

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS – UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
NÍVEL MESTRADO**

VANESSA OERLE KAUTZMANN

**INFLUÊNCIA DA CARBONATAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE LIGANTE
TERNÁRIO COM CINZA VOLANTE E MgO REATIVO PARA PRODUÇÃO DE
COMPÓSITO LEVE**

**São Leopoldo
2021**

VANESSA OERLE KAUTZMANN

INFLUÊNCIA DA CARBONATAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE LIGANTE
TERNÁRIO COM CINZA VOLANTE E MgO REATIVO PARA PRODUÇÃO DE
COMPÓSITO LEVE

Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos –
UNISINOS

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marlova Piva Kulakowski

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Feliciane Andrade Brehm

São Leopoldo

2021

K21i

Kautzmann, Vanessa Oerle.

Influência da carbonatação no comportamento de ligante ternário com cinza volante e MgO reativo para produção de compósito leve / Vanessa Oerle Kautzmann. – 2021.

170 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2021.

“Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marlova Piva Kulakowski

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Feliciane Andrade Brehm.”

1. Óxido de magnésio reativo. 2. Carbonatação.
3. Cimentos alternativos. 4. Sequestro de carbono.
5. Compósito leve. I. Título.

CDU 624

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Bibliotecária: Amanda Schuster – CRB 10/2517)

VANESSA OERLE KAUTZMANN

INFLUÊNCIA DA CARBONATAÇÃO NO COMPORTAMENTO DE LIGANTE
TERNÁRIO COM CINZA VOLANTE E MgO REATIVO PARA PRODUÇÃO DE
COMPÓSITO LEVE

Dissertação apresentada como requisito
para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Civil, pelo Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil da
Universidade do Vale do Rio dos Sinos –
UNISINOS

Aprovada em 18 de agosto de 2021.

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. João Adriano Rossignolo – Universidade de São Paulo - USP

Profº. Ph.D. Maurício Mancio – Universidade do Vale do Rio dos Sinos - Unisinos

AGRADECIMENTOS À CAPES

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES).

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao imenso amor e dedicação de minha família. Ao apoio e incentivo de minha mãe Suzana, pai Aurélio e irmã Renata, sem os quais nada do que conquisto tem sentido. Obrigada por todo o tempo dedicado à minha educação, amo imensamente vocês.

O mais profundo agradecimento à Renata (irmã e melhor amiga), não só pelas palavras de incentivo ao longo dos anos de pesquisa, mas por ser a advogada que mais entende de difratogramas. Agradeço às horas dedicadas a mim e a este trabalho.

Aos amigos do laboratório e em especial ao grupo de amigos do mestrado – Monique, Paulo, Stefania, Mateus e Vitória – que se tornou uma fonte de alívio cômico e rede de ajuda mútua, ao longo destes últimos anos.

Agradeço à minha orientadora e companheira de vida acadêmica, professora Marlova, a quem admiro e respeito. Obrigada pela confiança, orientação e, principalmente, amizade ao longo dos anos. Obrigada pela compreensão e apoio diante dos percalços.

Agradeço à minha co-orientadora, professora Feliciane, que apostou neste trabalho, orientando e apoiando ao longo da jornada.

Agradeço aos constantes conselhos e ensinamentos durante a iniciação científica da minha mentora Tatiane, que com certeza contribuíram com o meu desenvolvimento acadêmico. No mesmo sentido, gostaria de agradecer à Angélica, por sempre ser uma ouvinte atenciosa e pela colaboração prática durante o período em laboratório. Obrigada aos colegas Roger e David pela colaboração ao longo do programa experimental.

Sou muito grata pelo incentivo e carinho recebido pelos amigos que conheci durante meu período de atuação no itt Performance, este suporte faz toda a diferença. Obrigada Nicolás, Matheus S., Bianca, Camila, Amanda, Matheus D., Lorenzo, Fabrício B., Fabrício C., Gian, Gabrieli, Simone e tantos outros.

Agradeço à Buschle & Lepper, Liga Química Industrial LTDA e à empresa Vida, pelo fornecimento de materiais e à Conpasul por facilitar o processo.

Obrigada aos laboratoristas do LMC e LCVMat pela compreensão e auxílio nos desafios do programa experimental.

A todos os professores que passaram pela minha vida e foram adicionando as peças que formam o meu conhecimento. Em especial, aos professores do GMAT –

Unisinos, que compartilham seu conhecimento e experiências de forma leve e empática.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho, ao qual muitos obstáculos foram impostos. Os meus mais sinceros agradecimentos.

Registro, por fim, meu agradecimento e reconhecimento à CAPES, que financiou esta pesquisa, tornando possível sua realização.

RESUMO

A busca por reduções nas emissões de CO₂ é tema recorrente no desenvolvimento de materiais construtivos, dada a contribuição significativa da indústria cimenteira à produção de gases de efeito estufa. Aprimoramentos nas composições de materiais cimentantes vêm sendo desenvolvidos, considerando a substituição de materiais agressivos ao meio ambiente por matérias-primas mais sustentáveis. Neste contexto, diversos autores abordam a utilização do óxido de magnésio (MgO) reativo como uma alternativa ao clínquer na composição de novos cimentos. O emprego do óxido associado à cura com carbonatação tem demonstrado resultados satisfatórios quanto ao ganho de resistência *versus* emissões de CO₂ e durabilidade. O presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades de um ligante com diferentes teores de substituição do cimento Portland por composições de MgO reativo e cinza volante para avaliação da viabilidade do material na produção de compósito leve. Inicialmente, foram produzidas pastas com o ligante e estas foram submetidas à cura com elevada concentração de CO₂, sendo avaliadas propriedades mecânicas, físicas e mineralógicas. Após a seleção da pasta-base com melhor desempenho, foi produzido compósito leve, cuja resistência à compressão foi avaliada aos 28 dias. Após carbonatação do compósito, avaliou-se o sequestro de carbono, por meio da análise térmica. As pastas com MgO reativo apresentaram resistência à compressão superiores em até 24% quando associadas à cura com CO₂ -, em relação ao traço de referência com mesma relação água/aglomerantes. A intensidade de CO₂ estimada (kg.m⁻³/MPa) de ligantes com 30% de MgO e 30%MgO + 20%CV representaram, respectivamente, 83% e 69% do valor da pasta sem substituição. A carbonatação se mostrou um processo eficiente na mitigação de retração entre as pastas contendo MgO. O desempenho do compósito leve não refletiu os resultados obtidos em pasta, dada a formação acelerada de carbonatos e a baixa dissolução do hidróxido de magnésio que inibiram a reação de carbonatação. Conclui-se que a utilização de MgO em substituição ao Cimento Portland em ligantes submetidos à carbonatação é promissora e viável do ponto de vista ambiental. Entretanto, aprimoramentos são sugeridos a fim de intensificar os benefícios do uso de MgO.

Palavras-chave: Óxido de magnésio reativo. Carbonatação. Cimentos alternativos. Sequestro de carbono. Compósito leve.

ABSTRACT

The search for reductions in CO₂ emissions is a recurrent theme in the development of construction materials, given the significant contribution of the cement industry to the production of greenhouse gases. Improvements in the composition of cementing materials have been developed with the replacement of materials that are aggressive to the environment by more sustainable materials. In this context, several authors address the use of reactive magnesium oxide (MgO) as an alternative to clinker in the composition of new cements. The use of the oxide associated with carbonation curing has shown satisfactory results in terms of strength gain and durability. The present work aims to evaluate the properties of a binder with different levels of replacement of Portland cement by compositions of reactive magnesium oxide and fly ash to evaluate the viability of the material to produce lightweight composite. Initially, pastes were cured in an environment with a high concentration of CO₂ and then, mechanical, physical, and mineralogical properties were evaluated. After selecting the paste with the best performance, a light composite was produced, which compressive strength was evaluated at 28 days. After carbonation of the composite, carbon sequestration was evaluated through thermal analysis. Pastes with replacement of Portland cement by reactive MgO showed superior compressive strength (up to 24%) - when associated with CO₂ curing - compared to the reference mix with the same water/binder ratio. The estimated CO₂ intensity (kg.m⁻³/MPa) of binders with 30% MgO and 30%MgO + 20%CV represented, respectively, 83% and 69% of the value of the paste without replacement. Carbonation was also shown to be an efficient process in mitigating shrinkage of pastes containing MgO. The performance of the lightweight composite did not reflect the results obtained in paste, given the accelerated formation of carbonates and the low dissolution of magnesium hydroxide, which inhibited the carbonation reaction. It is concluded that the use of MgO to replace Portland cement in binders subjected to carbonation is promising and viable from an environmental point of view. However, improvements are suggested in order to intensify the benefits of using MgO.

Key-words: Reactive magnesium oxide. Carbonation. Alternative cements. Carbon sequestration. Lightweight composite.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Linhas de produção de cimento a base de óxido de magnésio.....	26
Figura 2 – Fluxograma de produção do óxido de magnésio a partir de magnesita ...	31
Figura 3 – Difratoograma de óxidos de magnésio calcinados em diferentes temperaturas	33
Figura 4 – Superfície dos grãos de MgO de acordo com temperatura de tratamento	34
Figura 5 – Difratoogramas das pastas de CP-MgO-CV estudadas por Mo <i>et al.</i> (2015)	36
Figura 6 – DTG das pastas de CP-MgO-CV estudadas por Mo <i>et al.</i> (2015).....	37
Figura 7 – MEV das pastas de de CP-MgO-CV estudadas por Mo <i>et al.</i> (2015).....	37
Figura 8 – DRX de pastas com substituição de CP por 20 e 80 % de MgO.....	39
Figura 9 – DTG de pastas com substituição de CP por 20 e 80 % de MgO.....	39
Figura 10 – Calor liberado na hidratação do MgO: (A) curvas de evolução de calor de hidratação de óxidos de magnésio calcinados em diferentes temperaturas; (B) detalhamento do estágio I da curva; (C) detalhamento do estágio II da curva; (D) detalhamento do estágio III da curva.	44
Figura 11 – Análise térmica de pastas contendo MgO reativo e sílica amorfa.....	46
Figura 12 – Análise por DSC e DTG de pastas contendo MgO reativo e sílica amorfa	48
Figura 13 – TG e DTG de pastas de cimento álcali ativado com substituição parcial por MgO, aos 28 dias	49
Figura 14 – Difratoogramas de pastas de MgO e sílica ativa: (a) materiais e pastas com 100% de MgO e 100% de SF; e pastas aos (b) 3 dias, (c) aos 28 dias; e (d) aos 90 dias de hidratação	50
Figura 15 – Principais fases formadas em pastas de MgO-SiO ₂ -H ₂ O em função do teor de MgO em relação à massa de sólidos	51
Figura 16 – Reservas de magnesita no Brasil.....	59
Figura 17 – Localidades identificadas com reservas de minerais do grupo das olivinas	60
Figura 18 – Diferentes indicadores colorimétricos para determinação de área carbonatada	62
Figura 19 – Quantificação de grau de carbonatação através de análise de imagem	63

Figura 20 – Efeito de carbonatação acelerada no período inicial de hidratação do Cimento Portland.....	67
Figura 21 – Fluxograma representativo do programa experimental	71
Figura 22 – Programa de aquecimento empregado na calcinação do carbonato de magnésio para obtenção do MgO A.....	72
Figura 23 – Ferramentas utilizadas na produção da espuma	76
Figura 24 – Esquema ilustrativo de identificação dos traços.....	78
Figura 25 – Aparato para cura com carbonatação	82
Figura 26 – Aspecto da pasta-base após ciclos de elevação e queda em mesa de abatimento.....	84
Figura 27 – Amostragem para ensaio de DRX e recipiente de armazenagem.....	86
Figura 28 – Programa térmico para avaliação de resistência à compressão residual	89
Figura 29 – Compósito posicionado na prensa de ensaio de resistência à compressão.....	90
Figura 30 – Esquema gráfico do preparo de amostra para ensaios.....	91
Figura 31 – Resistência à compressão potencial das pastas aos 7 e 28 dias	95
Figura 32 – Efeito da carbonatação na resistência à compressão das pastas aos 7 e 28 dias.....	96
Figura 33 – Amostras das pastas com aspersão de solução de fenolftaleína após carbonatação e 28 dias de cura	97
Figura 34 – Amostras das pastas com aspersão de solução de fenolftaleína após cura ao ar durante 28 dias.....	99
Figura 35 – Difrátogramas para misturas contendo MgO aos 7 dias	101
Figura 36 – Difrátogramas para misturas Mx30_CV20 CO ₂ aos 7 dias	102
Figura 37 – Difrátogramas para misturas Mx30_CV20 ar aos 7 dias	103
Figura 38 – Difrátogramas para misturas Mx30_CV0 CO ₂ aos 7 dias.....	104
Figura 39 – Difrátogramas para misturas Mx30_CV0 ar aos 7 dias	105
Figura 40 – Difrátogramas de Mb30_CV20, 100%CP-V a/c 0,71 e 100%CP-V a/c 0,35 AR (7 dias)	106
Figura 41 – Difrátogramas de Mb30_CV20, 100%CP-V a/c 0,71 e 100%CP-V a/c 0,35 CO ₂ (28 dias).....	107
Figura 42 – Variação dimensional: retração linear livre ao longo de 21 dias	108

Figura 43 – Efeito da carbonatação na mitigação de retração linear ao longo do tempo	109
Figura 44 – Formação de gel M-S-H na superfície da sílica ativa	110
Figura 45 – Absorção total de água, índice de vazios e massa específica seca das pastas.....	112
Figura 46 – Aspecto final dos compósitos leves desenvolvidos	113
Figura 47 – Resistência à compressão potencial e potencial residual dos traços avaliados para compósito leve	116
Figura 48 – Compósitos após aspersão de solução de fenolftaleína	118
Figura 49 – TG da amostra Mb30_CV20 CO ₂	119
Figura 50 – TG da amostra Mb30_CV20 CO ₂ + úmida	120
Figura 51 – TG da amostra Mb30_CV20 ar	120
Figura 52 – TG e DTG da amostra 100% CP-V a/c 0,35 CO ₂	122
Figura 53 – TG e DTG da amostra 100% CP-V a/c 0,71 CO ₂	123
Figura 54 – Curvas DTG de todas as amostras avaliadas	124
Figura 55 – Potencial de captura versus emissões de CO ₂ das pastas e do compósito leve	126
Figura 56 – Intensidade de CO ₂ (em kg.m ⁻³ /MPa).....	128
Figura 57 – Etapas de teste de atividade acética dos óxidos de magnésio	141
Figura 58 – Comportamento da espuma ao longo do tempo	142
Figura 59 – Aspecto final da espuma	143

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proposta de classificação do MgO de acordo com parâmetro R.....	35
Tabela 2 – Minerais contendo magnésio identificados em estudos com cimento à base de MgO reativo	44
Tabela 3 – Propriedades dos principais carbonatos de magnésio	52
Tabela 4 – Produtos observados em cimentos à base de cimento Portland, cinza volante e óxido de magnésio.....	54
Tabela 5 – Entalpia de produção e emissão de CO ₂ por tonelada dos principais componentes do Cimento Portland e do óxido de magnésio reativo.....	57
Tabela 6 – Reservas de magnesita	58
Tabela 7 – Reservas e produção de magnesita	59
Tabela 8 – Massa específica e área superficial dos óxidos empregados.....	73
Tabela 9 – Tempo para viragem de óxido de magnésio durante ensaio de reatividade com ácido acético.....	73
Tabela 10 – Parâmetros químicos do cimento utilizado	74
Tabela 11 – Parâmetros físicos do cimento utilizado	74
Tabela 12 – Relação de água/sólidos para atingir consistência ideal	77
Tabela 13 – Informações de composição das pastas-base	78
Tabela 14 – Resumo de informações dos traços do compósito	79
Tabela 15 – Misturas avaliadas através de difração de raios-x.....	87
Tabela 16 – Massa específica aparente em estado fresco das pastas	94
Tabela 17 – Massa específica aparente em estado fresco do compósito leve	114
Tabela 18 – Massa específica aparente do compósito leve.....	114
Tabela 19 – Potencial teórico de captura de CO ₂ e emissões de CO ₂	125
Tabela 20 – Eficiência de captura de CO ₂	127
Tabela 21 – Intensidade de CO ₂	128
Tabela 22 – Registros de ensaios de caracterização de espuma	143

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANM	Agência Nacional de Mineração
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CP	Cimento Portland
CP-V ARI	Cimento Portland V de Alta Resistência Inicial
C-S-H	Silicato de cálcio Hidratado
CV	Cinza volante
DRX	Difração de raios-x
DTG	Termogravimetria derivada
LCVMat	Laboratório de Caracterização e Valorização de Materiais
LMC	Laboratório de Materiais de Construção
MgO	Óxido de magnésio
MPa	Megapascal
M-S-H	Silicato de magnésio Hidratado
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
RIR	Reference Intensity Ratio
t	Tonelada
TG	Termogravimetria

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 Tema	18
1.2 Justificativa.....	19
1.3 Objetivos	22
1.3.1 Objetivo geral	22
1.3.2 Objetivos específicos.....	22
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 Cimentos alternativos ao clínquer	23
2.2 Cimentos à base de óxido de magnésio	25
2.3 Óxido de magnésio reativo.....	29
2.3.1 Origem do óxido de magnésio reativo	30
2.3.2 Reatividade do óxido de magnésio	32
2.3.3 Aplicação do MgO reativo como ligante	35
2.3.4 Aplicação em sistemas resistentes ao fogo.....	40
2.4 Microestrutura de cimentos à base de óxido de magnésio	42
2.4.1 Produtos de hidratação	43
2.4.2 Silicato de magnésio hidratado (M-S-H).....	45
2.4.3 Carbonatos de magnésio	51
2.5 Aspectos ambientais do uso do óxido de magnésio como ligante	54
2.5.1 Geração de CO ₂	55
2.5.2 Demanda de energia	56
2.5.3 Abundância de matéria prima.....	58
2.5.4 Outros fatores.....	61
2.5.5 Métodos de quantificação de captura de CO ₂	61
2.5.6 Análise de desempenho	65
2.6 Cura com carbonatação.....	67
2.6.1 Cura com carbonatação aplicada ao Cimento Portland	67
2.6.2 Cura com carbonatação aplicada ao MgO	68
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL	70
3.1 Materiais.....	72
3.1.1 MgO reativo	72
3.1.2 Cimento Portland.....	73

3.1.3 Cinza volante.....	74
3.1.4 Água.....	75
3.1.5 Aditivo superplastificante.....	75
3.1.6 Aditivo espumígeno.....	75
3.2 Determinação dos traços.....	76
3.3 Mistura dos materiais.....	79
3.4 Moldagem.....	80
3.5 Cura.....	81
3.5.1 Cura ao ar.....	81
3.5.2 Cura com carbonatação.....	82
3.6 Ensaios realizados em pasta-base – Fase 1.....	83
3.6.1 Consistência.....	83
3.6.2 Determinação de massa específica aparente em estado fresco.....	84
3.6.3 Resistência à compressão.....	84
3.6.4 Difração de raios-x (DRX).....	85
3.6.5 Variação dimensional.....	87
3.6.6 Absorção de água, índice de vazios e massa específica seca.....	88
3.7 Ensaios realizados em compósito – Fase 2.....	88
3.7.1 Determinação de massa específica aparente em estado fresco.....	88
3.7.2 Determinação da densidade de massa aparente seca.....	88
3.7.3 Resistência à compressão.....	89
3.7.4 Análise por termogravimetria (TG).....	90
3.8 Determinação de captura de carbono.....	91
3.8.1 Potencial teórico de captura de CO ₂	92
3.8.2 Quantidade capturada de CO ₂	92
3.8.3 Determinação de intensidade de CO ₂ por análise de desempenho.....	93
4 RESULTADOS.....	94
4.1 Ensaios em pasta-base.....	94
4.1.1 Determinação de massa específica aparente em estado fresco.....	94
4.1.2 Resistência à compressão.....	94
4.1.3 Análise visual de carbonatação.....	97
4.1.4 Difração de raios-x (DRX).....	100
4.1.5 Variação dimensional.....	107
4.1.6 Absorção de água, índice de vazios e massa específica seca.....	111

4.2 Ensaaios em compósito	113
4.2.1 Determinação de massa específica aparente em estado fresco	114
4.2.2 Densidade de massa aparente seca	114
4.2.3 Resistência à compressão	115
4.2.4 Análise visual de carbonatação	117
4.2.5 Análise termogravimétrica (TG).....	119
4.3 Captura de dióxido de carbono.....	125
4.3.1 Potencial teórico de captura de CO ₂ <i>versus</i> Emissões	125
4.3.2 Eficiência de captura de CO ₂ dos compósitos.....	127
4.3.3 Avaliação por desempenho: Intensidade de CO ₂	127
5 CONCLUSÃO	130
5.1 Considerações Finais	130
5.1.1 Considerações em relação às pastas	130
5.2.2 Considerações em relação ao compósito.....	131
5.2.2 Considerações gerais.....	132
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	132
REFERÊNCIAS.....	134
APÊNDICE A – MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE REATIVIDADE DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO.....	141
APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DE TEOR DE ADITIVO ESPUMÍGENO ATRAVÉS DE CARACTERIZAÇÃO DA ESPUMA	142
APÊNDICE C – ESTUDO-PILOTO.....	144
APÊNDICE D – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS	146
D.1 Hidróxido de cálcio.....	146
D.2 Carbonato de cálcio.....	147
D.3 Óxido de Magnésio	149
D.4 Hidróxido de magnésio	150
D.5 Óxido de silício	151
D.6 Tobermorita 11A	152
D.7 Etringita	154
D.8 Silicato de cálcio hidratado	156
D.9 Carbonato de cálcio magnésio (dolomita).....	157
D.10 Sulfato de cálcio hidratado	158
D.11 Carbonato de magnésio	160

D.12 Carbonato de magnésio hidratado (hidromagnesita).....	161
D.13 Silicato de magnésio hidratado (lizardita)	162
D.14 Silicato de magnésio	164
D.15 Silicato alumino-magnésiano de cálcio	165
D.16 Silicato de cálcio hidratado (riversideita-9A)	166
D.17 Silicato de cálcio.....	168

1 INTRODUÇÃO

Neste item é feita uma breve introdução acerca dos cimentos alternativos ao cimento Portland, seguido de explanação mais aprofundada acerca do óxido de magnésio reativo. São abordados temas como produtos de hidratação e carbonatação de produtos à base de MgO e os aspectos ambientais envolvidos em sua produção. Por fim, aborda-se, sucintamente questões envolvendo cura com carbonatação.

1.1 Tema

A produção de cimento Portland é um dos processos responsáveis por boa parcela das emissões antrópicas de CO₂ a nível mundial. O Brasil está entre os 15 maiores emissores de CO₂ do mundo (ANDREW, 2019; GCP, 2019). Com o desenvolvimento das cidades e o aumento de infraestrutura, a tendência é que a produção continue aumentando ainda durante os próximos anos (STATISTA, 2019).

Sabe-se que cerca de 80% das emissões de gases de efeito estufa são provenientes de processos industriais (CRIPPA, 2020). Dentre esses, pode-se destacar o processo produtivo da indústria cimenteira como grande contribuinte, como apontam alguns estudos que estimam em 8% as emissões de CO₂ (RIGAZZO, 2003; OLIVIER; PETERS, 2018).

Para colaborar com a busca por soluções mais sustentáveis, várias iniciativas foram e estão sendo desenvolvidas ao longo das últimas décadas, a fim de diminuir as emissões provocadas pela indústria do cimento. Algumas alternativas envolvem modificações no processo de produção do cimento Portland, como uso de matérias-primas alternativas, utilização de resíduos como combustível, uso de energia renovável, entre outros (HUSILLOS RODRÍGUEZ; MARTÍNEZ-RAMÍREZ; BLANCO-VARELA, 2016; GHENAI *et al.*, 2019). Outra linha de estudos investe na ideia de substituição parcial do cimento por coprodutos, resíduos ou materiais com menor emissão de CO₂ e, ainda, há estudos que trabalham na formulação de diferentes composições de material cimentante (JUENGER; SNELLINGS; BERNAL, 2019; LISKA; AL-TABBAA, 2009).

Uma das linhas de pesquisa envolvendo a substituição parcial do Cimento Portland utiliza óxido de magnésio reativo. Um dos precursores na utilização deste material foi o australiano John Harrison, que patenteou, em 2004, o método de

substituição parcial em diferentes proporções para diferentes aplicações (HARRISON, 2008).

Desde então, diversas pesquisas envolvendo o óxido de magnésio reativo foram desenvolvidas, demonstrando seu potencial como material a ser empregado em substituição total ou parcial do Cimento Portland (GONÇALVES *et al.*, 2019; MO *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2018).

Seu emprego pode levar ao desenvolvimento de materiais mais sustentáveis, desde que outras medidas sejam adotadas, como a utilização de resíduos ou coprodutos como pozolanas, que melhoram o desempenho aumentando a eficiência mecânica dos compostos, e a carbonatação dos elementos à base de óxido de magnésio reativo. A reação deste tipo de material com o CO₂ eleva consideravelmente a resistência mecânica – em maior intensidade quando comparado a sistemas com cimento Portland – além de armazenar um dos gases de efeito estufa mais gerados na produção de cimento (WANG; ZHU; HE, 2019).

A sustentabilidade do emprego de óxido de magnésio está atrelada, portanto, ao uso de CO₂ em seu tratamento e sua eficiência. Desta forma, materiais mais porosos demonstram maior área de contato com o gás e maior capacidade de difusão do CO₂ para áreas mais internas de materiais construtivos como blocos ou painéis, o que leva ao interesse de aplicação do óxido de magnésio reativo na composição de materiais cimentícios leves (UNLUER; AL-TABBAA, 2014).

O óxido de magnésio também é capaz de agregar propriedades térmicas interessantes a compostos leves. Destaca-se que um dos maiores usos do MgO é justamente na indústria de refratários, por conta de sua resistência elevada a altas temperaturas.

1.2 Justificativa

Diante da recorrente busca por materiais alternativos que apresentem menor impacto ambiental, o estudo de compósito com substituição total ou parcial do cimento Portland apresenta-se como uma alternativa.

Podendo ser tratado também como um resíduo, o dióxido de carbono pode ser incorporado ao processo de fabricação de elementos construtivos por meio da carbonatação. A cura com carbonatação, além de armazenar de forma estável uma parcela considerável de CO₂, buscando equilibrar a balança de emissões *versus*

captura dos materiais da mistura (SHAO; EL-HASSAN, 2013), apresenta-se como uma etapa importante no ganho de resistência de materiais cimentícios de diferentes composições, além de ter potencial em substituir outros processos de cura mais agressivos ao meio ambiente e mais onerosos, como cura em autoclave ou cura a vapor (ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011).

Procurando unir estas ideias, a produção de um compósito com incorporação de cinza volante e óxido de magnésio reativo e carbonatado busca, de diferentes formas, minimizar os impactos ambientais na produção de um material voltado à aplicação na construção civil. O emprego de cinza volante traria dois efeitos para contribuir com a sustentabilidade do material, primeiramente por se tratar de um coproduto de baixo custo, substituindo uma parcela do cimento Portland, com maior emissão de CO₂ atrelado à sua produção. Além disto, a cinza volante demonstra-se como um material capaz de promover melhorias nas propriedades mecânicas e químicas de compósitos cimentícios (MOFFATT; THOMAS; FAHIM, 2017; SAHA, 2018).

O emprego do óxido de magnésio reativo é justificado pela combinação com a cura com carbonatação. O MgO reativo demonstra propriedades equivalentes ou superiores a elementos de cimento Portland quando combinado com dióxido de carbono. Inclusive, destaca-se que a captura de carbono na formação de carbonatos de magnésio é superior ao sequestro fornecido em sistemas compostos somente por cálcio. Yi *et al.* (2013) demonstraram que blocos que continham 10 % de MgO em substituição ao cimento Portland atingiram resistências à compressão superiores ao dobro do que blocos de referência que empregavam apenas cimento Portland como aglomerante. Ambos os blocos foram submetidos à carbonatação acelerada e os autores atribuíram a elevação de resistência ao grau de carbonatação atingido.

Como citado, o grau de carbonatação é essencial para que a aplicação do MgO tenha máxima eficiência, tanto na melhora das propriedades, quanto no sequestro de carbono. Dessa forma, compostos porosos como blocos celulares, por apresentarem maior área de contato, possuem potencial de aumentar a incorporação de CO₂ durante a cura com carbonatação.

Autores observaram que amostras que inicialmente mostravam maior porosidade atingiam resistências superiores após a carbonatação, mostrando que a facilidade de difusão do CO₂ aumentava o grau de carbonatação e consequentemente a resistência (UNLUER, 2018).

Salienta-se, ainda, que uma das aplicações mais difundidas de compósitos cimentícios leves ou de elevada porosidade, é na forma de produtos resistentes ao fogo. Os blocos de concreto celular, por exemplo, são amplamente empregados na produção de paredes corta-fogo, cujas propriedades, para serem classificadas como tal, devem proporcionar isolamento térmico, estanqueidade à passagem de chamas e gases quentes, além de resistirem mecanicamente enquanto expostas a elevadas temperaturas.

Já o óxido de magnésio apresenta elevado índice de refratariedade, sendo por isso, muito empregado na indústria de cerâmicas refratárias. O óxido de magnésio, na presença de água e sílica amorfa, tem potencial de formação de silicato de magnésio hidratado. Este composto apresenta melhor desempenho frente a altas temperaturas, se comparado ao composto equivalente formado em sistemas com cimento Portland, o silicato de cálcio hidratado.

Diante dos aspectos apontados, entende-se que existe um potencial de aplicação de composto leve com substituição total ou parcial do cimento Portland por óxido reativo de magnésio e cinza volante, para o emprego como material isolante e/ou resistente a altas temperaturas e com menores impactos ambientais.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o potencial de emprego de ligante à base de Cimento Portland, óxido de magnésio reativo e cinza volante no desenvolvimento de compósito leve submetido à cura por carbonatação.

1.3.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- a) avaliar a influência das composições do ligante produzido com cimento Portland-MgO-cinza volante e da cura por carbonatação em propriedades mecânicas e físicas de pastas;
- b) analisar os produtos de hidratação e carbonatação gerados em função da composição do aglomerante;
- c) avaliar um compósito leve desenvolvido com a composição de ligante de melhor desempenho;
- d) avaliar a resistência à compressão residual dos compósitos após exposição a temperatura elevada;
- e) estimar a quantidade emitida e capturada de CO₂ dos materiais produzidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão explorados conceitos e estudos desenvolvidos por diferentes autores ao longo dos anos. Primeiramente tem-se uma breve explanação acerca dos cimentos alternativos ao clínquer. Após, faz-se uma revisão acerca do óxido de magnésio reativo abordando sua origem, métodos de produção e reatividade.

Nos itens seguintes aborda-se aspectos ligados à produção de produtos com cimento à base de óxido de magnésio reativo, produtos de hidratação e microestrutura e, por fim, os fatores de impacto ambiental ligados ao seu uso.

2.1 Cimentos alternativos ao clínquer

O Cimento Portland (CP) é considerado um dos materiais mais importantes da construção civil. Seu uso como aglomerante na produção de concretos e argamassas é difundido mundialmente e tem predominância absoluta frente a outros ligantes (LI *et al.*, 2014; WALLING; PROVIS, 2016). É constituído por diferentes fases de silicato de cálcio, que quando aquecidas em forno a aproximadamente 1400 °C, formam o clínquer, que é um aglomerante de natureza hidráulica, responsável pelas principais características do cimento Portland, fornecendo aos produtos resistência mecânica, estabilidade dimensional, entre outros. Entretanto, é também ao clínquer que estão relacionados os principais fatores de impacto ambiental na produção do cimento, pois a ele se creditam altas taxas de consumo energético e liberação de CO₂, um dos principais gases do efeito estufa

A demanda térmica para aquecimento do forno de clinquerização a temperaturas muito elevadas e a decomposição do calcário, são tidos como os principais processos de elevado impacto ambiental na produção do cimento Portland (OSTOVARI *et al.*, 2021). Aliando isso ao altíssimo consumo de CP em todo o mundo, tem-se como resultado a contribuição da produção de cimento em cerca de 8% na parcela de emissão antropogênica de dióxido de carbono mundial (WALLING; PROVIS, 2016).

Diante disso, pesquisadores e organizações estudam há décadas, maneiras de tornar o uso do Cimento Portland menos agressivo ao meio ambiente ou de encontrar ligantes alternativos que possam suprir as necessidades no desenvolvimento de infraestrutura (COPPOLA *et al.*, 2018).

Como comentado, uma das linhas de pesquisa é voltada à busca dos chamados cimentos alternativos ao clínquer, cimentos alternativos ao Cimento Portland ou ainda, somente, cimentos alternativos.

Gartner e Sui (2018) definem os cimentos alternativos ao clínquer como um ou mais minerais em forma de pó - que não o clínquer -, capazes de reagir com água ou CO₂, ganhando propriedade aglomerante e podendo ser empregados na produção de argamassas e/ou concretos. Na sequência, são listados alguns dos cimentos alternativos ao clínquer:

- a) **Álcali-ativados/geopolímeros** - o grupo de ligantes álcali-ativados é formado por uma grande variedade de cálcio-aluminosilicatos – tidos como precursores – combinados a substâncias alcalinas, denominadas ativadores. Os ativadores são capazes de acionar as propriedades ligantes de certos minerais, pois incrementam a dissolução dos minerais em função da elevação de pH, promovendo, assim, a ação cimentante e o ganho de resistência mecânica (ROY, 1999). Outra denominação bastante associada a este tipo de ligante é o termo “geopolímero”, que, apesar de considerado um álcali ativado, está relacionado a uma parcela mais específica de alumino-silicatos com baixo teor de cálcio (PROVIS, 2018). Essa é considerada uma alternativa mais sustentável, por empregar materiais de origem natural, como cinzas volantes e pozolanas naturais, e coprodutos, como por exemplo cinza volante da queima do carvão e escórias granuladas de alto forno, entre outros (COPPOLA *et al.*, 2018);
- b) **ligante à base de carbonatos de cálcio ou magnésio precipitados** – esse tipo de ligante é obtido a partir da precipitação de cálcio ou magnésio contidos em água salinas, através de processo envolvendo o uso de dióxido de carbono gerado em processos industriais. Mostrou-se pouco promissor devido à grande quantidade de água demandada e à geração significativa de cloretos (GARTNER; SUI, 2018);
- c) **ligantes à base de fosfatos** – são ligantes que podem ser formados tanto por fosfatos de magnésio, quanto por fosfatos de cálcio, gerando produtos com elevada resistência mecânica. Entretanto, Gartner e Sui (2018) consideram as matérias-primas escassas, destacando a competição no uso de fosfatos para o setor agrícola;

- d) **cimento à base de belita reativa** - é bastante similar ao cimento Portland, tendo como principal diferença a predominância da fase de belita, ao invés da alita, e por isso ocorre a redução de 100 °C na temperatura de produção quando comparado ao cimento Portland (GARTNER; SUI, 2018; VÅGERÖ, 2020). Esse tipo de ligante é considerado mais durável, principalmente pela redução de portlandita produzida na hidratação, além de reduzir a geração de calor de hidratação, bem como a demanda de água e a relação volume de hidratos por massa de CO₂ emitida (GARTNER; SUI, 2018);
- e) **cimentos à base de sulfoaluminatos de cálcio** - São provenientes da queima de calcário, bauxita e gipsita em temperatura de aproximadamente 1300°C e se mostra interessante pelo rápido tempo de pega, reduzida retração e por promover resistências elevadas em baixas idades. Sua principal fase é a ye'elimita, com menor teor de óxido de cálcio sendo necessário para sua formação, acaba gerando menos CO₂. Outra de suas vantagens seria a utilização de temperatura de aquecimento ligeiramente mais baixa, quando comparada ao clínquer (COPPOLA et al., 2018);
- f) **cimento à base de óxido de magnésio** - Este ligante engloba um grupo de aglomerantes cujo principal componente é o magnésio. Como o presente trabalho procura investigar o uso deste tipo de ligante, dedicar-se-á um item exclusivamente para abordá-lo.

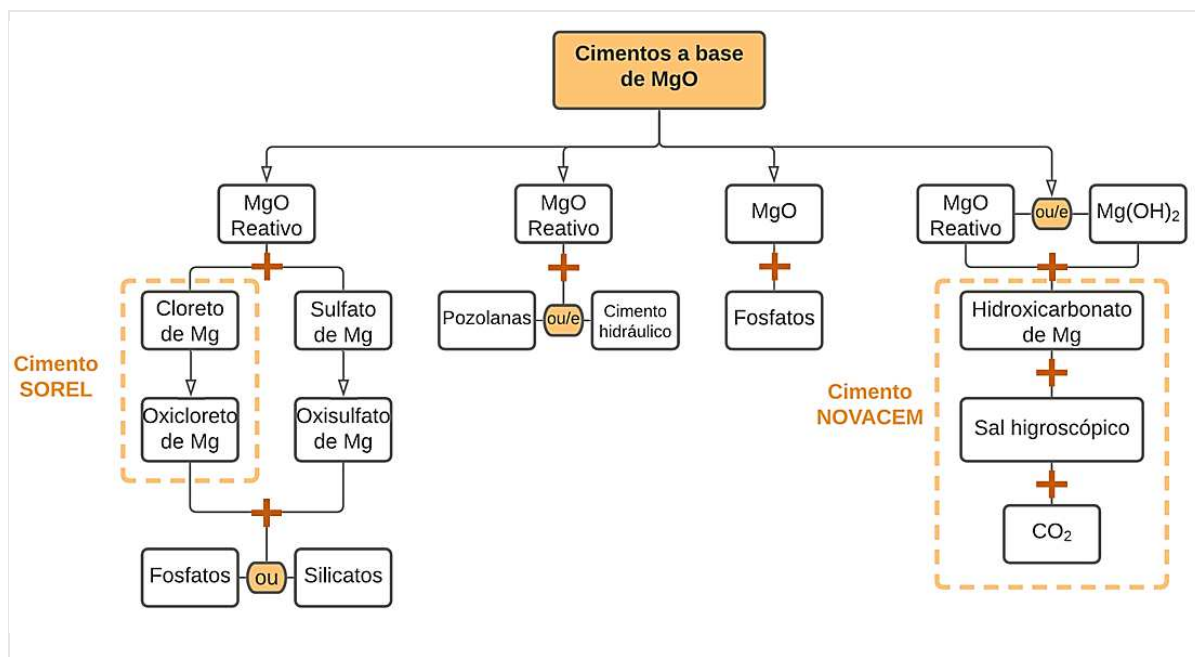
2.2 Cimentos à base de óxido de magnésio

O interesse pelo uso do óxido de magnésio (MgO) como aglomerante é baseado, principalmente, em questões ambientais. Considerando temperaturas mais baixas na obtenção do MgO – em comparação ao CP – e sua maior capacidade de reagir com dióxido de carbono, reabsorvendo parte das próprias emissões, entende-se que seu uso é mais sustentável.

Este item limita-se a apresentar as formas de utilização do óxido de magnésio na obtenção de ligantes. Assim como em qualquer discussão de impacto ambiental, não há uma unanimidade entre os autores e diversos aspectos devem ser considerados para que seja possível a obtenção de dados conclusivos para cada caso. Por isso, maiores detalhes acerca de aspectos ambientais serão discutidos no item 2.5.

Existem diversas formas de emprego do MgO na produção de ligantes. Simplificadamente, como mostra o fluxograma da Figura 1, são abordadas, no presente item, quatro alternativas, originadas de diferentes pesquisas.

Figura 1 – Linhas de produção de cimento a base de óxido de magnésio



Fonte: Elaborada pela autora.

Vários deles partem do uso de óxido de magnésio em sua forma reativa, que por si só, em contato com água ou dióxido de carbono, já promove reações para formação de carbonato de magnésio hidratado com características aglomerantes (WALLING; PROVIS, 2016). Ao longo dos anos, entretanto, foram estudadas incorporações de outras substâncias, a fim de modificar propriedades ou aprimorar o produto obtido.

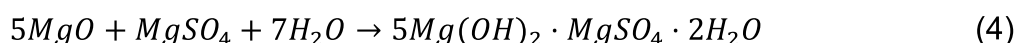
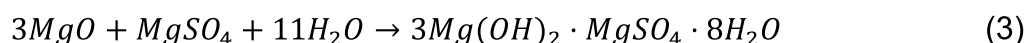
Uma das linhas de ligantes à base de óxido de magnésio seria a combinação do MgO reativo, cloreto de magnésio (MgCl_2) e água formando os chamados **oxidocloreto de magnésio**, também conhecido como **cimento SOREL**. Tem como origem as pesquisas documentadas em 1867 por Frenchman Stanislas Sorel.

Tem forte atrativo estético, por ter acabamento similar ao mármore, e grande compatibilidade com grande diversidade de agregados. Teve seu uso mais difundido entre 1900 e 1950, sendo utilizado para fins ornamentais, inclusive na confecção de pisos para navios.

Entretanto, as aplicações do cimento Sorel foram ficando restritas, devido ao surgimento de novas tecnologias e, principalmente, à sua baixa resistência em contato

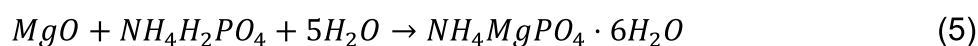
com água, promovendo degradação do material. Nesse sentido, buscou-se a melhora na incompatibilidade com a água através da adição de silicatos e fosfatos (DENG, 2003).

O **cimento à base de oxissulfato de magnésio** é similar ao de oxiclreto de magnésio, aplicando-se o $MgSO_4$ ao invés de $MgCl_2$ combinado ao MgO em meio aquoso, e ambos apresentam as fases 3 e 5 como produto de reação, conforme equações a seguir, sendo Equação (1) e (2) resultado do uso de cloreto de magnésio e (3) e (4) do sulfato de magnésio.



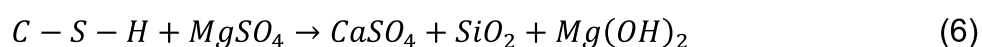
As propriedades deste tipo de cimento podem variar dependendo da relação entre as fases do seu sistema ternário (MgO - $MgSO_4$ - H_2O), como explorado por Cole e Demediuk (1955) que consideram 4 formações para este sistema, cujas razões seriam de 5-1-3; 3-1-8; 1-2-3 e 1-1-5. Devido à natureza menos higroscópica do sulfato de magnésio – em relação ao cloreto de magnésio – espera-se uma durabilidade maior deste tipo de aglomerante (DENG, 2003), apesar de ainda apresentar considerável degradação frente à umidade (WALLING; PROVIS, 2016). Os cimentos à base de oxissulfato de magnésio são empregados na fabricação de painéis isolantes e materiais para uso em altas temperaturas, devido a sua baixa condutividade térmica e alta resistência ao fogo (WU *et al.*, 2015).

Os **cimentos à base de fosfato de magnésio** são gerados a partir da reação entre óxido de magnésio - de característica básica - com um fosfato ácido, como o fosfato de potássio, resultando na formação de um sal com característica aglomerante. Um exemplo de reação é dado na Equação (5).

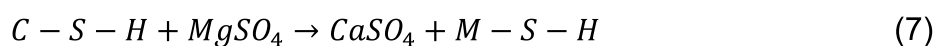


Este tipo de aglomerante é bastante estudado na área da odontologia, devido às suas características cimentantes e de rápida pega. Essas características tornaram este cimento interessante para aplicações na construção civil como material de reparo e/ou projetado. Entretanto, alguns ajustes se fizeram necessários para que o endurecimento não ocorresse de forma tão rápida, como a introdução de borato de sódio.

O terceiro tipo elencado para a abordagem, é o ligante obtido a partir da associação de **óxido de magnésio com pozolanas e cimentos hidráulicos**. Neste caso, têm-se o emprego de MgO com sílica de alta reatividade, promovendo a formação de silicatos de magnésio hidratado (M-S-H). Inicialmente, tinha-se o M-S-H como um composto não cimentante, devido principalmente, aos fenômenos de degradação observados em concretos de Cimento Portland em ambiente marinho. As Equações (6) e (7), demonstram a reação de degradação do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), em razão de sua exposição ao sulfato de magnésio (WALLING; PROVIS, 2016).



ou



Anos mais tarde, durante o desenvolvimento de material refratário, atestou-se que o M-S-H é, em realidade, um composto cimentante, inclusive através do qual podem-se obter resistências bastante elevadas (SANDBERG; MOSBERG, 1989).

Mais detalhes acerca da utilização de óxido de magnésio combinado à sílica e Cimento Portland serão tratados no item 2.3.3.

Em relação ao último grupo - os chamados **cimentos à base de carbonato de magnésio** – pode-se dizer que são compostos por óxido de magnésio ou hidróxido de magnésio, que podem ser obtidos a partir de diferentes processos, combinados o dióxido de carbono. A empresa Novacem desenvolveu patentes – mais tarde vendidas à australiana Calix - acerca do uso de cimento à base de carbonatos de magnésio. A principal inovação do grupo foi o emprego de sais higroscópicos, que auxiliariam na manutenção de umidade ao longo do processo de carbonatação do hidróxido de magnésio. Entretanto, a presença destes sais pode resultar na ocorrência de

eflorescências e indução de corrosão, no caso de elementos armados (WALLING; PROVIS, 2016).

Há ainda, a classe de cimentos expansivos com uso do óxido de magnésio. Cimentos expansivos gerados a partir da adição de ye'elimita e anidrita – resultando na formação de etringita – já foram empregados para compensar a retração autógena e de secagem. Entretanto, para os casos em que a retração predominante ocorre no período de resfriamento do concreto, nos quais a etringita já está formada, pode-se empregar o MgO , que ao hidratar-se passando a ser $Mg(OH)_2$, ocupa um volume maior, compensando a retração. É preciso, entretanto, um estudo minucioso da reatividade do óxido e de sua dosagem, para que a hidratação ocorra no período desejado (WALLING; PROVIS, 2016).

2.3 Óxido de magnésio reativo

Entende-se por óxido de magnésio reativo o material calcinado a temperaturas entre 600 e 750 °C, que apresenta alta reatividade, diferenciando-se do óxido de magnésio obtido por calcinação a temperaturas de 1200 a 1600 °C. O óxido de magnésio resultante da calcinação em temperaturas mais elevadas possui baixa reatividade, com velocidade de hidratação muitas vezes mais baixa do que o CP. Se atribui a este composto, com hidratação mais lenta, os efeitos de expansão e fissuração em produtos cimentícios, uma vez que na etapa de clinquerização, que ocorre a aproximadamente 1450 °C, a partir da presença de impurezas de magnésio no clínquer, obtém-se a versão pouco reativa do óxido. É por este motivo que algumas normativas limitam a quantidade de óxido de magnésio presente no cimento (LI *et al.*, 2014; LISKA; AL-TABBAA, 2009).

Entretanto, no caso do óxido de magnésio reativo, sua velocidade de hidratação é semelhante à do cimento Portland, eliminando-se, assim, os efeitos deletérios de uma hidratação tardia.

A forma reativa do óxido de magnésio é amplamente utilizada na indústria papeleira e farmacêutica, além de ter aplicação na agricultura (RUAN; UNLUER, 2016).

2.3.1 Origem do óxido de magnésio reativo

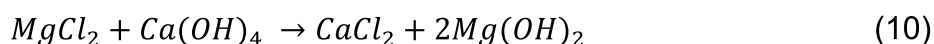
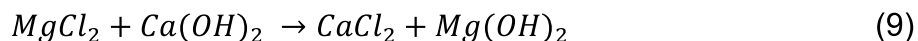
O óxido de magnésio (MgO), também conhecido como o mineral periclásio é escasso na natureza. Por isso, o óxido de magnésio é obtido, na maioria dos casos, através da calcinação de carbonato de magnésio (MgCO₃) encontrado em depósitos de magnesita (LISKA; AL-TABBAA, 2009).

Alternativamente, é possível obter o óxido de magnésio por via úmida a partir de soluções salinas ou água do mar contendo magnésio, embora este método seja significativamente mais oneroso, devido à energia envolvida no processo (RUAN; UNLUER, 2017).

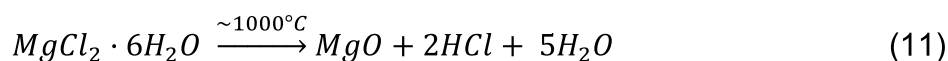
A obtenção do óxido por via seca consiste na cominuição da magnesita e submissão do mineral a temperaturas que variam de 600 a 800 °C, de acordo com a Equação (8).



O processo por via úmida envolve a precipitação de hidróxido de magnésio que ocorre após a introdução de cloreto de cálcio que reage com sulfatos, precipitando sulfato de cálcio hidratado e cloreto de magnésio. Após, introduz-se hidróxido de cálcio, através de cal calcítica ou dolomítica. O hidróxido de cálcio se combina com as moléculas de cloro, formando cloreto de cálcio e liberando hidróxido de magnésio conforme Equações (9) e (10), que após calcinado, transforma-se em óxido de magnésio.



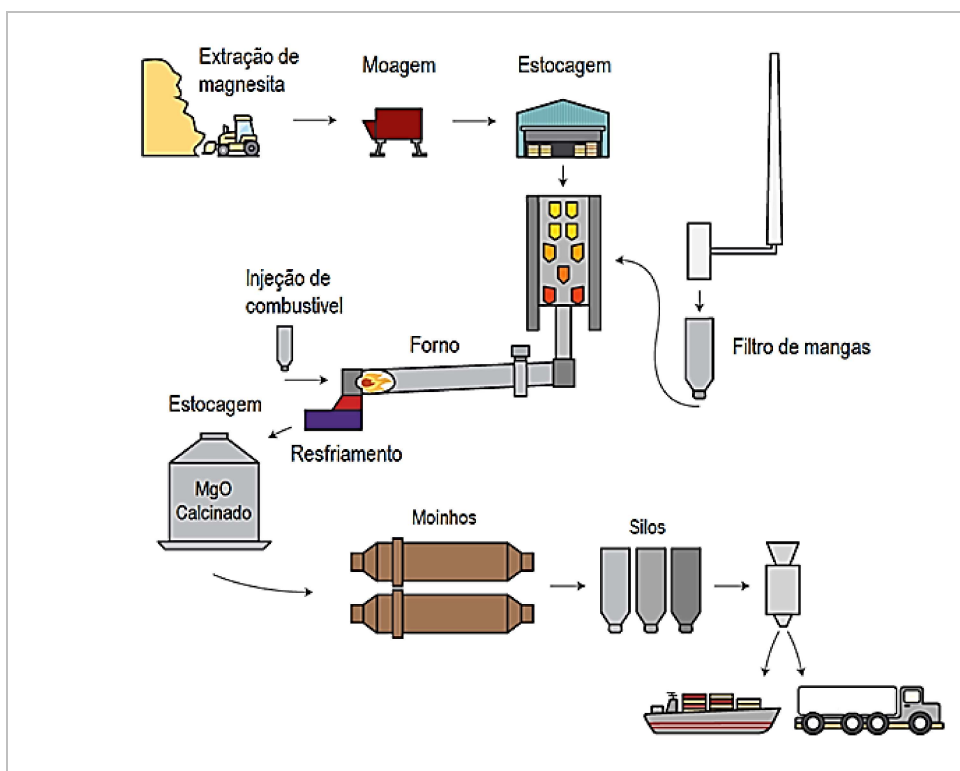
Outra forma de se obter óxido de magnésio por via úmida é através da pirohidrólise de cloretos de magnésio na presença de água e temperaturas por volta dos 1000 °C, conforme Equação (11).



