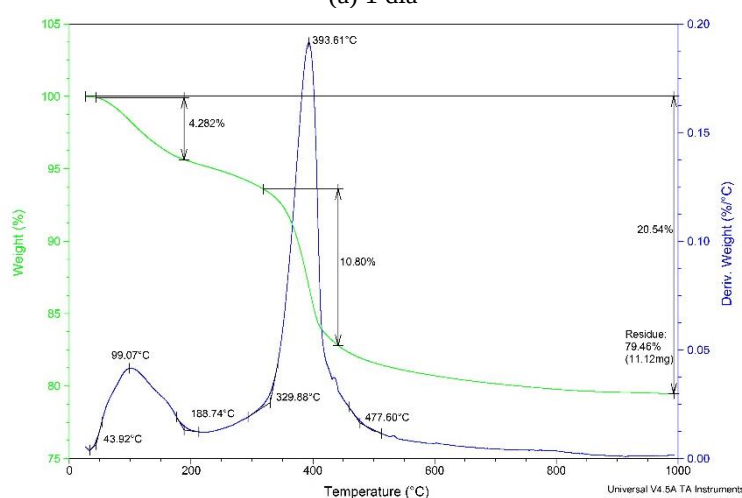
Os autores Shah e Scott (2021b) e Sonat, Dung e Unluer (2017), apontaram o aumento na perda de massa total como um indicativo de contínua hidratação do MgO e sua reação com SiO_2 , que leva a formação do M-S-H, que confere resistência ao sistema (ou a partir da brucita formada anteriormente na reação); levando isso em consideração, pode-se dizer que a maior decomposição 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 decomposição 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. Pelo ensaio de TG porém, não é possível identificar os fatores responsáveis pela queda de resistência observada de 7 para 28 dias nas pastas, permanecendo-se o entendimento de que tudo indica ser devido a formação da hidrotalcita, que devido ao seu volume pode ter induzido a fissuras internas nas pastas e a queda da resistência observada.

Shah e Scott (2021b) relatam uma perda de massa menor no primeiro estágio de decomposição de amostras com a presença de quartzo cristalino na mistura (como foi indicado pelo ensaio de DRX), uma vez que o quartzo limita as reações químicas e consequentemente a formação do M-S-H, sendo que este fato também pode interferir no ganho de resistência das pastas.

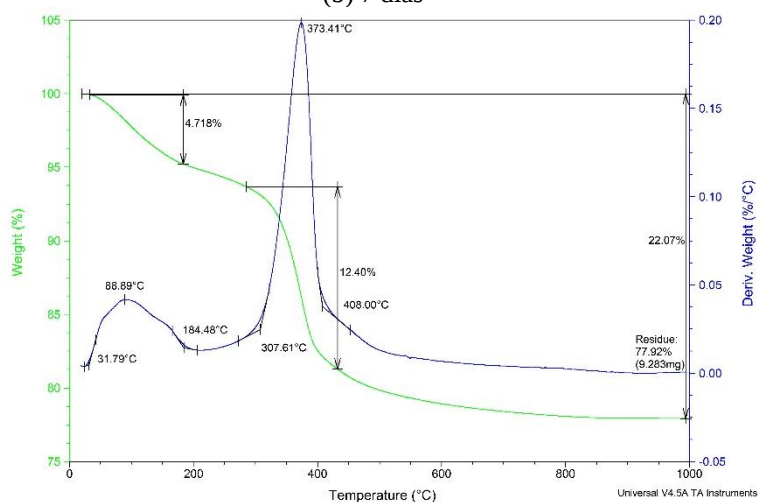
Figura 3 - Ensaio de TG para a proporção MK40_0,6



(a) 1 dia



(b) 7 dias



(c) 28 dias

Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Observa-se pela Figura 4(a) que para todas as pastas uma banda de absorção em torno de 3690 cm^{-1} e em 1650 cm^{-1} foi registrada. Os autores Shah e Scott (2021b) e Sonat, Dung e Unluer (2017), atribuíram a primeira banda que ocorre em 3690 cm^{-1} como sendo referente ao alongamento estiramento das ligações O-H dentro

do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, da mesma forma, os autores Shah e Scott (2021a, 2021b) atribuíram a segunda banda em 1650 cm^{-1} as vibrações de dobramento O-H dos produtos de hidratação brucita e/ou MSH, sendo assim ambos eventos 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.

A banda formada em torno de 1390 cm^{-1} é atribuída aos íons carbonato presentes na hidrotalcita (Shah; Scott, 2021b; Wiyantoko *et al.*, 2015). Sendo assim os dados de FTIR juntamente com os resultados de DRX confirmam a formação de hidrotalcita nas pastas.