Em 2009, apenas 15 % do MgO produzido era proveniente de fontes de água contendo sais de magnésio, devido ao alto custo e demanda energética. O processo de calcinação exige cerca de 2500 MJ por tonelada de MgO, enquanto o processo por via úmida demanda cerca de 6700 MJ (LISKA; AL-TABBAA, 2009). As vantagens da obtenção do MgO por via úmida, também chamado de magnésia sintética, seriam o maior teor de pureza e a maior área superficial, gerando maior reatividade do produto.

Atualmente, o processo mais utilizado para a obtenção do óxido de magnésio reativo provém da extração e calcinação da magnesita. A Figura 2 apresenta um esquema ilustrando todo o processo desde a extração até o transporte do óxido de magnésio.

Figura 2 – Fluxograma de produção do óxido de magnésio a partir de magnesita



Fonte: Adaptada de (SOBRE...,c2016).

A magnesita (MgCO_3) é encontrada de duas formas na natureza: como magnesita amorfa ou magnesita macrocristalina (CARDARELLI, 2013). A magnesita contém aproximadamente 47% de MgO e 52% de CO_2 , podendo conter impurezas como calcita (CaCO_3) e siderita (FeCO_3), podendo coexistir com dolomita nas formações geológicas.

Estima-se que 14 milhões de toneladas de MgO são produzidas anualmente a nível mundial (RUAN; UNLUER, 2016), sendo a China o maior produtor de MgO

mundial, possuindo as maiores reservas de magnesita. Estima-se que a China produza 3,8 milhões de toneladas de MgO reativo e 4,8, milhões de toneladas de sinter MgO. No Brasil, existem duas empresas que despontam na produção de magnesita, ambas são localizadas na cidade de Brumado, na Bahia. A empresa líder tinha produção anual de 2,7 Mt, em 2006 (SHAND, 2006).

2.3.2 Reatividade do óxido de magnésio

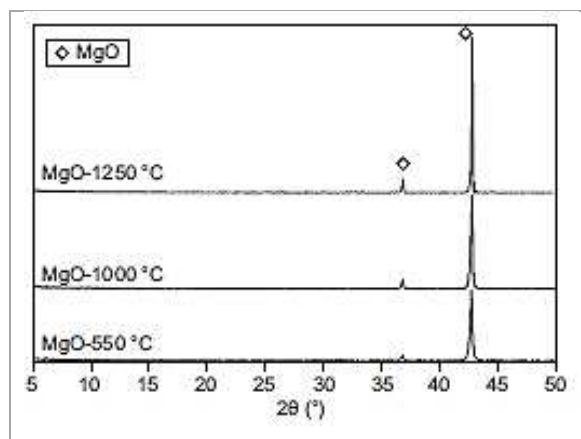
Como em outros minerais, a temperatura de calcinação vai determinar a superfície específica obtida para o óxido de magnésio e a cristalinidade do mineral, influenciando diretamente em sua reatividade. Desta forma, MgO produzidos em diferentes temperaturas possuem diferentes aplicações. Pode-se dizer que entre 600 e 1300 °C ocorre a calcinação do óxido de magnésio; entre 1600 e 2200 °C obtém-se a sinterização e, por fim, em temperaturas acima de 2800 °C ocorre a fusão do material (UNLUER, 2018).

O óxido de magnésio sinterizado tem forte aplicação na indústria de produtos refratários, enquanto MgO calcinado é comumente empregado na agricultura, na produção de papel, materiais resistentes ao fogo e indústria farmacêutica (LISKA; AL-TABBAA, 2009).

A reatividade do óxido de magnésio pode ser avaliada através do chamado teste de neutralização. Para isso podem ser utilizados diferentes ácidos como o acético (SHAND, 2006) ou o cítrico (LISKA; AL-TABBAA, 2009). Adota-se um indicador colorimétrico para determinar o ponto de viragem, que é dependente do ácido utilizado, e registra-se o tempo necessário para que determinada quantidade de MgO neutralize a solução. Quanto maior o tempo de reação, menos reativo é o óxido.

Como abordado anteriormente, a reatividade está diretamente ligada à temperatura de tratamento do óxido de magnésio. Em estudo realizado por El-Gawwad e El-Awney (2015) o MgO calcinado a 550 °C demonstrou 37 segundos de neutralização; MgO calcinado a 1000°C levou 70 segundos para a neutralização do ácido e o MgO calcinado a 1250 °C precisou de 163 segundo para efetuar a neutralização. Os autores também realizaram difração de raios-x para observar o grau de cristalização dos óxidos calcinados em diferentes temperaturas, como é possível ver na Figura 3. Temperaturas mais elevadas de calcinação levaram a picos maiores de MgO e a reatividades menores.

Figura 3 – Difratoograma de óxidos de magnésio calcinados em diferentes temperaturas

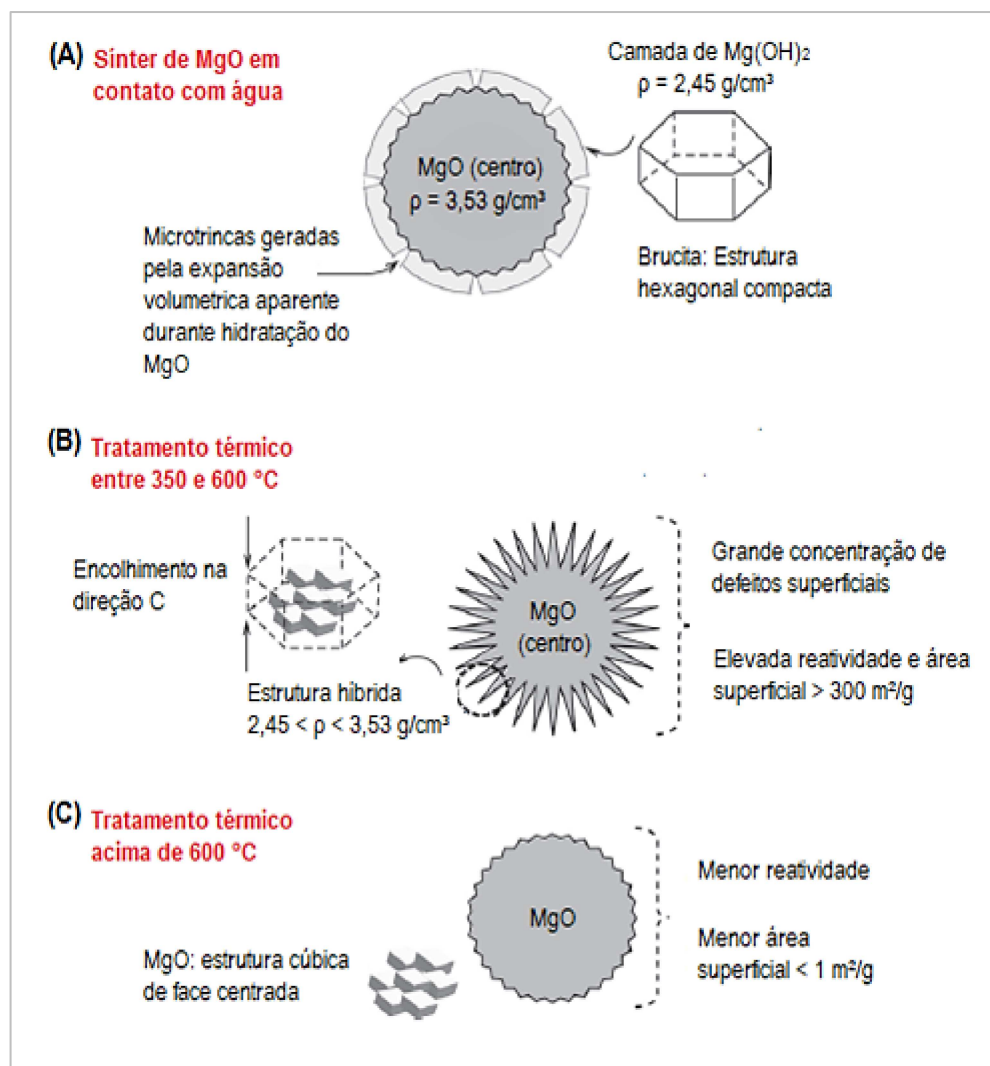


Fonte: Abdel-Gawwad e El-Awney (2015, p. 40).

Li *et al.* (2017) trabalharam com óxidos de magnésio calcinados em diferentes temperaturas, variando de 850 a 1450 °C. Os autores caracterizaram os óxidos através da determinação de área superficial específica pelo método de BET e reatividade química por neutralização de ácido acético. Para o MgO calcinado a 850°C a área superficial foi de 51,60 m²/g e a reatividade de 40 segundos, enquanto para o material calcinado a 1450 °C os valores foram de 0,54 m²/g e 1297 segundos.

A redução na área superficial dos grãos com o aumento de temperatura está relacionada à diminuição das imperfeições presentes na superfície do grão. A Figura 4 ilustra os efeitos do tratamento térmico de MgO após contato com água sendo possível fazer uma analogia ao processo de calcinação para obtenção do óxido de magnésio. Em temperaturas mais altas, a decomposição, seja do hidróxido de magnésio ou do carbonato de magnésio, é mais completa e há uma recuperação do grão de MgO, aumentando sua cristalinidade com o rearranjo das moléculas e diminuindo as imperfeições superficiais.

Figura 4 – Superfície dos grãos de MgO de acordo com temperatura de tratamento



Fonte: Adaptada de Salomão e Pandolfelli (2008).

Quanto ao grau de pureza – que também exerce influência na reatividade do óxido –, usualmente, o MgO reativo distribuído comercialmente apresenta valores que variam entre 75 e 96%. Dentre as possíveis impurezas estão os óxidos de cálcio, ferro, alumínio e silício (CARDARELLI, 2013; RUAN; UNLUER, 2016).

A reatividade do óxido de magnésio geralmente é avaliada através de teste rápido de neutralização de ácido. Autores utilizam diferentes ácidos como acético, clorídrico, fosfórico, entre outros. A concentração dos ácidos também pode variar, alguns autores empregam 1N enquanto outros utilizam 1M (CHAU; LI, 2008; LI *et al.*, 2014).

Chau *et al.* (2008) avaliaram diferentes óxidos e diferentes ácidos no teste de neutralização. Os autores empregaram 5 g de MgO em 100 ml de solução ácida para

a obtenção do parâmetro “R”, que representa a reatividade do óxido, sendo o tempo em segundos necessário para a neutralização do ácido. A atividade é monitorada por pHmetro.

A partir disso, os autores propuseram um sistema de classificação – apresentado na Tabela 1 –, considerando ácido acético 1M.

Tabela 1 – Proposta de classificação do MgO de acordo com parâmetro R

Classe	Reatividade(s)	Qualidade da amostra MgO
1	$R < 90$	Adequado para estudos
2	$90 < R < 180$	Adequado para uso industrial
3	$180 < R < 240$	Adequado para uso industrial
4	$240 < R$	Aplicações especiais, com cuidado extra

Fonte: Adaptada de Chau *et al.* (2008).

2.3.3 Aplicação do MgO reativo como ligante

Existem diversas formas de emprego do MgO na produção de ligantes. Seja na forma mais reativa, ou com reatividade controlada para cumprir a função de agente compensador de retração, o óxido de magnésio pode apresentar-se combinado ao Cimento Portland, escórias e/ou pozolanas ou como único ligante na produção de pastas, argamassas ou concretos. A seguir, apresenta-se uma breve revisão bibliográfica com estudos que empregaram o MgO como ligante.

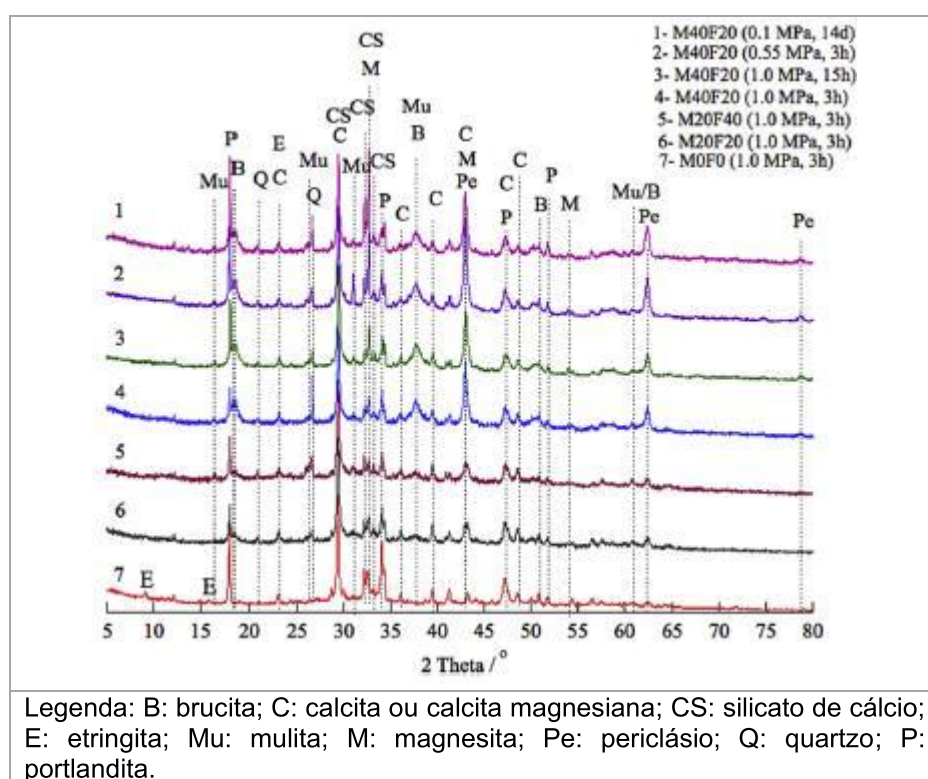
Harrison (2008) possui a patente intitulada “*Reactive magnesium oxide cements*”. Dentre as reivindicações do documento, estão o uso do MgO reativo – calcinado em temperaturas inferiores a $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ – combinado ao emprego de cimento hidráulico e pozolanas. Como cimento hidráulico, a patente define os usos de Cimento Portland, cimento cálcio-aluminato e geopolímeros. Escórias, cinza volante, sílica ativa e resíduo de cerâmica vermelha estão entre as pozolanas que podem ser empregadas. O autor relata como vantagens desta composição, a possibilidade de incorporar grandes quantidades de pozolanas de baixo custo, boa resistência mecânica e resistência a sulfatos.

Mo *et al.* (2017) estudaram o emprego de CO_2 na etapa de cura de pastas com substituição parcial de cimento Portland por MgO reativo e cinza volante. Os autores empregaram teores de substituição de até 60% do CP por combinações de MgO/CV 20%/20%, 40%/20% e 20%/40%. Para a cura com carbonatação, os autores

submeteram as pastas, após período de pré-secagem, a 0,55 MPa de pressão durante 3 horas, 1 MPa durante 15 horas e 0,1 MPa durante 14 dias.

Após, as pastas foram avaliadas quanto à resistência à compressão, difração de raios-x, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica. A partir dos parâmetros obtidos, os autores calcularam a quantidade capturada de dióxido de carbono. A Figura 5, Figura 6 e Figura 7 apresentam, respectivamente, os difratogramas das pastas, as curvas derivadas da análise termogravimétrica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) de 4 traços avaliados.

Figura 5 – Difratogramas das pastas de CP-MgO-CV estudadas por Mo *et al.* (2015)



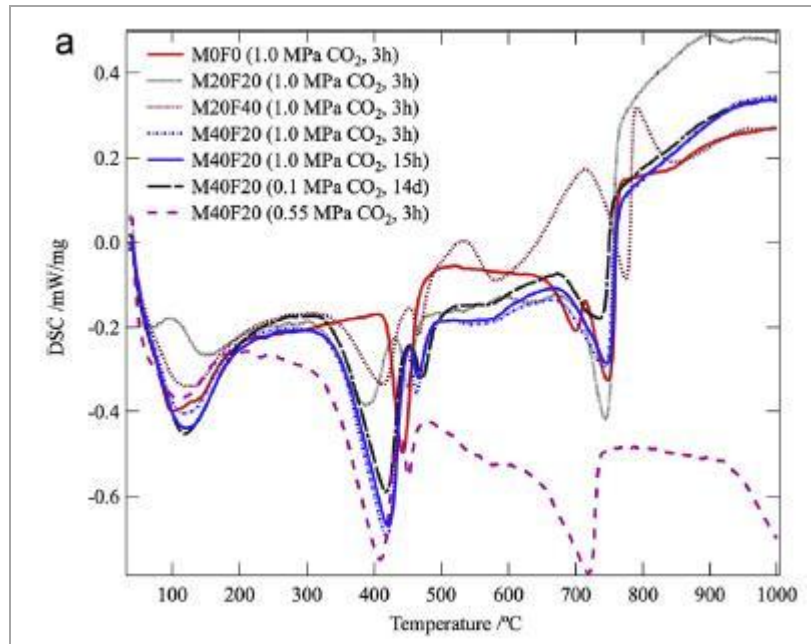
Fonte: Mo *et al.* (2017, p. 255).

Através da Figura 5 é possível ver que tanto a amostra de referência, quanto os traços com substituição apresentam picos elevados de calcita, evidenciando a carbonatação dos compostos. A calcita neste caso, pode ser tida também como a versão do mineral com substituição do Ca por Mg.

A pasta de referência, formada inteiramente por Cimento Portland como aglomerante, demonstra a presença de etringita e portlandita, evidenciando que o processo de carbonatação não foi suficiente para a transformação destas fases.

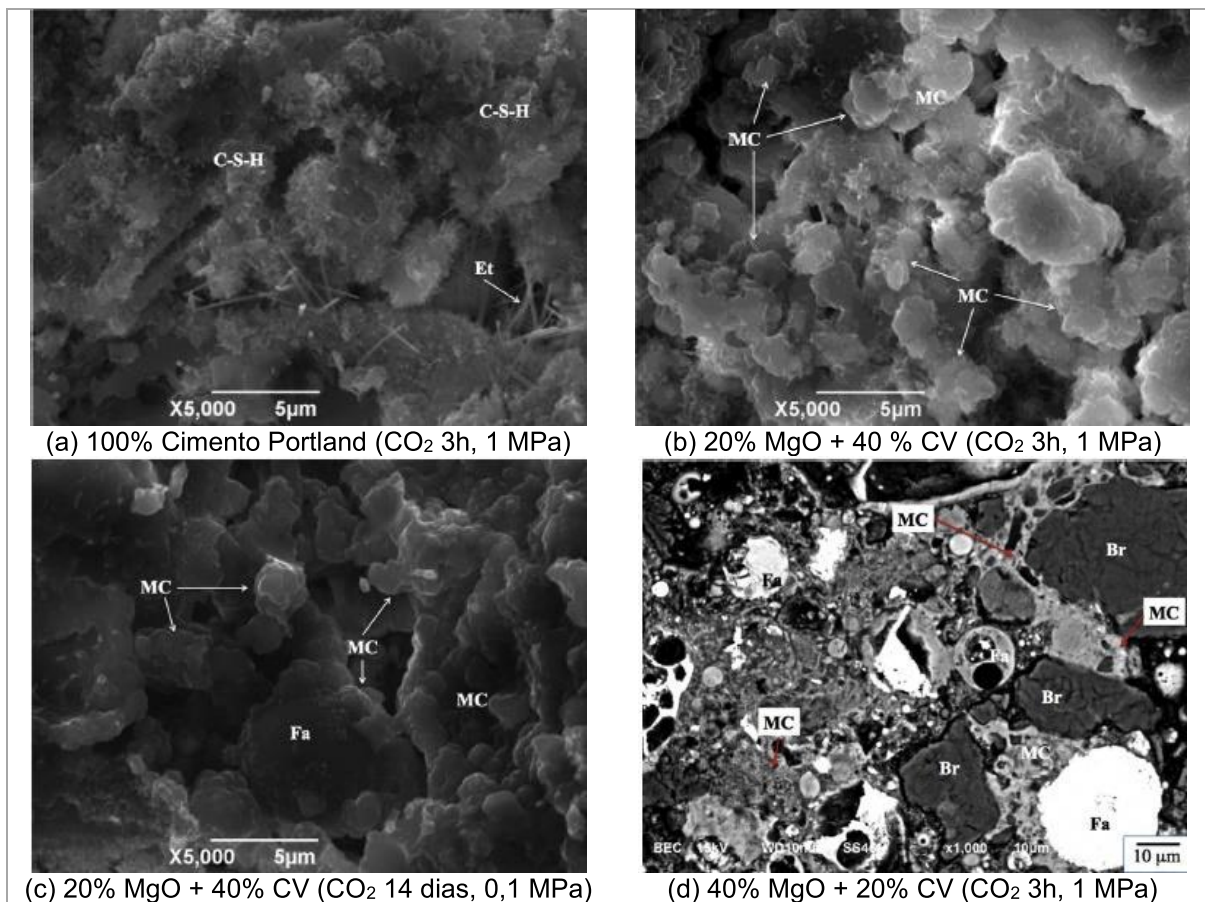
Observa-se que curas em CO₂ com maiores pressões levaram a picos menores de periclásio (MgO).

Figura 6 – DTG das pastas de CP-MgO-CV estudadas por Mo *et al.* (2015)



Fonte: Mo *et al.* (2017, p. 256).

Figura 7 – MEV das pastas de de CP-MgO-CV estudadas por Mo *et al.* (2015)



Legenda:

C-S-H: silicato de cálcio hidratado; MC: calcita magnesiana; Br: brucita; Fa: cinza volante.

Fonte: Adaptada de Mo *et al.* (2017, p. 258-259).

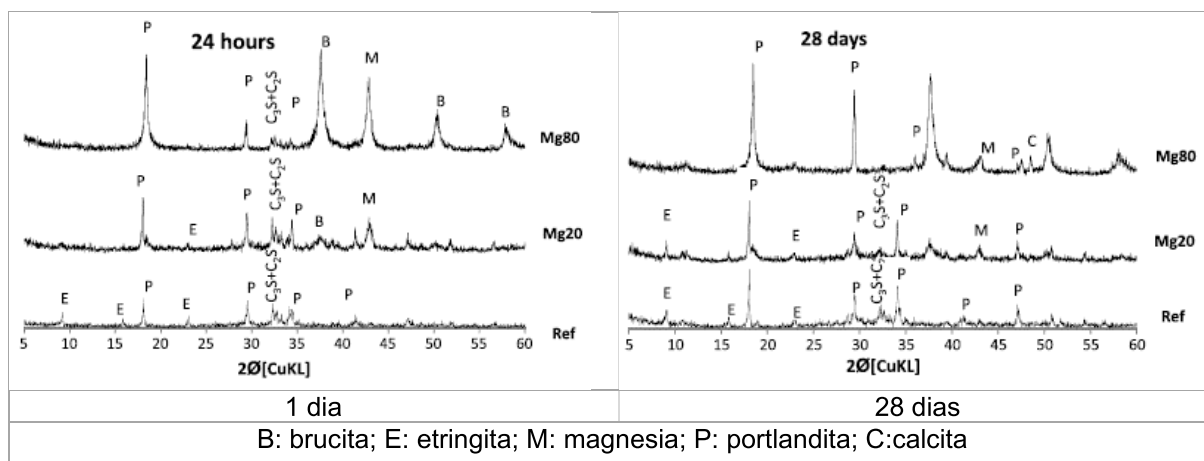
A presença de calcita com substituição de cálcio por magnésio é evidenciada através das imagens por microscopia eletrônica. O formato arredondado do cristal é efeito da substituição do cálcio (MO *et al.*, 2017; WANG; ZHU; HE, 2019).

El-Gawwad e El-Awney (2015) estudaram o emprego de óxido de magnésio reativo em pastas de cimento álcali-ativado à base de escórias. Um dos objetivos do emprego de MgO relacionava-se ao seu uso como mitigador de retração. Cimentos álcali-ativados podem apresentar maiores índices de retração em comparação ao Cimento Portland quando curados em umidades inferiores a 50 %. A hidratação do óxido de magnésio, com incremento de volume de 118%, apresenta-se como potencial compensador de retração. Para isso, os autores substituíram a escória por óxidos calcinados em diferentes temperaturas em teores de 5, 10 e 15%. As pastas tinham relação água/aglomerantes de 0,3. Os autores observaram uma aceleração na hidratação das pastas com substituição de escória por MgO calcinado em baixa temperatura e atribuem este comportamento à liberação de calor da dissolução de MgO, acelerando as reações. A retração também foi mitigada pela presença de MgO devido à formação de hidrotalcita (silicato de magnésio hidratado).

Cwirzen e Habermehl-Cwirzer (2013) estudaram os efeitos de substituição de cimento Portland por óxido de magnésio em pasta, argamassa e concreto, para avaliar a influência no desempenho mecânico com atenção especial ao processo de gelo e degelo. Constatou-se que as misturas que empregaram óxido de magnésio tiveram pior desempenho mecânico e maior retenção de água (atribuída a um possível aumento de capilares). Entretanto, observaram densificação da zona de transição e diminuição de microfissurações, devido à formação de brucita e portlandita adicional.

A Figura 8 apresenta os difratogramas de pastas com substituição de 20% e 80% de Cimento Portland por óxido de magnésio reativo. A presença de MgO não alterou significativamente as fases formadas, sendo identificados os picos de produtos de hidratação comuns ao Cimento Portland. Observa-se apenas a formação de pico de brucita, MgO e um aumento do pico de portlandita, em relação à pasta de referência. A formação de quantidade adicional de portlandita estaria atrelada ao efeito de nucleação do MgO.

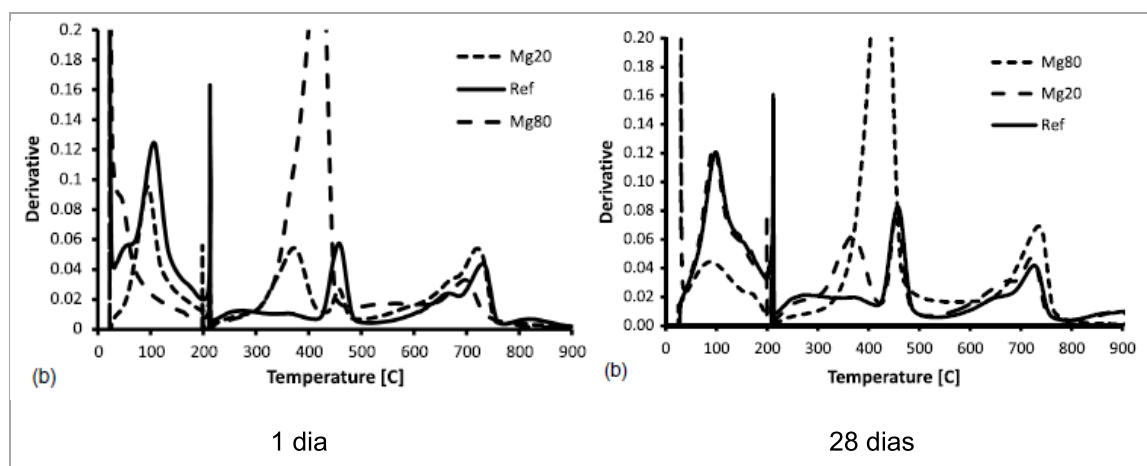
Figura 8 – DRX de pastas com substituição de CP por 20 e 80 % de MgO



Fonte: Cwirzen e Habermehl-Cwirzer (2013, p. 1947).

A Figura 9 apresenta as curvas derivadas da perda de massa para as mesmas amostras. O mesmo comportamento foi observado para 20% de substituição, com formação típica das curvas de C-S-H e etringita por volta dos 100°C e picos de decomposição da brucita em 320 e 420°C. A pasta com 80% de substituição teve um acréscimo considerável nos picos de C-S-H e etringita entre o 1° e o 28° dia de cura, podendo indicar um processo de hidratação mais lento.

Figura 9 – DTG de pastas com substituição de CP por 20 e 80 % de MgO



Fonte: Cwirzen e Habermehl-Cwirzer (2013, p. 1947-1948).

É reconhecido entre os autores, de modo geral, que o uso de MgO reativo em substituição ao cimento Portland pode aumentar a demanda de água. Procurando melhorar o desempenho de misturas com MgO, Dung e Unluer (2016) estudaram o uso dos chamados agentes de hidratação e agentes dispersantes. A utilização de agente dispersante (neste caso o hexametáfosfato) possibilitou a formação de matriz

mais densa, já o ácido clorídrico – utilizado como agente de hidratação – acelerou e aumentou a formação de brucita. Com maior quantidade de brucita disponível para a reação de carbonatação, os autores concluíram que o uso dos aditivos levou a uma matriz mais densa, resultado dos produtos de carbonatação do hidróxido de magnésio.

O cimento à base de óxido de magnésio reativo também já foi utilizado na produção dos chamados *Engineered Cementitious Composites* (ECC's). Wu *et al.* (2018) desenvolveram compósitos com incorporação de fibras e cinza volante e atingiram propriedades mecânicas satisfatórias além de reduzirem a emissão de CO₂ em até 65%, quando comparado ao concreto.

2.3.4 Aplicação em sistemas resistentes ao fogo

Existem diversas aplicações do cimento de óxido de magnésio reativo, dentre elas a estabilização de contaminantes, tratamento de efluentes contendo metais pesados e elementos para construção civil (LI *et al.*, 2014; TONELLI *et al.*, 2017). O seu emprego como material de construção pode ser utilizado na fabricação de elementos refratários.

A utilização de MgO em produtos refratários é difundida há décadas, por este apresentar boa estabilidade diante de elevadas temperaturas. O emprego tradicional se dá na forma de sínter magnesiano – MgO em sua forma sinterizada e pouco reativa. Baseia-se na natureza refratária do óxido de magnésio, com manutenção da resistência diante de elevadas temperaturas. Além disso, o MgO tem boa resistência ao ataque de escórias básicas e, quando combinado à alumina (Al₂O₃), possibilita a formação de espinélio (MgAl₂O₄), com excelente resistência ao choque térmico (AMARAL *et al.*, 2007).

Acredita-se no potencial do MgO, em sua versão mais reativa, para emprego na produção de materiais resistentes a altas temperaturas. Neste caso, alguns autores, como Szczerb *et al.* (2013) e Li *et al.* (2017), estudaram a relação dos produtos de hidratação do cimento de MgO reativo nas propriedades térmicas dos compósitos.

O hidróxido de magnésio apresenta temperatura de decomposição por volta dos 400°C enquanto o silicato de magnésio hidratado (M-S-H) possui estabilidade em temperaturas altas, sofrendo recristalização aos 850 °C e formando enstatita

($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$). Ainda, quando o óxido de magnésio é utilizado em conjunto com alguma fonte de sílica amorfa pode haver a formação de forsterita (Mg_2SiO_4). Tanto a forsterita quanto a enstatita possuem temperatura de decomposição superior aos 1600 °C (LI *et al.*, 2017).

Szczerb *et al.* (2013) apontam que cimentos à base de M-S-H podem ser interessante na produção de refratários devido ao alta temperatura de fusão do MgO e da forsterite (Mg_2SiO_4), ambos produtos da degradação do silicato de magnésio hidratado.

O óxido de magnésio reativo também é utilizado na produção de cimento à base de oxiclreto de magnésio, muito empregado em placas de fibrocimento resistentes ao fogo. Neste caso, seu bom desempenho baseia-se na elevada quantidade de água cristalizada (35% da água de hidratação, por massa), necessitando grande quantidade de energia para ser liberada, além da propriedade refratária do MgO (MONTLE; MAYHAN, 1974).

Materiais cerâmicos e com alto índice de porosidade demonstram potencial para uso como material isolante pois podem apresentar uma ou mais propriedades que favorecem o comportamento como baixo condutor. Si *et al.* (2018) citam como características importantes as inércias térmica e química e a baixa condutividade térmica.

A condutividade em materiais porosos é formada basicamente por dois mecanismos de transferência de calor: pela condução em meio sólido e a convecção pela fase gasosa. A presença de poros comporta-se como uma barreira na condução por meio sólido, enquanto a existência de uma rede de vazios - preferencialmente desconectada e com os poucos caminhos apresentando certa tortuosidade – dificulta o transporte de calor por meio gasoso (SI *et al.*, 2018).

Outras vantagens na utilização de materiais cerâmicos para proteção em incêndios dizem respeito à sua incombustibilidade e à menor emissão de gases tóxicos durante sua queima. Diversos materiais poliméricos apresentam desempenhos excelentes quanto ao isolamento térmico, porém seus materiais podem apresentar acelerada propagação de chamas, ou ainda, quando procura-se combater este comportamento, são adicionados aditivos com compostos halogenados, que sob a ação do calor excessivo, liberam quantidade expressiva de gases tóxicos (HANU *et al.*, 2004).

Um dos principais mercados do óxido de magnésio é na fabricação de produtos refratários, isto porque o óxido em si possui propriedades de refração propícias a este uso, assim como outros óxidos como o de alumínio. No caso de refratários utiliza-se o chamado sínter magnesiano, ou seja, o óxido de magnésio obtido através de sinterização em temperaturas maiores que 1600 °C, também chamado de *dead burned MgO*.

Alguns estudos já apresentaram resultados satisfatórios no desenvolvimento de materiais considerados isolantes. Rossiter e Brown (1990) produziram um material leve a partir de cálcio-magnésio-oxicloreto silicato, com densidade de 46,5 kg/m³, atingindo condutividade térmica de 0,043 W/m°C, valor similar a outros produtos de isolamento.

A água associada ao óxido de magnésio na forma de Mg(OH)₂ e de outros hidratados é liberada em temperaturas na faixa de 400 °C através de reação endotérmica e gerando vapor. Além de servir como uma espécie de reservatório de calor, as camadas internas do composto não serão aquecidas acima dos 400 °C até que toda a água seja eliminada.

Além disto, a decomposição dos produtos hidratados no caso de cimentos à base de óxido de magnésio terá como um dos principais produtos o próprio MgO. Este óxido possui alta refletividade, sendo considerado um composto refratário e contribuindo com a capacidade de isolamento do sistema (SHAND, 2006).

Como citado anteriormente o silicato de magnésio hidratado passa pelo processo de recristalização por volta dos 850 °C. Isto é demonstrado por Wei, Chen e Li (2006) que avaliaram as curvas de decomposição térmica do M-S-H. Os autores constataram um pico exotérmico acentuado aos 840 °C, não havendo, entretanto, perda de massa do sistema. Logo atribui-se o evento térmico à recristalização do silicato de magnésio hidratado.

2.4 Microestrutura de cimentos à base de óxido de magnésio

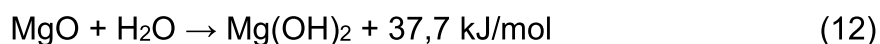
Neste item, aborda-se alguns dos produtos de hidratação do óxido de magnésio combinado a outros tipos de cimento e/ou pozolanas, focando nas reações com sílica e dióxido de carbono, objetos deste estudo. Primeiramente, serão tratados aspectos relacionados à hidratação do MgO, processo inicial das misturas envolvendo o óxido e que proporciona meio adequado para outras reações, como a de carbonatação.

2.4.1 Produtos de hidratação

A hidratação do óxido de magnésio por água em forma de vapor foi estudada por Feitknecht e Braun (1967). Em sua pesquisa, os autores observaram o processo de hidratação de óxidos de magnésio com diferentes características físicas e em diferentes temperaturas. O mecanismo de hidratação foi explicado da seguinte forma: primeiramente a água se deposita na superfície do grão através de combinação físico-química; após, a água e o MgO reagem formando uma camada instável de Mg(OH)_2 ; a camada de Mg(OH)_2 é, então, dissolvida em água na forma dos íons Mg^{2+} e OH^- ; em certo ponto a solução aquosa fica saturada e o hidróxido de magnésio sofre precipitação depositando-se em sítios de nucleação na interface entre a água física e quimicamente combinada.

Smithson e Bakhshi (1969) afirmam que a mesma interação ocorre entre MgO e água no estado líquido e resumem o fenômeno a dois processos: a formação de hidróxido de magnésio na superfície dos grãos de MgO e a remoção do hidróxido de magnésio da superfície dos grãos de MgO. Para os autores, a formação do Mg(OH)_2 ocorre de forma muito mais rápida do que sua remoção, sendo, portanto, a velocidade de remoção do hidróxido de magnésio o fator determinante na reatividade durante o processo de hidratação. Khangaonkar, Othman e Ranjitham (1990) reafirmam o mecanismo descrito anteriormente e descrevem, ainda, o processo de quebra da camada formada de hidróxido de magnésio que, através da precipitação de maiores quantidades do composto, aumenta de volume e acaba rompendo e expondo novas áreas do grão de MgO aptas a reagir com a água.

A Equação (12) demonstra a reação de hidratação do óxido de magnésio, caracterizada como uma reação exotérmica, com liberação de 37,7 kJ de energia por mol.



O principal produto de hidratação de MgO reativo é o hidróxido de magnésio. Este, ao combinar-se com CO_2 tem a capacidade de formar os carbonatos de magnésio hidratados, tais como nesquehonita ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), hidromagnesita ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e dypingita ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Alguns produtos de hidratação do MgO são expostos na Tabela 2.

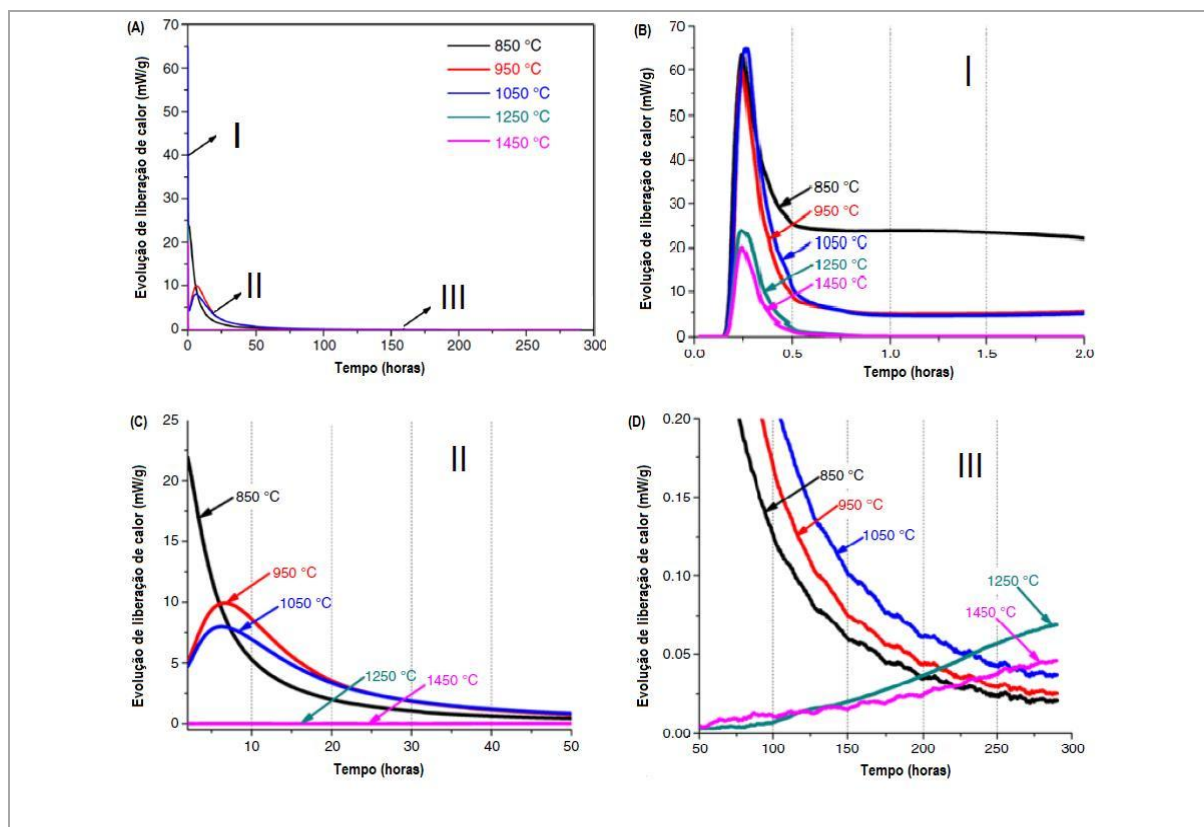
Tabela 2 – Minerais contendo magnésio identificados em estudos com cimento à base de MgO reativo

Mineral	Composição	Densidade (g/cm³)
Brucita	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	2,38
Magnesita	MgCO_3	3,01
Nesquehonita	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,85
Lansfordita	$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,70
Artinita	$\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2,03
Hidromagnesita	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2,25
Dypingita	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2,15
Huntita	$\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$	2,70

Fonte: Adaptada de Walling e Provis (2016).

Assim como a hidratação do cimento Portland, a hidratação do óxido de magnésio reativo é caracterizada por reações exotérmicas. Dessa forma, as curvas de evolução de calor podem auxiliar no entendimento das interações ocorridas entre os compostos da mistura. A Figura 10 ilustra os 3 estágios característicos da hidratação do MgO.

Figura 10 – Calor liberado na hidratação do MgO: (A) curvas de evolução de calor de hidratação de óxidos de magnésio calcinados em diferentes temperaturas; (B) detalhamento do estágio I da curva; (C) detalhamento do estágio II da curva; (D) detalhamento do estágio III da curva.



Fonte: Adaptada de Li *et al.* (2017).

A evolução do calor de hidratação do óxido de magnésio pode ser dividida em três estágios. O primeiro estágio corresponde às duas horas iniciais do processo de hidratação com forte atividade exotérmica. O segundo estágio pode ser considerado como o período compreendido entre 2 e 50 horas de hidratação e o terceiro estágio seria entre 50 e 300 horas. As etapas 2 e 3 correspondem à formação de hidróxido de magnésio (LI *et al.*, 2017).

A taxa de hidratação é fortemente influenciada pela temperatura de calcinação do MgO. Tratamentos em temperaturas mais elevadas (1250 e 1450 °C) comprometem a reatividade do óxido e retardam a formação de hidróxido de magnésio.

2.4.2 Silicato de magnésio hidratado (M-S-H)

O silicato de magnésio hidratado ($\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$), mais comumente denominado M-S-H é um sistema composto por óxido de magnésio/hidróxido de magnésio e sílica com propriedade aglomerante e, por este motivo, com potencial para composição de materiais com aplicação na construção civil (LI *et al.*, 2017).

O silicato de magnésio hidratado (M-S-H) difere-se do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), primeiramente por sua estruturação. Enquanto o primeiro composto apresenta-se em camadas, o C-S-H é formado por cadeias únicas de sílica (LOTTHENBACH *et al.*, 2015).

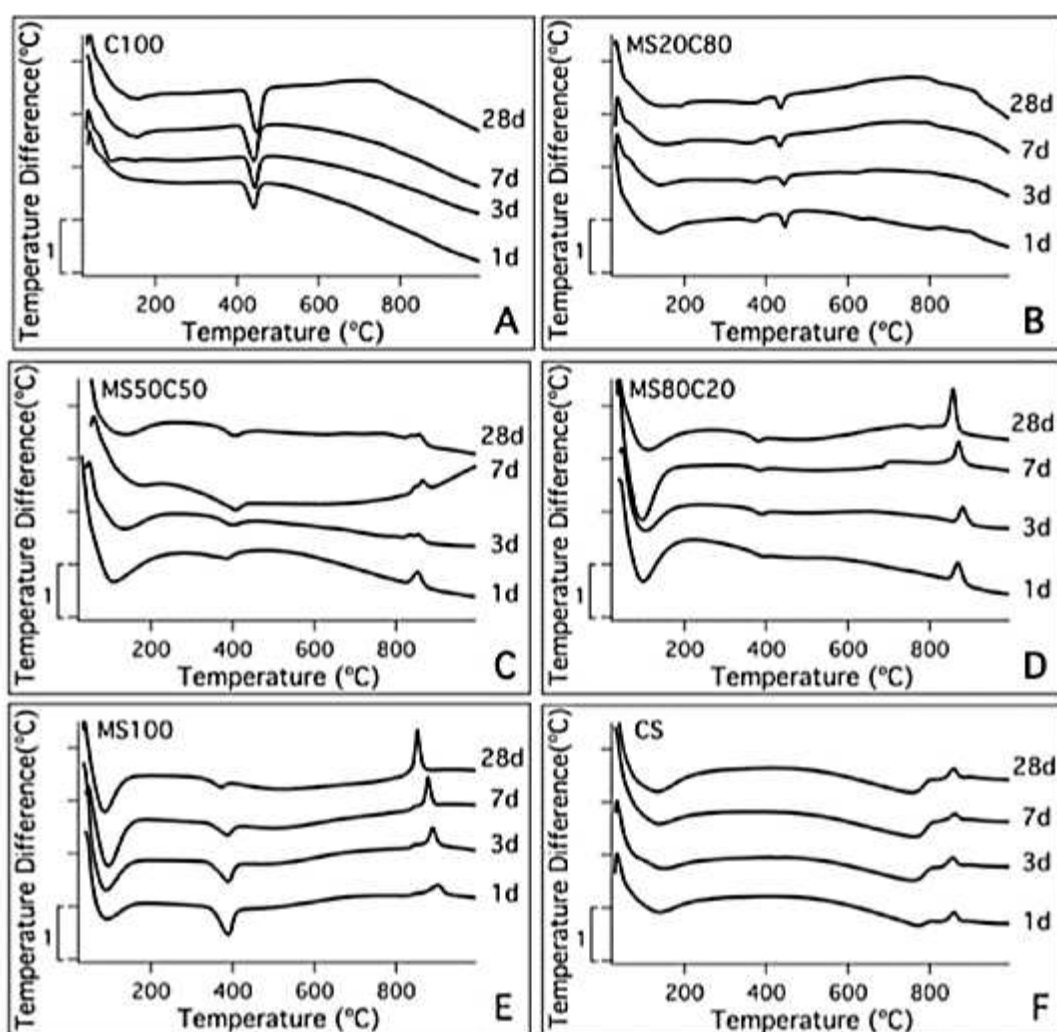
Wei, Chen e Li (2006) estudaram a formação de M-S-H através da mistura de óxido de magnésio reativo com microsílica e água. Os autores concluíram que o processo de hidratação, neste caso, ocorre em 2 etapas, sendo a primeira a formação de hidróxido de magnésio que ocorre durante os 3 primeiros dias de cura e cuja quantidade não aumenta após este período. Já a segunda etapa corresponde à reação do Mg^{2+} ou MgO com SiO_2 formando gel de silicato de magnésio hidratado, tendo sua quantidade e proporção de elementos dependente do tempo.

De acordo com Li *et al.* (2014) o pH ideal para a formação de M-S-H nos primeiros dias de hidratação é em torno de 9 e segundo Wei, Chen e Li (2006) a ligação entre óxido de magnésio e óxido de silício é mais forte do que entre a sílica e o óxido de cálcio, o principal composto com propriedades aglomerantes em sistemas com cimento Portland.

Li *et al.* (2019) estudaram os efeitos de diferentes teores de MgO/Sílica ativa na formação de M-S-H. Os autores adotaram teores de 0,2, 0,4, 0,6 e 0,8 de MgO e concluíram que, nos sistemas que empregavam mais de 50% de MgO, o principal composto formado era o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, enquanto abaixo de 50% a principal fase formada era de M-S-H. Os autores também formularam cálculos termodinâmicos a partir dos resultados obtidos e concluíram que a formação de M-S-H ocorre de forma mais completa por este composto ser mais estável que o $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

A Figura 11 apresenta a análise térmica de pastas contendo diferentes teores de substituição de cimento Portland por composições de MgO reativo e sílica amorfa em estudo realizado por Tonelli *et al.* (2017). As pastas foram analisadas aos 1, 3, 7 e 28 dias.

Figura 11 – Análise térmica de pastas contendo MgO reativo e sílica amorfa

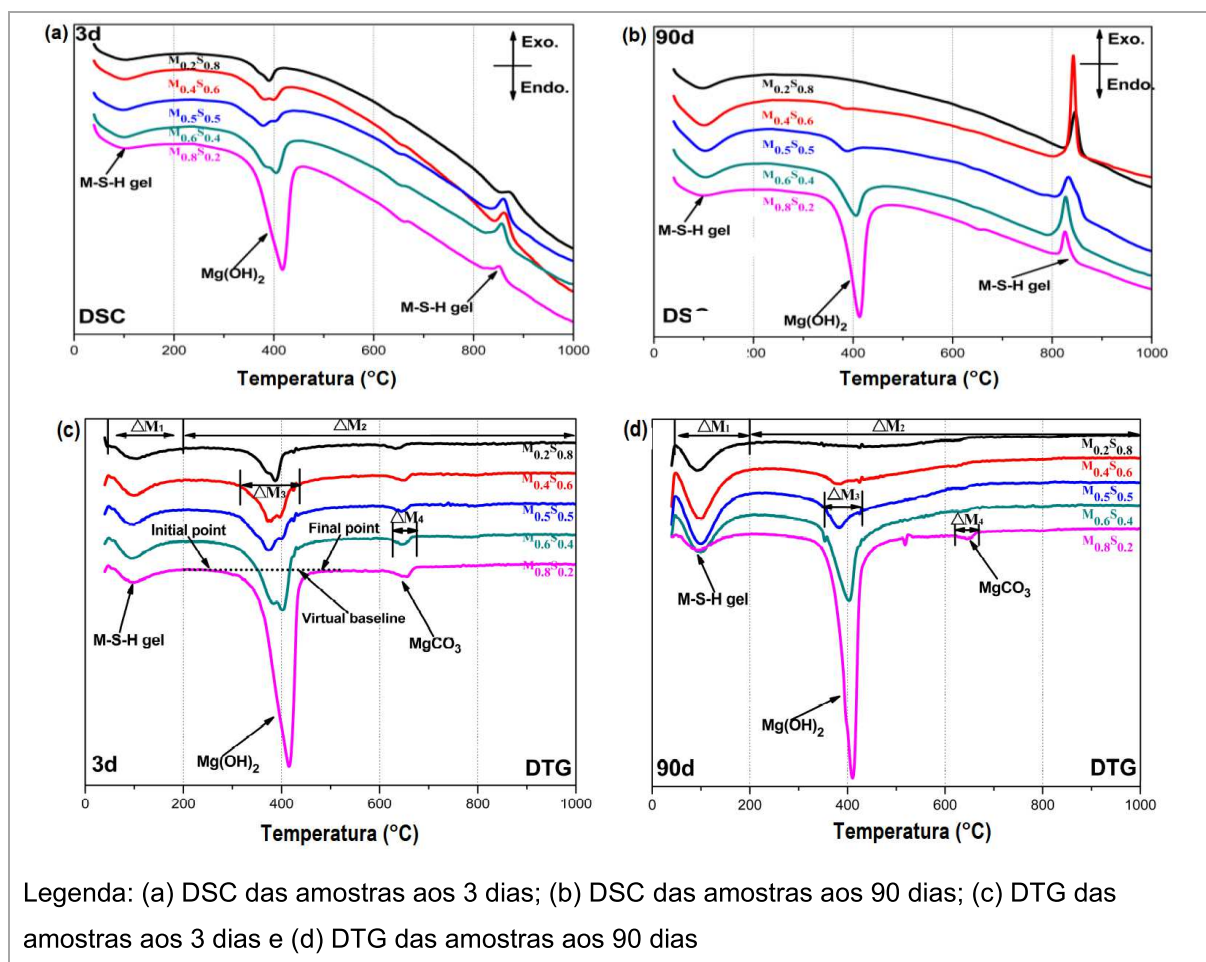


Fonte: Tonelli *et al.* (2017, p. 161)

Tonelli *et al.* (2017) estudaram, entre outros aspectos, o comportamento de pastas de cimento Portland, MgO reativo e SiO₂ em diferentes combinações quanto à análise termogravimétrica. A imagem (a) apresenta a DTG de pasta puramente de cimento Portland, onde identifica-se pico aos 100 °C, relativo à perda de água do C-S-H e outros hidratos e um pico por volta dos 400 °C atribuído à decomposição do Ca(OH)₂. A imagem (b) demonstra os eventos térmicos ocorridos em pasta com 20% de substituição do cimento Portland por sílica amorfa e MgO reativo, possuindo os mesmos picos da imagem anterior acrescidos de um pico por volta dos 370 °C, correspondendo à decomposição da brucita; nas imagens (c), (d) e (e) que correspondem aos teores de 50%, 80% e 100% de substituição do cimento Portland por MgO reativo e sílica, é possível perceber picos aos 100 °C (atrelados a uma das fases de decomposição do C-S-H e M-S-H), aos 400 °C (decomposição do Mg(OH)₂) e aos 800 °C, sendo este associado a uma transição de fase sólida e não a uma decomposição. A substituição total (f) fez com que os picos de 100 e 800 °C ficassem mais acentuados, evidenciando a formação de M-S-H.

Através da Figura 12 os autores procuram demonstrar os eventos térmicos ocorridos em pastas constituídas puramente por MgO reativo e sílica amorfa. Percebe-se novamente os picos em 100°C, 400°C e 800°C, correspondendo à decomposição do M-S-H, decomposição da brucita e transformação de fase do M-S-H, respectivamente.

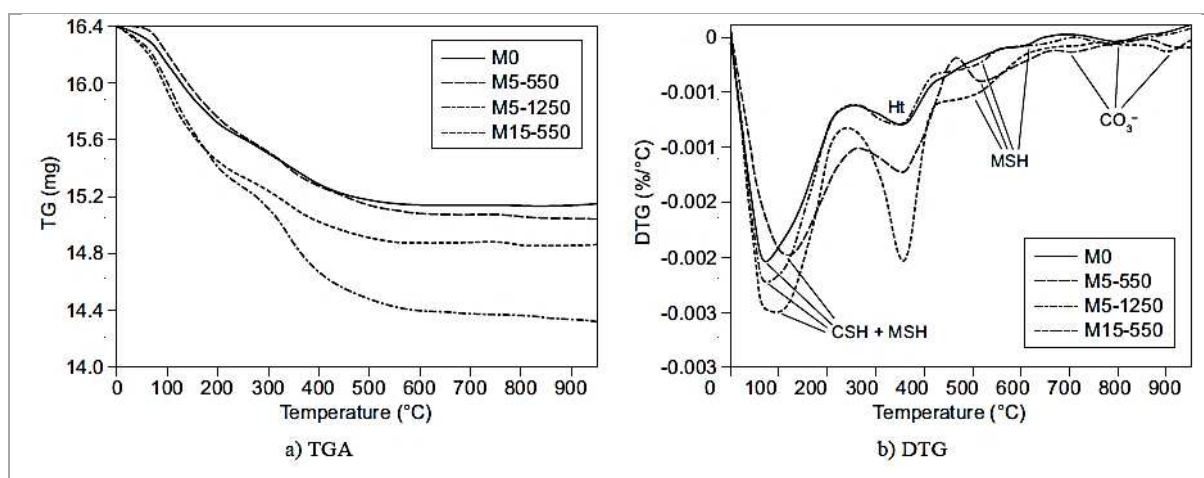
Figura 12 – Análise por DSC e DTG de pastas contendo MgO reativo e sílica amorfa



Fonte: Li *et al.* (2019, p. 6).

Ao estudar a aplicação de MgO em pastas de cimento álcali-ativado com escórias, El-Gawwad e El-Awney (2015) encontraram valores menores de retração ao substituir parte da escória por MgO e atribuem isso à formação de M-S-H (hidrotalcita). Segundo os autores, a menor densidade do M-S-H em comparação ao C-S-H resultaria em um maior poder de cicatrização, preenchendo as fissuras formadas na pasta durante a secagem. A Figura 13 apresenta a curva derivada de perda de massa com acréscimo de temperatura, onde é possível identificar os 3 picos, em 100, 400 e 800 °C.

Figura 13 – TG e DTG de pastas de cimento álcali-ativado com substituição parcial por MgO, aos 28 dias



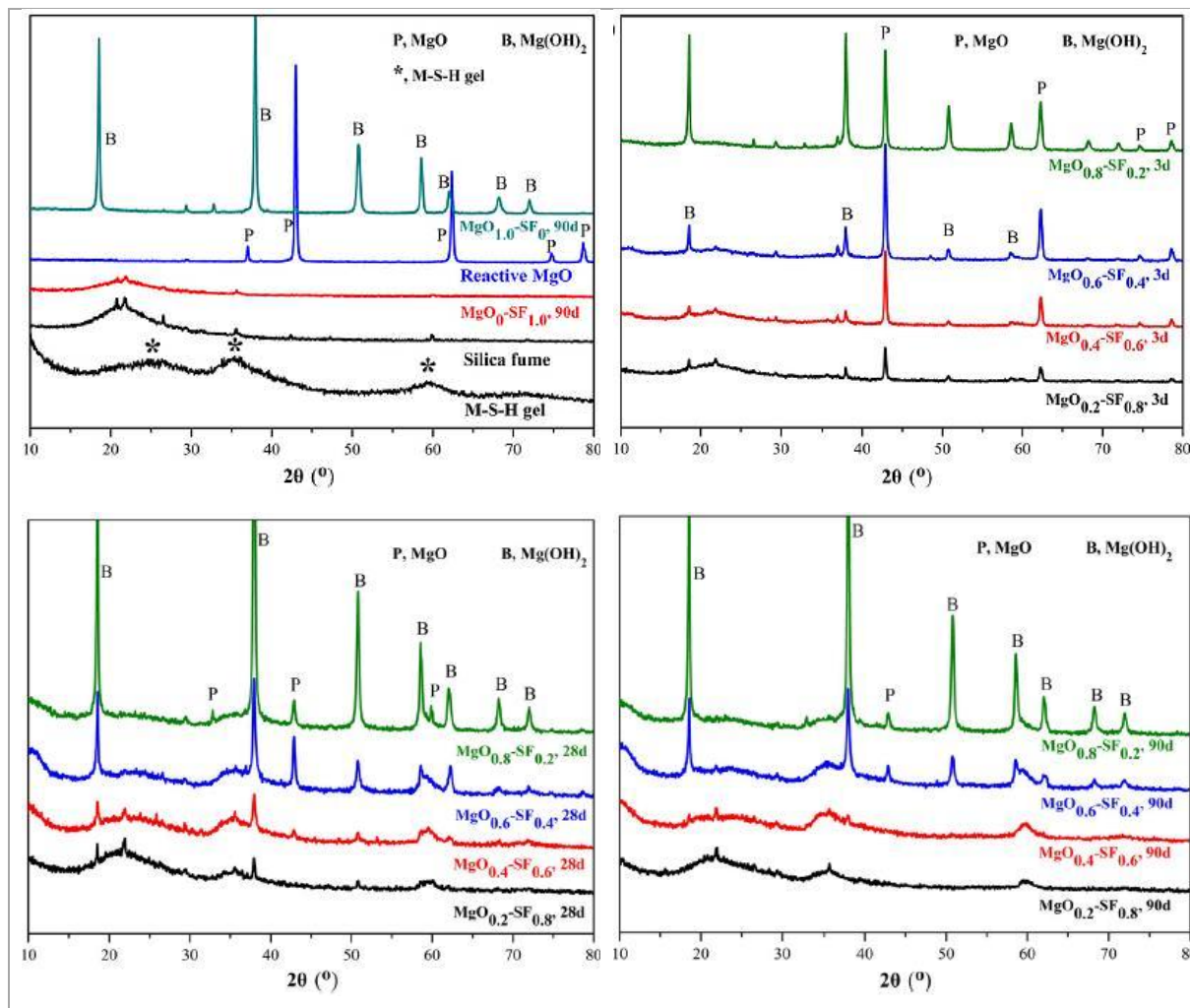
Fonte: El-Gawwad e El-Awney (2015, p. 43).

Segundo Li *et al.* (2014), a formação de fases cristalinas de M-S-H, como talco e antigorita, são identificadas em reações de sílica, MgO e água em condições de temperatura e pressão elevadas. Enquanto misturas de Cimento Portland ou concretos submetidos a ataque por sulfato de magnésio em temperatura ambiente, demonstram a formação de M-S-H de baixa cristalinidade com razões Mg/Si variando de 1 a 4.

Os mesmos autores, através de análises termodinâmicas, afirmam que em sistemas MgO-SiO₂-H₂O, a fase M-S-H é mais estável que Mg(OH)₂. Além disso, baseado na energia livre de Gibbs (que indica a energia liberada após a ocorrência de reação espontânea) apontam a formação de M-S-H ocorrendo de maneira mais fácil e mais completa do que a formação de brucita.

Li *et al.* (2014) também estudaram pastas de MgO e sílica ativa (SA) preparadas e curadas em temperatura ambiente, nas proporções de MgO/SA de 1/0; 0,8/0,2; 0,6/0,4; 0,4/0,6; 0,2/0,8 e 0/1. Os autores acompanharam a formação das fases hidratadas e fizeram análise de difração de raios-x nas amostras aos 3, 28 e 90 dias (Figura 14).

Figura 14 – Difratomogramas de pastas de MgO e sílica ativa: (a) materiais e pastas com 100% de MgO e 100% de SA; e pastas aos (b) 3 dias, (c) aos 28 dias; e (d) aos 90 dias de hidratação

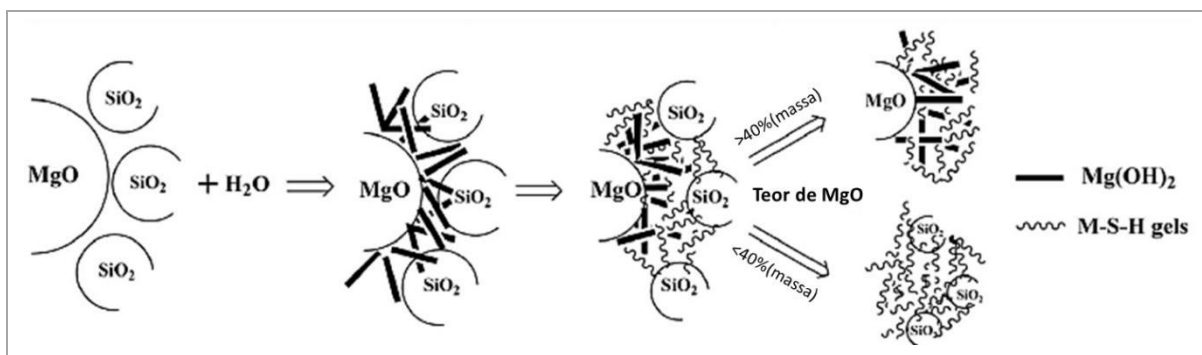


Fonte: Adaptada de Li *et al.* (2014, p. 256).

Na Figura 14 (a) é possível ver as curvas obtidas através de difração de raios-x dos materiais empregados, do gel de M-S-H de referência, obtido de forma sintética e as pastas 100% MgO e 100% sílica ativa. Os resultados demonstram que a formação de M-S-H em temperatura ambiente é possível e sua presença é mais acentuada em pastas com maiores teores de sílica. Os autores destacam que o pH tem forte influência na formação e estabilidade da brucita ao analisarem o pH da solução de poros. Até os 7 dias, quando o pH encontrava-se em 10,5, a formação de brucita era predominante, entretanto, com a queda do pH a partir do sétimo dia de cura, a presença de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ diminui e o M-S-H formado se mantém estável.

Os autores resumem a relação de formação das fases hidratadas através do esquema da Figura 15.

Figura 15 – Principais fases formadas em pastas de MgO-SiO₂-H₂O em função do teor de MgO em relação à massa de sólidos



Fonte: Adaptado de Li *et al.* (2014).

A Figura 15 resume a conclusão dos autores de que teores de MgO superiores a 40% (em relação à massa de sólidos) tendem a formar brucita, enquanto teores inferiores a 40% tendem a formar gel de M-S-H.

2.4.3 Carbonatos de magnésio

Como citado anteriormente, um dos principais produtos da hidratação do óxido de magnésio é o hidróxido de magnésio, este, altamente reativo quando exposto ao dióxido de carbono formando carbonatos de magnésio. O hidróxido de magnésio possui baixa resistência em comparação aos carbonatos de magnésio que podem ser formados com adição de CO₂ ao sistema, por isso a cura com carbonatação é empregada em grande parte das pesquisas que envolvem a utilização de óxido de magnésio reativo como material aglomerante.

As principais reações de carbonatação em sistemas compostos por óxido de magnésio reativo são as descritas nas Equações (13), (14) e (15) com produtos sendo nesquehonita, hidromagnesita e dipingita, respectivamente (WU *et al.*, 2018). Além destes, outros produtos que podem ser citados são a artinita e a magnesita. As propriedades de alguns destes minerais estão dispostas na Tabela 3.



Tabela 3 – Propriedades dos principais carbonatos de magnésio

Propriedade	Magnesita	Artinita	Nesqueonita	Hidromagnesita
N° CAS	546-93-0	12143-96-3	14457-83-1	39409-82-0
Massa molar	84,31	196,68	138,36	467,67
Ponto de fusão (°C)	-CO ₂ (900)	--	-H ₂ O (100)	--
Densidade (g/cm ³)	2,98-3,44	2,02	1,85	2,236
Índice de refração	1,700, 1,510	1,489, 1,534, 1,557	1,495, 1,501, 1,526	1,527, 1,530, 1,540
Dureza	3,5-4,5	3,5	--	--
Sistema cristalino	Trigonal	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Solubilidade (g/100ml)	0,0016 em água. Solúvel em ácidos e CO _{2(l)}	--	0,179 em água. Solúvel em ácidos e CO _{2(l)}	0,04 água fria e 0,011 em água quente. Solúvel em ácidos e soluções aquosas com sais de NH ₄ ⁺

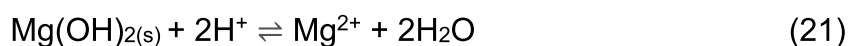
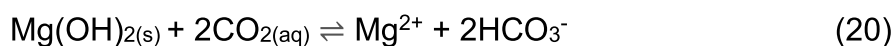
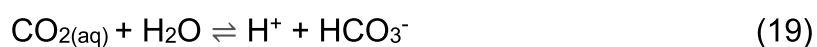
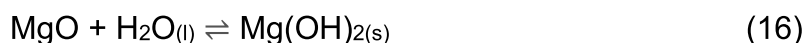
Fonte: Adaptada de Shand (2006).

Smithson e Bakhshi (1969) estudaram as reações de carbonatação em lama contendo óxido de magnésio. Em suas conclusões, os autores afirmam que existem dois mecanismos de reação quando estão presentes MgO, CO₂ e H₂O. O primeiro mecanismo seria a adsorção de CO₂ diretamente na superfície do óxido de magnésio, ocorrendo a reação do CO₂ com a hidroxila contida no produto de hidratação Mg(OH)₂. Já o segundo processo seria a transferência de um próton da camada de solvente que envolve o CO₂, para a hidroxila OH⁻ contida na superfície dos grãos de MgO. Este fenômeno resultaria na formação de H₂O e Mg²⁺ na superfície sólida e HCO₃⁻ da molécula hidratada de CO₂.

Quanto ao fenômeno de transferência de prótons, os autores levantam duas hipóteses para a fonte de liberação deles. A primeira seria das moléculas de água que envolvem o CO₂, que ao entrarem em contato com a camada depositada de Mg(OH)₂ liberariam prótons reagindo com a hidroxila. Os produtos, neste caso, seriam moléculas de água e liberação do Mg²⁺. Restaria um radical livre (a hidroxila da molécula de água) que reagiria com o CO₂ formando HCO₃⁻. No final, teríamos 2HCO₃⁻ e Mg²⁺. O segundo caminho de transferência do próton seria da hidroxila para um dos oxigênios do CO₂, entretanto, os autores declaram que são necessários maiores estudos acerca dessa hipótese.

Smithson e Bakhshi (1969) apresentam as reações iniciais que podem ocorrer em um sistema contendo MgO, H₂O e CO₂. A equação (16) ocorre de forma bastante acelerada, sendo mais rápida do que a remoção da camada hidratada do magnésio, como dito anteriormente, e, por isso, os autores afirmam que sempre haverá uma camada de Mg(OH)₂ cobrindo os grãos de MgO. O hidróxido de magnésio pode reagir

tanto com o CO₂, quanto com H⁺ (Equações (20) e (21)), resultante da hidratação do CO₂ e por isso é dependente da velocidade desta reação. Quanto às reações envolvendo CO₂ (Equações (18) e (19)), a predominância de uma ou de outra dependerá do pH do sistema.



A Tabela 4 apresenta os principais produtos observados em elementos feito à base de cimentos compostos por cimento Portland, cinza volante e óxido de magnésio reativo. Observa-se que maiores quantidades de cinza volante provocaram a ausência da fase do mineral brucita, uma vez que a sílica amorfa contida na pozolana reage com o hidróxido.

Tabela 4 – Produtos observados em cimentos à base de cimento Portland, cinza volante e óxido de magnésio

CV:CP:MgO (massa %)	UR (%)	CO ₂ (volume %)	Mg(OH) ₂	MgCO ₃ .3H ₂ O	CaCO ₃
90:0:10	98	0,04 20,00	✓ ✓ --	-- ✓ ✓	-- ✓ ✓
	65	20,00	✓ ✓	--	✓
90:5:5	98	0,04 20,00	✓ ✓ --	-- ✓ ✓	✓ ✓ ✓ ✓
	65	20,00	--	✓ ✓	✓ ✓
50:0:50	98	0,04	✓ ✓	--	✓
		5,00	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
		20,00	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
	65	5,00 20,00	✓ ✓ ✓ ✓	-- ✓ ✓	✓ ✓ ✓ ✓
50:25:25	98	0,04	✓ ✓	--	✓ ✓
		5,00	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
		20,00	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
	65	5,00 20,00	✓ ✓ ✓ ✓	-- --	✓ ✓ ✓ ✓

Onde: CV=cinza volante; CP= cimento Portland

✓ ✓ presença da fase ✓ presença da fase em menor quantidade -- ausência da fase

Fonte: Adaptada de Walling e Provis (2016).

De acordo com Dung e Unluer (2016) os picos relacionados à perda de água de carbonatos de magnésio hidratados como a nesquehonita, hidromagnesita e dipingita ocorrem entre 50 e 300 °C. A desidroxilação da magnesita, dipingita e hidromagnesita ocorre em temperaturas entre 300 e 500°C, além da decomposição da brucita. Já entre 500 e 900°C, observa-se a descarbonatação dos carbonatos de magnésio hidratados.

2.5 Aspectos ambientais do uso do óxido de magnésio como ligante

A geração de dióxido de carbono é uma das principais preocupações na produção de Cimento Portland, ao menos do ponto de vista ambiental, bem como a demanda energética de produção e a extração de recursos naturais como matéria-prima. Ao propor o uso de cimentos alternativos, a avaliação destes critérios é inevitável e a comparação entre os aglomerantes se faz necessária para avaliação de viabilidade.

Entretanto, ao quantificar os fatores de impacto de cada aglomerante, diferentes autores consideram diferentes critérios para cálculo, dificultando a análise.

A seguir, serão apresentados trabalhos que comparam os fatores de impacto ambiental do Cimento Portland e do Óxido de magnésio de maneira conjunta. Dessa forma, pode-se obter um panorama considerando mesmos fatores de comparação.

2.5.1 Geração de CO₂

Para Gartner e Sui (2018), existem duas formas de CO₂ associadas à produção de CaO a partir do calcário: o CO₂ fóssil, ou seja, proveniente do material em sua forma natural e o CO₂ derivado da queima de combustível para promover o aquecimento. Os autores defendem, ainda, que, em teoria, toda a quantidade de dióxido de carbono natural do material, poderia ser recombinada durante longos períodos de exposição, ao menos no caso do CaO, mas alertam que a taxa com que isso ocorre dependerá do teor de óxido de cálcio e magnésio livre para carbonatação e que o CO₂ da queima de combustíveis nunca entraria nesta equação.

Dessa forma, os chamados produtos com pegada de carbono negativo à base de CaO só seriam possíveis se utilizadas rochas que não contém CO₂ combinado, entretanto, elas são escassas na natureza e muito instáveis. O mesmo não pode se dizer de produtos à base de MgO, já que a crosta terrestre dispõe de rochas sem carbonatos e que seriam fonte de magnésio, como minerais a base de silicato de magnésio (serpentina, olivinas).

Portanto, Gartner e Sui (2018) admitem a possibilidade de utilização de carbonatação como ferramenta de endurecimento de cimentos à base de óxido de magnésio – e consequentemente, de captura de carbono – diminuindo o impacto deste tipo de ligante e produzindo materiais com reduzida pegada de carbono.

Entretanto, sem o processo de carbonatação, o uso de MgO do ponto de vista ambiental torna-se inviável, uma vez que a queima de magnesita para obtenção de óxido de magnésio gera 1,55 toneladas de CO₂ por tonelada de MgO. Os autores consideram a pegada de carbono na produção de MgO duas vezes superior à do clínquer.

Para Hassan¹ (2014 *apud* RUAN; UNLUER, 2016), a quantidade total de CO₂ gerada por tonelada de MgO seria de 1,7 toneladas – sendo 1,1 da calcinação da magnesita e 0,6 da queima dos combustíveis – contra 1 tonelada de CO₂ na produção

¹ Hassan. Environmental Sustainability Assessment and Associated Experimental Investigations of Magnesia Production Routes. University of Cambridge, 2014.

de 1 tonelada de Cimento Portland – sendo 0,67 toneladas da calcinação do material e 0,33 da queima de combustíveis.

Shand (2006) afirma que são necessárias 2,08 toneladas de magnesita para a produção de 1 tonelada de MgO, gerando 1,4 tonelada de CO₂, enquanto para o cimento Portland a quantidade de matéria-prima necessária seria de 1,5 tonelada, gerando 0,79 tonelada de CO₂.

Ruan e Unluer (2016) consideraram a carbonatação de produtos contendo MgO no balanço de emissões x captura de dióxido de carbono. Os autores estimam que, dessa forma, as emissões chegam a ser 73% menores do que a do cimento Portland.

2.5.2 Demanda de energia

A forma mais interessante de obtenção do MgO do ponto de vista ambiental, seria a partir de rochas formadas por silicato de magnésio, pois dessa forma, a captura de CO₂ a partir da carbonatação do MgO apresentaria sempre um saldo positivo em relação à liberada pelo material. Dentre as rochas desta natureza, destaca-se a olivina (Mg₂SiO₄), com uma relação elevada de Mg e encontrada em abundância na natureza.

Entretanto, até o momento, não existem processos registrados para a separação dos dois óxidos: MgO e SiO₂. Mas Gartner e Sui (2018) estabelecem uma relação teórica de energia de entalpia para a extração de MgO a partir da olivina, em relação à demandada para obtenção do clínquer, sendo a primeira duas vezes menor do que a segunda.

A Tabela 5 apresenta as energias de entalpia para produção dos principais compostos do clínquer de Cimento Portland e óxido de magnésio reativo. Além disto, apresenta-se a emissão de CO₂ considerando a liberação na queima, portanto o CO₂ contido na matéria prima.

Tabela 5 – Entalpia de produção e emissão de CO₂ por tonelada dos principais componentes do Cimento Portland e do óxido de magnésio reativo

Fases do clínquer	Entalpia de produção (GJ/t)	Emissão de CO ₂ da matéria prima (kg/t)
Alita (C ₃ S)	1,82	579
Belita (C ₂ S)	1,30	512
Aluminato (C ₃ A)	2,01	489
Ferrita (C ₄ AF)	1,36	362
Óxido de cálcio	3,20	786
Wollastonita	0,77	379
Ye'elimite (C ₄ A ₃ S) do (CaSO ₄)	0,77	216
Ye'elimite (C ₄ A ₃ S) do (S)	-0,27	289
Periclase (MgO) a partir de (MgCO ₃)	2,90	1100
Periclase (MgO) a partir de (Mg ₂ SiO ₄)	0,86	0

Fonte: Adaptada de Gartner e Sui (2018).

A partir dos valores da relação teórica, Gartner e Sui (2018) estimam a demanda energética de queima do clínquer, e consequentemente a produção de CO₂ atrelada a esta etapa. Para isso consideraram um cenário otimista com equipamentos modernos e alta eficiência, chegando ao valor de 3GJ/t e 90 kg de CO₂ por tonelada de combustível queimado.

A mesma estimativa foi feita para a queima de magnesita para obtenção de MgO, sendo 5GJ/t atrelado ao combustível, equivalendo a 450kg de CO₂ por tonelada de MgO. Somando, portanto, a quantidade de CO₂ provinda do material com o CO₂ gerado na queima de combustível, tem-se um total de 1150 kg de CO₂ por tonelada de MgO.

Em contrapartida, Ruan e Unluer (2016) afirmam que a energia demandada para a queima de MgCO₃ para obtenção de MgO é de 2,415 GJ/t.

Já Hassan² (2014 *apud* RUAN; UNLUER, 2016) estimou em 5,9 GJ a energia demandada para produção de 1 tonelada de MgO por via seca e 17 GJ por via úmida. Sendo a energia demandada para produção de cimento Portland de 4,5 GJ/t. O maior gasto energético estaria atrelado à aquisição da matéria prima (0,06 GJ/t de magnesita *versus* 0,04 GJ/t de calcário); à maior quantidade de matéria-prima necessária (2,08 toneladas para MgO *versus* 1,52 toneladas para cimento Portland) e ao maior índice de trabalho (*work index*) (16,3 *versus* 12,3 kWh/t).

Shand (2006) declara que a demanda energética para a produção de uma tonelada de óxido de magnésio – obtido através de calcinação de magnesita em

² Hassan. Environmental Sustainability Assessment and Associated Experimental Investigations of Magnesia Production Routes. University of Cambridge, 2014.

temperaturas entre 600 e 700 °C – é de 2415 MJ, enquanto para a obtenção de cimento Portland este valor seria de 1760 MJ/t.

2.5.3 Abundância de matéria prima

Considerando que o magnésio é o 8º elemento em maior quantidade do sistema solar, representa 2% da constituição da crosta terrestre e é o 3º elemento mais encontrado em águas marinhas, o desenvolvimento de processos otimizados de obtenção do óxido de magnésio tem potencial para viabilizar o uso do MgO como matéria-prima em diversas áreas da indústria (SHAND, 2006).

Existem 60 minerais conhecidos contendo magnésio, sendo os mais importantes, as cloritas, piroxênio, dolomita, calcita e magnesita. Dentre estes minerais, o mais empregado na obtenção do óxido de magnésio é a magnesita.

A magnesita pode ser encontrada em 4 formas distintas: como rocha sedimentar; como alteração de serpentina; como depósito mineral e como substituição de calcita e dolomita (SHAND, 2006).

A Tabela 6 apresenta os países com maiores quantidade de reservas de magnesita. Como pode-se observar, o Brasil está entre os 6 países com maior número de reservas de magnesita.

Tabela 6 – Reservas de magnesita

País	Reservas (milhões de toneladas)
China	780
Rússia	589
Coreia do Norte	408
Austrália	91
Brasil	59
Turquia	59
Índia	50
Eslováquia	37
Espanha	27
Grécia	27
Espanha	27
Áustria	14
Outros	354

Fonte: Adaptada de Kramer (2002).

De acordo com relatório da Agência Nacional de Mineração de 2017 (BRASIL, 2020), o mercado produtor de magnesita é dominado pela China, com 2/3 da oferta mundial. Entretanto, em termos de reservas de magnesita, há uma maior distribuição

com China e Rússia representando 29,5 e 12,8%, respectivamente, e Brasil 2,5%. A Tabela 7 traz dados referentes às reservas e produção de magnesita a nível mundial.

Tabela 7 – Reservas e produção de magnesita

Países	Reservas (10 ⁶ t)	Produção (10 ³ t)		
	2017	2016	2017	(%)
Brasil	200	758	837	3,14
China	1000	18600	18000	67,5
Turquia	230	2700	2700	10,12
Rússia	2300	1300	1300	4,87
Áustria	50	710	730	2,74
Eslováquia	120	560	570	2,14
Outros	3900	2912	2530	9,49

Fonte: BRASIL (2020).

No Brasil, a região nordeste concentra as principais sedes de mineradoras de magnesita. Destaque para a região de Brumado, na Bahia, sede do maior produtor a nível nacional que detinha, em 2017, 97,28% do faturamento (ANM, 2017). A Figura 16 apresenta as principais localizações de reservas de magnesita no Brasil.

Figura 16 – Reservas de magnesita no Brasil



Fonte: Adaptado de Magnesite...,c2016.

A nível mundial, a quantidade estimada, em 2002, de reservas de magnesita era de 13 bilhões de toneladas e a produção mundial era de 10,8 milhões de toneladas por ano. No ano de 2016 a produção mundial de óxido de magnésio era de 14 milhões de toneladas.

Entretanto, considerando o uso de rochas contendo magnésio, mas com menor presença de CO_2 quimicamente combinado, as fontes de MgO se tornam abundantes e seu uso promissor do ponto de vista ambiental (GARTNER; SUI, 2018). Os principais minerais de silicato de magnésio são pertencentes ao grupo das olivinas (Mg_2SiO_4), serpentinas ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), enstatita (MgSi-O_3) e talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) (MARTINS et al. 2010). Dentre estes silicatos, o com maior potencial de extração do óxido de magnésio seria a olivina, por conta do maior teor de magnésio.

Em consulta aos órgãos governamentais responsáveis pela mineração no Brasil, não foi possível obter dados referentes às reservas e extração de olivinas. Entretanto, apresenta-se, na Figura 17, reservas identificadas no Brasil, segundo a base de dados do portal Mindat.org.

Figura 17 – Localidades identificadas com reservas de minerais do grupo das olivinas



Fonte: Adaptado de Olivine..., c2021)

Por fim, Li et al (2014) defendem a ideia de que sistemas à base de Cimento Portland continuarão sendo amplamente adotados, mas que a principal matéria prima – o calcário – terá sua qualidade afetada no futuro por se tratar de matéria prima não renovável. Isso porque, atualmente, na produção de CP utiliza-se calcário de elevada qualidade, com teores reduzidos de MgO ($\text{CaO} > 48\%$ e $\text{MgO} < 3\%$). Inclusive, como já citado, as normativas a nível mundial limitam a quantidade presente de MgO no

cimento por conta da expansão causada pela hidratação tardia. Dessa forma, os autores defendem a ideia de que com o inevitável uso de calcários com maiores teores de magnesita, é preciso explorar os benefícios deste composto.

2.5.4 Outros fatores

Ruan e Unluer (2016) realizaram estudo comparativo de ciclo de vida de produção de cimentos à base de MgO e Cimento Portland, analisando inúmeros aspectos, desde emissões de CO₂ a impactos na saúde humana como liberação de substâncias cancerígenas. Os autores afirmam que todos os fatores avaliados apontam vantagens no uso de MgO quando analisados sob o ponto de vista de desempenho e considerando a capacidade de carbonatação do MgO. Obtiveram, a partir deste modo de comparação, impacto 32% menor na saúde humana, em comparação ao CP.

Deve-se destacar os menores índices de radiação, impactos à camada de ozônio, eco toxicidade e acidificação do ambiente obtidos para produção de MgO.

Dentre as desvantagens destacadas por Ruan e Unluer (2016) estão os impactos à saúde humana, atrelados à queima de carvão – principal combustível utilizado na produção de óxido de magnésio. Este fator poderia ser minimizado adotando-se tecnologias já empregadas na indústria de cimento Portland.

2.5.5 Métodos de quantificação de captura de CO₂

Um dos métodos mais utilizados para quantificar o sequestro de carbono em materiais cimentícios submetidos à cura com CO₂, baseia-se no ganho de massa após o tratamento.

Wang, Zhu e He (2019) consideraram o ganho de massa por carbonatação, simplesmente como a diferença entre a massa das amostras antes e após a carbonatação, sem considerar a água liberada na reação.

Rostami *et al.* (2012) também fizeram a quantificação de captura de carbono através da variação de massa. Neste caso, os autores utilizaram dois métodos. Primeiramente eles depositaram a câmara de carbonatação contendo os corpos de prova sobre balança eletrônica, a qual foi zerada antes da injeção de CO₂. Os autores

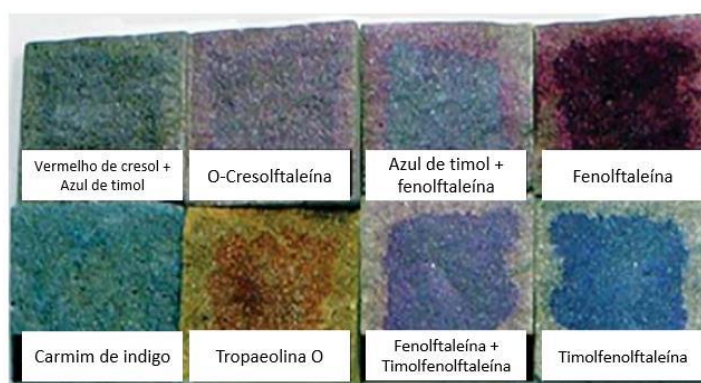
acompanharam a curva de ganho de massa, corrigindo os valores considerando o gás residual na câmara.

O segundo método aplicado foi através da pesagem das amostras antes e depois da carbonatação, descontando a massa de água liberada durante a reação. A massa de água foi medida através da coleta de água precipitada nas paredes da câmara com auxílio de papel absorvente. Os autores utilizaram a Equação (22) para determinar o sequestro de carbono.

$$Captura\ de\ CO_2(\%) = \frac{(M_{antes\ do\ CO_2} + M_{água}) - M_{depois\ do\ CO_2}}{M_{cimento}} \quad (22)$$

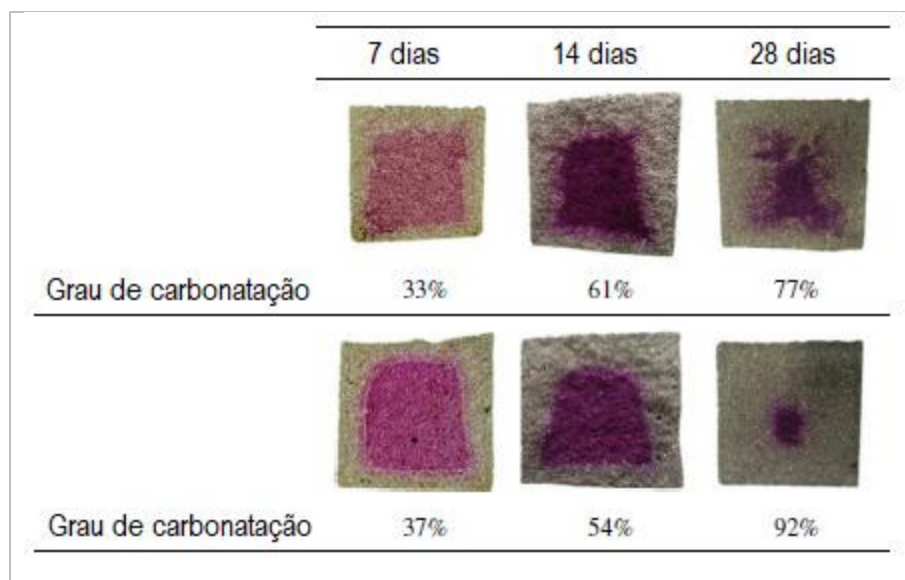
Outro método adotado é através da quantificação da área carbonatada da seção transversal das amostras. A avaliação é feita medindo-se a área com mudança de coloração após aspersão de solução de indicador colorimétrico. Podem ser utilizados diversos indicadores, com pontos de viragem diferentes. O mais utilizado é a solução de fenolftaleína, que em contato com o material cimentício apresenta área carbonatada incolor, enquanto a matriz não-carbonatada sofre mudança para tom de roxo. A Figura 18 apresenta alguns dos indicadores colorimétricos que podem ser utilizados na avaliação de superfície carbonata e a Figura 19 traz um exemplo de quantificação através deste método.

Figura 18 – Diferentes indicadores colorimétricos para determinação de área carbonatada



Fonte: Yu, Lee e Chung (2010, p. 537).

Figura 19 – Quantificação de grau de carbonatação através de análise de imagem



Fonte: Adaptada de Jang e Lee (2016).

Geralmente a aferição da área com mudança de coloração é feita através de análise de imagem em software que permita o correto escalonamento e demarcação de área. É um método amplamente empregado, porém, pode ser dependente do operador, dependendo do método utilizado de demarcação dos pontos. Além disso, alguns autores já demonstraram que existem pequenas regiões ou auréolas de transição onde há carbonatação, mas a região continua apresentando coloração roxa e destacam que este é um método indireto de avaliação do pH da matriz (YU; LEE; CHUNG, 2010).

Mo *et al.* (2017) aplicaram método de quantificação de carbono capturado por pastas de cimento Portland-MgO-Cinza volante, submetidas à cura com carbonatação através de análise termogravimétrica. Os autores realizaram TG em suas amostras e consideraram a perda de massa na faixa entre 500 e 850 °C como sendo a massa relativa ao CO₂ de carbonatos de fraca a alta cristalinidade.

$$Captura\ de\ CO_2 = \Delta m (500 - 850^{\circ}C) / (m\ 950^{\circ}C) - (a * pfa + b * pfb + c * pfc) \quad (23)$$

Os autores não levaram em consideração o rendimento dos aglomerantes, mas sim, consideraram as quantidades em massa de cada material empregado. Os autores definiram que um limite mínimo de resistência de 40 MPa deveria ser atingido para que as pastas pudessem ser consideradas no cálculo. Os valores de a, b e c

referem-se aos teores de MgO, cinza volante e cimento, multiplicados pelos respectivos valores (em porcentagem) de perda ao fogo.

É importante frisar que a quantificação através de TG é difícil nos casos em que há mais de um aglomerante passível de carbonatação. No caso de Cimento Portland e óxido de magnésio reativo, a decomposição de diferentes carbonatos (de cálcio e de magnésio) em uma mesma faixa de temperatura, dificulta as estimativas a partir da curva de DTG.

Wang, Zhu e He (2019) também realizaram a quantificação de CO₂ armazenado em solos estabilizados contendo CaO e MgO combinados à cinza volante, escórias e caulinita e submetidos à carbonatação, através de análise termogravimétrica. Os autores também consideraram o somatório de perda de massa no intervalo entre 500 e 850 °C, que contemplaria a liberação de CO₂ de carbonatos de Ca e Mg de diferentes graus de cristalinidade.

$$\text{Captura de CO}_2 = \Delta \text{massa} (500 - 850^\circ\text{C}) / \text{massa} (850^\circ\text{C}) \quad (24)$$

Alguns autores determinam a capacidade de sequestro de carbono baseados em proposições teóricas, que consideram a estequiometria das reações.

Wang, Zhu e He (2019) apresentam a Equação (25) considerando as quantidades teóricas de captura de carbono do MgO e do CaO, contido no cimento, no óxido de magnésio e na cinza empregada. O limite superior de 1,1g de CO₂/g de MgO considera a formação de nesquehonita, enquanto o limite inferior considera a formação de hidromagnesita e dipingita.

$$\text{Captura de CO}_2(g) = (0,88 - 1,1) * \text{MgO}(g) + 0,786 * \text{CaO}(g) \quad (25)$$

Os autores, além de determinarem as massas teóricas de CO₂ combinado a cada material empregado, estabeleceram, ainda, o que chamaram de eficiência de captura de carbono. Relacionando os valores teóricos aos medidos através do ganho direto de massa (Equação (26)).

$$\text{Eficiência de captura de CO}_2 = \% \text{ captura de CO}_2 \cdot 100 / \% \text{ captura teórica de CO}_2 \quad (26)$$

Wang, Zhu e He (2019) comparam as eficiências de captura de CO₂, obtidas através dos dois métodos: aumento de massa da amostra versus perda de massa por

TG. Os autores relatam grandes divergências entre os dois métodos de quantificação e acabam por não concluir qual seria mais adequado. Os autores entendem que apesar de mais direto, o ganho de massa das amostras pode conter erros experimentais atrelados, enquanto a análise termogravimétrica – por avaliar quantidade muito pequena de amostra – pode não ser representativa. Enfatizam, ainda, que apesar de divergentes, os métodos de quantificação são válidos, por ora, dada a falta de normatizações a respeito do assunto.

Shi *et al.* (2017) calcularam o que chamaram de grau de carbonatação, utilizando o método de variação de massas, combinado ao potencial teórico de captura de carbono, considerando a total reação do cimento. Os autores utilizaram as Equações (27) e (28).

$$\text{Grau de carbonatação} = \frac{(M_{\text{depois CO}_2} - (M_{\text{antes CO}_2} + M_{\text{água}}))}{M_{\text{cimento}} * CO_{2\text{potencial máx teórico}}} * 100 \quad (27)$$

$$CO_{2\text{potencial máx teórico}} = 0,785 (\%CaO - 0,7 SO_3) + 1,091MgO + 1,42 Na_2O + 0,935 K_2O \quad (28)$$

Há ainda autores que quantificaram o CO₂ absorvido em amostras carbonatadas através do método de RIR, aplicado aos resultados obtidos em DRX (UNLUER; AL-TABBAA, 2014).

2.5.6 Análise de desempenho

Alguns autores demonstraram que, apesar de números desvantajosos na produção de MgO reativo, em relação ao cimento Portland, é possível inverter os indicadores através da carbonatação de produtos com emprego de óxido de magnésio e considerando o ganho de resistência do produto através deste processo (LISKA; AL-TABBAA, 2009).

Além disto, estudos propõem processos alternativos que minimizam os impactos ambientais do uso de MgO, como a utilização de um sistema fechado, onde o calor produzido pela cominuição da magnesita é utilizado para sua calcinação; a utilização de resíduos de dessalinização e carbonatação de resíduos industriais ricos em magnésio (VOHRA *et al.*, 2004; BUTT *et al.*, 1996; FERNÁNDEZ *et al.*, 1999; LISKA; AL-TABBAA, 2009).

Dentre as soluções para minimização de impactos, destaca-se que o processo de calcinação da magnesita para a obtenção do óxido de magnésio requer menores temperaturas e por isso pode utilizar de combustíveis alternativos (RUAN; UNLUER, 2016; SHAND, 2006).

Outra abordagem adotada na comparação de impactos ambientais entre materiais, busca relacionar os indicadores de impacto a parâmetros de desempenho. Um dos parâmetros mais utilizados, no caso de cimentos, é a resistência à compressão oferecida pelo material. Ruan e Unluer (2016) realizaram esta análise. Os autores compararam o desempenho mecânico de duas misturas formadas por 10% de cimento, 5% de cinza volante, 50% de areia e 35% de brita, sendo uma das misturas preparada com cimento à base de óxido de magnésio e a outra com cimento Portland. Aos 28 dias, o concreto de cimento Portland apresentou 15 MPa de resistência à compressão, enquanto o concreto de óxido de magnésio (curado em ambiente com 20% de CO₂) atingiu 24 MPa. Assim, os autores calcularam o que chamaram de intensidade de CO₂, dividindo o valor de emissões (em kg/m³) pela resistência (em MPa). Desta forma obtiveram 56,67 kgCO₂/Mpa para o óxido de magnésio reativo, 63,93 kgCO₂/MPa para o cimento Portland americano e 65,13 kgCO₂/Mpa para cimento Portland europeu, sendo a intensidade de CO₂ do MgO, portanto, 11% e 13% menor.

Ruan e Unluer (2016) citam os trabalhos de Liska e Al-Tabba (2009) e Unluer e Al-Tabbaa (2013) como exemplos de que a cura de produtos à base de MgO pode promover a captura total referente à quantidade liberada na calcinação da magnesita, resultando em uma relação de 0,5 a 0,6 toneladas de CO₂ para cada tonelada de cimento a base de MgO, sendo de 40 a 50 % inferior à produção de Cimento Portland.

Wang, Zhu e He (2019) concluem que existe um teor ideal de substituição de CaO por MgO, considerando o balanço nas emissões de CO₂. Por liberar maior quantidade de dióxido de carbono em sua calcinação, o óxido de magnésio proveniente da magnesita, quando em teores muito elevados de substituição, acaba elevando a pegada de carbono do cimento. Entretanto, devido ao seu maior poder de captura durante a carbonatação, promovendo melhorias na microestrutura, em certa quantidade o MgO melhora os indicadores do produto. A proporção ideal vai depender de inúmeros aspectos como a presença de outros materiais, as condições de carbonatação, a permeabilidade do produto carbonatado e é, portanto, variável de acordo com cada aplicação.

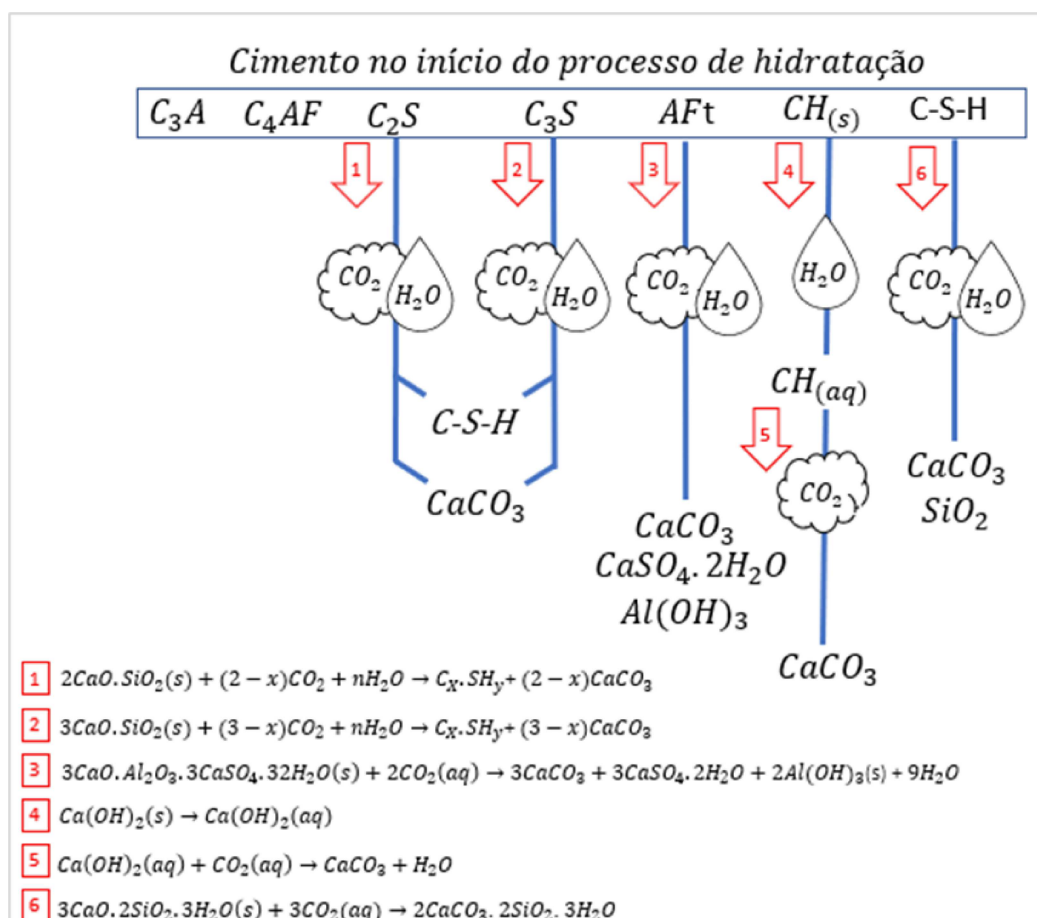
2.6 Cura com carbonatação

Neste item, aborda-se brevemente, os principais aspectos envolvendo cura com carbonatação, tanto em sistemas compostos por cimento Portland, quanto por MgO.

2.6.1 Cura com carbonatação aplicada ao Cimento Portland

A cura com carbonatação em produtos contendo cimento Portland pode apresentar melhorias em suas propriedades mecânicas. Isto se daria através de dois fenômenos: formação de carbonatos de cálcio, trocando fases mais fracas como portlandita por calcita e promovendo a aceleração da hidratação de C_2S e C_3S . A Figura 20, apresenta as principais reações de carbonatação durante o período inicial de hidratação do Cimento Portland.

Figura 20 – Efeito de carbonatação acelerada no período inicial de hidratação do Cimento Portland



Fonte: Kautzmann (2018, p. 43).

A eficiência da carbonatação é relacionada a inúmeros fatores como a disponibilidade de íons passíveis de carbonatação; duração da carbonatação; pressão de confinamento das amostras; temperatura; concentração do CO₂; teor de água da amostra e pH da solução de poros (SHAO; EL-HASSAN, 2013; SHI; HE; WU, 2012; XUAN; ZHAN; POON, 2016).

Como principais efeitos benéficos da aplicação de cura com carbonatação estão o aumento de resistência inicial e durabilidade (ROSTAMI *et al.*, 2012; ROSTAMI; SHAO; BOYD, 2011; ZHANG; SHAO, 2016). Estas melhoras estariam relacionadas aos produtos de carbonatação. Seu maior efeito se dá sobre o hidróxido de cálcio que é consumido para a formação de carbonato de cálcio. Em resumo, há a substituição de uma fase que pouco contribui para a resistência por outra mais resistente (CHANG *et al.*, 2003).

2.6.2 Cura com carbonatação aplicada ao MgO

Os principais produtos da carbonatação do MgO que contribuem para melhorias mecânicas e microestruturais são os chamados carbonatos de magnésio hidratados. Alguns exemplos são: dipingita, hidromagnesita, artinita e nesquehonita (DUNG; UNLUER, 2018; VANDEPERRE; AL-TABBAA, 2007; WANG; ZHU; HE, 2019).

O tratamento de ligantes à base de MgO através de dióxido de carbono não é novidade, como pode ser visto no item “Cimentos alternativos ao clínquer”, nos chamados cimentos à base de carbonatos de magnésio.

Dentre as principais vantagens da cura com carbonatação em ligantes à base de MgO, está a acelerada aquisição de resistência. Mais uma vez, há a substituição de hidróxidos – agora de magnésio – por carbonatos, que se mostram mais estáveis e resistentes. Além disso, há um refinamento de poros pela precipitação destes carbonatos. Wang, Zhu e He (2019) afirmam que a substituição de CaO por MgO em sistemas de solidificação de solos com cinza volante ou escória carbonatados, leva a um refinamento dos poros devido ao maior potencial de preenchimento de vazios dos carbonatos de magnésio, em relação aos carbonatos de cálcio.

Em grande parte dos casos, o MgO é associado ao Cimento Portland para a formação de ligantes. Neste caso, é comum a formação de calcita que, dependendo do teor de MgO aplicado, pode ter Mg incorporado à sua estrutura cristalina. Alguns

autores relatam que a presença de íons de Mg^{2+} inibem a precipitação de calcita e são incorporados ao cristal formando calcita magnesiana (MO; PANESAR, 2013).

Ao estudar a carbonatação aplicada à estabilização de solos contendo CaO, MgO e combinações deste com cinza volante, escória e caulinita, Wang, Zhu e He (2019) atestaram que a maior presença de Mg^{2+} fornecido pelo óxido de magnésio, aumenta a eficiência da carbonatação, tida como a quantidade teórica de CO_2 combinada na forma de carbonatos multiplicada pelo teor de CO_2 realmente incorporado.