Uma banda mais larga que vai de 3600 a 3200 cm^{-1} , foi observada em todas as pastas (Figura 4(a)), bem como nas amostras analisadas ao longo dos dias (Figura 4(b)). Segundo Shah e Scott (2021a, 2021b), Jin e Al-Tabbaa (2014) e Wiyantoko *et al.* (2015), a mesma é atribuída ao estiramento OH, que de acordo com os autores 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 no material anidro, ou seja, antes da mistura, no qual 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, uma banda em 998 cm^{-1} é observada. De acordo com os autores Shah e Scott (2021b) e Sonat, Dung e Unluer (2017), a banda que ocorre perto de 1000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento Si-O, e indica a presença de sílica não reagida, o que se relaciona com a dissolução e reação do SiO_2 para formar M-S-H, e consequentemente com os valores de resistência a compressão, que neste caso serão menores devido a maior quantidade de material não reagido. Sendo assim, observa-se que para as pastas com maior porcentagem de 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.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Pelas imagens obtidas com o ensaio de MEV (Figura 5), observa-se que a pasta MK40_0,6 apresenta uma estrutura mais rígida 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 rígida, com maior quantidade de vazios (indicados pelas setas vermelhas) 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.

Figura 4 - Ensaio de FTIR das pastas de metacaulim

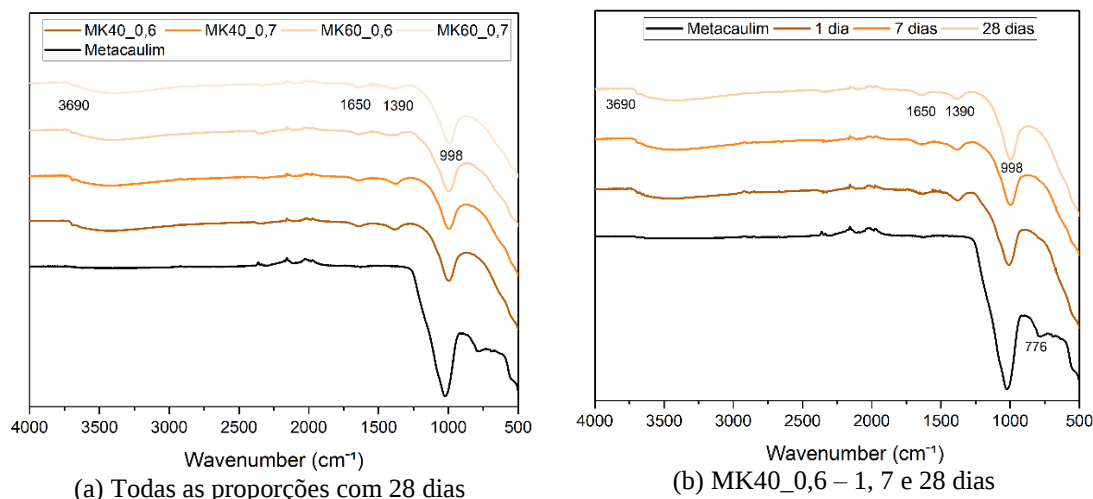
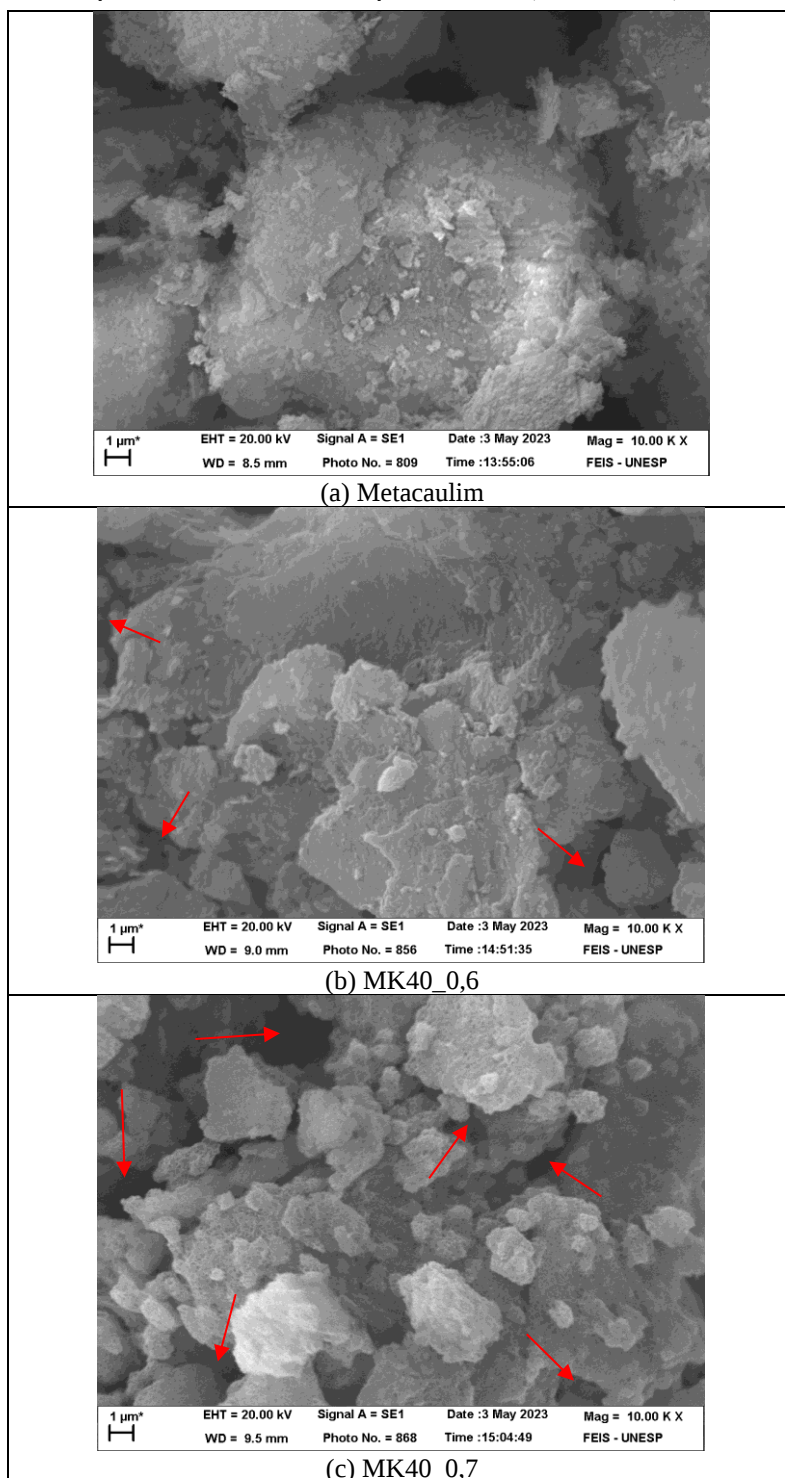