Como abordado anteriormente, o processo de carbonatação é dependente de diversos fatores e sua aplicação em sistemas contendo MgO não é diferente. O período de exposição, a velocidade de reação e a reatividade do óxido de magnésio, podem influenciar na eficiência da carbonatação. Um exemplo disso é a formação de nesquehonita, dipingita e hidromagnesita que podem formar barreiras nos poros, podendo dificultar a difusão de CO_2 . Por isso, há uma tendência de estabilização da quantidade de carbono absorvida após algumas horas de carbonatação. A eficiência da carbonatação também diminui ao longo do tempo com a formação de uma camada passivada na superfície do $Ca(OH)_2$ e $Mg(OH)_2$ e do acúmulo de água (MO *et al.*, 2017; WANG; ZHU; HE, 2019).

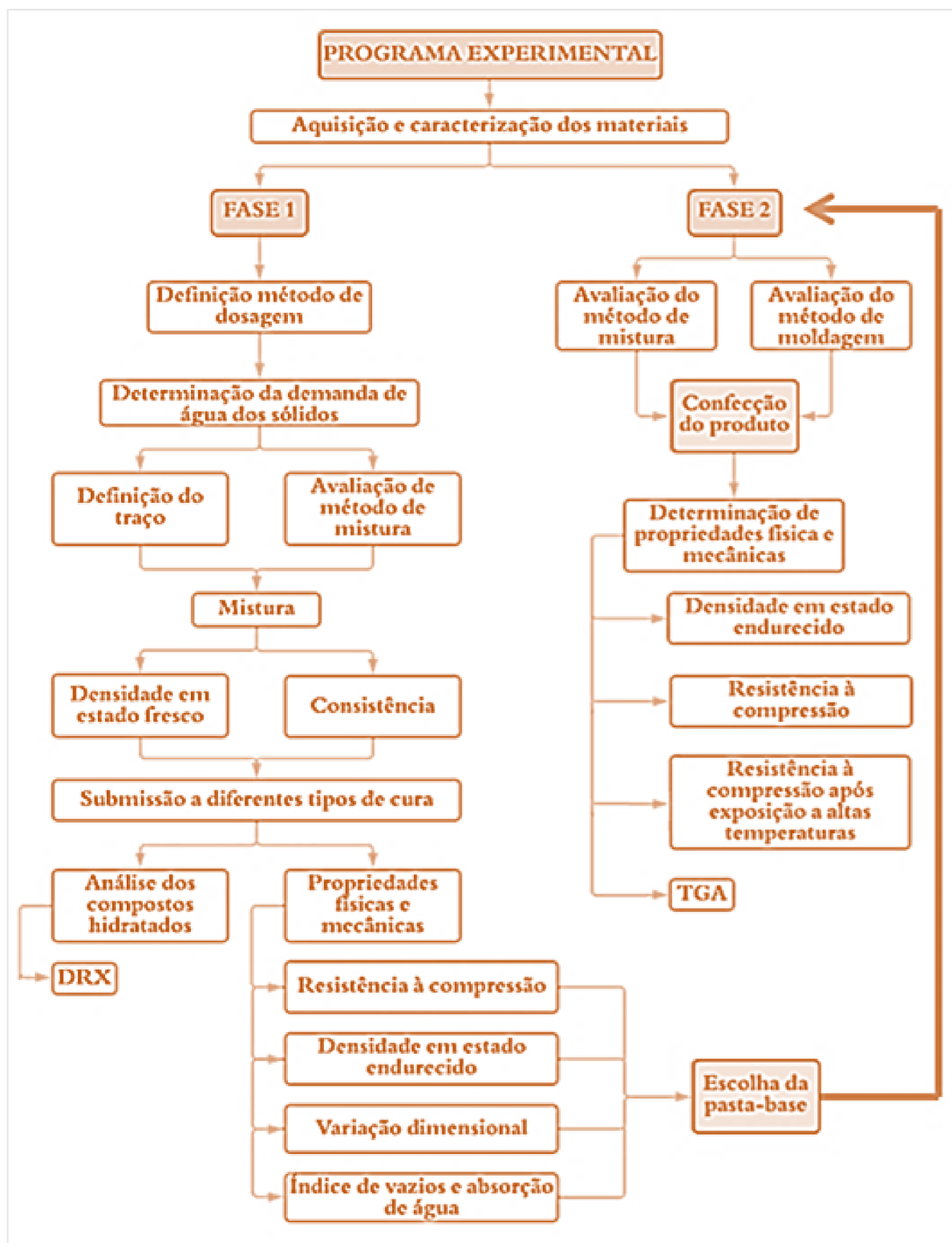
3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O programa experimental foi dividido em duas grandes etapas. A primeira consistiu na definição da – deste ponto em diante denominada – “pasta-base”. Para isso, foram testados 3 óxidos de magnésio, identificados neste experimento como MgO A, MgO B e MgO C e cujas informações mais detalhadas são fornecidas no item 3.1.

A segunda fase do programa experimental foi caracterizada pela produção do “compósito leve”, através da mistura da pasta-base com espuma pré-formada.

O fluxograma da Figura 21 apresenta um resumo do programa experimental, cujos detalhes de cada etapa e critérios para as decisões tomadas são explorados no item 3.2 a 3.8.

Figura 21 – Fluxograma representativo do programa experimental



Fonte: Elaborada pela autora.

3.1 Materiais

A seguir, serão apresentados os materiais utilizados no programa experimental e suas especificações.

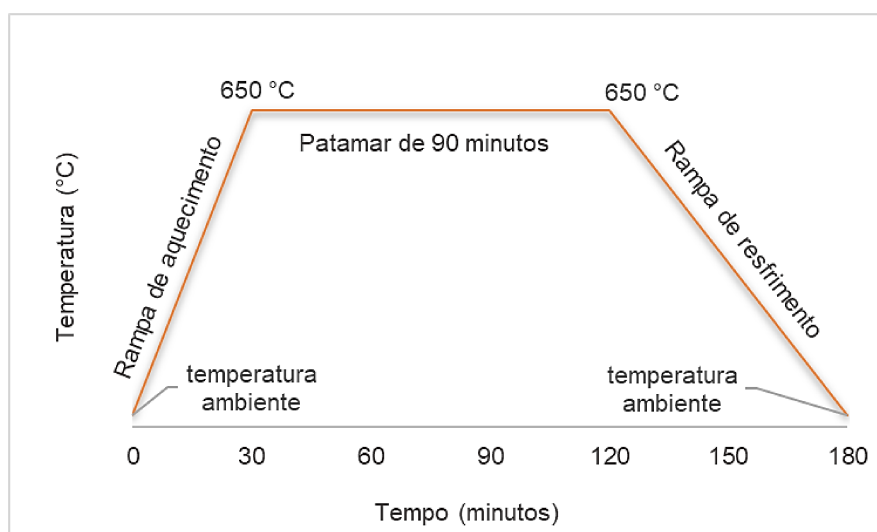
3.1.1 MgO reativo

Foram utilizados 3 óxidos de magnésio: MgO A (produzido em laboratório para este estudo), MgO B e MgO C (ambos de origem comercial, fornecidos pela empresa Buschle & Lepper S.A.)

O MgO A foi obtido a partir da calcinação de carbonato de magnésio em mufla, cujo programa de aquecimento é apresentado na Figura 22. O perfil do programa térmico foi determinado com base em bibliografia, a fim de se obter óxido de magnésio com alta reatividade.

Ao todo, 20 kg de carbonato de magnésio foram calcinados. Para que o tratamento térmico fosse eficiente e para que se evitasse a formação de frações do material com diferentes propriedades, devido à queima não homogênea, limitou-se a quantidade de material inserido na mufla a cadinhos com volume máximo de 300 ml. Após o resfriamento, todo o material era depositado em invólucro plástico, homogeneizado e fracionado em recipientes menores, devidamente lacrados para proteção de umidade.

Figura 22 – Programa de aquecimento empregado na calcinação do carbonato de magnésio para obtenção do MgO A



Fonte: Elaborada pela autora.

Para a caracterização dos óxidos empregados, foram realizados os ensaios de determinação de massa específica por picnometria a gás hélio e área superficial por técnica de BET, com 5 pontos de análise e por adsorção. A Tabela 8 apresenta os valores de massa específica e área superficial dos óxidos de magnésio, bem como do carbonato de magnésio utilizado para produção do MgO A.

Tabela 8 – Massa específica e área superficial dos óxidos empregados

Parâmetro avaliado	Unidade	MgCO ₃	MgO A	MgO B	MgO C
Massa específica	g/cm ³	2,0087	2,8962	2,788	2,924
Área superficial	m ² /g	44,0296	86,8475	120,9738	111,7461

Fonte: Elaborada pela autora.

A reatividade do óxido de magnésio foi avaliada através do teste com ácido acético (atividade acética) e comparada com valores encontrados em bibliografia, para que houvesse garantia de uso de produto com um grau de reatividade adequado. O método utilizado é baseado em Chau *et al.* (2008) e é apresentado no APÊNDICE A.

A média de 3 leituras dos tempos de viragem foram registrados e são apresentados na Tabela 9, junto aos valores de referência, extraídos da bibliografia.

Tabela 9 – Tempo para viragem de óxido de magnésio durante ensaio de reatividade com ácido acético

Material de referência	Li <i>et al.</i> (2017)		El-Gawwad e El-Awney (2015)			MgO A	MgO B	MgO C
Área superficial (m ² /g)	51,60	0,54	n.i.	n.i.	n.i.	86,85	120,97	111,75
Tempo de viragem (s)	40	1297	37	70	163	8	5	10
n.i. = não informado								

Fonte: Elaborada pela autora.

A atividade acética dos óxidos empregados neste estudo, demonstrou-se superior quando comparado a algumas bibliografias, mostrando-se condizente com a, também mais elevada, área superficial.

3.1.2 Cimento Portland

O cimento empregado foi o Cimento Portland V ARI da Votoran, unidade Vidal Ramos (SC). O cimento empregado em todo o programa experimental foi proveniente de um único lote. Este cimento foi empregado por conter menor teor de adições, em comparação com os outros cimentos comerciais, e por ser bastante empregado em peças pré-fabricadas, uma vez que o trabalho visa estudar a produção de um produto

desta natureza. Foi realizada a determinação de massa específica por picnometria a gás hélio, cujo valor foi de 2,945 g/cm³. Os parâmetros químicos (Tabela 10) e físicos (Tabela 11) foram fornecidos pelo fabricante, cujas determinações foram realizadas em concordância com a NBR 16697 (ABNT, 2018a).

Tabela 10 – Parâmetros químicos do cimento utilizado

Parâmetros químicos	Perda ao fogo (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	Resíduo insolúvel (%)
Limites de norma	≤ 6,5	n/a	≤ 4,5	n/a
Média	4,3	6,1	3	10,9
Desvio padrão	0,2	0,3	0,2	0,5

Fonte: Dados fornecidos pela fabricante.

Tabela 11 – Parâmetros físicos do cimento utilizado

Parâmetros físicos	Finura (%)		Blaine (cm ² /g)	Água de consist. (%)	Tempo de pega		Expansibilidade a quente (mm)
	#200	#400			Início (min)	Fim (min)	
Limites de norma	n/a	n/a	n/a	n/a	≥60	≤600	n/a
Média	0,0	0,5	5081	30,41	209	249	0,0
Desvio padrão	0,0	0,2	145	0,4	15	16	0,0

Fonte: Dados fornecidos pela fabricante.

3.1.3 Cinza volante

A cinza volante foi empregada com o objetivo de fornecer uma fonte de sílica reativa para a formação de silicatos de magnésio hidratados, cujas propriedades físicas podem agregar resistência ao compósito. Além disto, o emprego deste material, busca reduzir o impacto ambiental do compósito ao utilizar um coproduto em substituição ao clínquer e ao óxido de magnésio, ambos obtidos por tratamento térmico.

A presença de cinza volante pode promover diferentes efeitos. Ao substituir parte do Cimento Portland, reduz quantidade de Ca(OH)₂ livre para carbonatação, podendo reduzir a quantidade de CO₂ capturado. Ao mesmo tempo, a incorporação da cinza volante, tende a produzir um produto inicialmente mais permeável, facilitando a difusão do CO₂ e criando sítios de nucleação que podem facilitar a formação de carbonatos (MO *et al.*, 2017; WANG; ZHU; HE, 2019). Há, ainda, a possibilidade de combinação com hidróxido de magnésio na formação de M-S-H.

Foi realizada a determinação de massa específica por picnometria a gás hélio, cujo valor foi de 2,199 g/cm³.

3.1.4 Água

A água utilizada foi fornecida pelo sistema de abastecimento da cidade de São Leopoldo pelo Serviço Municipal de Água e Esgotos (SEMAE).

3.1.5 Aditivo superplastificante

Em alguns traços o aditivo superplastificante foi utilizado no ajuste da consistência em estado fresco, com o objetivo de não alterar o teor de água da mistura. Para tanto, foi utilizado aditivo superplastificante de terceira geração à base de éter policarboxílico, comercialmente conhecido por Glenium® 51. O teor adotado foi função da trabalhabilidade observada através do ensaio de consistência em mesa de abatimento, conforme descrito no item 3.2.

3.1.6 Aditivo espumígeno

Para a produção do compósito leve, optou-se pelo emprego de espuma pré-formada. Foi utilizado aditivo espumígeno denominado comercialmente como Celublock®, fornecido pela empresa Liga Química Industrial LTDA.

Não existe um valor exato para a relação entre aditivo espumígeno e água na produção de espuma pré-formada. A densidade e estabilidade da espuma dependerá desta relação que, por sua vez, pode variar dependendo do método mecânico adotado para a agitação dos componentes. Os fornecedores de aditivos desta natureza indicam faixas nas quais seu produto apresentaria maior eficiência.

No presente trabalho, foi adotada a agitação mecânica por meio de pá metálica ovalada incorporadora de ar Figura 23 (a). A pá foi fixada à furadeira (Figura 23 (b)) e a agitação da mistura de água e aditivo espumígeno ocorreu em velocidade de 3200 r.p.m.

Figura 23 – Ferramentas utilizadas na produção da espuma



(a)

(b)

Fonte: Registrada pela autora.

A definição do teor de aditivo foi realizada através de caracterização da espuma. O procedimento adotado é descrito no APÊNDICE B.

Após a definição do método de mistura e teor de aditivo, sendo este de 3 % - com melhor desempenho diante dos outros teores empregados –, foram feitas 5 repetições de misturas e aferidas as massas em recipiente de volume conhecido, a fim de determinar a densidade da espuma. Este parâmetro é de extrema importância para o cálculo do volume de espuma a ser introduzido na pasta-base, garantindo a massa específica de projeto do produto final. A média obtida foi de 43 kg/m³.

O rendimento da mistura entre água e aditivo também fora determinado através de estudo piloto, a fim de determinar as quantidades de produtos necessários para cada mistura.

3.2 Determinação dos traços

Como já discutido, na produção de materiais com incorporação de espuma, a pasta ou argamassa que servem de base para a mistura devem apresentar uma trabalhabilidade adequada, de modo a gerar um produto com vazios distribuídos de modo homogêneo. Kearsley e Mostert (2005), que trabalharam no desenvolvimento de traço de concreto aerado com altos teores de cinza, apontam que uma trabalhabilidade adequada seria a de pastas com espalhamento entre 220 e 250 mm – considerando ensaio em *flow table*, com 15 quedas. Com base nisso, os autores apresentam duas equações (29) e (30) que consideram a demanda de água de cada material para atingir tal consistência.

$$\rho_m = x + x(w/c) + x(a/c) + x(s/c) + x(a/c)(w/a) + x(s/c)(w/s) + RD_f * V_f \quad (29)$$

$$1000 = \frac{x}{RD_c} + x(w/c) + \frac{x(a/c)}{RD_a} + \frac{x(s/c)}{RD_s} + x(a/c)(w/a) + x(s/c)(w/s) + V_f \quad (30)$$

Onde:

ρ_m = densidade de projeto (kg/m³);

x = teor de cimento (kg/m³);

w/c = relação água/cimento;

a/c = relação cinza/cimento;

s/c = relação areia/cimento;

w/a = relação água/cinza;

w/s = relação água/areia;

V_f = volume de espuma (l);

RD_f = densidade relativa da espuma;

RD_c = densidade relativa do cimento;

RD_a = densidade relativa da cinza;

RD_s = densidade relativa da areia.

Tomando por base estes princípios, o presente estudo considerou a consistência da pasta-base como critério para a definição dos traços, adotando o valor de 24 ± 2 cm como espalhamento ideal.

Desta forma, realizou-se o ensaio em mesa de queda, com preenchimento do molde tronco cônico, seguido de liberação do material e 15 ciclos de suspensão e queda da mesa de abatimento. Cada sólido utilizado teve sua demanda de água estabelecida individualmente como a quantidade de água necessária para atingir o abatimento ideal nas condições descritas. A Tabela 12 apresenta os valores obtidos para cada material.

Tabela 12 – Relação de água/sólidos para atingir consistência ideal

Material	Relação água/sólidos em massa (demanda de água)
Cimento	0,35
Cinza volante	0,50
MgO A	1,60
MgO B	1,55
MgO C	1,55

Fonte: Elaborada pela autora.

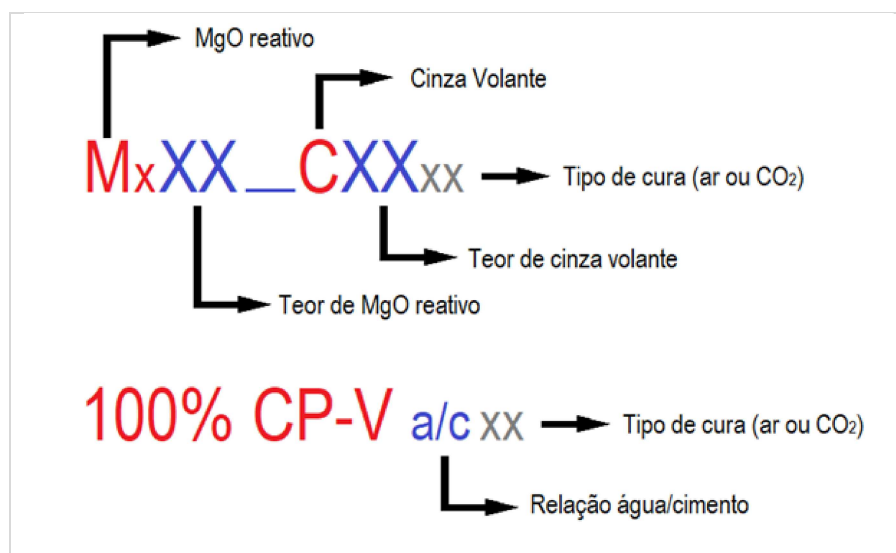
Para a pasta-base foram desenvolvidos traços com substituição de cimento Portland por 30% de óxido de magnésio e 20 % de cinza volante e apenas por 30%

de óxido de magnésio. Foram produzidos os traços com os 3 óxidos de magnésio: A, B e C.

A fim de estabelecer uma comparação do material com emprego de óxido de magnésio e cinza volante com amostras cujo único aglomerante tratava-se de cimento Portland, foram produzidos dois traços de referência: um deles considerando o mesmo teor de água em relação à massa de sólidos das demais pastas (0,71) e um segundo traço considerando apenas a demanda de água do cimento, portando, a relação água/cimento (0,35).

Dessa forma, foram estudadas oito misturas de pastas. A Figura 24 apresenta o sistema de identificação das amostras e a Tabela 13 traz as informações de composição das pasta-base.

Figura 24 – Esquema ilustrativo de identificação dos traços



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 13 – Informações de composição das pastas-base

Traço	C/s	MgO/s	CV/s	a/s	Teor de aditivo*
Ma30_CV20	0,5	0,3	0,2	0,74	1,2%
Mb30_CV20	0,5	0,3	0,2	0,74	1,0%
Mc30_CV20	0,5	0,3	0,2	0,74	1,0%
Ma30_CV0	0,7	0,3	0,0	0,71	0,8%
Mb30_CV0	0,7	0,3	0,0	0,71	0,0 %
Mc30_CV0	0,7	0,3	0,0	0,71	0,5%
100% CP-V a/c 0,35	1,0	0,0	0,0	0,35	0,0%
100% CP-V a/c 0,71	1,0	0,0	0,0	0,71	0,0%

Legenda: C/s = relação cimento/sólidos; MgO/s = relação óxido de magnésio/sólidos; CV/s = relação cinza volante/sólidos; a/s = relação água sólidos; p_{fd} = massa específica em estado fresco de projeto

* em relação à massa de cimento

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a produção do compósito leve, foi selecionada uma das composições de pasta-base com incorporação de MgO, com base nos critérios discutidos no capítulo 4.

Também foram preparados dois traços de referência, cujo único aglomerante é o Cimento Portland. Em um dos traços, manteve-se a relação a/c de 0,35, considerando a demanda de água do cimento para atingir a consistência de projeto.

No segundo caso, não foi possível manter a relação água/sólidos em 0,71, preservando o espalhamento estabelecido de 24 ± 2 cm. Dessa forma, incorporou-se um fino inerte – neste caso pó de quartzo passante na malha n°100 – até que se atingisse a consistência de projeto.

Tal procedimento não foi adotado na confecção das pastas, pois a avaliação de resistência e microestrutura não seria comprometida pela fluidez da pasta. Entretanto, ao considerar a introdução da espuma, é preciso que a pasta-base tenha consistência adequada para não haver quebra de bolhas ou exsudação.

A Tabela 14 traz um resumo das informações dos traços empregados na produção do compósito leve.

Tabela 14 – Resumo de informações dos traços do compósito

Traço	CC (kg/m ³)	a/s	a/agl	Volume de espuma (l/m ³)	pf _d (kg/m ³)
M30x CV0	300	0,74	0,74	334	1058
100% CP-V a/c 0,35	600	0,35	0,35	586	835
100% CP-V a/c 0,71	500	0,41	0,71	342	1219

Legenda: CC = consumo de cimento; a/s = relação água/sólidos; a/agl = relação água aglomerante e pf_d = massa específica em estado fresco de projeto

Fonte: Elaborada pela autora.

Após a definição de dosagem, realizou-se estudo piloto para definir quais os melhores métodos de mistura e moldagem. O APÊNDICE B traz um breve resumo das principais conclusões obtidas através do estudo piloto.

3.3 Mistura dos materiais

Os sólidos empregados neste trabalho possuem reduzida granulometria, alta área superficial e elevada reatividade em contato com água, dificultado a mistura com todos os materiais inseridos simultaneamente no misturador, dessa forma a mistura dos materiais foi realizada em 3 etapas, com base nas avaliações feitas em estudo piloto.

Primeiramente, os sólidos foram misturados em invólucro plástico até que se obtivesse a homogeneização do material. Por apresentarem colorações diferentes, o controle do processo era feito através deste indicador, semelhante ao aconselhado por Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016), para mistura de aglomerantes compostos.

Em seguida, depositava-se um terço da água da mistura, com a quantidade de aditivo superplastificante estipulado para cada mistura – nos casos em que se fazia necessário – na bacia do misturador. Para este estudo, o misturador tratava-se de argamassadeira de bancada do tipo planetária. Após, um terço do material sólido era acrescentado à bacia e era feita mistura manual para obtenção de uma pasta, o segundo terço de água era introduzido, seguido do segundo terço de material sólido, acompanhado de mistura manual e, assim, sucessivamente.

Após todo o material estar na bacia do misturador, brevemente homogeneizado manualmente, acoplava-se o recipiente à argamassadeira e era feita a mistura em velocidade alta durante 3 minutos. No caso da mistura da pasta-base, o processo de mistura era finalizado neste ponto.

Para a mistura do produto final, com introdução de espuma, alguns passos foram introduzidos ao processo. A mistura da pasta-base ficava em descanso, sendo coberta por pano umedecido para evitar a perda de água da mistura. Enquanto isso, realizava-se a mistura da espuma em outro recipiente, com demarcações de volume. Para isso, introduzia-se no recipiente 100 gramas de água e 3 g de aditivo espumígeno. A agitação era feita conforme descrito em item 3.1.6, até obtenção da espuma conforme parâmetros estabelecidos para o compósito. O recipiente era rasado com auxílio de espátula, para garantir o volume adequado a ser introduzido na pasta-base.

A mistura da pasta-base, mantida em repouso, era agitada em argamassadeira durante 30 segundos em velocidade alta, após esse período, introduzia-se a espuma e a mistura permanecia em agitação por mais 3 minutos em velocidade baixa para evitar a quebra das bolhas.

3.4 Moldagem

A moldagem foi realizada com o auxílio de invólucro plástico, no qual era realizado pequeno corte em uma das extremidades para a saída do material. O

plástico era preenchido com o material misturado e levemente pressionado para que o material fosse expelido e depositado nas fôrmas adequadas a cada ensaio.

As fôrmas metálicas – para ensaio de retração e resistência mecânica do compósito – receberam aplicação de desmoldante base óleo. As fôrmas de PVC cilíndricas, utilizadas para ensaio de compressão das pastas, receberam aplicação de vaselina.

A moldagem, em todos os casos, foi feita em duas camadas. O adensamento do material, quando depositado nas formas metálicas, foi realizado através da aplicação de pequenas batidas nas fôrmas até o assentamento adequado do material (entre 10 e 15 golpes) e “costura” das camadas através de golpes de haste metálica com cerca de 0,5 cm de diâmetro.

Para o adensamento do material em fôrmas de PVC, utilizava-se o agitador elétrico de peneiras, em velocidade máxima, durante 10 minutos.

Em todos os casos, fez-se o acabamento final com o auxílio de régua ou espátula metálica. Os moldes foram protegidos com filme plástico e armazenados em sala com temperatura de 23 °C até que fossem desmoldados.

3.5 Cura

Todos os corpos de prova foram retirados das fôrmas 24 horas após suas moldagens e submetidos a um período de pré-secagem ao ar em sala com temperatura e umidade controladas (23 °C e UR = 60%), onde permaneceram durante 24 horas. Após este período, metade das amostras de cada traço permaneceram em sala condicionada, enquanto o restante foi encaminhado para a cura com carbonatação.

3.5.1 Cura ao ar

Uma das condições de exposição para estudo do compósito foi a cura ao ar. Para isso os corpos de prova foram alocados dentro de sala climatizada com controle de temperatura e umidade (23 °C e UR = 60%).

3.5.2 Cura com carbonatação

A cura com carbonatação foi executada utilizando CO_2 de alta pureza (95%). Para isso, foi utilizado recipiente estanque e com controle de pressão, através de manômetro e válvula.

Para a cura com carbonatação, as amostras eram depositadas sobre estrado plástico, para evitar o contato direto com a água precipitada durante o processo, e posicionadas de modo aleatório. Também era introduzido um dispositivo móvel de aquisição de dados de temperatura e umidade.

O recipiente, já totalmente fechado, recebia alimentação de CO_2 através de mangueira conectada ao cilindro do gás. O gás era liberado, assim como as válvulas principal e de escape do recipiente durante cerca de 30 segundos, para promover a substituição do ar interno por dióxido de carbono. Após este processo, a válvula de escape do recipiente era fechada e prosseguia-se com a injeção de CO_2 até que a pressão no manômetro do recipiente fosse de 2 psi. Em seguida, a válvula principal do recipiente era fechada. A Figura 25 apresenta o recipiente adotado e uma ilustração do sistema completo de carbonatação.

Figura 25 – Aparato para cura com carbonatação



Fonte: Registrada pela autora

A cura das amostras na presença de CO_2 ocorreu por 5 horas. Este intervalo de tempo foi adotado considerando:

- a) a pesquisa bibliográfica que aponta a queda de eficiência em carbonatações forçadas por períodos maiores (MO *et al.*, 2017; OUYANG *et al.*, 2020);
- b) a verificação, através de estudo-piloto, de que 5 horas eram suficientes para a carbonatação completa da seção de corpos de prova de 4 cm, considerando os traços com incorporação de MgO reativo e análise através de aspersão de fenolftaleína;
- c) a curta duração que agrega vantagens logísticas em caso de produção em grande escala.

Na produção dos compósitos leves, foi avaliada mais uma condição: cura com CO₂ seguida de cura em câmara úmida, com umidade relativa de 98%. Autores como Shi *et al.* (2017) destacam que a cura úmida pós carbonatação tem papel importante na aquisição de resistência, por permitir a hidratação de compostos anidros remanescentes.

3.6 Ensaios realizados em pasta-base – Fase 1

Este item aborda os ensaios realizados na primeira fase de estudo, analisando o desempenho das pasta-base.

3.6.1 Consistência

A consistência das pastas foi fixada como sendo o espalhamento de 24 ± 2 cm em *flow table* após 15 quedas, conforme Kearsley e Mostert (2005). Durante o estudo piloto foram verificadas as consistências, de acordo com a proporção de materiais com base na demanda de água de cada um, sendo o aspecto após espalhamento apresentado na Figura 26. Assim, na produção das pastas-base finais, a verificação de consistência não se fez necessária e foi eliminada a fim de suprimir o período extra de manipulação da pasta antes da moldagem.

Figura 26 – Aspecto da pasta-base após ciclos de elevação e queda em mesa de abatimento



Fonte: Registrada pela autora.

3.6.2 Determinação de massa específica aparente em estado fresco

A massa específica aparente foi determinada com base no método descrito na NBR 9833 (ABNT, 2009).

Após a mistura das pastas, coletava-se pequena quantidade de material, destinada à verificação da massa específica aparente em estado fresco. Para isso, 3 recipientes metálicos de volumes conhecidos, eram preenchidos com o material, seguindo as medidas de adensamento para fôrmas metálicas. Eram aferidas as massas dos três recipientes e determinada a massa específica aparente através da divisão do valor de massa da pasta pelo volume do recipiente. A massa específica aparente para cada traço foi considerada como a média das 3 verificações.

3.6.3 Resistência à compressão

Para este ensaio, foram empregados moldes confeccionados a partir de tubos de PCV 20 mm. Para isto, foram cortadas seções do tubo com cerca de 4 cm de altura. Foi realizado um corte longitudinal em cada molde para facilitar a retirada do corpo de prova.

Os corpos de prova, após retirados dos moldes, tinham seu diâmetro médio determinado, através do qual, era estabelecida a altura final que cada exemplar deveria apresentar para respeitar a proporção 2:1 (altura:diâmetro).

Para atingir a altura ideal e garantir a retificação do corpo de prova, cada amostra passou por processo de desbaste em lixadeira de disco, com auxílio de

gabarito para manter a face plana e nivelada. Após este processo, registrou-se a massa dos corpos de prova (com duas casas decimais) e suas dimensões através de paquímetro, sendo registradas 3 medidas de altura e 3 diâmetros, em regiões diferentes do corpo de prova.

A resistência à compressão foi determinada para corpos de prova em situação de temperatura ambiente nas idades de 7 e 28 dias, sendo utilizados para cada situação 6 corpos de prova.

Para o ensaio de compressão, foi utilizada prensa EMIC com velocidade de aplicação de carga de 0,008 mm/s. Os corpos de prova eram depositados sobre base metálica e utilizou-se o dispositivo de aplicação de carga da prensa do tipo articulado para corrigir qualquer desnível remanescente.

O cálculo da resistência à compressão, considerou o fator de correção “h/d” apresentado pela NBR 5739 (ABNT, 2018b), nos casos em que não foi possível manter a relação 2:1 devido à presença de alguma imperfeição na amostra.

Após o rompimento dos corpos de prova, cada exemplar foi coletado e teve sua superfície aspergida por solução 1% de fenolftaleína, sendo feito o registro fotográfico. Cada exemplar foi, então, armazenado em embalagem plástica *zip lock*.

3.6.4 Difração de raios-x (DRX)

A difração de raios-x foi adotada para observar os minerais formados após as reações de hidratação e carbonatação dos compósitos.

Foram destinados a este ensaio os corpos de prova provenientes do ensaio de resistência à compressão, após sua ruptura, sendo selecionados os corpos de prova de cada traço que apresentaram a maior resistência.

Como algumas amostras não apresentaram a seção totalmente carbonatada, após a cura com CO₂ – fato observado através da aspersão de indicador colorimétrico -, a amostra em sua totalidade foi cominuída para que pudesse ser realizada a amostragem adequada.

O processo de preparo da amostra foi realizado através de cominuição por moagem em almofariz e pistilo de ágata. Para evitar a carbonatação do material empregou-se álcool isopropílico durante o processo de moagem. O uso do solvente, faz parte, ainda, do procedimento para interromper a hidratação do material.

A interrupção da hidratação foi realizada, portanto, através do processo de substituição de solvente, trocando a água livre no material por solvente orgânico miscível à água, com base nas recomendações de Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016). Neste estudo aplicou-se o álcool isopropílico P.A., ainda durante o processo de moagem. O material seguia para secagem em estufa a 40 °C durante cerca de 15 minutos. Após, o material era retirado e imerso em éter etílico P.A., seguido de secagem em estufa a 40°C por mais cerca 15 minutos.

O material seco era depositado em invólucro plástico e colocado em recipiente fechado juntamente com grânulos de sílica gel azul, para evitar contato com umidade. Para o ensaio de DRX, foram reservados cerca de 2 gramas de material. Para isso, foi realizada amostragem através de quarteamento, conforme Figura 27.

Figura 27 – Amostragem para ensaio de DRX e recipiente de armazenagem



Fonte: Registrada pela autora.

O ensaio foi realizado no laboratório do itt Fóssil da Universidade do Vale do Rio dos Sinos com ângulo de leitura entre 3 e 70°, passo de 0,02 e fonte de radiação $K\alpha$ de cobre, $\lambda = 1.542510 \text{ \AA}$. A interpretação dos difratogramas foi realizada com auxílio do software *High Score Plus*. As fichas cristalográficas adotadas para a identificação dos picos observados nos difratogramas são apresentadas no APÊNDICE C.

O DRX foi utilizado para análise considerando os seguintes fatores de controle: teores de substituição e tipo de cura empregada (considerando os 3 tipos de óxido empregados e idade de 7 dias) e idades das pastas (considerando apenas MgO B e traços de referência). A Tabela 15 traz a relação de amostras avaliadas através de DRX. É importante destacar que se optou por fazer a análise completa do MgO B, por este ter sido o óxido selecionado para produção do compósito.

Tabela 15 – Misturas avaliadas através de difração de raios-x

Traço	Idade (dias)	Tipo de cura	DRX	Traço	idade	Tipo de cura	DRX
Ma30_CV20	7	ar	✓	Mb30_CV0	7	ar	✓
Ma30_CV20	7	CO ₂	✓	Mb30_CV0	7	CO ₂	✓
Ma30_CV20	28	ar	✗	Mb30_CV0	28	ar	✗
Ma30_CV20	28	CO ₂	✗	Mb30_CV0	28	CO ₂	✗
Mb30_CV20	7	ar	✓	Mc30_CV0	7	ar	✓
Mb30_CV20	7	CO ₂	✓	Mc30_CV0	7	CO ₂	✓
Mb30_CV20	28	ar	✓	Mc30_CV0	28	ar	✗
Mb30_CV20	28	CO ₂	✓	Mc30_CV0	28	CO ₂	✗
Mc30_CV20	7	ar	✓	100 % CP-V a/c 0,35	7	ar	✓
Mc30_CV20	7	CO ₂	✓	100 % CP-V a/c 0,35	7	CO ₂	✗
Mc30_CV20	28	ar	✗	100 % CP-V a/c 0,35	28	ar	✓
Mc30_CV20	28	CO ₂	✗	100 % CP-V a/c 0,35	28	CO ₂	✗
Ma30_CV0	7	ar	✓	100 % CP-V a/c 0,71	7	ar	✓
Ma30_CV0	7	CO ₂	✓	100 % CP-V a/c 0,71	7	CO ₂	✓
Ma30_CV0	28	ar	✗	100 % CP-V a/c 0,71	28	ar	✓
Ma30_CV0	28	CO ₂	✗	100 % CP-V a/c 0,71	28	CO ₂	✓

Legenda: ✓ Realizado ensaio de DRX ✗ Não realizado ensaio de DRX

Fonte: Elaborada pela autora.

3.6.5 Variação dimensional

O ensaio de variação dimensional foi realizado em conformidade com a norma NBR 15261 (ABNT, 2005) para variação dimensional linear em argamassas.

Os corpos de prova para este ensaio são prismáticos nas dimensões de 25 x 25 x 285 mm. Cada amostra possui pinos fixados nas extremidades do prisma, de maneira que estejam livres para acompanhar a variação dimensional do compósito.

As leituras das dimensões das amostras foram realizadas em aparelho comparador de comprimento com relógio com resolução de 0,001 mm. Antes de cada leitura, o aparelho foi calibrado através da barra padrão, seguindo as prescrições da norma.

3.6.6 Absorção de água, índice de vazios e massa específica seca

Foram determinados o índice de vazios, a absorção de água e a massa específica seca das pastas de referência e de duas formulações contendo MgO. Descartou-se o traço com menor resistência aos 7 dias, dentre MgO A, B e C.

O método empregado é o apresentado na NBR 9778 (ABNT, 2005).

3.7 Ensaios realizados em compósito – Fase 2

Neste item são abordados os ensaios realizados na segunda fase do programa experimental, relativos ao estudo do compósito.

3.7.1 Determinação de massa específica aparente em estado fresco

A massa específica aparente foi determinada com base no método descrito na NBR 9833 (ABNT, 2009).

Após a mistura das pastas, coletava-se pequena quantidade de material, destinada à verificação da massa específica aparente em estado fresco. Para isso, 3 recipientes metálicos de volumes conhecidos, eram preenchidos com o material, seguindo as medidas de adensamento para fôrmas metálicas. Eram aferidas as massas dos três recipientes e determinada a massa específica aparente através da divisão do valor de massa da pasta pelo volume do recipiente. A massa específica aparente para cada traço foi considerada como a média das 3 verificações.

3.7.2 Determinação da densidade de massa aparente seca

A densidade de massa aparente seca foi determinada com base na NBR 13440 (ABNT, 2013). O método consiste na aferição das dimensões de cubos, sendo extraídas 4 medidas em cada direção, tendo como referência o centro de cada aresta. As médias aritméticas das dimensões em cada direção são utilizadas para o cálculo do volume do corpo de prova, em m³. Após secagem, os corpos de prova foram pesados em balança eletrônica. A densidade de massa aparente seca foi determinada como sendo a média da divisão da massa pelo volume de 3 amostras.

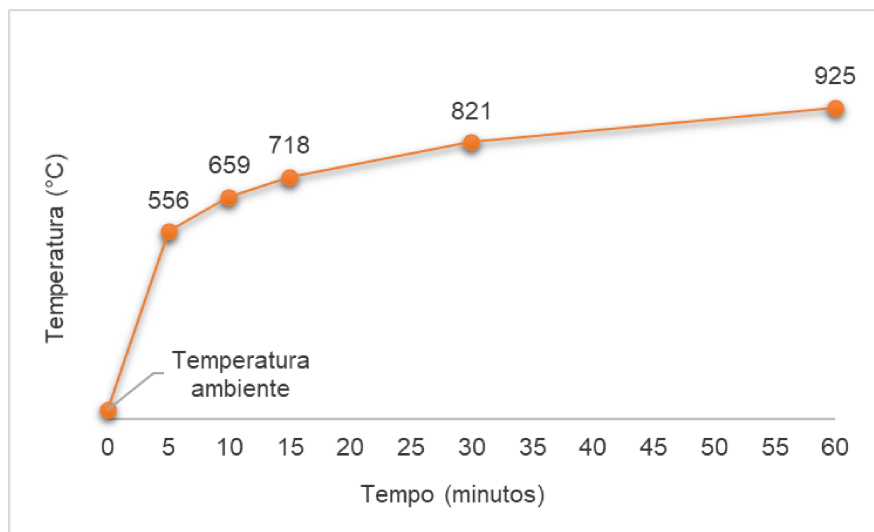
3.7.3 Resistência à compressão

Para este ensaio, foram empregados corpos de prova cúbicos de 4 cm de aresta. Para isto, foram moldados prismas de 4 x 4 x 16 cm. Cada prisma foi cortado em serra circular para a obtenção de 3 corpos de prova cúbicos, descartando-se as extremidades dos prismas.

A resistência à compressão foi determinada para corpos de prova em situação de temperatura ambiente e após exposição à elevadas temperaturas na idade de 28 dias, sendo utilizados para cada situação 6 corpos de prova.

Os corpos de prova cujas resistências foram avaliadas após exposição a elevadas temperaturas, foram submetidos a um programa de aquecimento cujas rampas de aquecimento (Figura 28) respeitaram as prescrições da NBR 10636 (ABNT, 1989), norma utilizada para avaliação de resistência ao fogo de paredes sem função estrutural.

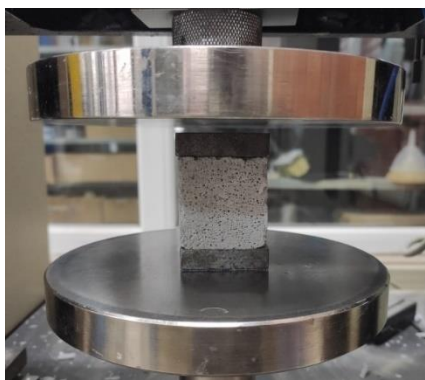
Figura 28 – Programa térmico para avaliação de resistência à compressão residual



Fonte: Elaborada pela autora.

Para o ensaio de compressão, foi utilizada prensa EMIC com velocidade de aplicação de carga de 0,008 mm/s. Os corpos de prova eram depositados sobre base metálica e utilizou-se duas placas de aço nas dimensões de 4 x 4 cm como base para aplicação de carga, como ilustra a Figura 29.

Figura 29 – Compósito posicionado na prensa de ensaio de resistência à compressão



Fonte: Elaborada pela autora.

No caso da avaliação de resistência à compressão residual, tendo em conta a influência do período de resfriamento nas propriedades mecânicas de materiais cimentícios (TANAÇAN; ERSOY; ARPACIOĞLU, 2009), os corpos de prova permaneceram na mufla após o término do programa térmico. Ao atingir cerca de 150 °C, as amostras eram retiradas e imediatamente submetidas ao ensaio em prensa.

Após o rompimento dos corpos de prova, cada exemplar foi coletado e teve sua superfície aspergida por solução 1% de fenolftaleína, sendo feito o registro fotográfico. Cada exemplar foi, então, armazenado em embalagem plástica zip lock.

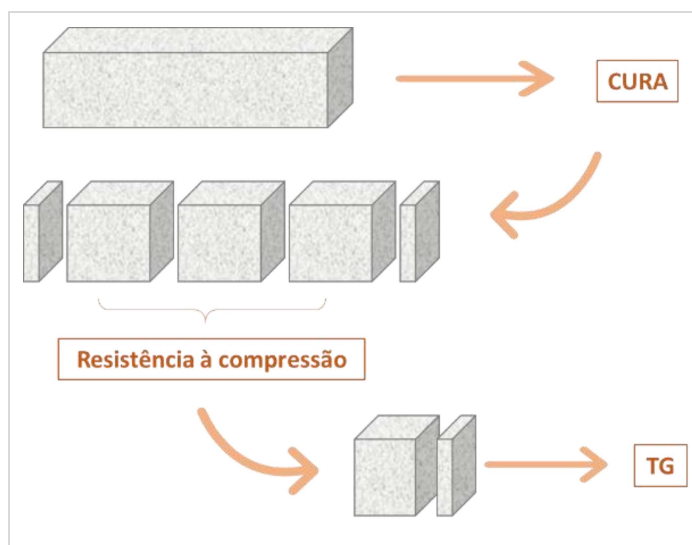
3.7.4 Análise por termogravimetria (TG)

A análise termogravimétrica foi utilizada como ferramenta para identificação dos compostos formados após hidratação e carbonatação do compósito produzido. Além disto, a análise termogravimétrica permitiu estimar as quantidades de compostos carbonatados, para determinação do sequestro de carbono do compósito.

A coleta de material para análise foi feita extraíndo-se fatia de 1 cm do exemplar após ensaio de resistência à compressão. A fatia foi cominuída com auxílio de almofariz e pistilo de ágata e a interrupção da hidratação e amostragem foram realizadas conforme já descrito no item 3.5.8. Um resumo do procedimento é apresentado na Figura 30.

O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, vazão de 25 ml/min e leitura até 1000 °C.

Figura 30 – Esquema gráfico do preparo de amostra para ensaios



Fonte: Elaborada pela autora.

3.8 Determinação de captura de carbono

Como a viabilidade de uso do óxido de magnésio reativo em substituição ao Cimento Portland está bastante relacionada ao seu potencial de carbonatação, o presente estudo propôs-se a estimar, através de diferentes indicadores, a relação entre o uso do MgO, tanto nas pastas quanto no compósito leve, e o balanço de dióxido de carbono.

Assim, foram calculados os potenciais teóricos de captura de CO₂ através de carbonatação e a emissão proveniente da calcinação da matéria prima, tanto para pastas quanto para os compósitos. A quantidade de CO₂ emitido para cada traço foi definida através de valores estimados em bibliografia atrelados à produção de cimento Portland e MgO, considerando-se a liberação de dióxido de carbono fóssil, acrescido do CO₂ de energia na queima de materiais. Foi considerado, ainda, que o óxido de magnésio é proveniente da calcinação de carbonato de magnésio. Assim, foram adotados os valores de 1 kg de CO₂ por kg de cimento Portland e 1,7 kg de CO₂ por kg de MgO reativo, com base em Hassan³ (2014 *apud* RUAN; UNLUER, 2016). A emissão de CO₂ da cinza volante foi considerada nula, por tratar-se de um coproduto.

A quantidade de CO₂ capturada foi determinada somente para o compósito leve, com base nos dados extraídos da análise termogravimétrica.

³ Hassan. Environmental Sustainability Assessment and Associated Experimental Investigations of Magnesia Production Routes. University of Cambridge, 2014.

Por fim, foi realizada uma comparação entre a quantidade teórica de CO₂ e a quantidade realmente absorvida. Esta relação foi denominada eficiência de carbonatação, com base em bibliografia.

3.8.1 Potencial teórico de captura de CO₂

O potencial teórico de captura de CO₂, ou seja, as quantidades teóricas de CO₂ combinadas a cada material considerando seu potencial de carbonatação foram definidas com base na estequiometria dos produtos de carbonatação.

Para o Cimento Portland, foram consideradas as presenças de óxido de cálcio, sulfatos e óxido de magnésio, com base em Zhan *et al.* (2014). Foram desprezadas as contribuições de outros óxidos presentes no cimento. A quantidade de MgO e SO₃ do cimento, foram extraídas da Tabela 10. Como o fornecedor do cimento não informa a quantidade de óxido de cálcio, esta foi considerada como 63%, com base na média de 2020 para o mesmo tipo de cimento (ITAMBÉ, 2020).

A quantidade teórica de captura de dióxido de carbono pelo MgO foi considerada como sendo de 1,1 g/g de MgO.

A análise parte do princípio de que a cinza volante, apesar de poder conter quantidade livre de CaO, não seria considerada como tendo potencial de carbonatação.

$$\text{Captura teórica de CO}_2(\text{kg}) = 0,785 (\text{CaO} - 0,7\text{SO}_3) + 1,1 (\text{MgO}_{\text{cimento}} + \text{MgO}_{\text{reativo}}) \quad (31)$$

3.8.2 Quantidade capturada de CO₂

A quantidade de CO₂ absorvida pelo compósito leve foi definida, para cada traço, considerando a perda de massa no intervalo entre 500 e 850 °C, determinada através do ensaio de análise termogravimétrica. Este método é adotado por autores como Mo *et al.* (2017) e Wang, Zhu e He (2019), devido à formação de carbonatos de cálcio e magnésio durante a cura com carbonatação.

Apesar de a curva da DTG permitir a visualização mais definida dos fenômenos térmicos, a decomposição de mais de um composto em uma mesma faixa de temperatura impossibilita a quantificação através de estequiometria.

3.8.3 Determinação de intensidade de CO₂ por análise de desempenho

Como discutido em bibliografia, o uso de MgO torna-se viável, e em alguns casos vantajoso, do ponto de vista ambiental, quando considerada a captura de carbono através de carbonatação. Vários autores demonstram que a análise por desempenho demonstra melhores indicadores para fins comparativos.

Dessa forma, foram definidos fatores de impacto em relação à captura de carbono, considerando o consumo de cada aglomerante e a resistência obtida.

Foi calculada a intensidade de CO₂, conforme Ruan e Unluer (2016), dividindo-se a quantidade gerada de CO₂ em kg/m³ pela resistência obtida em MPa.

4 RESULTADOS

Neste item, são apresentados os resultados para cada fase de estudo. As avaliações feitas em pasta-base fundamentaram a seleção do traço para produção do compósito.

4.1 Ensaaios em pasta-base

Primeiramente são apresentados os resultados obtidos a partir da análise das pastas-base.

4.1.1 Determinação de massa específica aparente em estado fresco

A Tabela 16 apresenta os resultados de massa específica aparente em estado fresco das pastas produzidas.

Tabela 16 – Massa específica aparente em estado fresco das pastas

Traço	pfp (kg/m ³)	pf (kg/m ³)	Diferença (%)
Ma30_CV20	1568	1608	2,5
Mb30_CV20	1570	1613	2,7
Mc30_CV20	1577	1615	2,4
Ma30_CV20	1626	1693	4,1
Mb30_CV20	1620	1670	3,1
Mc30_CV20	1628	1703	4,6
100% CP-V a/c 0,35	1957	2105	7,6
100% CP-V a/c 0,71	1629	1845	13,3

Legenda: pfp = massa específica aparente em estado fresco de projeto; pf = massa específica em estado fresco

Fonte: Elaborada pela autora.

Percebe-se uma diferença média na ordem de 5% entre a massa específica em estado fresco de projeto e a apresentada através de ensaio. Pequenas divergências são esperadas, uma vez que a densidade de projeto considera as massas específicas dos materiais em uma mistura perfeitamente homogênea, o que não ocorre na prática.

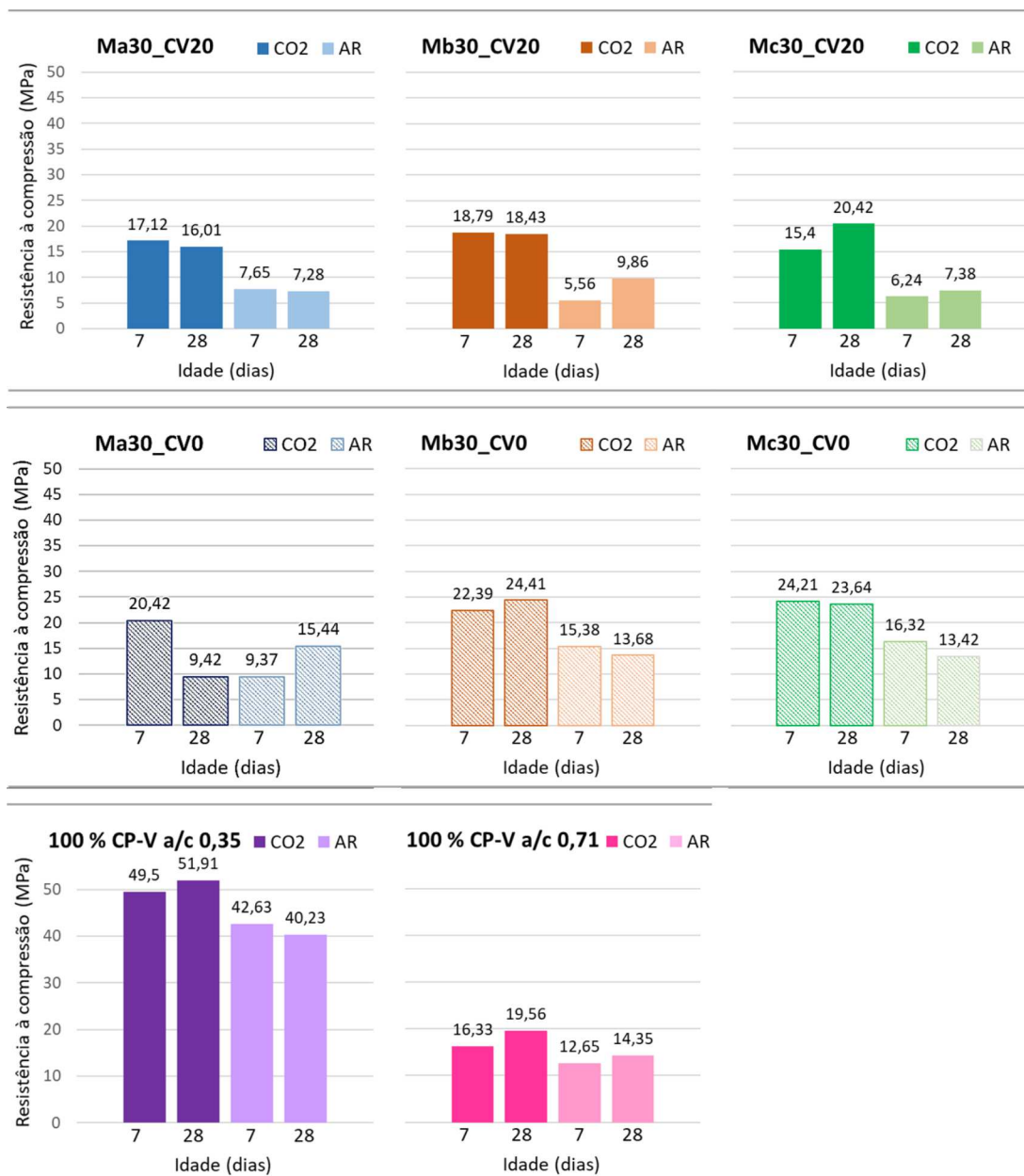
4.1.2 Resistência à compressão

As pastas deste estudo apresentaram grandes coeficientes de variação para a avaliação de resistência à compressão, atribuindo-se este fenômeno a 3 aspectos: maior variabilidade de pastas (HANSEN; SHANNON; HOWARD, 2019), reduzido

volume do corpo-de-prova e graus diferentes de carbonatação entre exemplares de uma mesma amostra.

Desta forma, as análises comparativas serão baseadas na resistência potencial do material. Acredita-se que desta forma seja possível avaliar corretamente os efeitos das variáveis de estudo. Considerando o caráter experimental, espera-se que futuros estudos possam aprimorar a metodologia, evitando o acúmulo de incertezas. A Figura 31 apresenta os resultados de resistência à compressão das pastas aos 7 e 28 dias.

Figura 31 – Resistência à compressão potencial das pastas aos 7 e 28 dias



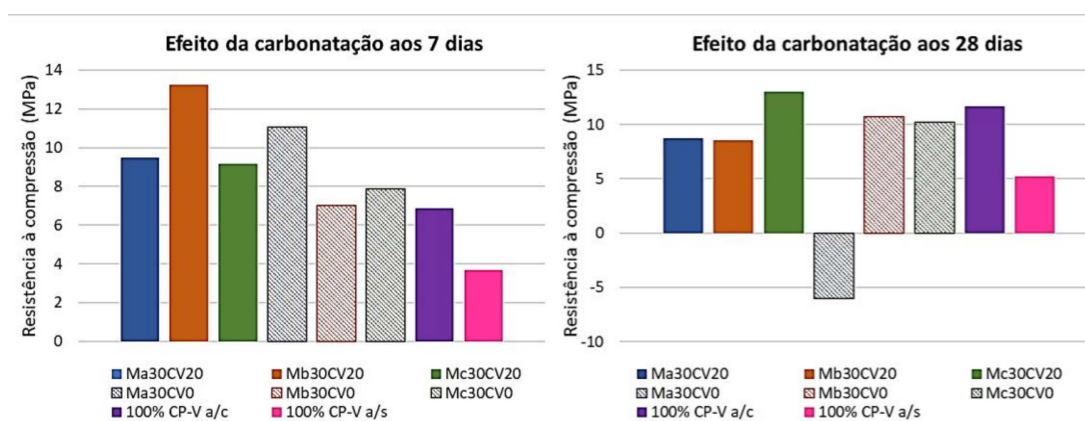
Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos resultados obtidos, nota-se que o traço com maior resistência em ambas as idades é o 100% CP-V a/c 0,35. Este desempenho bem superior às demais composições era esperado por conta de sua menor relação água/aglomerante, cerca de 50% menor do que a dos demais traços.

Já, ao avaliar-se o traço 100% CP-V com mesma relação água/aglomerante das demais misturas ($\sim 0,70$), nota-se que as resistências dos traços com substituição de 50% do CP por MgO e CV são equiparáveis e a dos traços com 30% de substituição por MgO são 25%, 37% e 48% superiores, considerando MgO A, B e C, respectivamente.

Percebe-se, ainda, que o emprego de cura com carbonatação com duração de 5 horas teve importante papel na aquisição de resistência, com efeito mais acentuado nos traços que empregaram MgO. A Figura 32 apresenta a diferença (em MPa) entre a resistência das pastas carbonatadas e das pastas curadas somente ao ar.

Figura 32 – Efeito da carbonatação na resistência à compressão das pastas aos 7 e 28 dias



Fonte: Elaborada pela autora.

A resistência de Ma30_CV0 CO₂ sofreu redução entre os 7 e 28 dias. Isto pode estar ligado à decomposição de alguma fase instável de carbonatos, porém só seria possível afirmar tal hipótese com a aplicação de mais ensaios de natureza microestrutural. Por não ser selecionado para a confecção do compósito leve, este traço não teve sua microestrutura avaliada por DRX aos 28 dias.

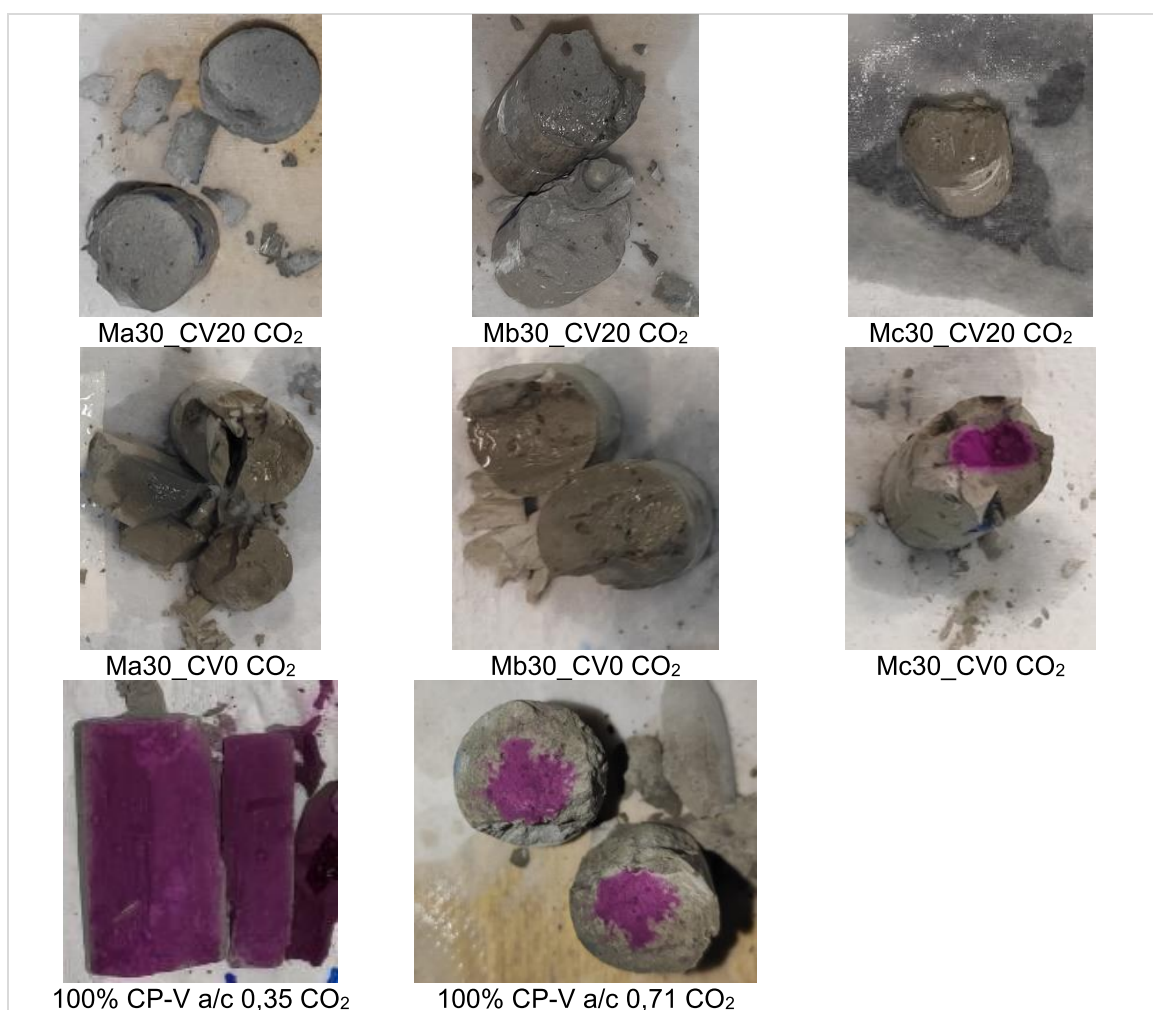
Apesar de não demonstrarem frente de carbonatação significativa através da aspersão de fenolftaleína (como pode ser visto no próximo item), as amostras de referência com relação a/agl 0,35 apresentaram melhores resultados de resistência à compressão, quando submetidas à cura com carbonatação. Para o traço 100% CP-V

a/c 0,35, essas mudanças não foram perceptíveis nos resultados de índice de vazios, absorção e massa específica, não havendo, portanto, efeito de preenchimento de poros por produtos da carbonatação. Assim, entende-se que houve modificações na microestrutura que podem explicar a melhora do comportamento mecânico.

4.1.3 Análise visual de carbonatação

Após o ensaio de resistência à compressão, os corpos de prova de cada traço foram aspergidos por solução de fenolftaleína 1%, a fim de verificar, de modo rápido, a frente de carbonatação das pastas. A Figura 33 apresenta os registros – após aspersão – das pastas submetidas à cura com carbonatação.

Figura 33 – Amostras das pastas com aspersão de solução de fenolftaleína após carbonatação e 28 dias de cura



Fonte: Registrada pela autora.

Considerando apenas o indicador colorimétrico como meio de atestar a carbonatação, é possível afirmar que as pastas com incorporação de óxido de magnésio, com exceção de Mc30_CV0, tiveram 100% de seu volume carbonatado.

O traço contendo 100% de Cimento Portland e 0,35 de relação a/c, por apresentar menor porosidade, dificultou a difusão do dióxido de carbono ao longo da seção do corpo de prova, resultando em uma frente de carbonatação de cerca de 2 mm.

Já os traços 100% CP-V a/c 0,71 e Mc30_CV20 apresentaram núcleo não carbonatado. Ambos podem ser explicados pela baixa reatividade em comparação aos demais traços. O primeiro por não possuir adição de óxido de magnésio – com maior potencial de captura de CO₂ – e o segundo por conter o MgO C que, apesar de elevada área superficial, apresentou a menor reatividade no teste de atividade acética.

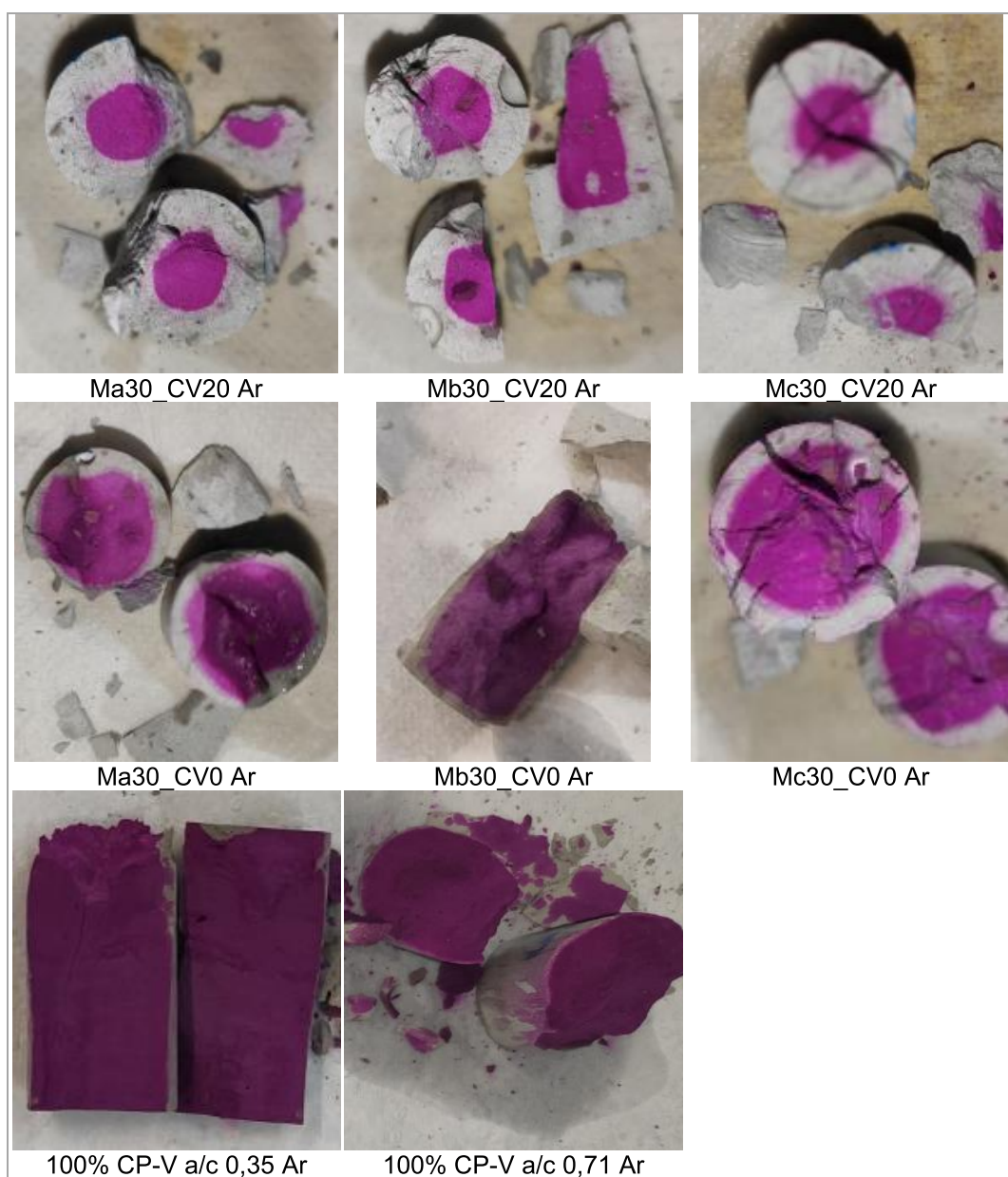
É importante destacar que pequenas variações de área com alteração de coloração para rosa foram percebidas dentre exemplares de um mesmo traço. Por isso, é possível afirmar que pequenas variações na quantidade de dióxido de carbono absorvido (ou combinado) podem ter ocorrido durante o processo de carbonatação. Hipóteses quanto à influência de desmoldante, posicionamento dentro da câmara de carbonatação e irregularidades no corpo de prova podem ser apontadas, mas seriam necessárias avaliações complementares para atestar estas proposições.

Apesar de não apresentar mudança de coloração, as amostras podem conter quantidades remanescentes de Ca(OH)₂ e Mg(OH)₂, como também observado por Mo *et al.* (2017).

Em comparação ao observado em bibliografia, Mo *et al.* (2017) notaram 2 mm de frente de carbonatação em pastas de Cimento Portland, MgO reativo e cinza volante, após 3 horas de exposição ao CO₂ a 0,55 e 1 MPa. Os autores empregaram relação água aglomerante de 0,4, enquanto o presente estudo adotou relação água/aglomerante de até 0,7. Dessa forma, as amostras apresentavam maior porosidade, facilitando a entrada de dióxido de carbono e ampliando a frente de carbonatação.

A Figura 34 apresenta as pastas que não foram submetidas à carbonatação, apenas à cura ao ar em ambiente climatizado.

Figura 34 – Amostras das pastas com aspensão de solução de fenolftaleína após cura ao ar durante 28 dias



Fonte: Registrada pela autora.

Nota-se, a partir das imagens, que apesar de não terem sido submetidas à carbonatação em câmara, as pastas contendo substituição de CP por MgO, apresentam frente de carbonatação avançada. A cura destas amostras foi realizada em sala com temperatura e umidade controlada, porém, nesta sala também são realizados outros estudos experimentais, também envolvendo o dióxido de carbono,

o que pode ter elevado a concentração atmosférica do gás. Além disso, sabe-se que o hidróxido de magnésio tem maior potencial de carbonatação, quando comparado ao hidróxido de cálcio, presente nas amostras de referência.

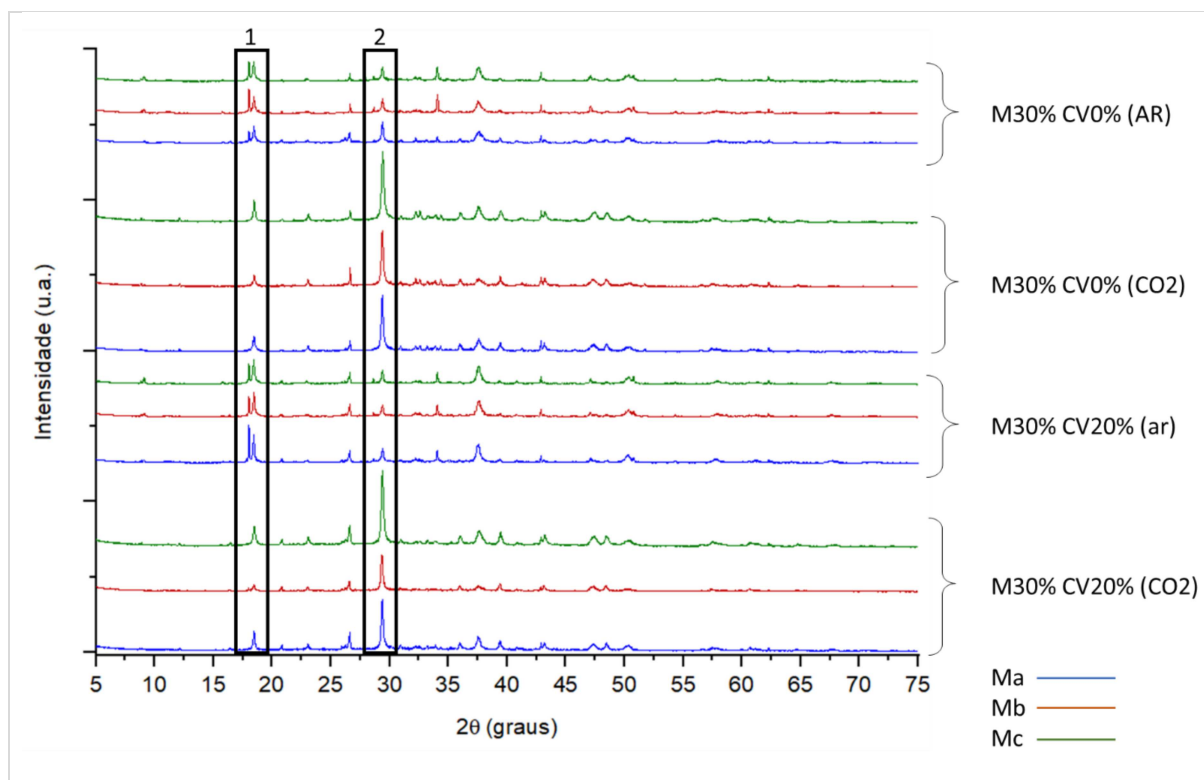
A presença de cinza volante, apesar de não produzir compostos carbonatáveis, parece facilitar a carbonatação dos traços Mx30_CV20. Segundo Mo *et al.* (2017), a presença de cinza volante produz uma microestrutura, inicialmente, mais permeável, facilitando a entrada de dióxido de carbono. Além disso, a cinza volante teria atividade pozolânica reduzida em comparação a outras pozolanas, diminuindo a resistência à carbonatação (SISOMPHON; FRANKE, 2007; KHUNTHONGKEAW *et al.*, 2006).

4.1.4 Difração de raios-x (DRX)

Neste item são apresentados os difratogramas das pastas estudadas. As curvas foram agrupadas em diferentes combinações para facilitar a interpretação dos dados.

Inicialmente, através da Figura 35, faz-se uma comparação de todas as pastas contendo óxido de magnésio, seja com adição de cinza volante ou não, de modo a visualizar as principais diferenças de microestrutura. As curvas referem-se às pastas submetidas aos dois tipos de cura, aos 7 dias.

Figura 35 – Difratomogramas para misturas contendo MgO aos 7 dias



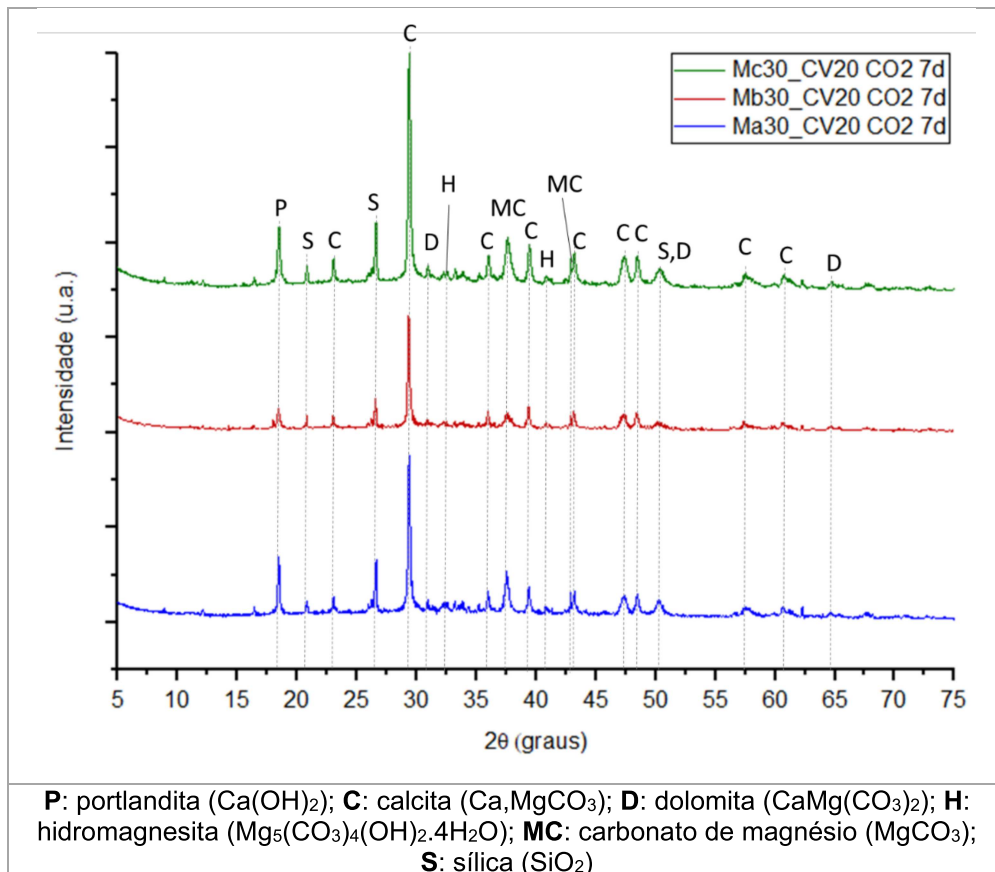
Fonte: Elaborada pela autora.

Na faixa 1 é possível ver os picos referentes ao hidróxido de cálcio (mais à esquerda) e ao hidróxido de magnésio (à direita). Percebe-se que há ausência do pico de brucita nas pastas carbonatadas para todas as composições submetidas à carbonatação.

Na região 2 encontra-se o pico relativo à calcita. Percebe-se a maior intensidade deste pico nas amostras submetidas à carbonatação. Destaca-se que a versão de calcita magnesiana apresenta pico sobreposto ao da calcita, dificultando, assim, sua identificação. Acredita-se que por haver uma redução acentuada no pico de brucita, a existência da calcita com substituição do cálcio por magnésio, seja coerente, considerando a reação do hidróxido com dióxido de carbono. Tal observação poderá ser mais bem analisada a partir das próximas figuras.

A Figura 36 apresenta os difratogramas das pastas contendo 30% de MgO reativo e 20% de cinza volante, curadas com CO₂, aos 7 dias.

Figura 36 – Difratogramas para misturas Mx30_CV20 CO₂ aos 7 dias



Fonte: Elaborada pela autora.

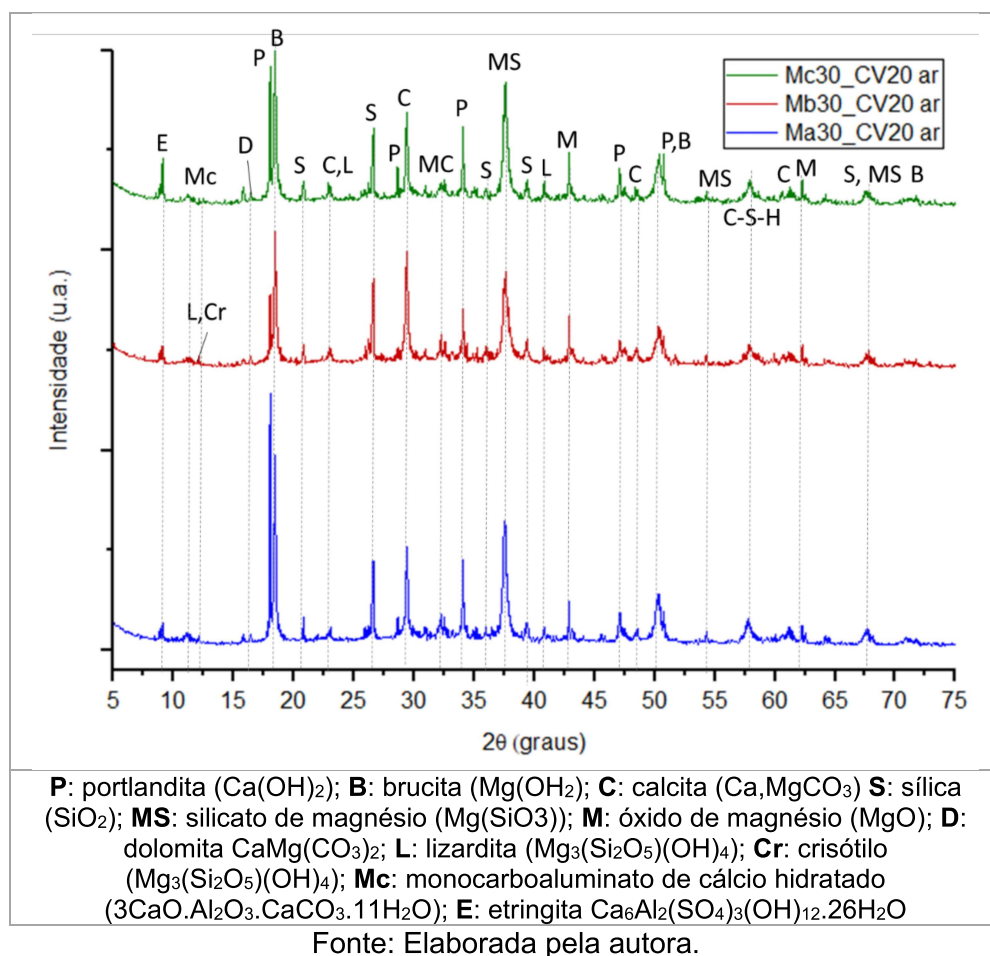
Nota-se a ausência de picos de brucita, picos de baixa intensidade de portlandita e picos acentuados de calcita, decorrente do processo de carbonatação. O traço com emprego do óxido tipo B apresentou ausência de brucita e pico reduzido de calcita. Dessa forma, entende-se que o hidróxido de magnésio pode ter se combinado à sílica (com picos reduzidos) formando M-S-H. Como o silicato de magnésio hidratado possui baixo grau de cristalinidade, sua detecção através de DRX é dificultada, mas sua presença poderia explicar a resistência mais elevada do traço Mb30_CV20, frente aos outros óxidos, aos 7 dias.

Há presença de carbonato de magnésio e hidromagnesita, ambos produtos de carbonatação da brucita. Já a presença de dolomita pode estar atrelada a impurezas no carbonato de magnésio que deu origem ao MgO, não sendo decomposta durante a calcinação.

Mo *et al.* (2017) relatam a possível existência de vaterita e aragonita como outros produtos de carbonatação. Mas destacam que a baixa cristalinidade e pouca abundância dificultam sua identificação.

A Figura 37 apresenta os difratogramas das misturas contendo 30% de MgO e 20% de cinza volante, aos 7 dias, curadas ao ar.

Figura 37 – Difratogramas para misturas Mx30_CV20 ar aos 7 dias



Com o uso do MgO B percebe-se um pico menos intenso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e C-S-H (próximo a $55^\circ 2\theta$), o que pode refletir um menor grau de hidratação, que também explicaria a menor resistência aos 7 dias, dentre as misturas Mx30_CV20 ar.

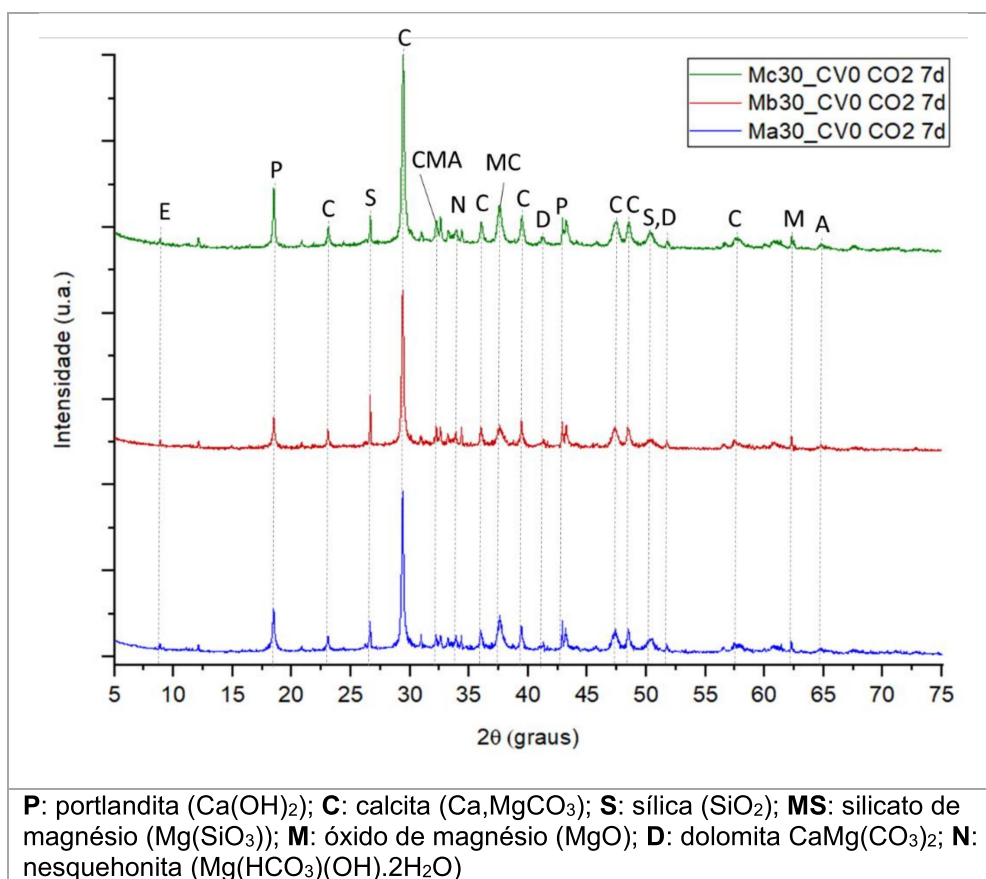
A presença de monocarboaluminato de cálcio é percebida através do pico em aproximadamente $12^\circ 2\theta$. A elevada alcalinidade devido aos produtos de hidratação do cimento e do óxido de magnésio podem provocar a solubilização do alumínio presente como fase vítrea na cinza volante, que ao combinar-se com o carbonato (neste caso, proveniente do ambiente de cura) formaria o composto em questão.

A presença de um pico importante referente ao silicato de magnésio diferencia as pastas curadas ao ar das pastas carbonatadas. Além disso, próximo aos $12^\circ 2\theta$ é possível ver picos de polimorfos da serpentina na forma de lizardita e crisótilo. Entende-se, assim, que a carbonatação acelerada prejudica a formação de silicatos de magnésio.

Há formação de carbonato de magnésio e calcita. Tal fenômeno vai de encontro ao observado através de aplicação de fenolftaleína. As amostras curadas ao ar apresentaram regiões sem coloração rosa, demonstrando redução de pH, atribuída ao consumo dos principais hidróxidos, brucita e portlandita.

A Figura 38 apresenta os difratogramas das pastas contendo 30% de MgO, curadas com CO₂, aos 7 dias.

Figura 38 – Difratogramas para misturas Mx30_CV0 C02 aos 7 dias



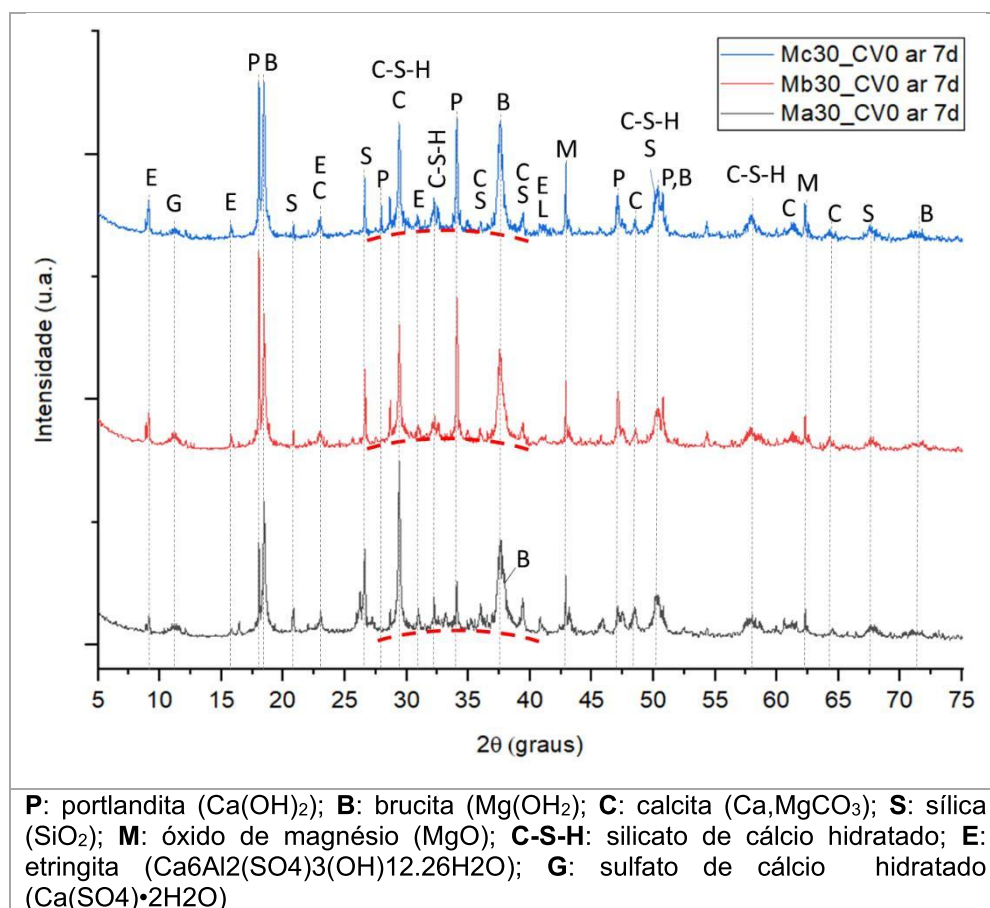
Fonte: Elaborada pela autora.

Através das curvas é possível ver picos elevados de calcita, picos moderados de portlandita e ausência de pico de brucita. Tais comportamentos, seguem a tendência esperada para pastas carbonatadas.

Em comparação às pastas contendo cinza volante, é possível apontar como principal diferença a identificação de formação de nesquehonita e aragonita, ambos produtos de carbonatação da brucita e portlandita, respectivamente.

A Figura 39 mostra as pastas sem cinza volante, também aos 7 dias, porém curadas ao ar.

Figura 39 – Difrátogramas para misturas Mx30_CV0 ar aos 7 dias

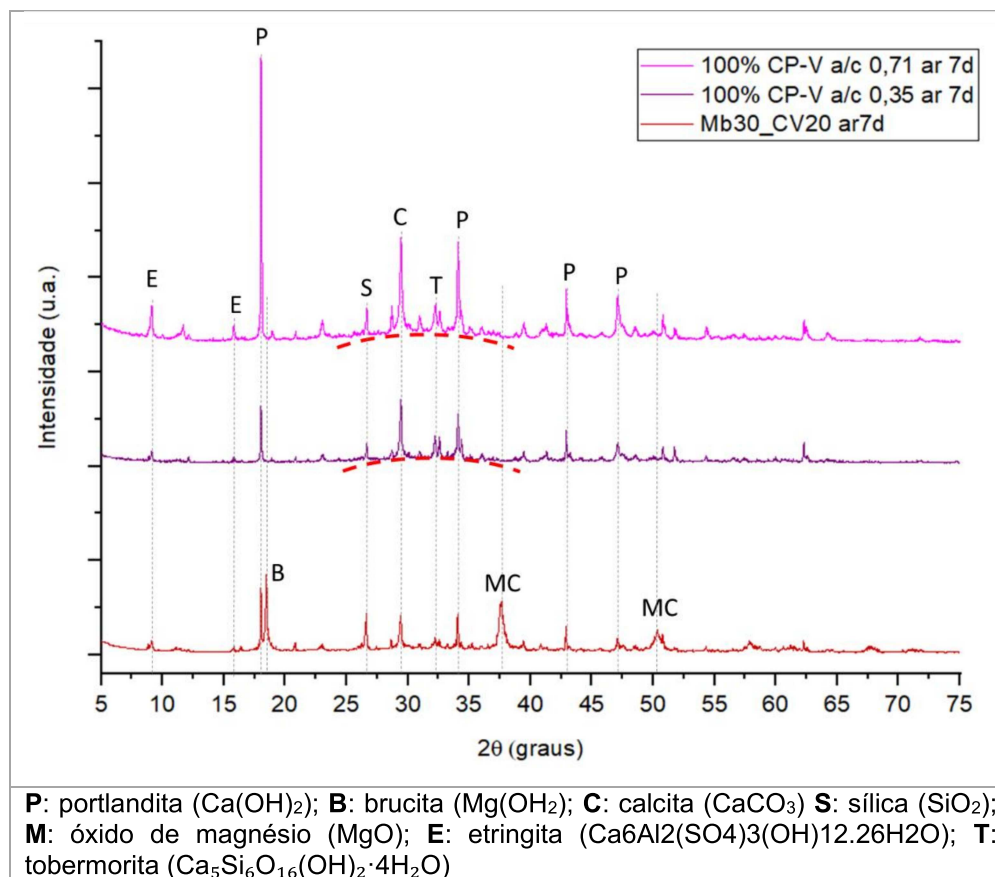


Fonte: Elaborada pela autora.

A partir da Figura 39, é possível ver a presença de picos de etringita, portlandita e C-S-H, todos produtos da hidratação do Cimento Portland. Percebe-se uma leve curvatura entre os ângulos de 30 e 40 °2θ atribuída à formação de C-S-H de estrutura amorfa. O menor teor de substituição de cimento Portland nessas pastas levou ao aumento de produtos hidratados e a maior presença de C-S-H é percebida através dos resultados de resistência à compressão.

A Figura 40 traz a comparação entre difratogramas das pastas Mb30_CV20, 100%CP-V a/c 0,71 e 100%CP-V a/c 0,35, aos 7 dias curadas ao ar.

Figura 40 – Difratomogramas de Mb30_CV20, 100%CP-V a/c 0,71 e 100%CP-V a/c 0,35 AR (7 dias)



Fonte: Elaborada pela autora.

As pastas de referência apresentam os picos esperados para os produtos de hidratação do cimento Portland. Nota-se uma leve curvatura (destacado pela linha tracejada em vermelho), referente à formação de C-S-H de estrutura amorfa. Picos mais acentuados de tobermorita também podem ser vistos nas pastas sem substituição.

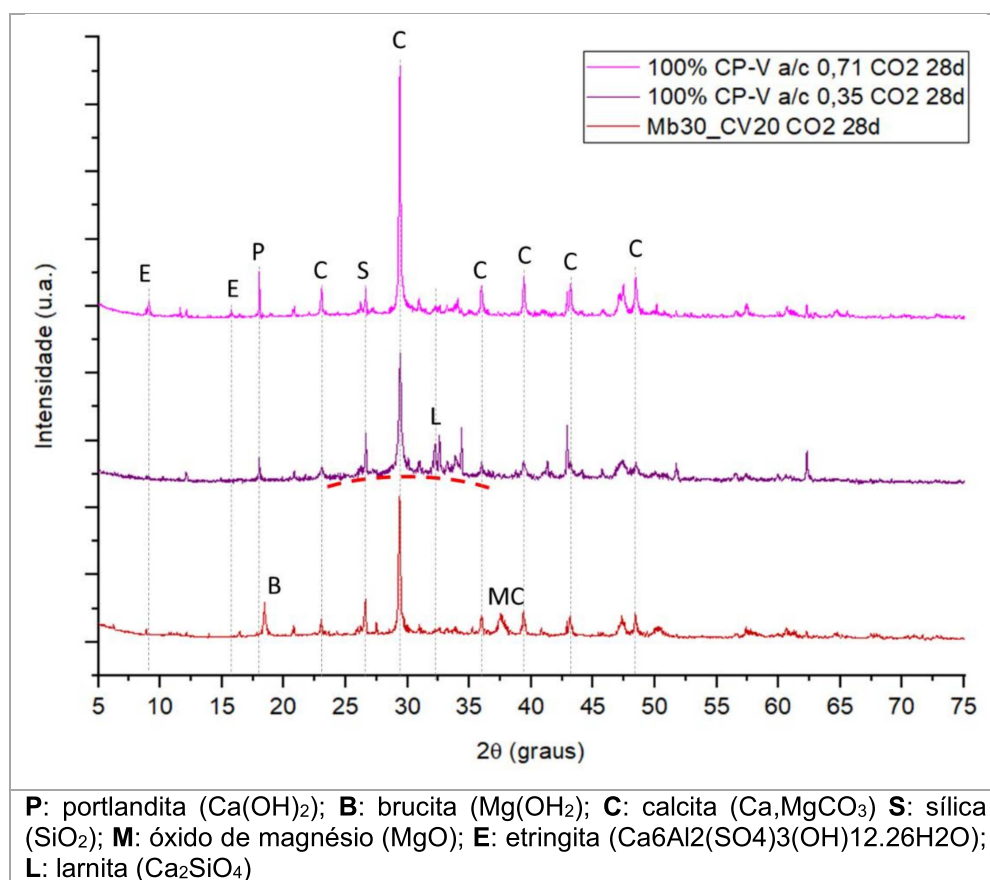
O difratograma da pasta com substituição de cimento Portland por MgO e cinza volante vão ao encontro do observado por Cwirzen e Habermehl-Cwirzer (2013) para pastas com substituição de Cimento Portland por MgO em 20% de massa, com relações água cimento de até 0,70. Os autores encontraram picos típicos de produtos de hidratação do Cimento Portland acrescidos de picos de brucita, MgO e picos ligeiramente mais acentuados de portlandita.

Na pasta com substituição de 50% de Cimento Portland, não se nota a curvatura referente à formação de C-S-H amorfo e percebe-se o pico referente à formação de carbonato de magnésio. Mesmo sem submissão à cura com

carbonatação, a concentração de CO_2 atmosférica já seria suficiente para a formação do MgCO_3 .

Por fim, na Figura 41, são apresentados os difratogramas das pastas selecionadas para a produção do compósito leve, sendo as pastas de referência e a Mb30_CV20, todas curadas com CO_2 e aos 28 dias.

Figura 41 – Difratogramas de Mb30_CV20, 100%CP-V a/c 0,71 e 100%CP-V a/c 0,35 CO_2 (28 dias)



Fonte: Elaborada pela autora.

Ao contrário do observado na cura ao ar, a pasta referência com 0,71 de relação água/aglomerante, não apresenta a curvatura referente à formação de C-S-H. Entretanto, possui o pico mais expressivo de calcita dentre as pastas avaliadas.

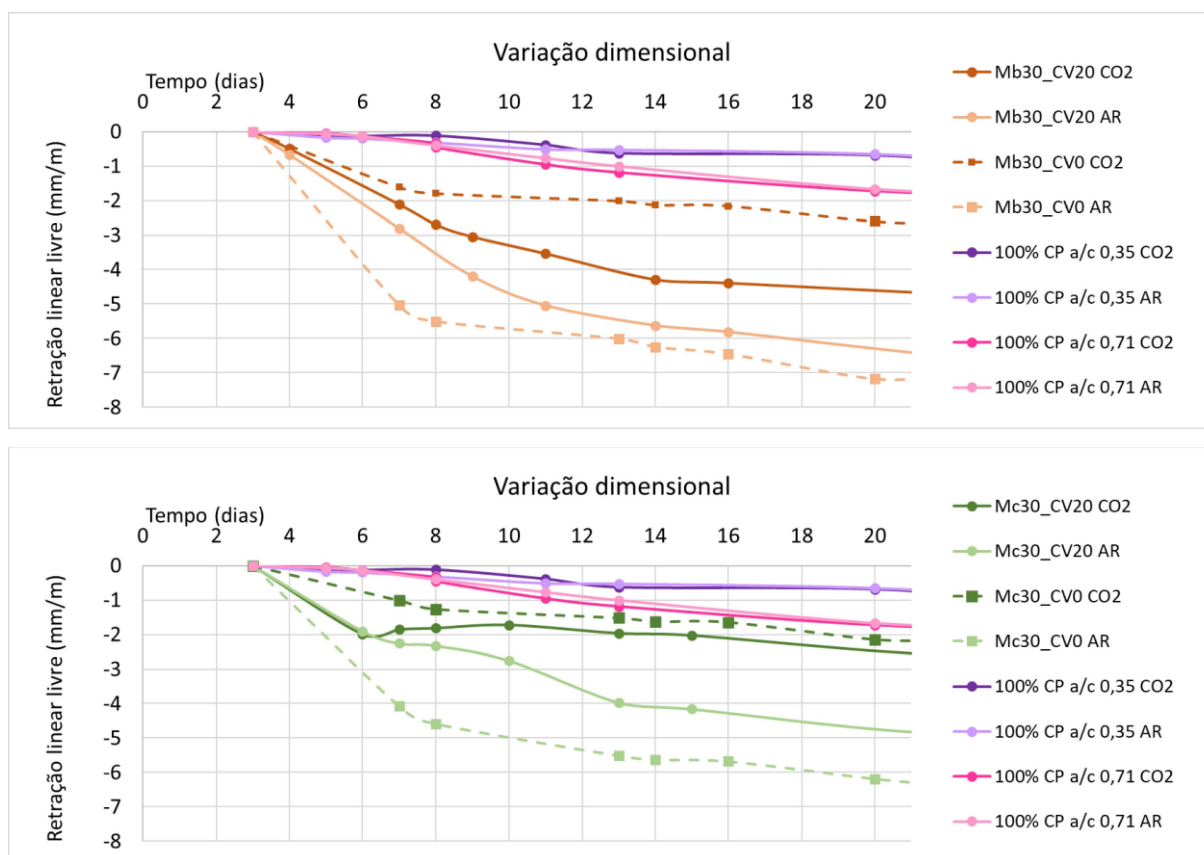
4.1.5 Variação dimensional

A avaliação de ocorrência de retração ou expansão nas pastas foi feita na forma de variação dimensional linear livre, ou seja, quanto o produto resultante das misturas

deforma-se em sua dimensão longitudinal, não havendo restrições. A leitura inicial foi realizada 72 horas após a moldagem.

A Figura 42 apresenta, separadamente, os resultados das pastas confeccionadas com o MgO B e MgO C em comparação aos traços 100% CP-V. O estudo da pasta com MgO A foi descartado, levando em conta o desempenho mecânico e o consumo mais elevado de superplastificante, em comparação aos demais óxidos.

Figura 42 – Variação dimensional: retração linear livre ao longo de 21 dias



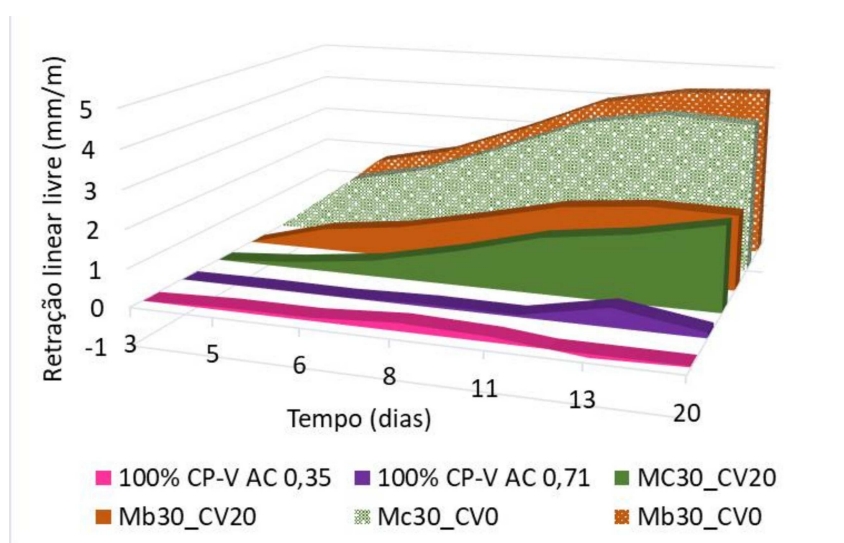
Fonte: Elaborada pela autora.

Em ambos os casos é possível afirmar que as misturas com substituição parcial de cimento por óxido de magnésio apresentaram maiores níveis de retração em relação aos traços sem substituição. Entretanto, o emprego de carbonatação auxilia na mitigação deste efeito, proporcionando variações de comprimento próximas às pastas cujo único aglomerante é o cimento.

A Figura 43 apresenta a diferença – em valor absoluto – entre as pastas curadas somente ao ar e as pastas submetidas à carbonatação, representando o efeito que a carbonatação exerceu nos resultados de variação dimensional. Nota-se

um maior efeito da cura com carbonatação nas pastas sem uso de cinza volante. O que pode estar relacionado ao fato de a ausência de sílica amorfa permitir maior teor de hidróxido de magnésio livre para reagir com o CO_2 , formando assim carbonato de magnésio, que ocupando maior volume, atuaria como agente compensador de retração.