Figura 5 - Ensaio de MEV para o material anidro e pasta MK40_0,6 e MK40_0,7



De acordo com o resultado de resistência a compressão obtidos a pasta que apresentou mais alta resistência a compressão apresentou também estrutura mais rígidas 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 apresentou mais porosa e menos rígida.

Conclusão

A combinação de MgO com metacaulim produziu um aglomerante alternativo capaz de formar produtos de hidratação característicos do sistema MgO + SiO₂, além de produzir também como produto de hidratação a hidrotalcita. Dentre as proporções analisadas, a proporção MK40_0,6, produzida com 40% de metacaulim e 60% de MgO, e com uma relação a/a = 0,6 foi a que obteve resultados mais próximos aos esperados, uma vez que formou maior quantidade de produtos de hidratação obtendo consequentemente uma maior resistência a compressão. A presença dos produtos de hidratação que conferem resistência às pastas pôde ser observada nos ensaios físicos químicos realizados. A maior porcentagem de metacaulim na mistura não se mostrou vantajosa, uma vez que se relacionou a uma maior quantidade de SiO₂ não reagido. Mostrou-se de grande importância para análise da resistência a compressão atingida a quantidade de água utilizada no sistema, uma vez que as pastas com maior quantidade do agente se associaram a uma maior formação de poros internos e consequente queda de resistência a compressão. Reitera-se ainda que estudos a respeito da formação e dos efeitos da hidrotalcita devem ser realizados para melhor compreensão desta no sistema. Por fim, a utilização do metacaulim como fonte de SiO₂ para o sistema aglomerante MgO + SiO₂ pôde ser confirmada pelo estudo inicial realizado, o que demonstra a potencialidade do uso do material para a confecção do aglomerante.