Figura 43 – Efeito da carbonatação na mitigação de retração linear ao longo do tempo



Fonte: Elaborada pela autora.

El-Gawwad e El-Awney (2015) expõem que a retração de álcali-ativados curados em umidades inferiores a 50% pode ser maior, quando comparada ao Cimento Portland. Isto estaria atrelado ao silicato de cálcio hidratado, produto dos álcalis ativados, conter menor relação Ca/Si e maior teor de água livre, que é eliminada durante a secagem. É possível fazer uma analogia desses produtos com os produtos contendo MgO , uma vez que seus produtos de hidratação também possuem maiores teores de água livre, resultando em maior retração comparada aos produtos formados por CP.

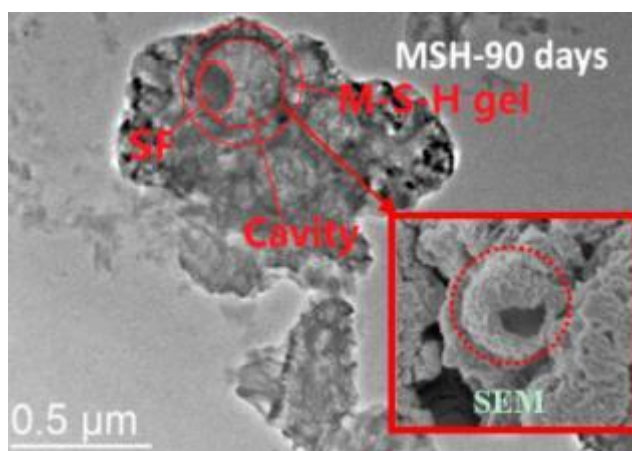
Apesar de tido como um produto compensador de retração, o hidróxido de magnésio, neste caso, não teve este efeito. Esse comportamento pode estar atrelado a dois fenômenos: o elevado teor de água em relação aos sólidos, cujo efeito sobre a retração pode ter superado a expansão volumétrica da formação de brucita, e o momento de formação do hidróxido. A alta reatividade do magnésio pode ter permitido a formação quase instantânea de hidróxido de magnésio, como indica o comportamento no estado fresco observado em estudo piloto, ao produzir-se pastas

contendo somente água e MgO. De acordo com a literatura (PANESAR; MO, 2013), há indicações de que uma camada de hidróxido se acumula nos grãos de MgO, diminuindo consideravelmente a velocidade de reação. Assim, a partir do segundo dia, ao expor as amostras à cura ao ar, a retração por secagem tornou-se predominante e o efeito da formação do hidróxido de magnésio não foi percebido.

O mecanismo de hidratação do magnésio, conforme discutido no item 2.4, também pode ajudar a explicar o melhor desempenho diante da cura com carbonatação. O consumo da camada de brucita para formação de carbonatos, pode ter possibilitado a exposição do núcleo anidro, permitindo formação adicional de brucita a partir do quarto dia de cura. Desta forma, a formação de hidróxido de magnésio provavelmente contribuiu para o maior efeito compensador de retração.

O pior desempenho das pastas contendo cinza volante pode ser explicado pelo fenômeno retratado por Zhang *et al.* (2018). Os autores estudaram a reação de hidratação do óxido de magnésio na presença de sílica ativa, para avaliar a formação de M-S-H. Dentre as conclusões, os autores destacam o mecanismo de formação do gel de M-S-H, no qual as partículas de sílica se dissolvem de maneira mais lenta do que o MgO. Dessa forma, o gel de M-S-H começa a se formar na superfície da sílica, em formato de casca, e a sílica é aos poucos consumida através de difusão para o M-S-H, sem haver o preenchimento da estrutura formada. Este fenômeno causa a retração dos produtos. A Figura 44 ilustra o processo de formação do M-S-H em torno do grão de sílica.

Figura 44 – Formação de gel M-S-H na superfície da sílica ativa

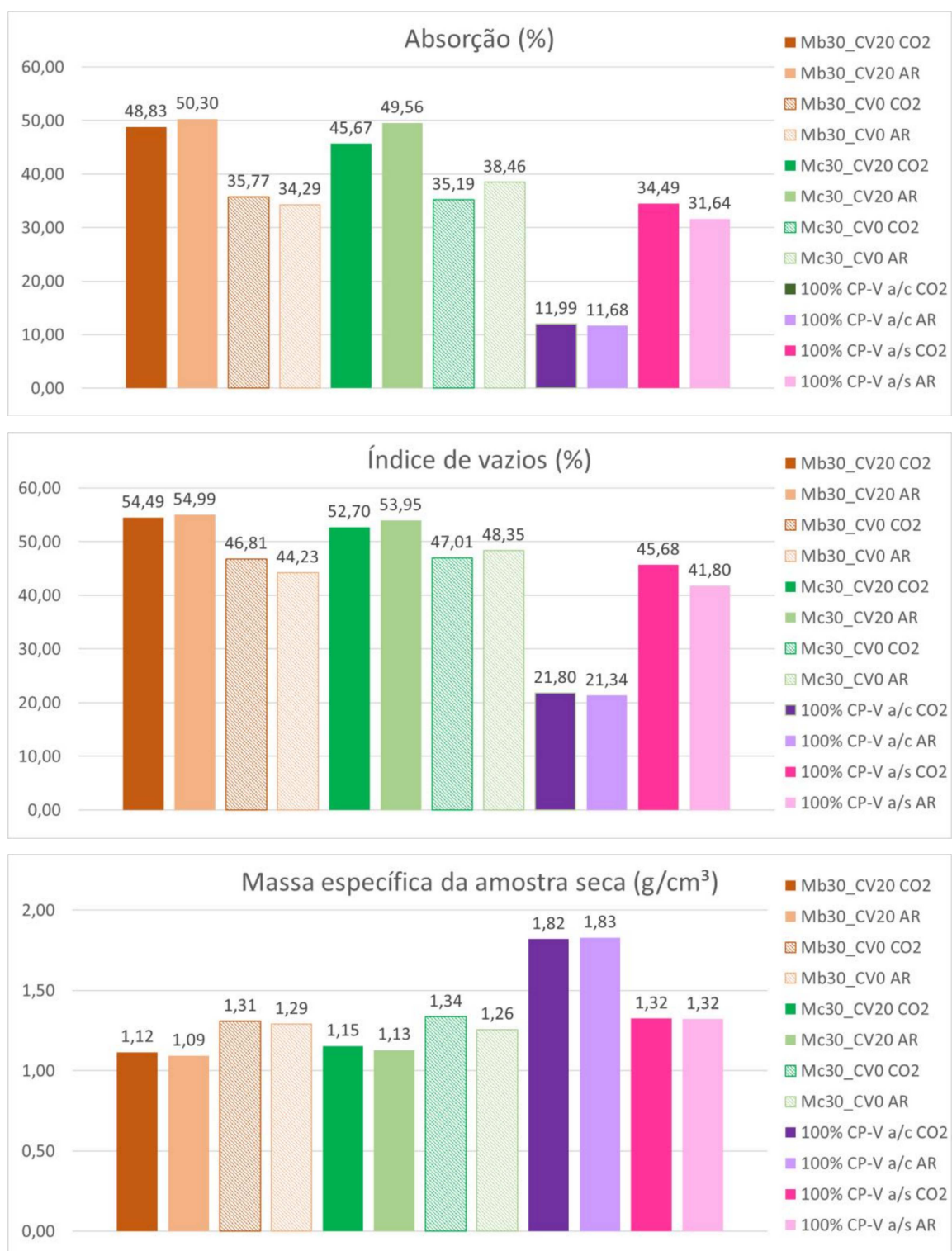


Fonte: Zhan *et al.* (2018, p. 10).

4.1.6 Absorção de água, índice de vazios e massa específica seca

A seguir (Figura 45), são apresentados os resultados de absorção total de água, índice de vazios e massa específica da amostra seca. Foram realizadas as determinações para as pastas de referência e as pastas contendo MgO B e MgO C. A avaliação não foi feita para MgO A, por este ter apresentado desempenho inferior aos demais quanto à resistência à compressão.

Figura 45 – Absorção total de água, índice de vazios e massa específica seca das pastas



Fonte: Elaborada pela autora.

A maior absorção de água e índice de vazios nas pastas contendo cinza volante, vão de encontro com o observado por Mo *et al.* (2017) a respeito da formação

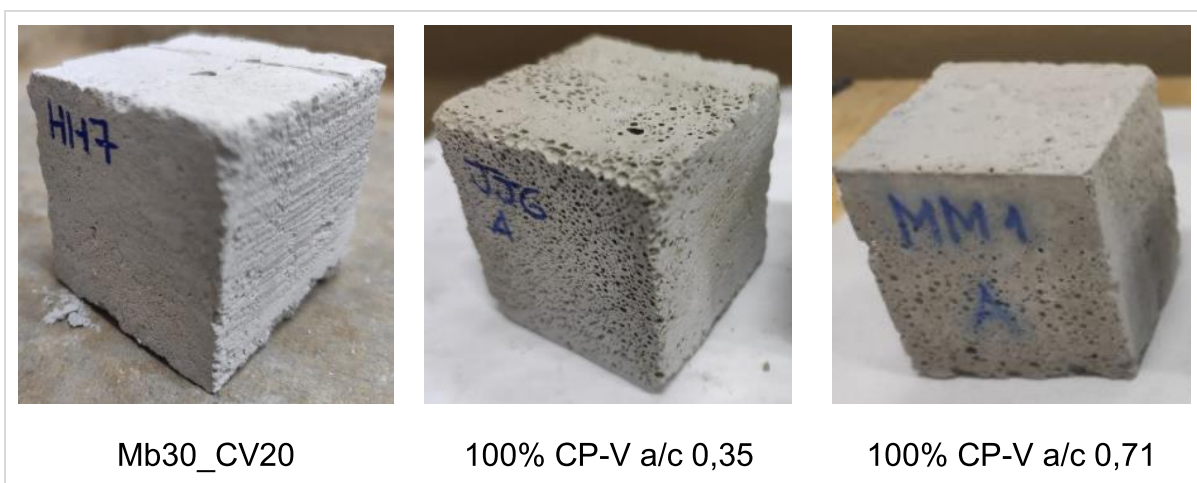
de um produto mais permeável. A substituição de Cimento Portland por cinza volante, leva a um menor teor de hidróxido de cálcio disponível para carbonatação, além de reduzir a quantidade de compostos hidratados do cimento que promovem a densificação da microestrutura.

4.2 Ensaios em compósito

Neste item são apresentados os resultados obtidos para os ensaios aplicados nos compósitos leves desenvolvidos neste trabalho.

Foram produzidos compósitos a partir de 3 pastas de traços diferentes, sendo duas de referência e uma contendo substituição de cimento Portland por 20% de cinza volante e 30% de MgO reativo. Esta proporção foi selecionada com base no resultado de compressão aos 7 dias das pastas carbonatadas, a partir do qual observou-se que as misturas com MgO e CV apresentaram resistências próximas aos traços contendo apenas substituição por MgO. Dessa maneira, considerou-se que o maior teor de substituição de cimento Portland poderia ser um benéfico aos indicadores ambientais. O óxido B foi selecionado, por apresentar a resistência mais elevada aos 7 dias e menor consumo de aditivo superplastificante. Na Figura 46 apresenta-se o aspecto final do produto obtido a partir de cada traço.

Figura 46 – Aspecto final dos compósitos leves desenvolvidos



Fonte: Registrada pela autora.

4.2.1 Determinação de massa específica aparente em estado fresco

A Tabela 17 traz os valores de massa específica aparente em estado fresco de projeto e a aferida após a mistura.

Tabela 17 – Massa específica aparente em estado fresco do compósito leve

Traço	Massa específica aparente em estado fresco de projeto (kg/m³)	Massa específica aparente em estado fresco (kg/m³)	Diferença entre projeto e real (%)
Mb30_CV20	1058	1252	18%
100% CP-V a/c 0,35	835	1054	26%
100% CP-V a/c 0,71	1219	1229	9,5%

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se uma diferença entre os dois valores, atribuída às variações que podem ocorrer no adensamento durante o ensaio de massa específica. Por conter grande volume de vazios, pressões exercidas podem gerar a quebra das bolhas, modificando a densidade em estado fresco em relação ao teórico calculado com base na massa específica de cada material.

4.2.2 Densidade de massa aparente seca

A Tabela 18 apresenta os resultados de densidade de massa aparente seca.

Tabela 18 – Massa específica aparente do compósito leve

Traço	Tipo de cura	Densidade de massa aparente seca (kg/m³)	Coefficiente de variação (%)
Mb30_CV20	CO ₂	1030	4,51
	CO ₂ + cura úmida	1127	4,81
	Ar	959	6,49
100% CP-V a/c 0,35	CO ₂	812	4,15
	CO ₂ + cura úmida	1042	5,36
	Ar	825	3,92
100% CP-V a/c 0,71	CO ₂	1028	2,49
	CO ₂ + cura úmida	1277	2,17
	Ar	937	3,49

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota-se um aumento da massa específica nas amostras submetidas à carbonatação, com maior valor atingido nas amostras submetidas também à cura úmida, com exceção do traço 100% CP-V a/c 0,35.

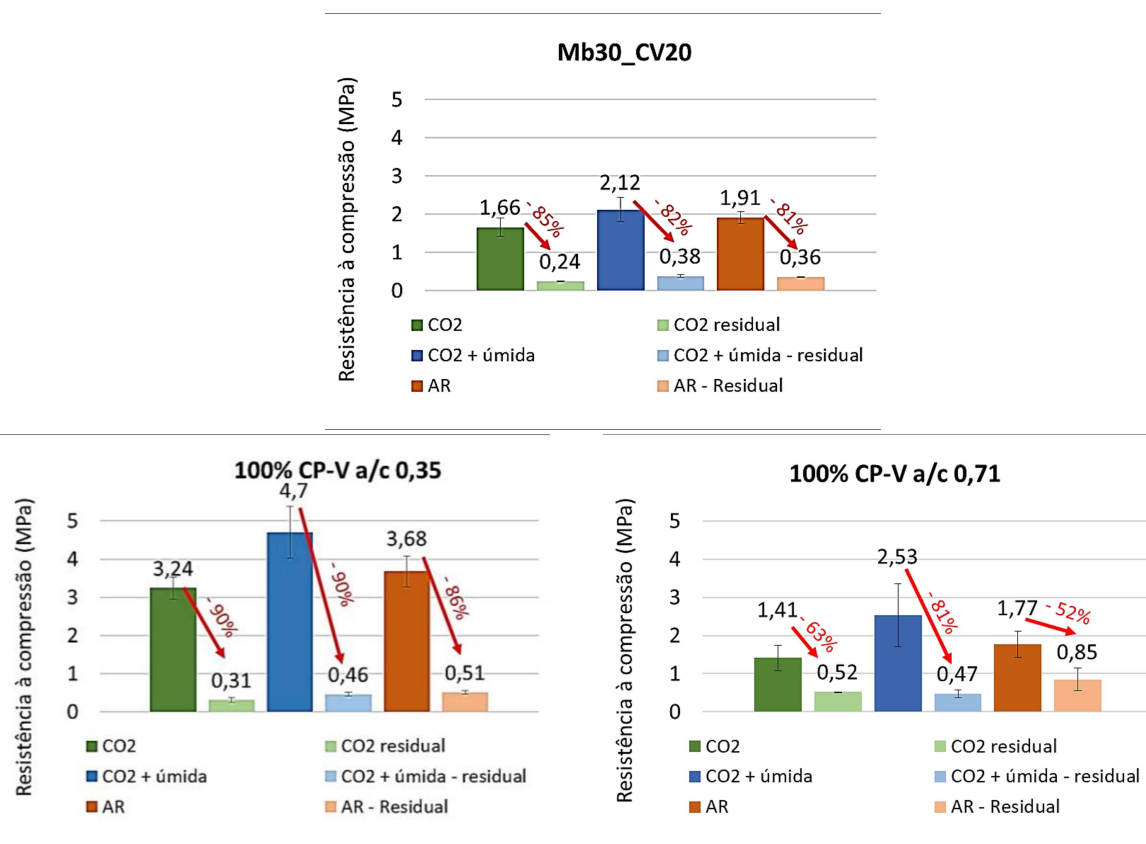
O aumento da massa específica através da carbonatação é um fenômeno recorrente em bibliografia e está atrelado à densificação da matriz através dos produtos de carbonatação.

No caso do traço 100% CP-V a/c 0,35, foi atestada a redução do pH através de aspersão de fenolftaleína na seção transversal dos corpos de prova, evidenciando o consumo de hidróxidos. O que pode ter ocorrido é a formação inicial de carbonatos que se precipitaram de forma a impedir o acesso de CO_2 às partículas de hidróxido de cálcio.

4.2.3 Resistência à compressão

A seguir serão apresentados os resultados de resistência à compressão e resistência à compressão residual dos compósitos leves estudados. No primeiro caso, avalia-se o parâmetro mecânico após o período de cura de 28 dias em temperatura ambiente. Já a resistência residual é considerada como a resistência à compressão após os compósitos serem expostos a elevadas temperaturas, na idade de 28 dias. A Figura 47 apresenta os resultados.

Figura 47 – Resistência à compressão potencial e potencial residual dos traços avaliados para compósito leve



Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos resultados de resistência à compressão é possível perceber que, para todos os traços, as amostras simplesmente curadas por carbonatação seguido de tempo de cura ao ar, foram as que retornaram as menores resistências nos três traços estudados. A hipótese para esse comportamento é de que a carbonatação pode ter atuado na decomposição da fase C-S-H, principal responsável pela resistência deste traço.

Em contraponto, as amostras que apresentaram as maiores resistência foram aquelas submetidas à cura com carbonatação seguida de cura úmida em câmara saturada, em todas as situações estudadas. Provavelmente, a resistência mais elevada se deve à continuação da hidratação dos ligantes hidráulicos, uma vez que a cura com carbonatação sozinha não produziu elevação de resistência em relação às amostras curadas ao ar. No entanto, há a necessidade de se comparar o estudo a amostras submetidas simplesmente à cura úmida, pois a cura ao ar não promove condição de umidade necessária à hidratação, principalmente em materiais de elevada porosidade.

A elevada porosidade do compósito, resultando em maior área superficial, pode ter promovido maior perda de água ao longo do período de cura ao ar pré-carbonatação. A escassez de água durante o processo de cura com CO_2 pode ter restringido as reações com a brucita. Como observado através do estudo em pasta, a presença de MgO produz matriz com maiores benefícios diante da carbonatação, em relação a matrizes puramente de cimento Portland. Devido à maior demanda de água do Mg(OH)_2 em relação ao Ca(OH)_2 durante a reação de carbonatação (VANDEPERRE; AL-TABBAA, 2007), pode ter havido carbonatação dos produtos de hidratação do cimento Portland, em detrimento do MgO reativo. Assim, percebe-se a redução do pH na matriz, através da aspensão de fenolftaleína, mas uma parcela de hidróxido de magnésio pode ter permanecido sem reagir.

Quanto à resistência residual, os traços Mb30_CV20 e 100%CP-V a/c 0,35, seguiram uma mesma tendência, com desempenho levemente superior de resistência residual do traço contendo MgO . Apesar de não identificada através de DRX, a presença de carbonatos ou silicatos de magnésio podem ter contribuído para este resultado. Inclusive a presença de dolomita, conforme resultados de TG, poderia explicar um aumento da resistência residual.

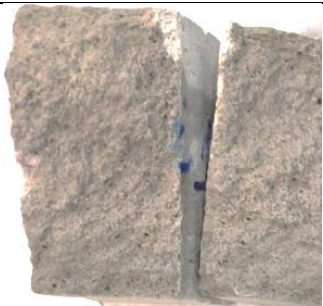
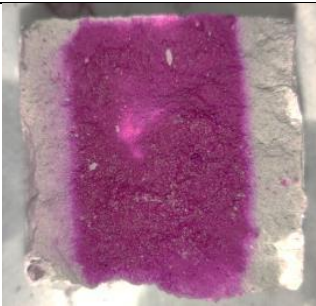
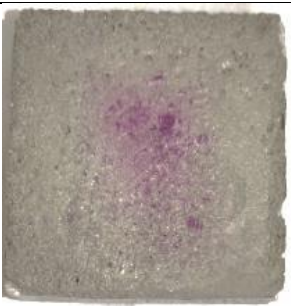
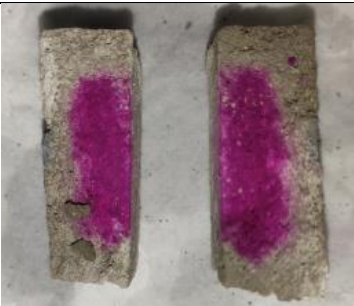
Quanto ao traço referência, com relação água/aglomerante 0,71, a queda de resistência após a exposição ao fogo foi menos abrupta nos traços que não passaram por cura úmida. Isso se deve a uma maior degradação dos compostos hidratados do Cimento Portland, como o próprio C-S-H. Os traços que não tiveram grau elevado de hidratação não sofreram tanto com a decomposição destes compostos.

É importante lembrar que este traço teve incorporação de quartzo para manutenção da consistência de projeto. O quartzo pode ter contribuído na resistência residual por não sofrer grandes degradações neste intervalo de temperatura.

4.2.4 Análise visual de carbonatação

A Figura 48 apresenta a área da seção dos compósitos após aspensão de solução de fenolftaleína 1%.

Figura 48 – Compósitos após aspensão de solução de fenolftaleína

		
Mb30_CV20 CO ₂	Mb30_CV20 CO ₂ + úmida	Mb30_CV20 ar
		
100% CP-V a/c 0,35 CO ₂	100% CP-V a/c 0,35 CO ₂ + úmida	100% CP-V a/c 0,35 ar
		
100% CP-V a/c 0,71 CO ₂	100% CP-V a/c 0,71 CO ₂ + úmida	100% CP-V a/c 0,71 ar

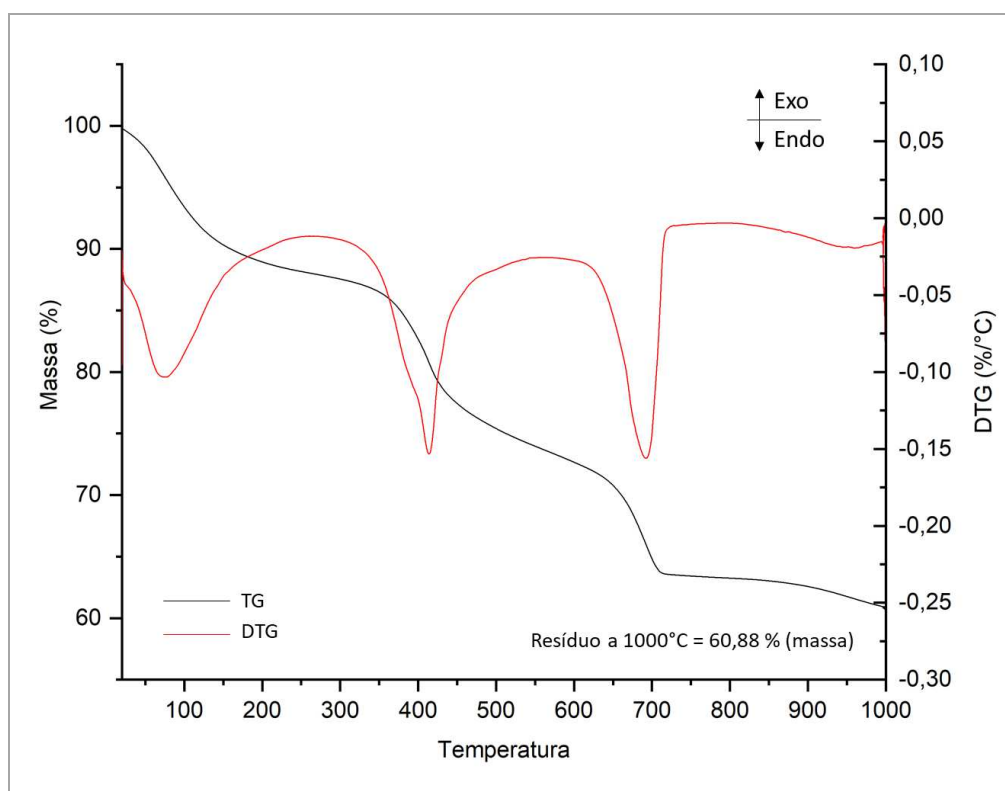
Fonte: Elaborada pela autora.

Percebe-se, através da aspensão de solução do indicador colorimétrico, que os compósitos produzidos com 3 traços distintos, sofreram carbonatação total da seção, quando submetidos à cura com carbonatação. As amostras curadas ao ar, apresentaram frente de carbonatação desenvolvida. A concentração mais elevada na sala condicionada, proporcionada pelos outros estudos envolvendo dióxido de carbono, podem ter acelerado as reações nas amostras curadas ao ar. Entretanto, espera-se que a difusão de CO₂ em amostras de elevada porosidade seja bastante facilitada, levando ao avanço da frente de carbonatação, mesmo em concentrações reduzidas de dióxido de carbono.

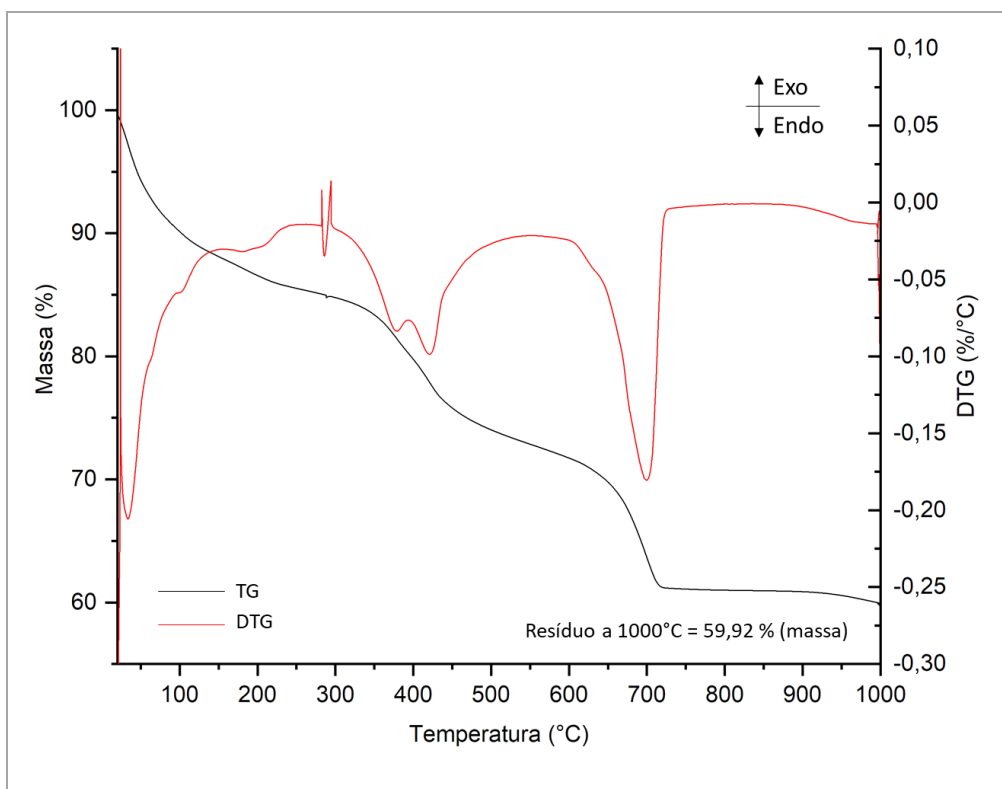
4.2.5 Análise termogravimétrica (TG)

Neste item serão apresentados os gráficos de perda de massa através de análise termogravimétrica. A Figura 49, a Figura 50 e a Figura 51 apresentam as curvas referentes ao compósito com incorporação de MgO submetidos à cura com carbonatação, cura com carbonatação seguida de cura úmida e cura ao ar, respectivamente.

Figura 49 – TG da amostra Mb30_CV20 CO₂

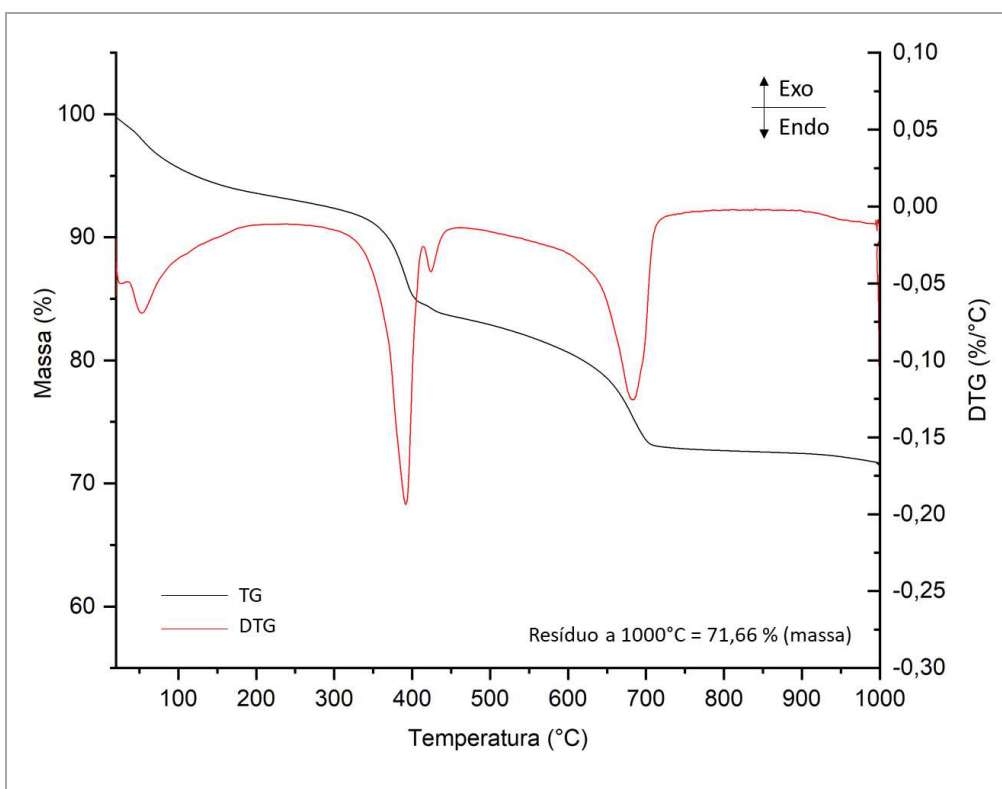


Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 50 – TG da amostra Mb30_CV20 CO₂ + úmida

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 51 – TG da amostra Mb30_CV20 ar



Fonte: Elaborada pela autora.

A partir dos resultados é possível notar que os picos referentes ao hidróxido de cálcio e hidróxido de magnésio, que se sobrepõem por volta dos 400 °C, são bastante elevados mesmo nas amostras submetidas à cura em CO₂. Este comportamento diverge do que é encontrado para a pasta-base de mesmo traço, através de difração de raios-x, cujos difratogramas apontam para a redução evidente dos picos de hidróxido de cálcio e magnésio em amostras carbonatadas.

A presença inesperada de elevada quantidade de Mg(OH)₂ pode estar relacionada ao mesmo fenômeno observado por Mo *et al.* (2017). Os autores aplicaram cura com CO₂ em pressões mais elevadas (entre 70 e 140 psi) e observaram a intensa formação de calcita, tanto em sua forma apenas com cálcio, quanto em sua forma com substituição por magnésio. Os cristais de calcita formados, foram se depositando na superfície do cimento, cinza volante e MgO anidros contidos na pasta. Como resultado, houve grande parcela de Mg(OH)₂ que não participou do processo de carbonatação.

Outros autores também relatam a formação de cristais de carbonato de magnésio que se depositam na superfície do hidróxido de magnésio que acabam impedindo tanto a desidroxilação quanto a carbonatação (BUTT *et al.*, 1996). Panesar e Mo (2013) inclusive relatam que a menor difusibilidade do Mg²⁺ em relação ao Ca²⁺ faz com que a precipitação de calcita magnesiana ocorra próximo aos cristais de brucita, dificultando a reação do hidróxido.

Vandeperre e Al-Tabbaa relatam que o processo de carbonatação da brucita possui maior demanda de água do que a mesma reação envolvendo portlandita. Assim, a elevada porosidade do composto e a perda de água promovida pela carbonatação dos produtos de hidratação do cimento Portland podem ter causado a falta de quantidade de água suficiente para a carbonatação eficiente da brucita.

Zhan *et al.* (2018) realizaram estudo de caracterização de M-S-H proveniente da mistura de MgO reativo e sílica ativa. Os autores atribuem os picos que ocorrem por volta dos 100 °C e 400 °C à perda de água combinada do M-S-H e à desidroxilação dos compostos de M-S-H, respectivamente.

A formação de parcela de M-S-H explicaria uma faixa de temperatura de decomposição mais ampla, com intervalo de temperatura entre início e final da decomposição maior. A perda de massa neste fenômeno endotérmico não seria

atribuída inteiramente à decomposição de brucita ou portlandita. Porém, é difícil de afirmar a presença do M-S-H observando apenas a DTG.

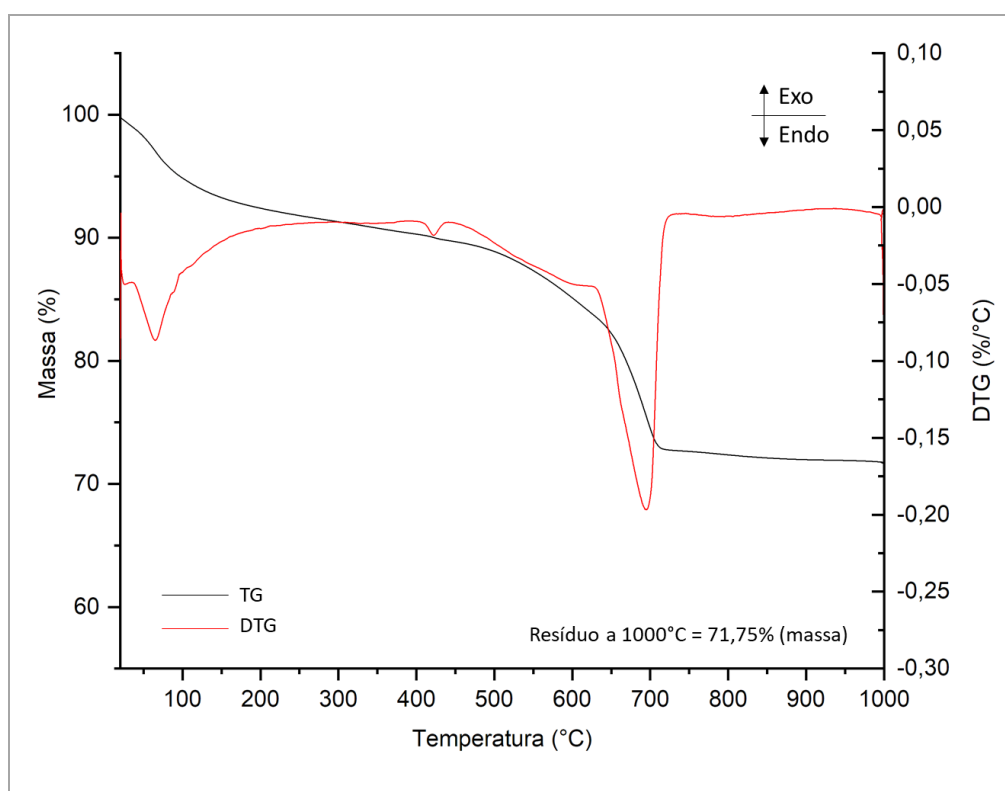
A DTG da amostra carbonatada seguida de cura úmida, revela um comportamento mais coerente, quando considerada a revisão bibliográfica. Vê-se um desenvolvimento do pico endotérmico referente à decomposição da calcita e picos referentes à desidroxilação da portlandita e brucita. Tanto a portlandita quanto a brucita puderam ter sua formação retomada após a cura com CO_2 , durante a exposição à ambiente saturado.

Como é de domínio comum, a cura úmida favorece a hidratação e, com isso, tem-se um aporte maior de hidróxidos de Ca e Mg, ao comparar-se as curvas entre amostra com cura úmida e com cura ao ar.

Por fim, nota-se uma curvatura próximo aos 900 °C nos gráficos das três amostras. Como será possível ver a seguir, este fenômeno térmico não ocorre nos compósitos de referência, sendo relacionado, portanto, à presença de dolomita.

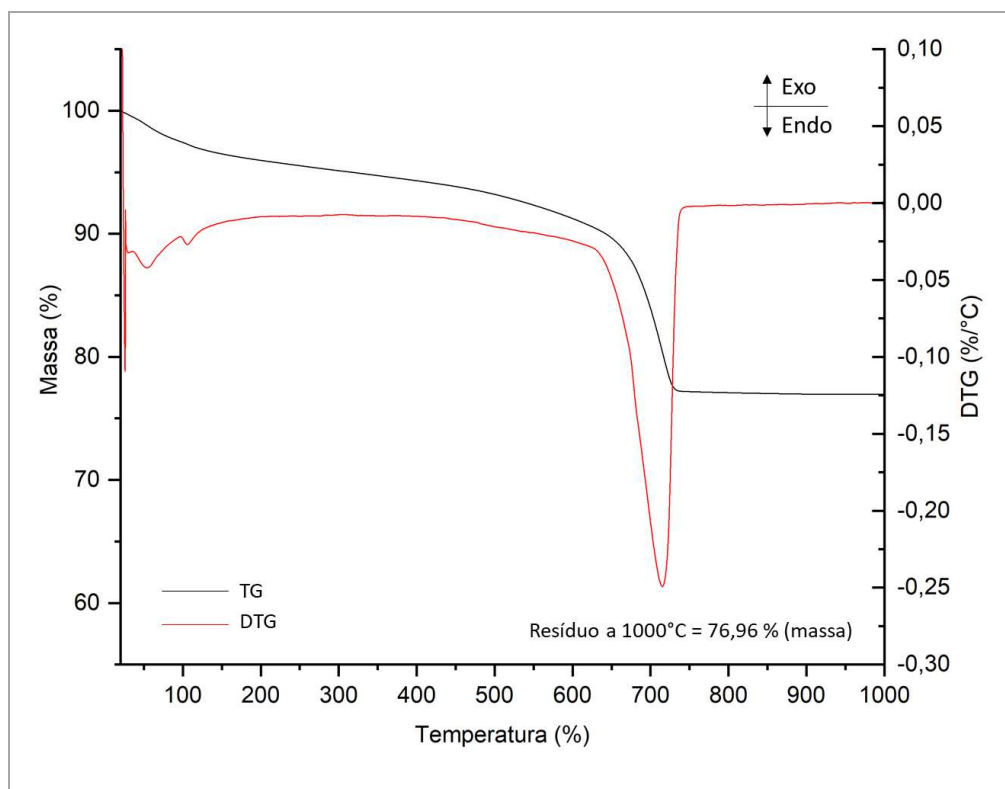
A Figura 52 e a Figura 53 mostram, respectivamente, as amostras de traço 100% CP-V a/c 0,35 e 100% CP-V a/c 0,71, curadas com CO_2 .

Figura 52 – TG e DTG da amostra 100% CP-V a/c 0,35 CO_2



Fonte: Elaborada pela autora.

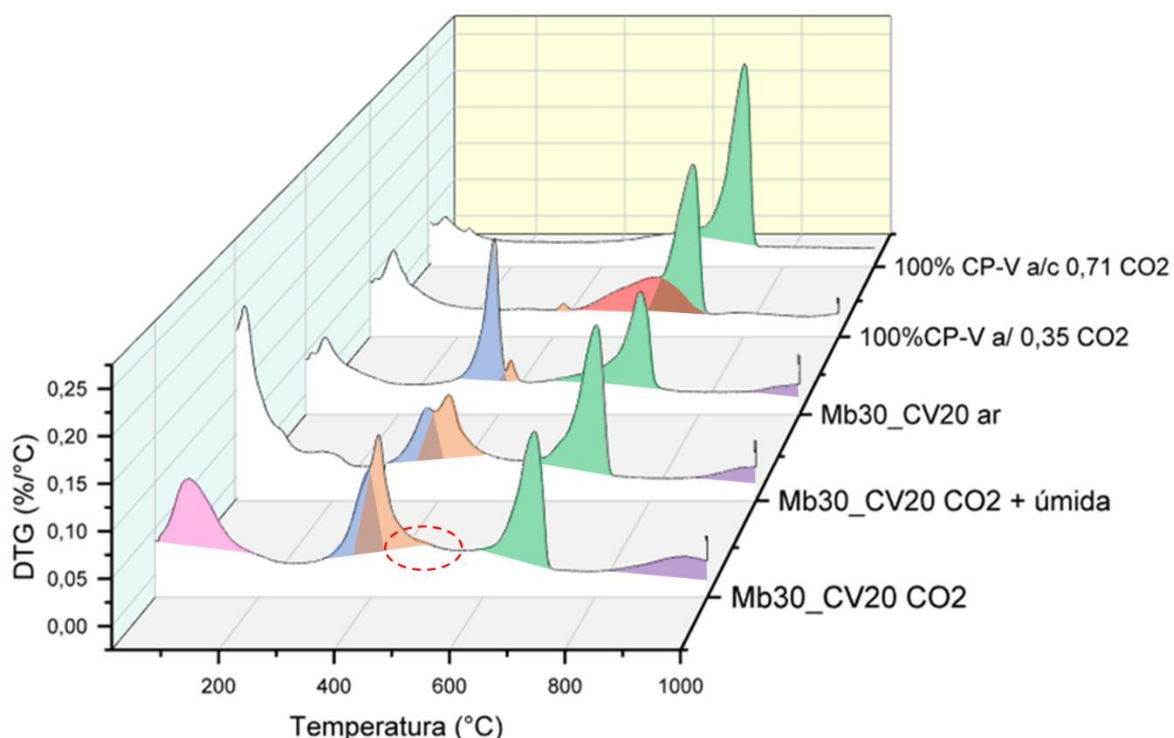
Figura 53 – TG e DTG da amostra 100% CP-V a/c 0,71 CO₂



Fonte: Elaborada pela autora.

A Figura 54 apresenta uma comparação das curvas DTG de todos os traços avaliados para a produção de compósito. Para as amostras com incorporação de MgO, fez-se a avaliação para os 3 tipos de cura, enquanto para os compósitos de referência, foram feitas análises apenas dos exemplares curados com CO₂. Através das regiões hachuradas, procura-se demonstrar, de maneira ilustrativa, o efeito da decomposição de mais de um composto em uma mesma faixa de temperatura nas curvas da DTG, além de procurar facilitar o entendimento dos fenômenos térmicos ocorridos nas misturas.

Figura 54 – Curvas DTG de todas as amostras avaliadas



Fonte: Elaborada pela autora.

A partir da Figura 54 é possível perceber as principais diferenças entre as amostras avaliadas.

As áreas destacadas em coloração azul e laranja referem-se aos picos endotérmicos de perda de água dos hidróxidos de magnésio e cálcio, respectivamente. É possível perceber que há uma sobreposição destes fenômenos, já que ocorrem em temperaturas muito próximas. Isto acaba dificultando a quantificação destes compostos pelo método de perda de massa.

Percebe-se, na primeira curva, um pico mais definido por volta dos 100 °C. Este pico pode estar relacionado ao primeiro estágio de decomposição tanto do C-S-H, quanto do M-S-H. A pequena elevação próxima aos 500 °C é outro indício de formação do M-S-H, conforme Zhang *et al.* (2018).

Na amostra contendo MgO curada ao ar, percebe-se a redução do pico referente à portlandita e a maior formação de brucita. Já na amostra carbonatada seguida por cura úmida, os dois picos sobrepostos são vistos com intensidades equivalentes e um leve aumento é percebido no pico de descarbonatação da calcita. Isto indica que a cura úmida facilitou de alguma forma a carbonatação dos hidróxidos ainda não combinados. Acredita-se que pode ter ocorrido uma falta de água nas

amostras carbonatadas, impossibilitando a dissolução em meio aquoso da portlandita e brucita. Com o fornecimento de água ao sistema na forma de cura úmida, os cristais de brucita e portlandita retomaram o processo de dissolução podendo combinar-se ao dióxido de carbono formando nova quantidade de calcita.

As amostras de referência demonstraram perda de água em temperaturas inferiores a 100 °C, representando água livre ou combinada em compostos fracos. Especialmente no traço com a/c 0,71, percebe-se quase unicamente o pico endotérmico referente à presença de calcita.

No traço referência de a/c 0,35 nota-se uma elevação próxima ao pico de calcita, referente à formação de outros carbonatos.

A elevação de coloração roxa, presente somente nos traços com substituição de Cimento Portland por MgO, pode estar relacionado à decomposição de dolomita.

4.3 Captura de dióxido de carbono

Neste item são apresentadas as estimativas de potencial de carbonatação, emissões de CO₂, eficiência da carbonatação e análise de desempenho.

4.3.1 Potencial teórico de captura de CO₂ versus Emissões

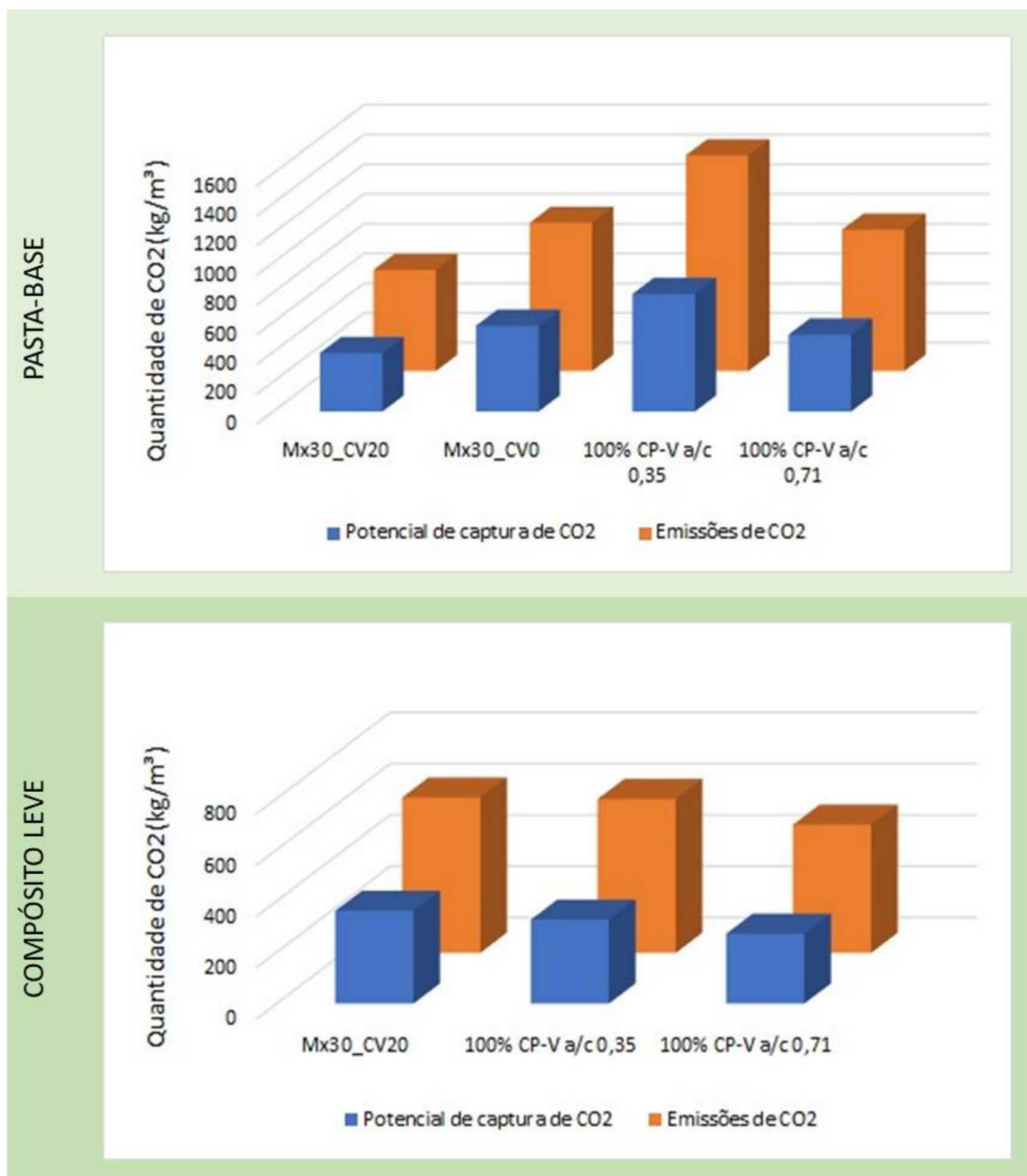
O potencial teórico de captura de carbono foi determinado com base na estequiometria de carbonatos formados a partir dos materiais empregados. A Tabela 19 apresenta os resultados para as pastas e para o compósito. Junto ao potencial teórico, são apresentados os valores de emissões de CO₂. A Figura 55 apresenta a comparação gráfica dos valores estimados.

Tabela 19 – Potencial teórico de captura de CO₂ e emissões de CO₂

	Traço	Consumo de cimento (kg/m ³)	Potencial teórico de captura de CO ₂ (kg/m ³)	Emissões de CO ₂ (kg/m ³)
Pasta-base	Mx30_CV20	450	393,8	679,5
	Mx30_CV0	660	577,6	996,6
	100% CP-V a/c 0,35	1450	790,5	1450,0
	100% CP-V a/c 0,71	950	517,9	950,0
Compósito	Mx30_CV20	300	361,6	606,0
	100% CP-V a/c 0,35	600	327,1	600,0
	100% CP-V a/c 0,71	500	272,6	500,0

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 55 – Potencial de captura versus emissões de CO₂ das pastas e do compósito leve



Fonte: Elaborada pela autora.

O teor de substituição adicional de Cimento Portland por cinza volante, cuja contribuição à formação de carbonatos foi considerada nula e a massa específica inferior do MgO reativo, resultaram no menor potencial de carbonatação do traço Mx30_CV20. O consumo de cimento por metro cúbico neste caso é bem inferior aos demais traços tirando assim uma parcela bastante representativa na equação de potencial de carbonatação das pastas. Por outro lado, a substituição de Cimento Portland por cinza volante reduz as emissões atreladas a este traço.

Nos compósitos, com a aproximação dos valores de consumo de cimento por metro cúbico, há também um estreitamento entre diferenças de emissões. O emprego de MgO aumenta as emissões em 6 kgCO₂/m³, porém o potencial de captura aumenta em cerca de 35 kg/m³.

4.3.2 Eficiência de captura de CO₂ dos compósitos

A Tabela 20 mostra os resultados de eficiência de captura de CO₂. Esta estimativa foi realizada apenas para os compósitos, uma vez que as pastas não foram submetidas à análise termogravimétrica.

Tabela 20 – Eficiência de captura de CO₂

Traço	Tipo de cura	Potencial teórico de captura de CO ₂ (%)	Perda de massa entre 500 e 850°C (%)	Eficiência de captura de CO ₂ (%)
Mx30_CV20	CO ₂	71,16	12,38	17,40
	CO ₂ + úmida	71,16	13,08	18,38
	Ar	71,16	10,34	14,53
100% CP-V a/c 0,35	CO ₂	54,52	16,78	30,78
100% CP-V a/c 0,71	CO ₂	54,52	16,18	29,68

Fonte: Elaborada pela autora.

Como visto em resultados anteriores, a carbonatação do compósito se mostrou falha. As quantidades remanescentes de hidróxidos disponíveis para carbonatação reduzem a eficiência de captura de carbono nos traços com incorporação de MgO.

Modificações no processo de cura poderiam elevar consideravelmente o sequestro de carbono nas amostras contendo MgO. Já nas amostras de referência, se considerarmos os resultados de análise termogravimétrica, nos quais os picos de hidróxido de cálcio foram praticamente extintos, não é possível afirmar que um aumento considerável na eficiência seja promovido com modificações no processo de cura, uma vez que os principais compostos carbonatáveis já reagiram.

4.3.3 Avaliação por desempenho: Intensidade de CO₂

A Tabela 21 apresenta o índice chamado de intensidade de CO₂. Ele considera as emissões de cada traço por MPa atingido. Foram consideradas as quantidades estimadas de liberação de CO₂, com base na bibliografia, considerando a queima da matéria-prima. Para o cálculo de intensidade foi selecionada a maior resistência (em

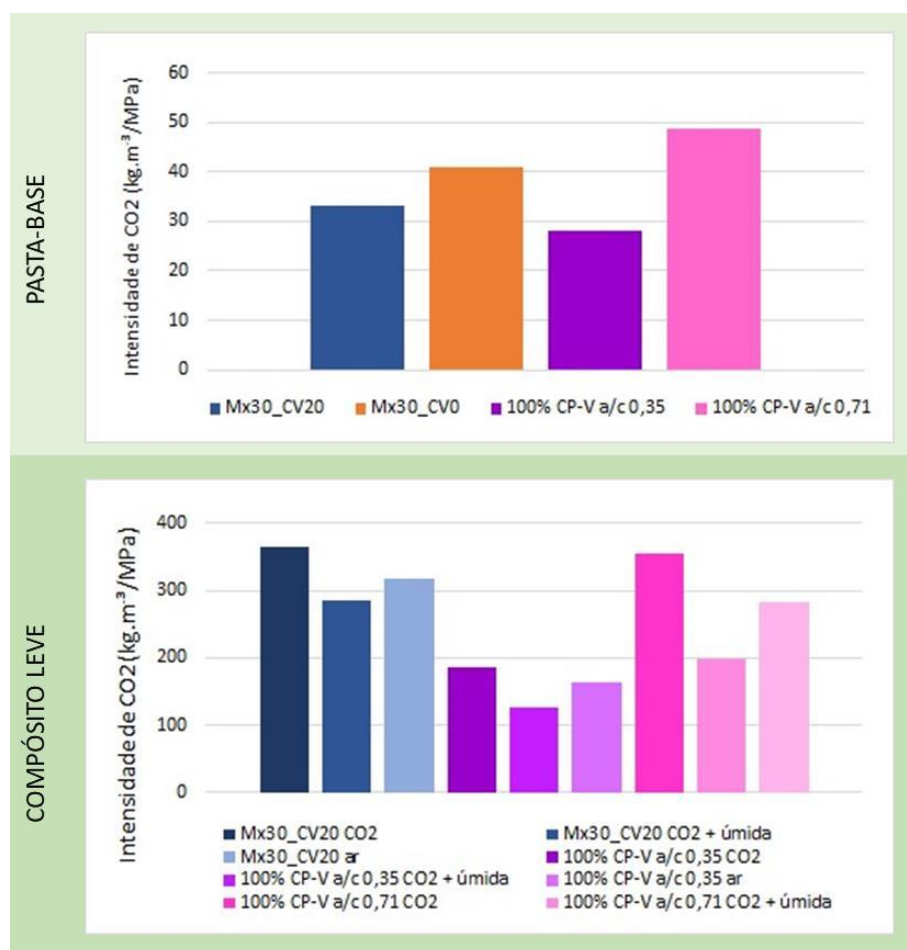
MPa) atingida aos 28 dias para cada traço. A Figura 56 apresenta a comparação gráfica dos valores obtidos.

Tabela 21 – Intensidade de CO₂

	Traço	Tipo de cura	Intensidade de CO ₂ (kg.m ⁻³ /MPa)
Pasta-base	Mx30_CV20	CO ₂	33,3
	Mx30_CV0	CO ₂	40,8
	100% CP-V a/c 0,35	CO ₂	27,9
	100% CP-V a/c 0,71	CO ₂	48,6
Compósito	Mb30_CV20	CO ₂	365,1
		CO ₂ + úmida	285,8
		ar	317,3
	100% CP-V a/c 0,35	CO ₂	185,2
		CO ₂ + úmida	127,7
		ar	163,0
	100% CP-V a/c 0,71	CO ₂	354,6
		CO ₂ + úmida	197,6
		ar	282,5

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 56 – Intensidade de CO₂ (em kg.m⁻³/MPa)



Fonte: Elaborada pela autora.

A avaliação de desempenho das pastas mostra que a substituição de Cimento Portland por MgO e Cinza Volante reduz consideravelmente as emissões por MPa atingido, em comparação ao traço de referência de mesma relação água/aglomerante. Neste caso, as resistências foram muito próximas, assim, a maior contribuição seria da parcela referente à substituição por cinza volante.

O traço com substituição de Cimento Portland apenas por MgO também mostrou resultado melhor do que a pasta referência a/agl 0,71. Porém, aqui, as resistências atingidas pelas pastas contendo 30% de MgO e carbonatadas foram fator predominante para a redução de emissões.

O traço referência a/c 0,35 apresenta o menor indicador, ainda que seja muito próximo do traço Mx30_CV20. O elevado consumo de cimento por metro cúbico, levou ao alto teor de emissões do traço de referência, o que acabou compensando negativamente as elevadas resistências obtidas por este traço.

Acredita-se que através de estudos para a redução de água demandada pelas pastas contendo óxido de magnésio, seja possível elevar a resistência à compressão aprimorando ainda mais o fator de intensidade de CO₂.

No caso dos compósitos, a avaliação de intensidade demonstra a ineficiência do processo de carbonatação e ressalta a importância que este tipo de cura tem em elementos produzidos com MgO, tanto na aquisição de resistência, quanto no equilíbrio de emissões *versus* captura de dióxido de carbono.

5 CONCLUSÃO

Neste item são apresentadas as principais conclusões realizadas a partir dos resultados obtidos. Ainda, são feitas sugestões para trabalhos futuros a partir das lacunas identificadas durante a pesquisa.

5.1 Considerações Finais

Neste item são feitas considerações a respeito das análises em pasta-base e compósito leve de forma individual e uma conclusão a respeito do uso de ligante com MgO e cinza volante na produção de compósito.

5.1.1 Considerações em relação às pastas

Quanto ao emprego de diferentes óxidos de magnésio, é possível afirmar que as diferenças entre os óxidos A, B e C (entenda-se como área superficial, massa específica e atividade acética) não exerceram influência significativa nos resultados de resistência à compressão. Os perfis obtidos através de difração de raios-x também foram bastante semelhantes.

Entretanto, percebeu-se alterações do ponto de vista prático, como por exemplo na trabalhabilidade das pastas, tendo maior demanda de aditivo superplastificante as que incluíam MgO dos tipos A e C.

As pastas com incorporação de MgO com substituição de 30% (em massa) de Cimento Portland, mostraram resultados promissores quanto ao ganho de resistência, quando submetidas à cura com carbonatação, seja com incorporação ou não de cinza volante. A carbonatação levou ao aumento de até 13 MPa aos 7 dias em amostras contendo MgO, enquanto em amostra de referência contribui para o ganho de 6 MPa.

A substituição de fases como hidróxido de cálcio e magnésio por calcita e calcita magnesiana contribuem para a mitigação de retração e elevam a resistência à compressão. Apesar disso, a retração em pastas contendo MgO e relação água/aglomerante de 0,71 permanece maior ao longo de 21 dias, quando comparada aos traços de referência.

A presença de cinza volante tende a prejudicar o comportamento de variação dimensional, aumentando os índices de retração linear livre. A explicação pode estar

na maneira como a cinza reage com os compostos precipitados em sua superfície e como sua reação tardia altera o teor de compostos hidratados responsáveis pela estabilidade volumétrica do material.

É possível produzir pastas com substituição de Cimento Portland por MgO – combinado ou não à cinza volante – com melhores indicadores ambientais, em termos de balanço de CO₂. Considerando o desempenho mecânico demonstrado neste estudo, pastas com substituição de 30% de Cimento Portland por MgO reativo apresentam intensidade de CO₂ (em kg.m⁻³/MPa) 33% menor do que pastas contendo apenas Cimento Portland.

5.2.2 Considerações em relação ao compósito

A elevada porosidade do compósito leve facilita a difusão de dióxido de carbono através do material, o que pode acelerar as reações de carbonatação. Entretanto, quando aplicada em idades muito iniciais, a formação de calcita – incluindo calcita magnesiana – precipitada em torno das partículas de hidróxido de magnésio, acaba por criar uma camada passivada, inibindo a carbonatação do restante da brucita.

Observa-se assim, a ineficiência da carbonatação como meio de acelerar o ganho de resistência, cujo potencial foi comprovado através do estudo da pasta-base.

Existe, portanto, uma velocidade ideal para a carbonatação de compósitos com incorporação de óxido de magnésio, de maneira que a maior quantidade possível de hidróxidos de magnésio e cálcio estejam disponíveis para a combinação com dióxido de carbono.

A cura com carbonatação seguida de cura úmida, aponta para uma solução quanto à eficiência da carbonatação em produtos com ligante à base de MgO. O fornecimento de água ao sistema, repõe, ao menos em parte, a quantidade perdida durante a pré-secagem e a cura com carbonatação. Desta forma, a dissolução dos hidróxidos em meio aquoso é facilitada e são retomadas as reações de carbonatação.

Não foram observadas formações representativas de silicatos de magnésio, que contribuíssem na resistência em elevadas temperaturas do compósito leve. Apesar disto, nota-se uma discreta diferença dos compósitos contendo MgO em relação aos demais, quando avaliada a resistência residual. Ganha-se cerca de 10% de resistência à compressão residual, quando empregado MgO reativo.

5.2.2 Considerações gerais

A utilização de ligante ternário a base de cimento Portland, MgO reativo e cinza volante é viável e permite a redução de consumo de cimento para obtenção de mesma classe de resistência à compressão. A cura com carbonatação mostra-se como uma alternativa de tratamento da matriz ternária, como visto através do desempenho de pastas, porém, o tempo e intensidade da exposição ao CO₂ deve ser alterado considerando a porosidade do material e o teor de água pré-cura, controlado através do período de pré-secagem.

Ensaio complementares como microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, poderiam auxiliar na interpretação dos resultados obtidos, através do melhor entendimento dos processos ocorridos e compostos formados. Entretanto, estas avaliações não fazem parte do escopo deste trabalho.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Alguns pontos observados durante o estudo merecem destaque e são sugeridos como assuntos para trabalhos futuros:

- a) redução de demanda de água do MgO reativo: a alta demanda de água apresentada pelo óxido acaba prejudicando a resistência à compressão de pastas e conseqüentemente de produtos produzidos a partir delas. Sugere-se o estudo de meios para a redução do consumo de água das misturas através de aditivos ou agentes dispersantes;
- b) definição de velocidade ideal de carbonatação em ligantes com incorporação de MgO, uma vez que o hidróxido de magnésio apresenta um comportamento distinto do hidróxido de cálcio em questões de velocidade de solubilização. Acredita-se que períodos de cura alternados (CO₂ e úmida) poderiam promover melhorias, atingindo elevadas eficiências na carbonatação de ligantes à base de MgO;
- c) desenvolvimento de métodos específicos para quantificação de captura de CO₂ em ligantes compostos. Os métodos aplicados pelos autores, apesar de amplamente difundidos e aceitos, apresentam deficiências, seja pelo

acúmulo de erros em procedimentos experimentais, seja pela baixa representatividade de amostras para ensaios em microescala.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, L. F. *et al.* Mechanisms of magnesium oxide hydration. **Ceramica**, v. 53, n. 328, p. 368-372, 2007.
- ANDREW, R. M. Global CO₂ emissions from cement production 1928-2018. **Earth System Science**, n. 11, p. 1675-1710, 2019
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10636**: paredes divisórias sem função estrutural – determinação da resistência ao fogo. Rio de Janeiro: ABNT, 1989.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 13440**: blocos de concreto celular autoclavado – métodos de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 15261**: argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos – determinação da variação dimensional (retração ou expansão linear). Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 16697**: cimento Portland – requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 5739**: concreto – ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro: ABNT, 2018b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9833**: concreto fresco – determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico. Rio de Janeiro: ABNT, 2009.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Magnesita. Brasília, DF: Agência Nacional de Mineração, 20 mar. 2020. Disponível em: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/pasta-sumario-brasileiro-mineral-2018>. Acesso em: 30 jul. 2021
- BUTT, D. P. *et al.* Kinetics of thermal dehydroxylation and carbonation of magnesium hydroxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 7, p. 1892-1998, 1996.
- CARDARELLI, F. **Ceramics, refractories and glasses**. Londres: Springer, 2013.
- CHANG, J. J. *et al.* Mechanical properties of carbonated concrete. **Journal of the Chinese Institute of Engineers**, v. 26, n. 4, p. 513-522, 2003.
- CHAU, C. K.; LI, Z. Accelerated reactivity assessment of light burnt magnesium oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 5, p. 1640-1645, 2008.

COLE, W. F.; DEMEDIUK, T. X-ray, thermal, and dehydration studies on magnesium oxychlorides. **Australian Journal of Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 234-251, 1955.

COPPOLA, L. *et al.* Binders alternative to Portland cement and waste management for sustainable construction – part 1. **Journal of Applied Biomaterials and Functional Materials**, v. 16, n. 3, p. 186-202, 2018.

CRIPPA, M. *et al.* JRC Science for Policy Report. **Fossil CO₂ and GHG emissions of all world countries**. Luxemburgo: Publications Office of the European Union, 2019. Disponível em: <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC117610>. Acesso em: 19 set. 2019.

CWIRZEN, A.; HABERMEHL-CWIRZEN, K. Effects of reactive magnesia on microstructure and frost durability of Portland cement-based binders. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. 12, p. 1941-1950, 2013.

DENG, D. The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 9, p. 1311-1317, 2003.

DUNG, N. T.; UNLUER, C. Development of MgO concrete with enhanced hydration and carbonation mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 160-169, 2018.

EL-GAWWAD, H. A.; EL-AWNEY, S. A. E. M. Effect of reactive magnesium oxide on properties of alkali activated slag geopolymer cement pastes. **Ceramics – Silikaty**, v. 59, n. 1, p. 37-47, 2015.

FEITKNECHT, W.; BRAUN, H. Der mechanismus der hydratation von magnesiumoxid mit wasserdampf. **Helvetica Chimica Acta**, v. 50, n. 7, p. 2040-2053, 1967.

FERNÁNDEZ, A. I. *et al.* Kinetic study of carbonation of MgO slurries. **Hydrometallurgy**, v. 53, n. 2, p. 155-167, 1999.

GARTNER, E.; SUI, T. Alternative cement clinkers. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 27-39, 2018.

GCP. *In*: GLOBAL Carbon Atlas. [Paris], 2019. Disponível em: www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions. Acesso em: 10 jan. 2020.

GHENAI, C. *et al.* Combustion and emissions analysis of Spent Pot lining (SPL) as alternative fuel in cement industry. **Science of the Total Environment**, v. 684, p. 519-526, 2019.

GONÇALVES, T. *et al.* Hydration of reactive MgO as partial cement replacement and its influence on the macroperformance of cementitious mortars. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, p. 1-12, 2019.

HANSEN, B. S.; SHANNON, J.; HOWARD, I. L. Improved understanding of concrete compressive strength utilizing cement paste testing. **Advances in Civil Engineering Materials**, v. 8, n. 1, 2019. doi: 10.1520/ACEM20180134

HANU, L. G. *et al.* Development of polymer – ceramic composites for improved fire resistance. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 154, p. 401-407, 2004.

HARRISON, A. J. W. **Reactive magnesium oxide cements**. Depositante: Tececo Pty Ltd, Tasmania (Austrália). US 7,347,896 B2. Depósito: 21 dez. 2004. Concessão: 25 mar. 2008.

HUSILLOS RODRÍGUEZ, N.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; BLANCO-VARELA, M. T. Activated carbon as an alternative fuel – effect of carbon ash on cement clinkerization. **Journal of Cleaner Production**, v. 119, p. 50-58, 2016.

JANG, J. G.; LEE, H. K. Microstructural densification and CO₂ uptake promoted by the carbonation curing of belite-rich Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 82, p. 50-57, 2016.

JUENGER, M. C. G.; SNELLINGS, R.; BERNAL, S. A. Supplementary cementitious materials: new sources, characterization, and performance insights. **Cement and Concrete Research**, v. 122, p. 257-273, 2019.

KAUTZMANN, V. O. **Aplicação de cura com carbonatação no desenvolvimento de concreto celular**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Civil) – Universidade do Vale do Rio dos Sinos, São Leopoldo, 2018.

KEARSLEY, E. P.; MOSTERT, H. F. Designing mix composition of foamed concrete with high fly ash contents. **Use of Foamed Concrete in Construction**, v. 2005, p. 29-36, 1 jan. 2005.

KHANGAONKAR, P. R.; OTHMAN, R.; RANJITHAM, M. Studies on particle breakage during hydration of calcined magnesite. **Minerals Engineering**, v. 3, n. 1-2, p. 227-235, 1990.

KHUNTHONGKEAW, J.; TANGTERMSIRIKUL, S.; LEELAWAT, T. A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. **Construction and Building Materials**, v. 20, n. 9, p. 744-753, 2006.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.01.052>

KRAMER, D. A. **Minerals Year Book**. Virgínia: USGS, Reston, 2002.

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

LI, Z. *et al.* Effect of the MgO/silica fume ratio on the reaction process of the MgO-SiO₂-H₂O system. **Materials**, v. 12, n. 1, p. 1-12, 2018.

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

LISKA, M.; AL-TABBAA, A. Ultra-green construction: reactive MgO masonry products. **Proceedings of Institution of Civil Engineers: Waste and Resource Management**, v. 162, n. 4, p. 185-196, 2009.

LOTTHENBACH, B. *et al.* Magnesium and calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 77, p. 60-68, 2015.

MAGNESITE. *In*: MINDAT. [Peekskill], c2021. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-2482.html>. Acesso em: 30 jul. 2021.

MO, L. *et al.* Development of low-carbon cementitious materials via carbonating Portland cement–fly ash–magnesia blends under various curing scenarios: a comparative study. **Journal of Cleaner Production**, v. 163, p. 252-261, 2017.

MO, L.; PANESAR, D. K. Accelerated carbonation – a potential approach to sequester CO₂ in cement paste containing slag and reactive MgO. **Cement and Concrete Composites**, v. 43, p. 69-77, 2013.

MOFFAT, E. G.; THOMAS, M. A.; FAHIM, A. Performance of high-volume fly ash concrete in marine environment. **Cement and Concrete Research**, v. 102, p. 127-135, 2017.

MONTLE, J. F.; MAYHAN, K. G. The role of magnesium oxychloride as a fire-resistive material. **Fire Technology**, v. 10, n. 3, p. 201-210, 1974.

OLIVIER, J.G.J.; PETERS, J. A. H. W. **Trends in global CO₂ and total greenhouse gas emissions**: 2018 report. Holanda do Sul: PBL Report, 05 dez. 2018. Disponível em: <https://www.pbl.nl/en/publications/trends-in-global-co2-and-total-greenhouse-gas-emissions-2018-report>. Acesso em: 30 mar. 2021.

OLIVINE group. *In*: MINDAT. [Peekskill], c2021. Disponível em: <https://www.mindat.org/min-29264.html>. Acesso em: 30 jul. 2021.

OSTOVARI, H. *et al.* From unavoidable CO₂ source to CO₂ sink? – a cement industry based on CO₂ mineralization. **Environmental Science and Technology**, v. 55, n. 8, p. 5212-5223, 2021.

OUYANG, K. *et al.* An overview on the efficiency of different pretreatment techniques for recycled concrete aggregate. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, 2020.

PANESAR, D. K.; MO, L. Properties of binary and ternary reactive MgO mortar blends subjected to CO₂ curing. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 40-49, 2013.

PROVIS, J. L. Alkali-activated materials. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 40-48, 2018.

RELATÓRIOS de ensaio. *In*: ITAIMBÉ. [S.l.], 2021. Disponível em: <https://www.cimentoitambe.com.br/relatorios-de-ensaio/?pro=371&chave=2020-13>. Acesso em: 01 jul. 2021.

RIGAZZO, A. O. **Reforço em pilares de concreto armado por cintamento externo com mantas flexíveis de fibras de carbono**. 2003. 126 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

ROSSITER, W.; BROWN, P. Magnesium Oxychloride-based foam thermal insulation: an initial investigation. *In*: MCELROY, D.; KIMPFLIN, J. (eds.). **Insulation materials, testing and applications**. West Conshohocken, Pensilvânia, EUA: ASTM International, 1990. p. 38-51.

ROSTAMI, V. *et al.* Microstructure of cement paste subject to early carbonation curing. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 186-193, 2012.

ROSTAMI, V.; SHAO, Y.; BOYD, A. J. Durability of concrete pipes subjected to combined steam and carbonation curing. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 8, p. 3345-3355, 2011.

ROY, D. M. Alkali activated cements, opportunities, and challenges. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 249-254, 1999.

RUAN, S.; UNLUER, C. Comparative life cycle assessment of reactive MgO and Portland cement production. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 258-273, 2016.

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

SAHA, A. K. Effect of class F fly ash on the durability properties of concrete. **Sustainable Environment Research**, v. 28, n. 1, p. 25-31, 2018.

SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Magnesia sinter hydration-dehydration behavior in refractory castables. **Ceramica**, v. 54, n. 330, p. 145-151, 2008.

SANDBERG, B.; MOSBERG, T. Use of Elkem Microsilica in binder systems for ultra-low cement castables and basic, "cement-free" castables. **American Ceramic Society**, v. 4, p. 245-258, 1989.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials**. Flórida, EUA: CRC Press, 2016.

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

SHAO, Y.; EL-HASSAN, H. CO₂ utilization in concrete. **Sustainable Construction Materials and Technologies**, VOLUME, PÁGINAS, 2013.

SHI, C. *et al.* Accelerated carbonation as a fast curing technology for concrete blocks. **Sustainable and Nonconventional Constructions Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites**, v. 2017, p. 313-341, 2017.

SHI, C.; HE, F.; WU, Y. Effect of pre-conditioning on CO₂ curing of lightweight concrete blocks mixtures. **Construction and Building Materials**, v. 26, n. 1, p. 257-267, 2012.

SI, Y. *et al.* Ultralight and fire-resistant ceramic nanofibrous aerogels with temperature-invariant superelasticity. **Science Advances**, v. 4, n. 4, p. 1-9, 2018.

SISOMPHON, K.; FRANKE, L. Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 12, p. 1647-1653, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.014>

SMITHSON, G. L.; BAKHSHI, N. N. The kinetics and mechanism of the hydration of magnesium oxide in a batch reactor. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 47, n. 6, p. 508-513, 1969.

SOBRE a Ibar Nordeste. *In*: IBAR. Brumado, c2016. Disponível em: www.ibarnordeste.com.br/quem-somos. Acesso em: 13 jan. 2020.

STATISTA. *In*: GLOBAL CO2 emissions. [Nova York], 2019. Disponível em: <https://www.statista.com/statistics/263980/forecast-of-global-carbon-dioxide-emissions/>. Acesso em: 10 jan. 2020.

SUN, C. *et al.* Effects of foaming agent type on the workability, drying shrinkage, frost resistance and pore distribution of foamed concrete. **Construction and Building Materials**, v. 186, p. 833-839, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.019>

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

TANAÇAN, L.; ERSOY, H. Y.; ARPACIOĞLU, Ü. Effect of high temperature and cooling conditions on aerated concrete properties. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 3, p. 1240-1248, 2009.

TONELLI, M. *et al.* Traditional Portland cement and MgO-based cement: a promising combination?. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 99, p. 158-167, 2017.

UNLUER, C. Investigating the carbonation and mechanical performance of reactive MgO cement based concrete mixes. **Nano Hybrids and Composites**, v. 19, n. 1, p. 23-33, 2018.

UNLUER, C.; AL-TABBAA, A. Enhancing the carbonation of MgO cement porous blocks through improved curing conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 59, p. 55-65, 2014.

UNLUER, C.; AL-TABBAA, A. Enhancing the carbonation of MgO cement porous blocks through improved curing conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 59, p. 55-65, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.02.005>

VÅGERÖ, O. **Alternatives to CCS in the Norwegian cement industry**. Estocolmo, Suécia: Platon, 2020.

VANDEPERRE, L. J.; AL-TABBAA, A. Accelerated carbonation of reactive MgO cements. **Advances in Cement Research**, v. 19, n. 2, p. 67-79, 2007.

VOHRA, R. N. *et al.* **Recovery of common salt and marine chemicals from brine.** Depositante: Council of Scientific and Industrial Research, New Delhi (Índia). US 6,776,972 B2. Depósito: 29 out. 2001. Concessão: 17 ago. 2004. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/ac/3a/45/cf9184750b0f12/US6776972.pdf>. Acesso em: 29 maio 2020.

WALLING, S. A.; PROVIS, J. L. Magnesia-based cements: a journey of 150 years, and cements for the future?. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 7, p. 4170-4204, 2016.

WANG, D.; ZHU, J.; HE, F. Quantification and micro-mechanisms of CO₂ sequestration in magnesia-lime-fly ash/slag solidified soils. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 91, 2019.

WEI, J.; CHEN, Y.; LI, Y. Reaction mechanism between MgO and microsilica at room temperature. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 21, n. 2, p. 88-91, 2006.

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

WU, H. L. *et al.* Development of reactive MgO-based Engineered Cementitious Composite (ECC) through accelerated carbonation curing. **Construction and Building Materials**, v. 191, p. 23-31, 2018.

XUAN, D.; ZHAN, B.; POON, C. S. Development of a new generation of eco-friendly concrete blocks by accelerated mineral carbonation. **Journal of Cleaner Production**, v. 133, p. 1235-1241, 2016.

YANG, H. *et al.* Effect of limestone powder in manufactured sand on the hydration products and microstructure of recycled aggregate concrete. **Construction and Building Materials**, v. 188, p. 1045-1049, 2018.

YI, Y. L. *et al.* Initial investigation into the carbonation of MgO for soil stabilisation. **Proceedings of 18th International Conference on Soil Mechanics and Geotechnical Engineering: Challenges and Innovations in Geotechnics (ICSMGE)**, v. 3, p. 2641-2644, 2013.

YU, M. Y.; LEE, J. Y.; CHUNG, C. W. The application of various indicators for the estimation of carbonation and pH of cement based materials. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 38, n. 5, p. 534-540, 2010.

ZHAN *et al.* Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties. **Construction and Building Materials**, v. 67(A), p. 3-7, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.008>

ZHANG, D. *et al.* Characterization of Magnesium Silicate Hydrate (MSH) gel formed by reacting MgO and Silica Fume. **Materials**, v. 11(6), n. 909, p. 1-15, 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11060909>

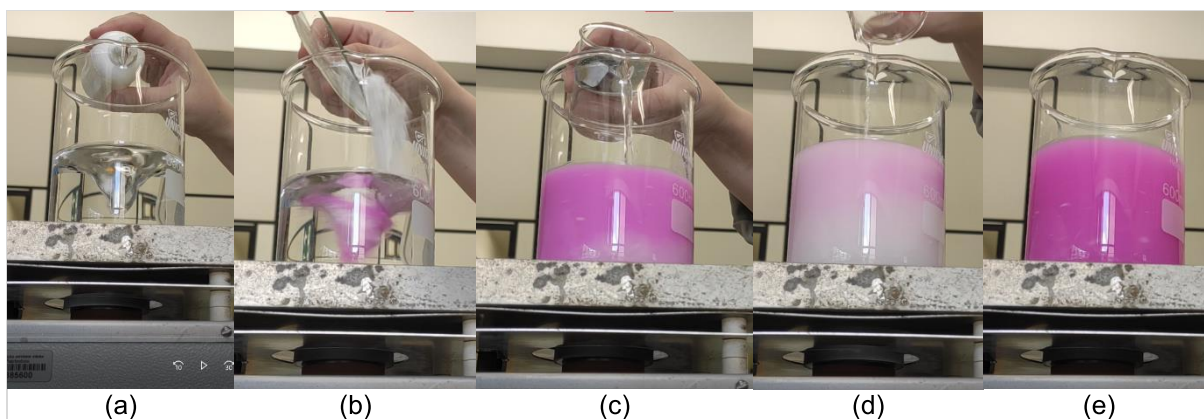
ZHANG, D.; SHAO, Y. Effect of early carbonation curing on chloride penetration and weathering carbonation in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 516-526, 2016.

APÊNDICE A – MÉTODO DE DETERMINAÇÃO DE REATIVIDADE DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO

Apresenta-se, neste item, o método utilizado na determinação de reatividade dos óxidos de magnésio utilizados.

O procedimento consistiu em estabilizar 300 ml de água destilada a 25 °C, a qual foram acrescentadas 7 gotas de fenolftaleína (Figura 57 (a)). Após, introduziu-se 5 g do óxido a ser analisado e a solução foi agitada por 10 s na velocidade de 2500 rpm (Figura 57(b)). Adicionou-se 10 ml de ácido acético 1,0 N enquanto ocorria a agitação (Figura 57(c)). Assim, a solução assume uma coloração branca (Figura 57 (d)) e, por fim, fez-se o registro do tempo até que a solução apresentasse a cor rosa (Figura 57e). A média de 3 leituras dos tempos de viragem para coloração rosa foram registrados e são apresentados na Tabela 9, junto aos valores de referência, extraídos da bibliografia.

Figura 57 – Etapas de teste de atividade acética dos óxidos de magnésio



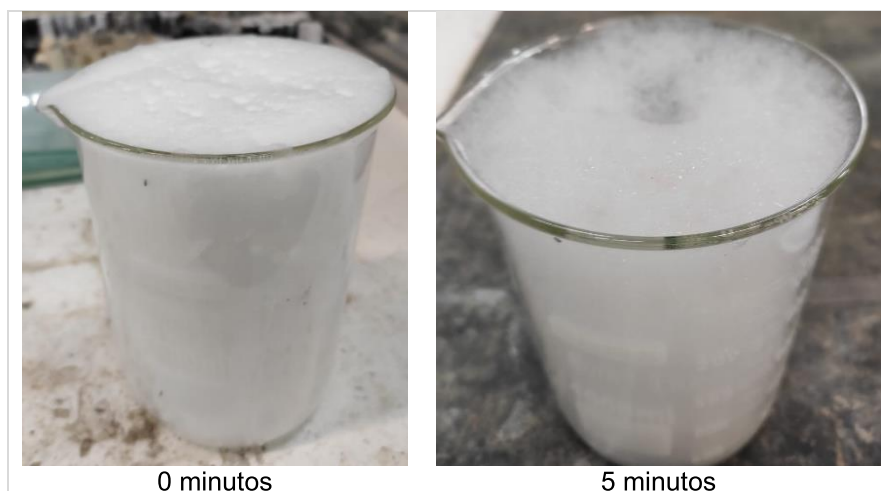
Fonte: Registrada pela autora.

APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DE TEOR DE ADITIVO ESPUMÍGENO ATRAVÉS DE CARACTERIZAÇÃO DA ESPUMA

Para determinar qual a relação ideal de aditivo para a obtenção de uma espuma estável, propôs-se uma breve caracterização de espumas formadas pelos teores de 1, 2 e 3% de massa de aditivo em relação à massa de água.

A estabilidade da espuma foi avaliada com base nos procedimentos descritos por Sun *et al.* (2018). A primeira avaliação estava relacionada à perda de volume de espuma ao longo do tempo. Para isso, a espuma foi depositada em béquer graduado de 1000 ml, onde seriam feitas as leituras de perda de volume com intervalos de 10 minutos. Entretanto, observou-se que a leitura de perda de volume era impossibilitada, uma vez que a espuma não perdia volume no sentido linear da graduação do bequer e sim que havia uma perda de densidade, conforme Figura 58.

Figura 58 – Comportamento da espuma ao longo do tempo



Fonte: Registrada pela autora.

Dessa forma, optou-se pela avaliação de estabilidade da espuma através da avaliação de deposição de líquido no fundo do recipiente, ao longo do tempo.

A segunda avaliação diz respeito à resistência da espuma. Para isso adicionou-se uma esfera plástica de 2,2 g e 26,5 mm de diâmetro sobre a espuma em recipiente transparente, determinando o tempo para que a esfera chegasse ao fundo do mesmo.

A Tabela 22 apresenta os registros das avaliações das espumas com diferentes teores de aditivo.

Tabela 22 – Registros de ensaios de caracterização de espuma

Teores de aditivo	1 %	2%	3%
Estabilidade ao longo do tempo			
Tempo	Volume de líquido produzido		
5 min	30 ml	17 ml	13 ml
10 min	41 ml	23 ml	19 ml
15 min	52 ml	45 ml	33 ml
Resistência mecânica			
Tempo de percurso da esfera até o fundo do recipiente	12 min	13 min	16 min

Fonte: Elaborada pela autora.

O tempo de mistura, foi definido através de critério visual, como sendo igual a um minuto, período suficiente para o desaparecimento de bolhas de maiores dimensões, com espuma atingindo um aspecto de clara em neve e não havendo deposição de líquido no fundo do recipiente de mistura. A Figura 59 apresenta o aspecto da espuma após um minuto de agitação e os instrumentos utilizados para sua geração.

Figura 59 – Aspecto final da espuma



Fonte: Registrada pela autora.

APÊNDICE C – ESTUDO-PILOTO

Neste item são apresentadas as avaliações feitas durante a fase de Estudo-piloto, com o intuito de contribuir para estudos futuros. Para facilitar a compreensão, o item foi subdividido de acordo com as contribuições a cada fase do estudo.

C.1 Mistura

O óxido de magnésio se apresentou como um material de reduzida massa unitária, ocupando volume muito superior às mesmas massas de cinza e cimento. Dessa forma, verificou-se a impossibilidade de depositar a totalidade desse material na cuba do misturador, uma vez que apenas a massa do óxido já ocupava os cerca de 3 litros disponíveis para a produção da pasta.

Optou-se por introduzir a água de mistura junto com o óxido de magnésio, o que reduzia seu volume, possibilitando a entrada dos demais sólidos. Entretanto, diante da alta reatividade do óxido, ocorria hidratação precoce com elevação significativa da temperatura e endurecimento ainda durante a mistura.

Dessa forma, a solução encontrada foi a pré-mistura de todos os sólidos e o fracionamento do material para introdução na mistura, método mais bem descrito no item 3.3.

C.2 Uso de hexametáfosfato

Na tentativa de reduzir o teor total de água da mistura, a fim de obter um produto mais resistente, verificou-se a viabilidade do emprego de aditivo dispersante.

Com base no que é apresentado por bibliografia, empregou-se hexametáfosfato de sódio como dispersante, uma vez que as partículas muito finas de óxido de magnésio e de cinza volante levam ao aumento da demanda de água da mistura. O aditivo foi introduzido em teores variando de 0,5 a 1%, em massa, das quantidades de óxido de magnésio e cinza volante somadas. Os teores foram adotados com base no estudo elaborado por Zhan, Vandeperre e Cheesman (2014), cuja demanda de água das pastas sofreu redução para teores de até 1%.

Entretanto, a utilização do hexametáfosfato não se apresentou satisfatória, uma vez que não reduziu a demanda de água e ocorreu floculação de partículas, prejudicando a homogeneidade das misturas.

C.3 Adensamento e moldagem

Outro aspecto que exigiu maior atenção foi a escolha de técnica de adensamento e moldagem. A pasta contendo apenas materiais de reduzida granulometria, apresentava comportamento semelhante ao de massas acrílicas. Desta forma, o uso de colher para inserção nas fôrmas ou de hastes ou bastões para adensamento não se mostrou adequado, uma vez que a pasta se conformava ao formato do instrumento.

A agitação em mesa vibratória para concreto, se mostrou eficiente para o adensamento, entretanto, houve elevada perda de material na base das fôrmas.

Assim, a introdução do material nos moldes com o auxílio de invólucro plástico e conformação com auxílio de espátula metálica, mostrou-se o método mais adequado para o preparo dos corpos de prova.

C.4 Emprego de aditivo superplastificante

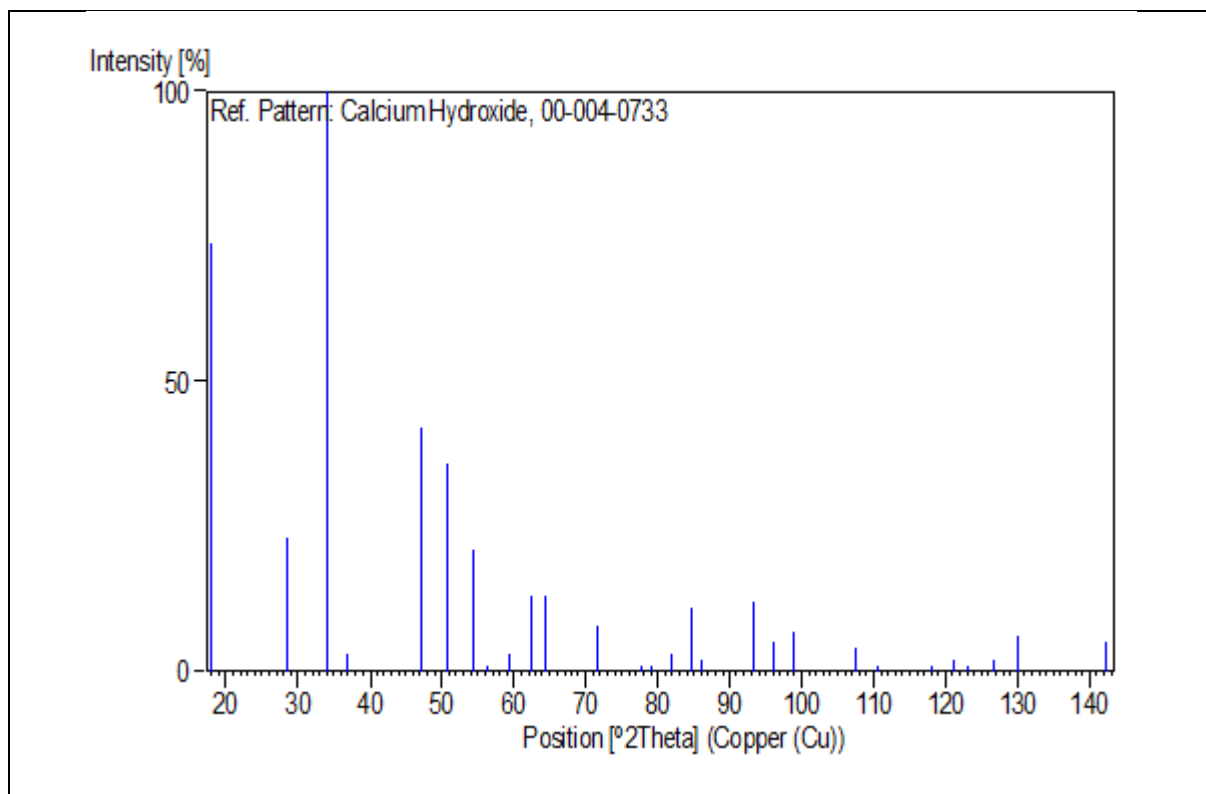
Apesar de terem sido definidas as quantidades de água necessárias para atingir a consistência de projeto de cada material, de forma individual, observou-se que as misturas apresentavam uma ligeira redução na trabalhabilidade. A interação das partículas, com um melhor empacotamento, pode ter interferido na trabalhabilidade da pasta. Dessa forma, foram definidos teores para cada traço, necessários para alcançar o espalhamento ideal.

APÊNDICE D – FICHAS CRISTALOGRÁFICAS

A seguir, apresentam-se as fichas cristalográficas utilizadas para a identificação dos picos nos difratogramas interpretados.

D.1 Hidróxido de cálcio

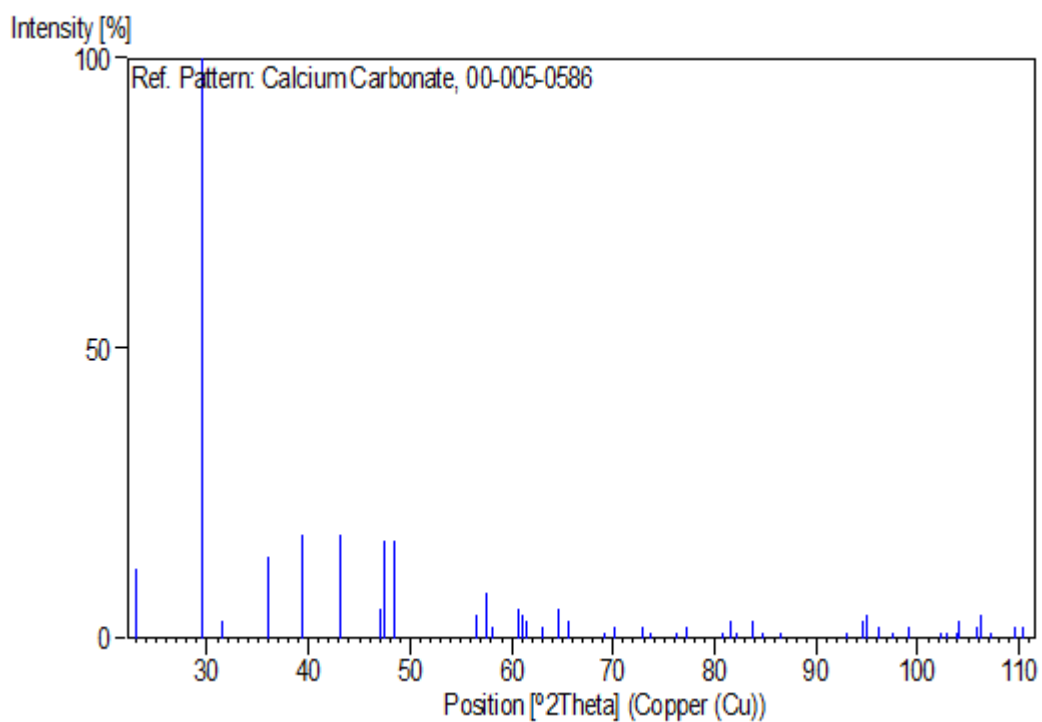
Nome de Mineral					Portlandita		
Nome do composto					Hidróxido de cálcio		
Fórmula Química					Ca(OH) ₂		
Código de referência					00-004-0733		
Sistema cristalino					Hexagonal		
Qualidade					<i>Indexed (I)</i>		
	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
	1	0	0	1	4,90000	18,089	74,0
	2	1	0	0	3,11200	28,662	23,0
	3	1	0	1	2,62800	34,089	100,0
	4	0	0	2	2,44700	36,697	3,0
	5	1	0	2	1,92700	47,124	42,0
	6	1	1	0	1,79600	50,795	36,0
	7	1	1	1	1,68700	54,337	21,0
	8	0	0	3	1,63400	56,253	1,0
	9	2	0	0	1,55700	59,304	3,0
	10	2	0	1	1,48400	62,540	13,0
	11	1	1	2	1,44900	64,228	13,0
	12	2	0	2	1,31400	71,779	8,0
	13	0	0	4	1,22800	77,699	1,0
	14	1	1	3	1,21100	79,001	1,0
	15	2	1	0	1,17620	81,825	3,0
	16	2	1	1	1,14320	84,724	11,0
	17	2	0	3	1,12750	86,187	2,0
	18	2	1	2	1,05990	93,232	12,0
	19	3	0	0	1,03660	95,993	5,0
	20	3	0	1	1,01430	98,830	7,0
	21	2	1	3	0,95510	107,513	4,0
	22	1	0	5	0,93690	110,607	1,0
	23	2	2	0	0,89790	118,161	1,0
	24	2	2	1	0,88380	121,285	2,0
	25	3	0	3	0,87600	123,125	1,0
	26	3	1	0	0,86230	126,584	2,0
	27	2	1	4	0,84950	130,125	6,0
	28	3	1	2	0,81400	142,281	5,0



D.2 Carbonato de cálcio

Nome de Mineral	Calcita						
Nome do composto	Carbonato de cálcio						
Fórmula Química	CaCO ₃						
Código de referência	00-005-0586						
Sistema cristalino	Romboédrica						
Qualidade	Star (S)						
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]	
1	0	1	2	3,86000	23,022	12,0	
2	1	0	4	3,03500	29,406	100,0	
3	0	0	6	2,84500	31,418	3,0	
4	1	1	0	2,49500	35,966	14,0	
5	1	1	3	2,28500	39,402	18,0	
6	2	0	2	2,09500	43,146	18,0	
7	0	2	4	1,92700	47,124	5,0	
8	0	1	8	1,91300	47,490	17,0	
9	1	1	6	1,87500	48,514	17,0	
10	2	1	1	1,62600	56,555	4,0	
11	1	2	2	1,60400	57,402	8,0	
12	1	0	10	1,58700	58,075	2,0	
13	2	1	4	1,52500	60,678	5,0	
14	2	0	8	1,51800	60,987	4,0	
15	1	1	9	1,51000	61,345	3,0	
16	1	2	5	1,47300	63,060	2,0	
17	3	0	0	1,44000	64,678	5,0	

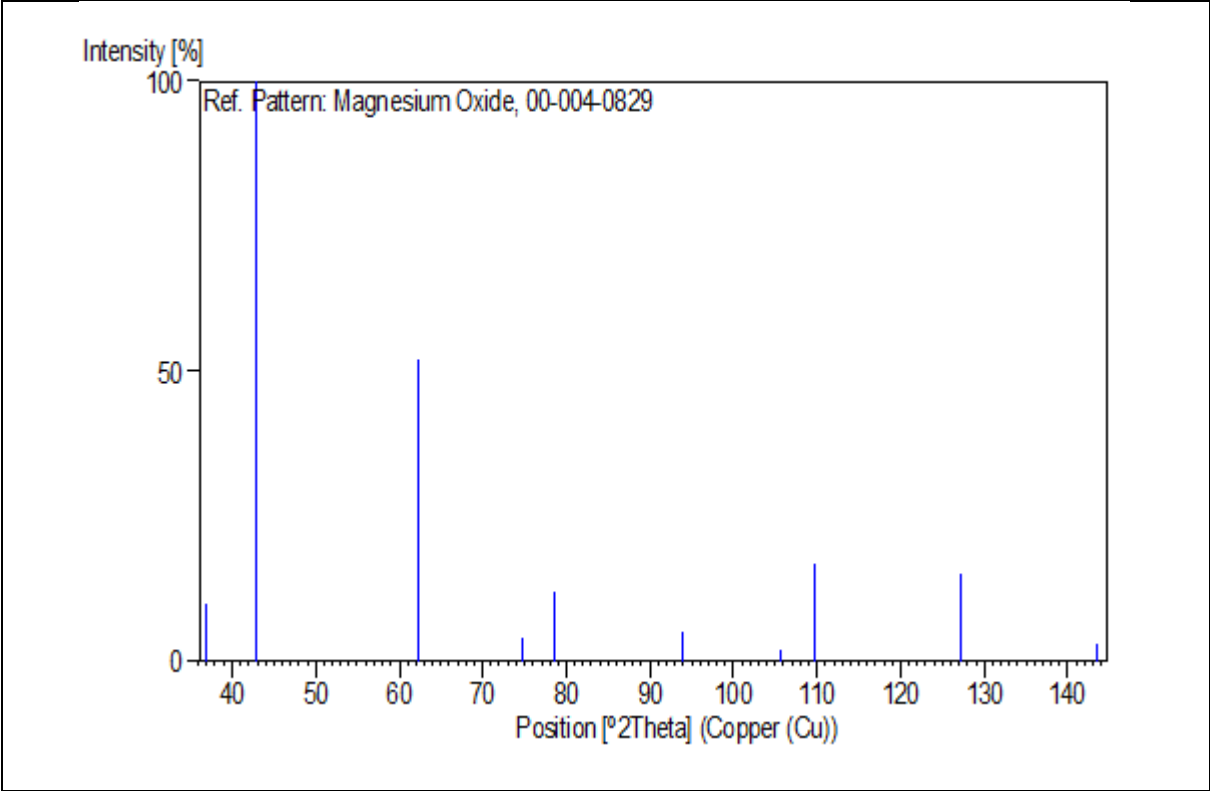
18	0	0	12	1,42200	65,599	3,0
19	2	1	7	1,35600	69,231	1,0
20	0	2	10	1,33900	70,238	2,0
21	1	2	8	1,29700	72,870	2,0
22	3	0	6	1,28400	73,729	1,0
23	2	2	0	1,24700	76,300	1,0
24	1	1	12	1,23500	77,177	2,0
25	3	1	2	1,18690	80,933	1,0
26	2	1	10	1,17950	81,547	3,0
27	0	1	14	1,17280	82,113	1,0
28	1	3	4	1,15380	83,767	3,0
29	2	2	6	1,14250	84,788	1,0
30	1	2	11	1,12440	86,483	1,0
31	2	0	14	1,06130	93,072	1,0
32	4	0	4	1,04730	94,701	3,0
33	3	1	8	1,04470	95,011	4,0
34	1	0	16	1,03520	96,165	2,0
35	2	1	13	1,02340	97,647	1,0
36	3	0	12	1,01180	99,161	2,0
37	3	2	1	0,98950	102,242	1,0
38	2	3	2	0,98460	102,952	1,0
39	1	3	10	0,97820	103,899	1,0
40	1	2	14	0,97670	104,124	3,0
41	3	2	4	0,96550	105,846	2,0
42	0	4	8	0,96360	106,145	4,0
43	0	2	16	0,95620	107,334	1,0
44	4	1	0	0,94290	109,561	2,0
45	2	2	12	0,93760	110,484	2,0