Referências

- ANDREW, R. M. Global CO₂ emissions from cement production. **Earth System Science Data**, v. 10, p. 195–217, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: cimento Portland: determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2019.
- CAPELO, A. R. S. M. **Cimento à base de óxido de magnésio e cinza da casca de arroz**. Pirassununga, 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2021.
- DHAKAL, M. *et al.* Development of a MgO-metakaolin binder system. **Construction and Building Materials**, v. 284, 2021.
- DOLORES, G. M. **Low-alkalinity matrix composites based on magnesium oxide cement reinforced with cellulose fibres**. Pirassununga, 2017. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.
- HAY, R. *et al.* Mechanical and microstructural changes in reactive magnesium oxide cement-based concrete mixes subjected to high temperatures. **Cement and Concrete Composites**, v. 118, 2021.
- HAY, R.; CELIK, K. Hydration, carbonation, strength development and corrosion resistance of reactive MgO cement-based composites. **Cement and Concrete Research**, v. 128, 2020.
- JIN, F; AL-TABBAA, A. Strength and hydration products of reactive MgO–silica pastes. **Cement and Concrete Composites**, v. 52, p. 27-33, 2014.
- OLIVIER, J. G. J. **Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions**. 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. Acesso em: 24 maio 2023.
- SCRIVENER, K. L. Options for the future of cement. **The Indian Concrete Journal**, v. 88, p. 11-21, 2014.
- SHAH, V.; SCOTT, A. Hydration and microstructural characteristics of MgO in the presence of metakaolin and silica fume. **Cement and Concrete Composites**, v. 121, 2021a.
- SHAH, V.; SCOTT, A. Use of kaolinite clays in development of a low carbon MgO-clay binder system. **Cement and Concrete Research**, v. 144, 2021b.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO. **Relatório Anual 2022**. Disponível em: http://snic.org.br/assets/pdf/relatorio_anual/rel_anual_2022.pdf. Acesso em: 28 jun. 2024.
- SONAT, C.; DUNG, N. T; UNLUER, C. Performance and microstructural development of MgO–SiO₂ binders under different curing conditions. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 945-955, 2017.
- SONAT, C.; UNLUER, C. Investigation of the performance and thermal decomposition of MgO and MgO–SiO₂ formulations. **Thermochimica Acta**, v. 655, p. 251-261, 2017.

SZCZERBA, J. Influence of time and temperature on ageing and phases synthesis in the MgO–SiO₂–H₂O system. **Thermochimica Acta**, v. 567, p. 57-64, 2013.

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

WALLING, S. A; PROVIS, J. L. Magnesia-based cements: a journey of 150 years, and cements for the future? **Chemical Reviews**, v. 116, p. 4170–4204, 2016.

WIYANTOKO, B. *et al.* Synthesis and characterization of hydrotalcite at different Mg/Al molar ratios. **Procedia Chemistry**, v. 17, p. 1–26, 2015.

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**, v. 65, p. 8–14, 2014.

Maria Paula Hêngling Christófani Moraes

Curadoria de dados, Análise de dados, Recebimento de financiamento, Pesquisa, Metodologia, Validação de dados e experimentos, Design da apresentação de dados, Redação do manuscrito original, Redação - revisão e edição.

Departamento de Engenharia Civil | Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho | Av. Brasil, 56, Centro | Ilha Solteira - SP - Brasil | CEP 15385-007 | E-mail: maria.christofani@unesp.br

Leticia Martelo Pagoto

Curadoria de dados, Pesquisa, Metodologia.

Departamento de Engenharia Civil | Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho | E-mail: leticia.pagoto@unesp.br

Denise Luisa Chotolli

Curadoria de dados, Pesquisa, Metodologia

Departamento de Engenharia Civil | Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho | E-mail: denise.l.chotolli@unesp.br

Jorge Luís Akasaki

Conceitualização, Metodologia, Administração do projeto, Disponibilização de ferramentas.

Departamento de Engenharia Civil | Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho | E-mail: jorge.akasaki@unesp.br

Alex Otávio Sanches

Conceitualização, Metodologia, Disponibilização de ferramentas.

Departamento de Engenharia Civil | Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho | E-mail: alex.o.sanches@unesp.br

Sílvio Rainho Teixeira

Metodologia, Análise de dados, Disponibilização de ferramentas.

Departamento de Física | Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho | Rua Roberto Simonsen, 305 | Presidente Prudente - SP - Brasil | CEP 19060-900 | E-mail: silvio.rainho@unesp.br

Cesar Fabiano Fioriti

Conceitualização, Metodologia, Análise de dados, Administração do projeto, Supervisão, Redação - revisão e edição.

Departamento de Planejamento, Urbanismo e Ambiente | Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho | E-mail: c.fioriti@unesp.br

Editor: **Marcelo Henrique Farias de Medeiros e Eduardo Pereira**

Ambiente Construído

Revista da Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído

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

Porto Alegre - RS - Brasil

CEP 90035-190

Telefone: +55 (51) 3308-4084

www.seer.ufrgs.br/ambienteconstruido

www.scielo.br/ac

E-mail: ambienteconstruido@ufrgs.br



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