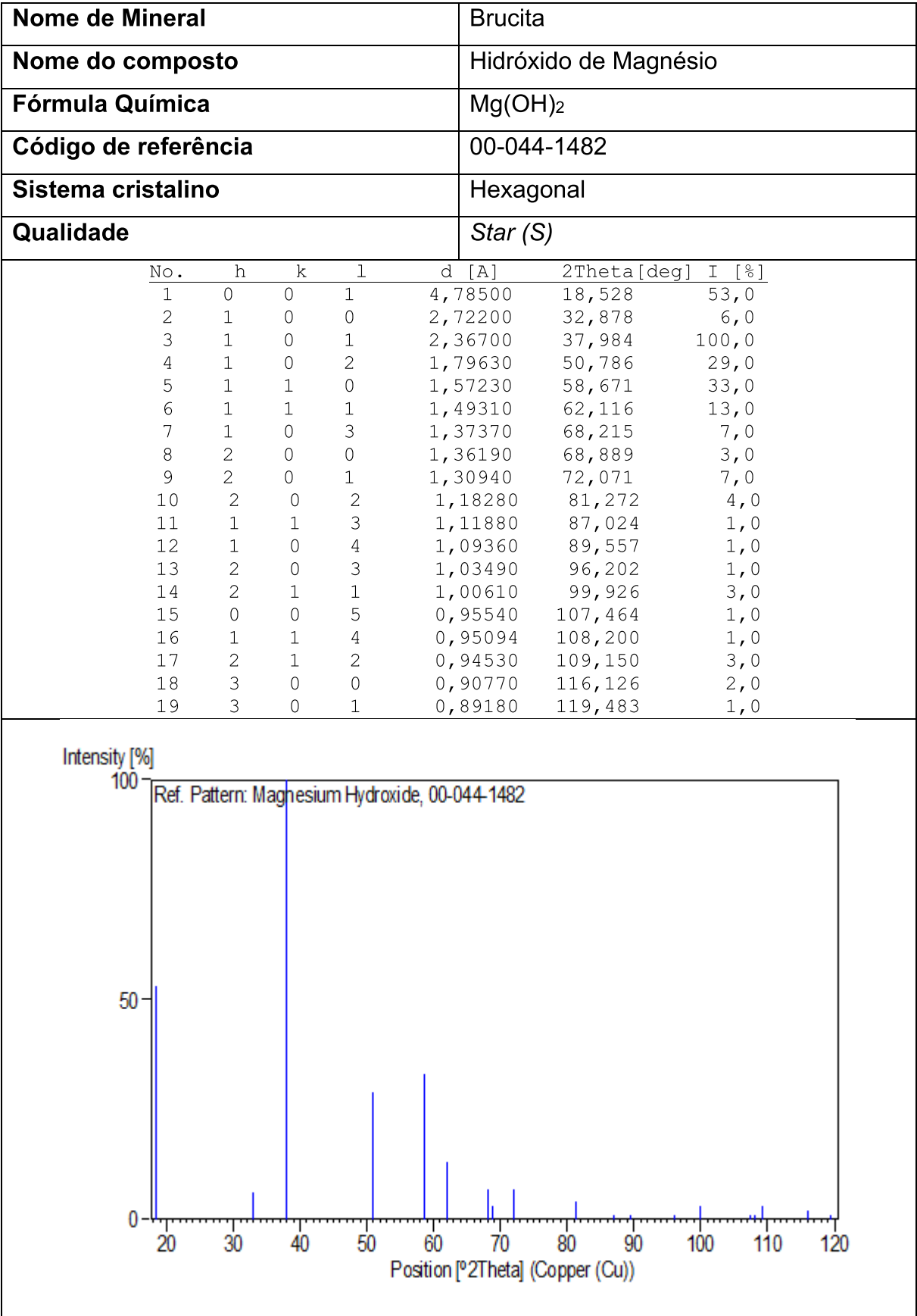
D.3 Óxido de Magnésio

Nome de Mineral	Periclásio
Nome do composto	Óxido de Magnésio
Fórmula Química	MgO
Código de referência	00-004-0829
Sistema cristalino	Cúbico
Qualidade	Star (S)

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2,43100	36,947	10,0
2	2	0	0	2,10600	42,909	100,0
3	2	2	0	1,48900	62,306	52,0
4	3	1	1	1,27000	74,679	4,0
5	2	2	2	1,21600	78,613	12,0
6	4	0	0	1,05330	93,994	5,0
7	3	3	1	0,96650	105,689	2,0
8	4	2	0	0,94190	109,733	17,0
9	4	2	2	0,86000	127,196	15,0
10	5	1	1	0,81090	143,585	3,0

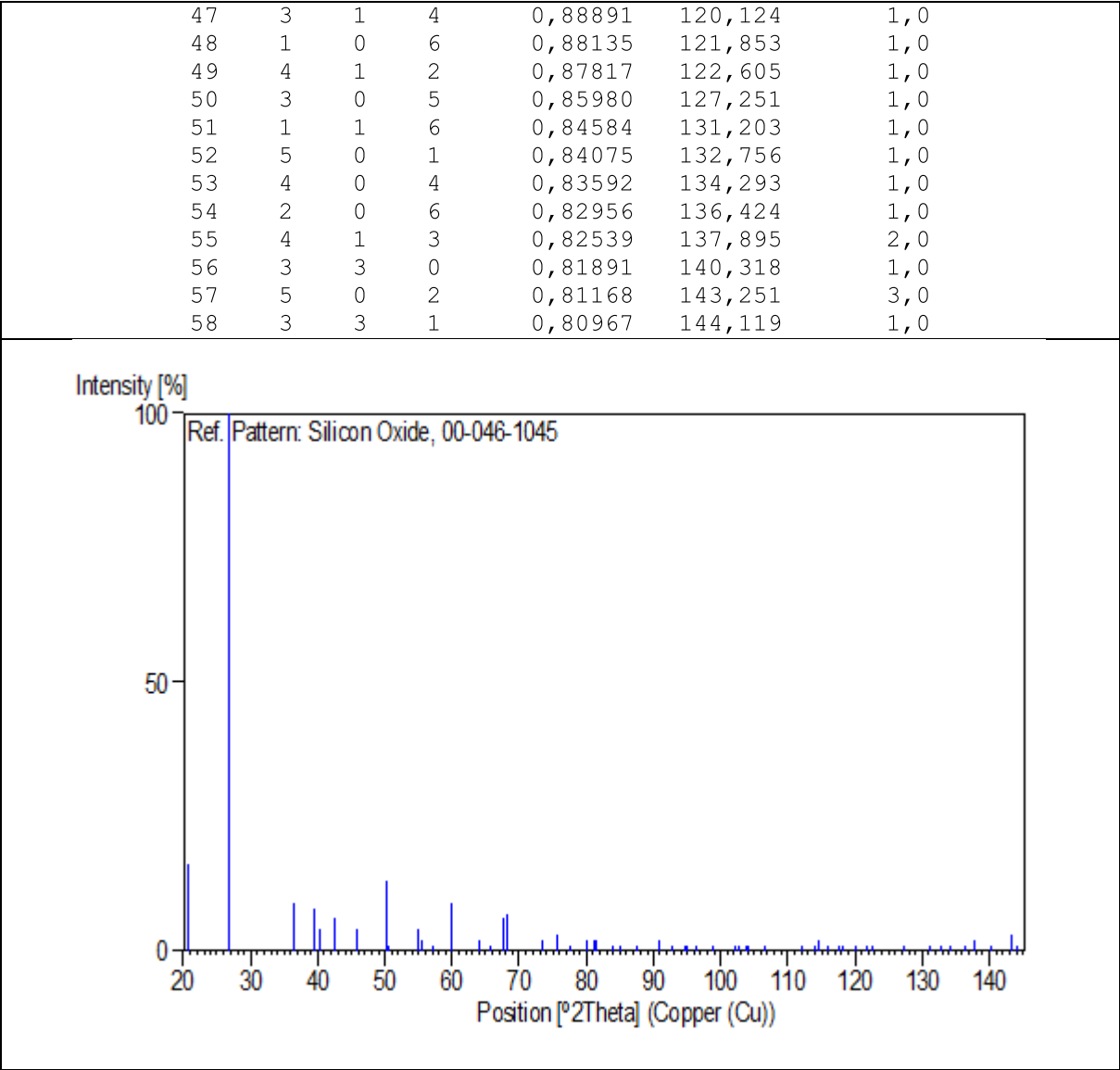


D.4 Hidróxido de magnésio



D.5 Óxido de silício

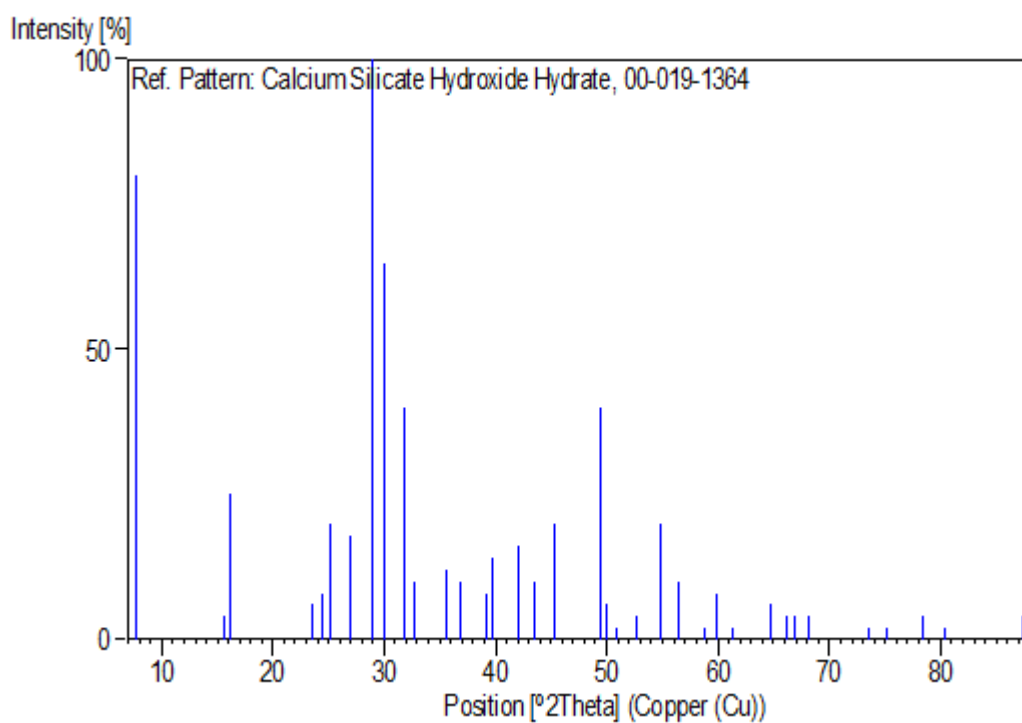
Nome de Mineral	Quartzo						
Nome do composto	Óxido de silício						
Fórmula Química	SiO ₂						
Código de referência	00-046-1045						
Sistema cristalino	Hexagonal						
Qualidade	Star (S)						
	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
	1	1	0	0	4,25499	20,860	16,0
	2	1	0	1	3,34347	26,640	100,0
	3	1	1	0	2,45687	36,544	9,0
	4	1	0	2	2,28149	39,465	8,0
	5	1	1	1	2,23613	40,300	4,0
	6	2	0	0	2,12771	42,450	6,0
	7	2	0	1	1,97986	45,793	4,0
	8	1	1	2	1,81796	50,139	13,0
	9	0	0	3	1,80174	50,622	1,0
	10	2	0	2	1,67173	54,875	4,0
	11	1	0	3	1,65919	55,325	2,0
	12	2	1	0	1,60827	57,235	1,0
	13	2	1	1	1,54153	59,960	9,0
	14	1	1	3	1,45289	64,036	2,0
	15	3	0	0	1,41841	65,786	1,0
	16	2	1	2	1,38210	67,744	6,0
	17	2	0	3	1,37496	68,144	7,0
	18	3	0	1	1,37188	68,318	5,0
	19	1	0	4	1,28791	73,468	2,0
	20	3	0	2	1,25595	75,660	3,0
	21	2	2	0	1,22832	77,675	1,0
	22	2	1	3	1,19982	79,884	2,0
	23	2	2	1	1,19779	80,047	1,0
	24	1	1	4	1,18399	81,173	2,0
	25	3	1	0	1,18017	81,491	2,0
	26	3	1	1	1,15298	83,840	1,0
	27	2	0	4	1,14065	84,957	1,0
	28	3	0	3	1,11455	87,439	1,0
	29	3	1	2	1,08155	90,831	2,0
	30	4	0	0	1,06380	92,788	1,0
	31	1	0	5	1,04772	94,651	1,0
	32	4	0	1	1,04380	95,119	1,0
	33	2	1	4	1,03461	96,238	1,0
	34	2	2	3	1,01490	98,751	1,0
	35	1	1	5	0,98958	102,231	1,0
	36	3	1	3	0,98725	102,567	1,0
	37	3	0	4	0,97834	103,877	1,0
	38	3	2	0	0,97617	104,203	1,0
	39	3	2	1	0,96078	106,593	1,0
	40	4	1	0	0,92853	112,114	1,0
	41	3	2	2	0,91816	114,061	1,0
	42	4	0	3	0,91606	114,467	2,0
	43	4	1	1	0,91518	114,639	2,0
	44	2	2	4	0,90889	115,885	1,0
	45	0	0	6	0,90085	117,537	1,0
	46	2	1	5	0,89719	118,313	1,0



D.6 Tobermorita 11A

Nome de Mineral	Tobermorita 11A						
Nome do composto	Óxido de silício						
Fórmula Química	SiO ₂						
Código de referência	00-019-1364						
Sistema cristalino	Ortorrômbico						
Qualidade	Indexed (I)						
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]	
1	0	0	2	11,30000	7,818	80,0	
2	0	0	4	5,67000	15,616	4,0	
3	2	0	1	5,48000	16,161	25,0	
4	0	0	6	3,78000	23,517	6,0	
5	0	2	1	3,64000	24,435	8,0	

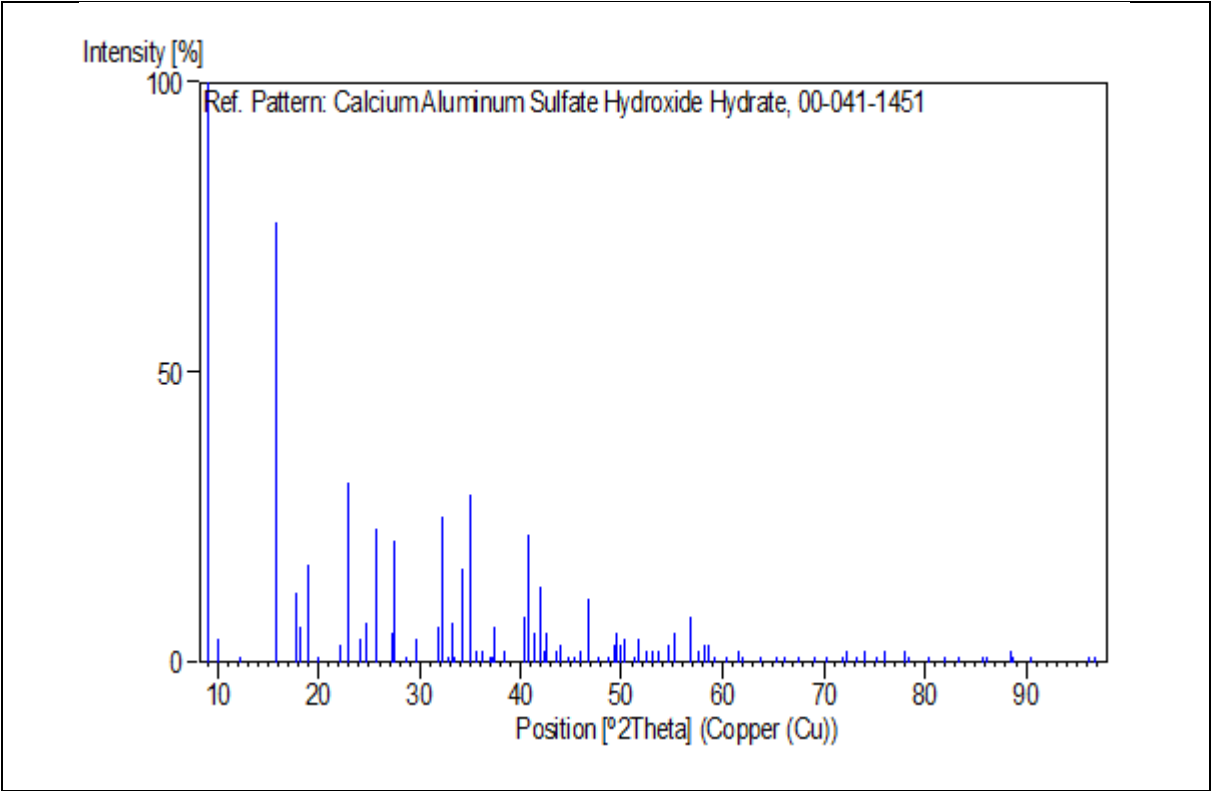
6	2	0	5	3,53000	25,208	20,0
7	3	1	1	3,31000	26,914	18,0
8	2	2	0	3,08000	28,967	100,0
9	2	2	2	2,98000	29,961	65,0
10	4	0	0	2,82000	31,704	40,0
11	4	0	2	2,73800	32,680	10,0
12	4	0	4	2,52600	35,510	12,0
13	0	2	7	2,43400	36,900	10,0
14	2	0	9	2,29700	39,188	8,0
15	4	0	6	2,26400	39,783	14,0
16	5	1	1	2,14600	42,071	16,0
17	4	2	4	2,08000	43,473	10,0
18	4	0	8	2,00100	45,282	20,0
19	4	2	7	1,84200	49,440	40,0
20	6	0	3	1,82200	50,020	6,0
21	5	1	7	1,79500	50,826	2,0
22	1	3	9	1,73800	52,618	4,0
23	6	2	0	1,67300	54,830	20,0
24	6	0	7	1,62700	56,517	10,0
25	1	1	14	1,57100	58,724	2,0
26	7	1	3	1,54100	59,983	8,0
27	4	4	3	1,51000	61,345	2,0
28	6	2	8	1,44000	64,678	6,0
29	1	5	4	1,41200	66,123	4,0
30	8	0	2	1,39900	66,817	4,0
31	7	1	8	1,37500	68,142	4,0
32	3	5	6	1,28600	73,595	2,0
33	0	0	18	1,26300	75,164	2,0
34	8	2	7	1,21900	78,383	4,0
35	8	2	8	1,19400	80,353	2,0
36	9	3	0	1,11500	87,395	4,0



D.7 Etringita

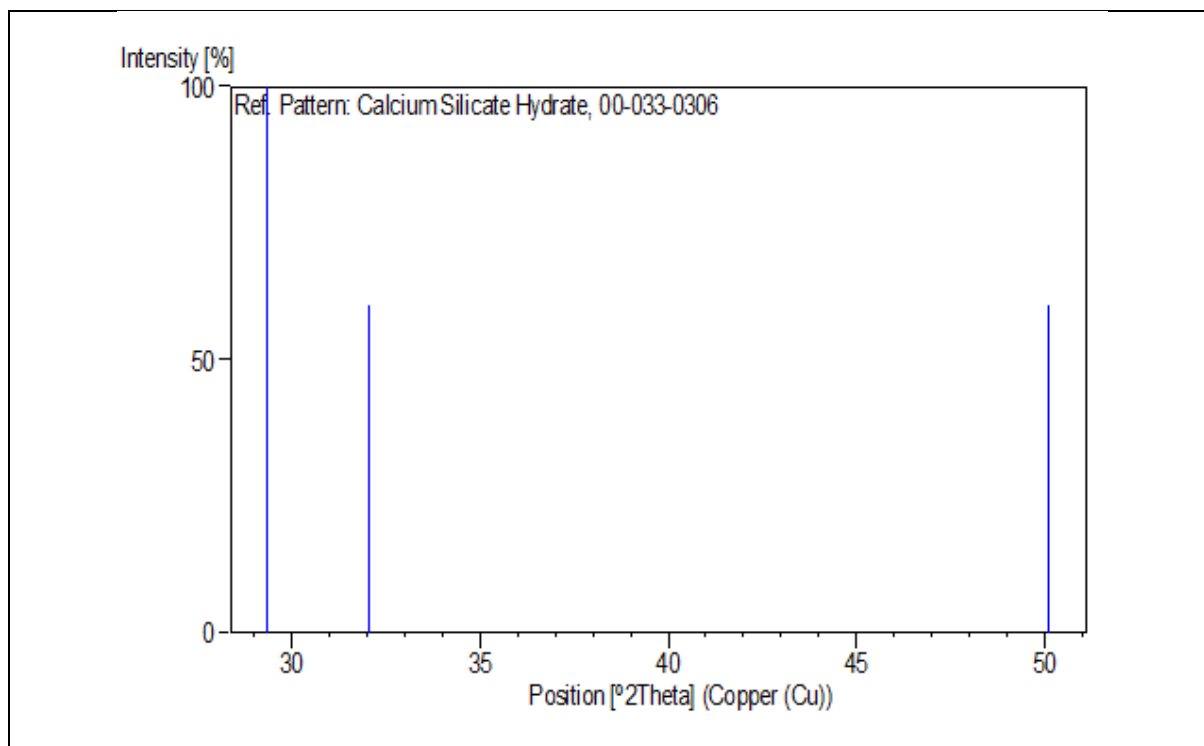
Nome de Mineral	Etringita						
Nome do composto	-						
Fórmula Química	$\text{Ca}_6\text{Al}_2 (\text{SO}_4)_3 (\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$						
Código de referência	00-041-1451						
Sistema cristalino	Hexagonal						
Qualidade	Star (s)						
	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
	1	1	0	0	9,72000	9,091	100,0
	2	1	0	1	8,85000	9,987	4,0
	3	1	0	2	7,20000	12,283	1,0
	4	1	1	0	5,61000	15,784	76,0
	5	1	1	2	4,97000	17,832	12,0
	6	2	0	0	4,85900	18,243	6,0
	7	1	0	4	4,68900	18,911	17,0
	8	2	0	2	4,42500	20,050	1,0
	9	2	0	3	4,01700	22,111	3,0
	10	1	1	4	3,87300	22,944	31,0
	11	2	1	0	3,67300	24,212	4,0
	12	2	0	4	3,59800	24,724	7,0
	13	2	1	2	3,47500	25,614	23,0
	14	2	1	3	3,26600	27,284	5,0
	15	3	0	0	3,24000	27,507	21,0
	16	3	0	2	3,10100	28,766	1,0
	17	1	1	6	3,01100	29,645	4,0
	18	2	2	0	2,80600	31,867	6,0
	19	3	0	4	2,77200	32,268	25,0
	20	2	2	2	2,71400	32,977	1,0
	21	3	1	0	2,69600	33,204	7,0
	22	0	0	8	2,67600	33,459	1,0
	23	3	1	2	2,61400	34,277	16,0
	24	2	1	6	2,56000	35,023	29,0
	25	3	1	3	2,52200	35,568	2,0
	26	2	2	4	2,48500	36,116	2,0
	27	4	0	0	2,43000	36,963	1,0
	28	1	1	8	2,41600	37,185	1,0
	29	3	0	6	2,39900	37,458	6,0
	30	2	0	8	2,34400	38,371	2,0
	31	3	2	0	2,23000	40,416	8,0
	32	2	2	6	2,20600	40,875	22,0
	33	3	2	2	2,18300	41,325	5,0
	34	3	1	6	2,15100	41,969	13,0
	35	3	2	3	2,12800	42,444	2,0
	36	4	1	0	2,12100	42,591	5,0
	37	4	1	2	2,08000	43,473	2,0
	38	3	2	4	2,05800	43,962	3,0
	39	3	1	7	2,02200	44,786	1,0
	40	1	1	10	2,00000	45,306	1,0
	41	4	1	4	1,97100	46,011	2,0
	42	5	0	0	1,94400	46,687	11,0
	43	4	0	7	1,90300	47,755	1,0
	44	3	3	0	1,87000	48,652	1,0
	45	2	1	10	1,85000	49,212	3,0
	46	3	3	2	1,84200	49,440	5,0

47	4	2	1	1,83000	49,787	3,0
48	4	2	2	1,81000	50,375	4,0
49	0	0	12	1,78400	51,161	1,0
50	3	3	4	1,76600	51,721	4,0
51	5	1	0	1,74500	52,391	2,0
52	5	1	2	1,72300	53,112	2,0
53	5	0	6	1,70500	53,717	2,0
54	3	1	10	1,67700	54,688	3,0
55	4	1	8	1,66200	55,223	5,0
56	5	1	4	1,66000	55,296	5,0
57	6	0	0	1,62000	56,783	8,0
58	4	3	0	1,59800	57,637	2,0
59	4	1	9	1,58300	58,236	3,0
60	4	2	7	1,57400	58,601	3,0
61	2	0	13	1,56000	59,179	1,0
62	3	3	8	1,53300	60,328	1,0
63	4	1	10	1,50700	61,481	2,0
64	5	2	4	1,49400	62,075	1,0
65	2	0	14	1,45900	63,736	1,0
66	5	2	6	1,42700	65,341	1,0
67	1	0	15	1,41200	66,123	1,0
68	5	3	0	1,38800	67,417	1,0
69	4	4	4	1,35700	69,173	1,0
70	6	0	9	1,33900	70,238	1,0
71	5	0	12	1,31400	71,779	1,0
72	6	2	4	1,30700	72,224	2,0
73	2	0	16	1,29000	73,330	1,0
74	4	2	12	1,27900	74,065	2,0
75	3	2	14	1,26100	75,304	1,0
76	7	1	4	1,25200	75,941	2,0
77	5	4	3	1,22500	77,926	2,0
78	6	1	10	1,21800	78,459	1,0
79	6	3	4	1,19400	80,353	1,0
80	4	2	14	1,17500	81,926	1,0
81	6	3	6	1,15800	83,395	1,0
82	7	1	9	1,13200	85,762	1,0
83	4	2	15	1,12700	86,235	1,0
84	7	1	10	1,10300	88,592	2,0
85	6	4	3	1,10100	88,796	1,0
86	8	1	6	1,08400	90,569	1,0
87	5	5	8	1,03400	96,313	1,0
88	8	2	5	1,02900	96,937	1,0



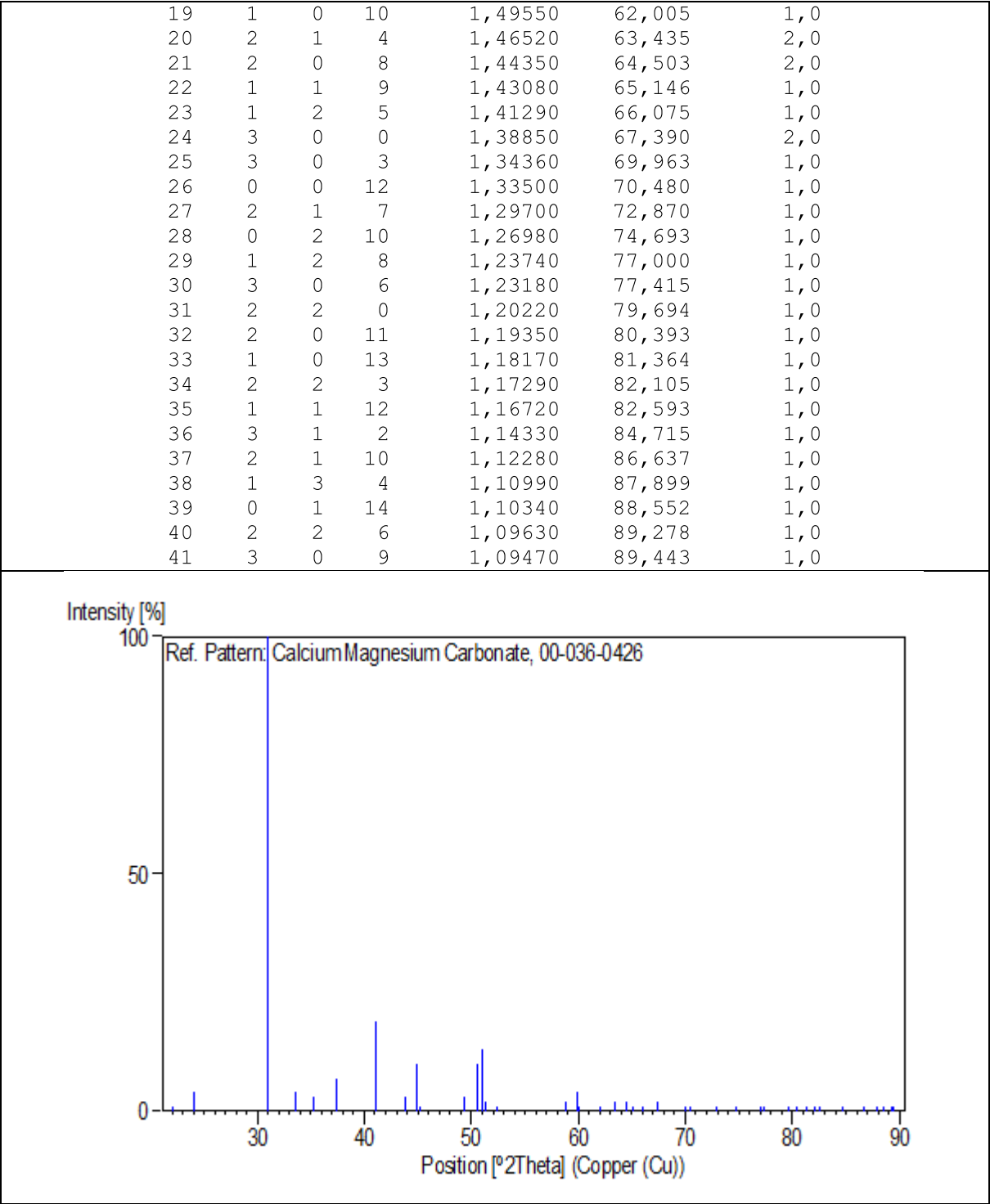
D.8 Silicato de cálcio hidratado

Nome de Mineral	Silicato de Cálcio Hidratado					
Nome do composto	-					
Fórmula Química	$\text{Ca}_{1.5}\text{SiO}_{3.5} \cdot x\text{H}_2\text{O}$					
Código de referência	00-033-0306					
Sistema cristalino	--					
Qualidade	--					
	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg] I [%]
	1				3,04000	29,356 100,0
	2				2,79000	32,054 60,0
	3				1,82000	50,079 60,0



D.9 Carbonato de cálcio magnésio (dolomita)

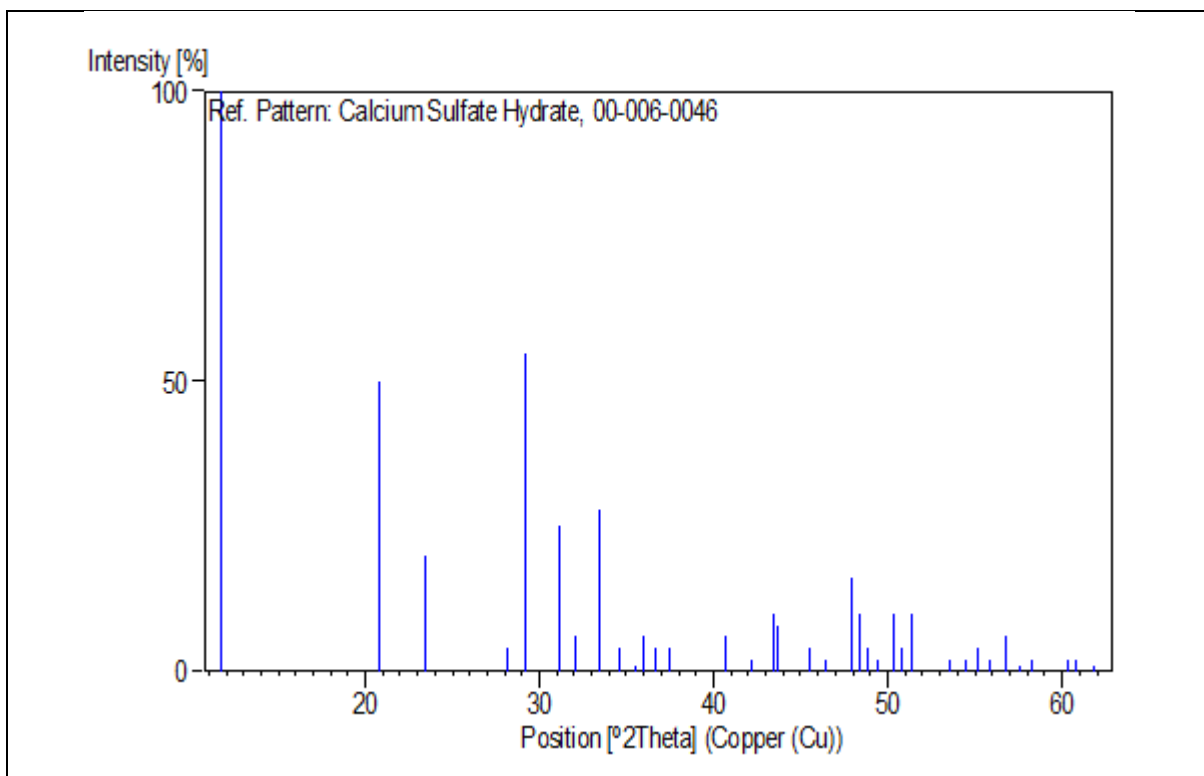
Nome de Mineral	Dolomita						
Nome do composto	Carbonato de cálcio magnésio						
Fórmula Química	CaMg(CO ₃) ₂						
Código de referência	00-036-0426						
Sistema cristalino	Romboédrico						
Qualidade	Star (s)						
	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
	1	1	0	1	4,03300	22,022	1,0
	2	0	1	2	3,69900	24,039	4,0
	3	1	0	4	2,88800	30,939	100,0
	4	0	0	6	2,67000	33,537	4,0
	5	0	1	5	2,53900	35,322	3,0
	6	1	1	0	2,40400	37,377	7,0
	7	1	1	3	2,19300	41,128	19,0
	8	0	2	1	2,06500	43,805	3,0
	9	2	0	2	2,01500	44,950	10,0
	10	1	0	7	2,00600	45,163	1,0
	11	0	2	4	1,84730	49,289	3,0
	12	0	1	8	1,80490	50,527	10,0
	13	1	1	6	1,78700	51,069	13,0
	14	0	0	9	1,78000	51,285	2,0
	15	2	0	5	1,74610	52,355	1,0
	16	2	1	1	1,56670	58,901	2,0
	17	1	2	2	1,54460	59,829	4,0
	18	0	2	7	1,54030	60,013	1,0



D.10 Sulfato de cálcio hidratado

Nome de Mineral	Gesso
Nome do composto	Sulfato de cálcio hidratado
Fórmula Química	CaSO ₄ · 2H ₂ O

Código de referência					00-006-0046		
Sistema cristalino					Moclínico		
Qualidade					Indexed (i)		
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]	
1	0	2	0	7,56000	11,696	100,0	
2	-1	2	1	4,27000	20,786	50,0	
3	0	3	1	3,79000	23,454	20,0	
4	-1	1	2	3,16300	28,191	4,0	
5	-1	4	1	3,05900	29,170	55,0	
6	0	0	2	2,86700	31,171	25,0	
7	-2	1	1	2,78600	32,102	6,0	
8	0	2	2	2,67900	33,421	28,0	
9	-2	0	2	2,59100	34,591	4,0	
10	0	6	0	2,53000	35,452	1,0	
11	2	0	0	2,49500	35,966	6,0	
12	-2	2	2	2,45000	36,650	4,0	
13	1	4	1	2,40000	37,442	4,0	
14	-1	5	2	2,21600	40,682	6,0	
15	-2	4	2	2,13900	42,215	2,0	
16	-1	2	3	2,08000	43,473	10,0	
17	-2	5	1	2,07300	43,627	8,0	
18	1	7	0	1,99000	45,547	4,0	
19	2	1	1	1,95300	46,459	2,0	
20	0	8	0	1,89800	47,889	16,0	
21	-1	4	3	1,87900	48,404	10,0	
22	-3	1	2	1,86400	48,818	4,0	
23	2	3	1	1,84300	49,412	2,0	
24	-2	6	2	1,81200	50,315	10,0	
25	-3	2	1	1,79600	50,795	4,0	
26	2	6	0	1,77800	51,347	10,0	
27	-2	5	3	1,71100	53,514	2,0	
28	-3	2	3	1,68400	54,442	2,0	
29	-3	4	1	1,66400	55,151	4,0	
30	-1	6	3	1,64500	55,844	2,0	
31	1	8	1	1,62100	56,745	6,0	
32	-3	5	2	1,59900	57,598	1,0	
33	-1	1	4	1,58400	58,195	2,0	
34	-2	8	2	1,53200	60,372	2,0	
35	1	2	3	1,52200	60,810	2,0	
36	-1	9	2	1,50000	61,799	1,0	



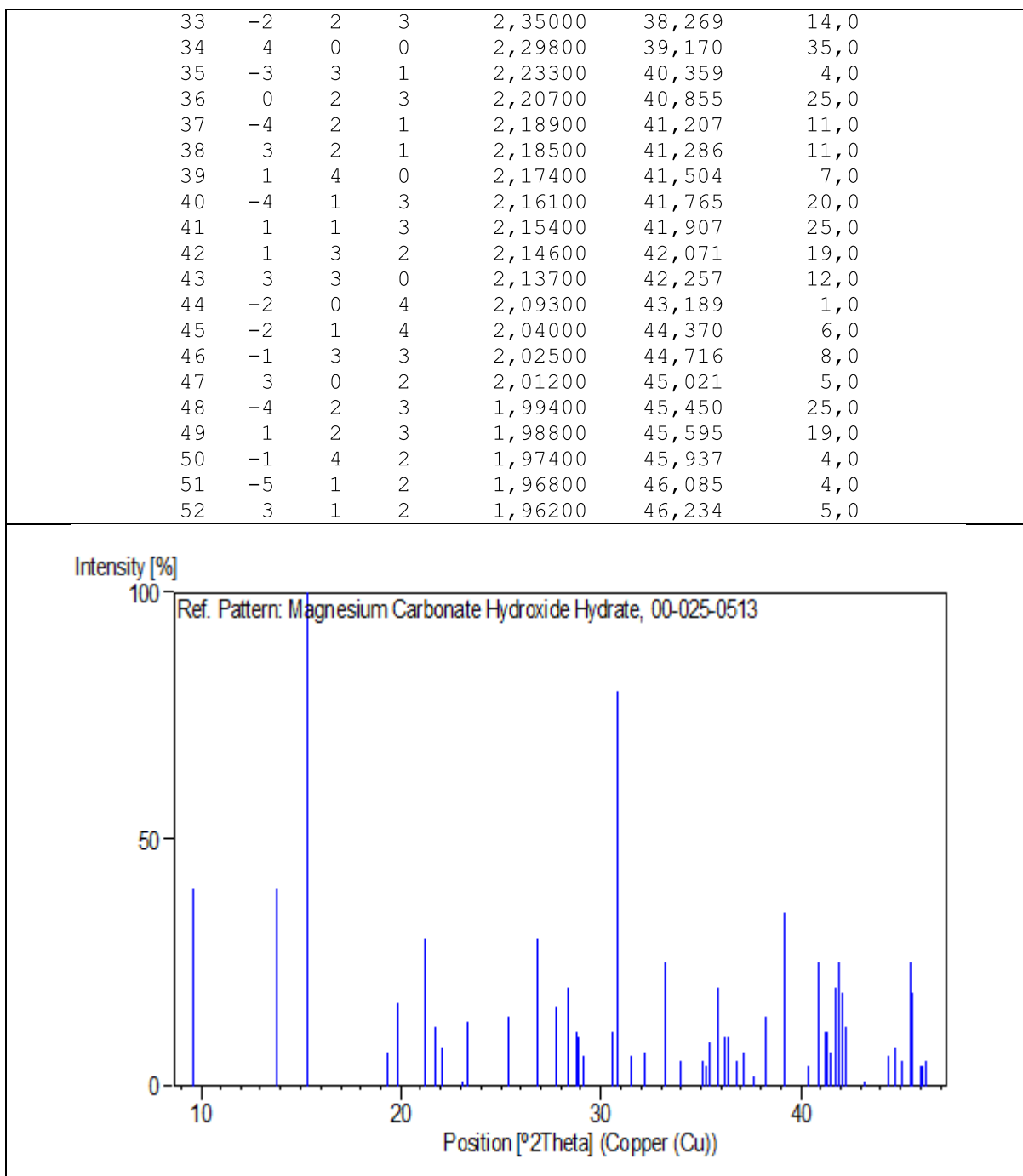
D.11 Carbonato de magnésio

Nome de Mineral	Magnesita						
Nome do composto	Carbonato de magnésio						
Fórmula Química	MgCO ₃						
Código de referência	96-900-0973						
Sistema cristalino	Hexagonal						
Qualidade	--						
	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
	1	1	0	-2	3,54481	25,101	0,6
	2	1	0	4	2,74767	32,562	100,0
	3	0	0	6	2,51083	35,732	12,6
	4	1	1	0	2,31950	38,792	6,2
	5	1	1	3	2,10572	42,915	50,2
	6	2	0	2	1,94092	46,766	13,9
	7	2	0	-4	1,77241	51,521	5,3
	8	1	0	-8	1,70510	53,713	18,1
	9	1	1	6	1,70377	53,759	23,7
	10	2	1	1	1,51081	61,309	5,0
	11	2	1	-2	1,48852	62,328	7,6
	12	1	0	10	1,41059	66,198	0,4
	13	2	1	4	1,40831	66,318	6,3
	14	2	0	8	1,37384	68,208	2,1
	15	1	1	9	1,35735	69,153	6,5
	16	2	1	-5	1,35600	69,231	3,0
	17	3	0	0	1,33916	70,229	13,3

18	0	0	12	1,25542	75,698	4,5
19	2	1	7	1,24073	76,756	1,8
20	2	0	-10	1,20522	79,455	1,9
21	2	1	-8	1,18205	81,334	3,3
22	3	0	-6	1,18160	81,372	0,1
23	2	2	0	1,15975	83,241	1,0
24	2	2	3	1,13001	85,950	1,0
25	3	1	-1	1,11122	87,769	0,2
26	1	1	12	1,10407	88,484	1,3
27	3	1	2	1,10226	88,668	0,1

D.12 Carbonato de magnésio hidratado (hidromagnesita)

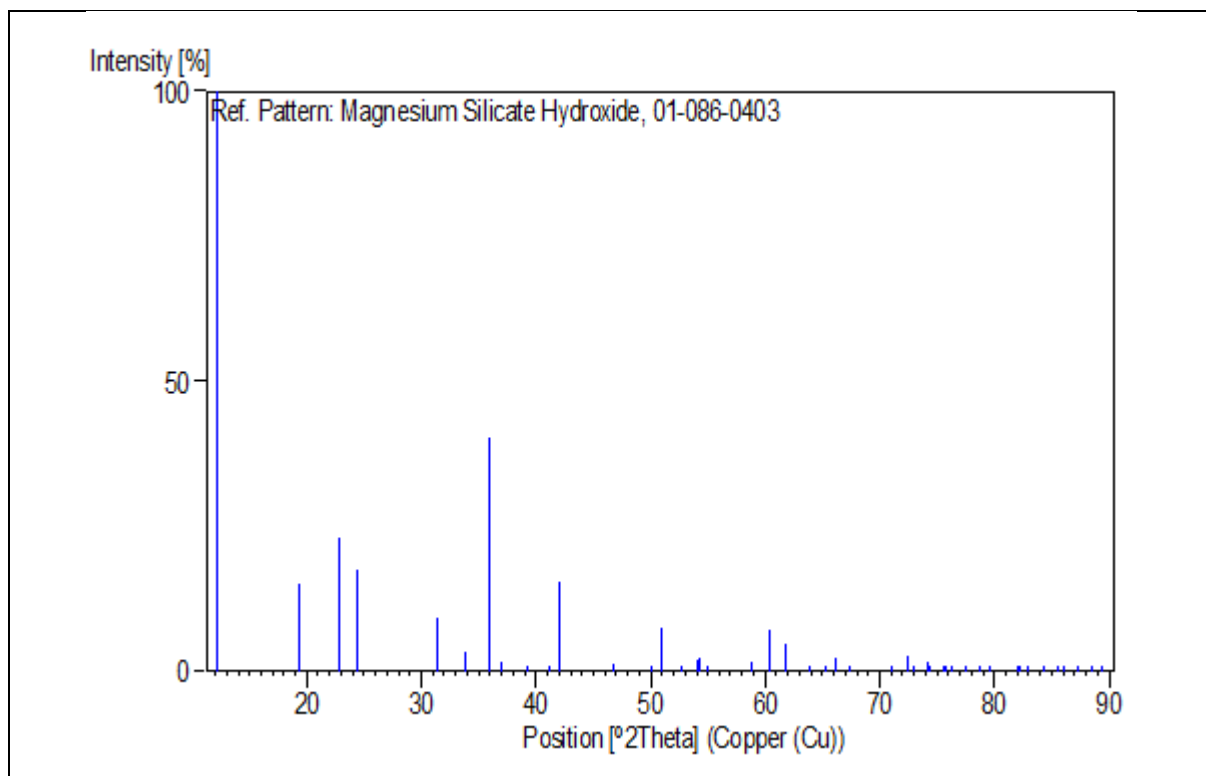
Nome de Mineral				Hidromagnesita		
Nome do composto				Carbonato de magnésio hidratado		
Fórmula Química				Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ ·4H ₂ O		
Código de referência				00-025-0513		
Sistema cristalino				Moclínico		
Qualidade				Indexed (i)		
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	9,20000	9,606	40,0
2	1	1	0	6,40000	13,826	40,0
3	0	1	1	5,79000	15,291	100,0
4	2	0	0	4,58000	19,365	7,0
5	0	2	0	4,46000	19,891	17,0
6	-1	0	2	4,18600	21,208	30,0
7	2	1	0	4,09000	21,712	12,0
8	1	2	0	4,02200	22,083	8,0
9	0	2	1	3,85600	23,047	1,0
10	0	0	2	3,81200	23,316	13,0
11	0	1	2	3,50300	25,406	14,0
12	-2	2	1	3,31700	26,857	30,0
13	2	2	0	3,20700	27,796	16,0
14	2	1	1	3,14200	28,383	20,0
15	-3	0	2	3,10100	28,766	11,0
16	1	0	2	3,08800	28,890	10,0
17	3	0	0	3,06300	29,131	6,0
18	1	1	2	2,91900	30,602	11,0
19	3	1	0	2,89900	30,819	80,0
20	1	3	0	2,84000	31,475	6,0
21	-1	3	1	2,77900	32,185	7,0
22	-3	2	1	2,69200	33,255	25,0
23	-1	1	3	2,63700	33,969	5,0
24	-2	3	1	2,55600	35,080	5,0
25	1	2	2	2,54300	35,265	4,0
26	3	2	0	2,52900	35,467	9,0
27	2	3	0	2,50400	35,833	20,0
28	-4	0	2	2,47800	36,222	10,0
29	2	0	2	2,46900	36,358	10,0
30	0	1	3	2,44200	36,775	5,0
31	-4	1	1	2,41700	37,169	7,0
32	-4	1	2	2,38700	37,653	2,0



D.13 Silicato de magnésio hidratado (lizardita)

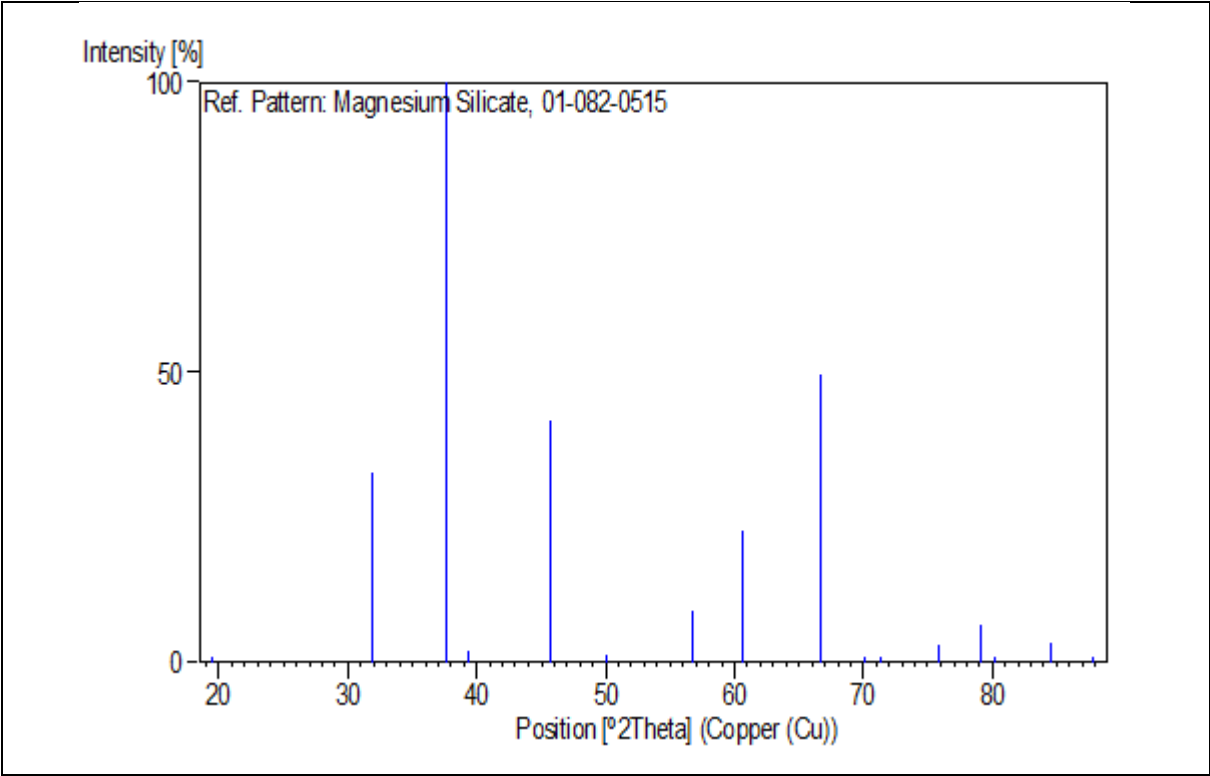
Nome de Mineral	Lizardita
Nome do composto	Silicato de magnésio hidratado
Fórmula Química	Mg ₃ (Si ₂ O ₅ (OH) ₄)
Código de referência	01-086-0403

Sistema cristalino					Moclínico		
Qualidade					Calculated (C)		
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]	
1	0	0	1	7,28900	12,133	100,0	
2	1	1	0	4,59460	19,303	15,1	
3	-1	1	1	3,88684	22,861	22,9	
4	0	0	2	3,64450	24,404	17,4	
5	-1	1	2	2,85492	31,307	9,3	
6	2	0	0	2,65208	33,770	3,3	
7	-1	3	1	2,49224	36,008	40,3	
8	0	0	3	2,42967	36,968	1,6	
9	2	2	0	2,29730	39,182	0,1	
10	2	2	1	2,19105	41,166	0,4	
11	-1	1	3	2,14440	42,104	15,6	
12	-2	2	2	1,94294	46,714	1,3	
13	0	0	4	1,82225	50,013	0,7	
14	-1	3	3	1,79151	50,932	7,4	
15	2	4	0	1,73634	52,672	1,0	
16	1	1	4	1,69389	54,098	1,9	
17	-3	1	1	1,68947	54,251	2,4	
18	2	2	3	1,66927	54,963	1,0	
19	3	1	2	1,56784	58,854	1,7	
20	3	3	0	1,53153	60,392	7,3	
21	-2	0	4	1,50189	61,713	4,7	
22	3	3	1	1,49880	61,854	4,3	
23	0	0	5	1,45780	63,795	0,5	
24	-2	2	4	1,42765	65,307	0,7	
25	2	4	3	1,41268	66,087	2,2	
26	-1	1	5	1,38949	67,336	0,8	
27	4	0	0	1,32604	71,028	0,3	
28	-2	6	1	1,30463	72,376	2,6	
29	-3	3	3	1,29561	72,961	0,7	
30	-2	0	5	1,27752	74,165	1,8	
31	3	5	0	1,27390	74,411	1,1	
32	-2	4	4	1,25705	75,582	0,9	
33	-1	7	1	1,25488	75,736	0,7	
34	-2	6	2	1,24612	76,364	1,0	
35	-2	2	5	1,23077	77,492	0,3	
36	0	0	6	1,21483	78,704	0,3	
37	3	5	2	1,20279	79,647	0,4	
38	1	1	6	1,17447	81,971	0,3	
39	3	3	4	1,17243	82,145	0,5	
40	-4	0	3	1,16397	82,873	0,7	
41	4	4	0	1,14865	84,229	0,1	
42	-4	4	1	1,13465	85,514	0,2	
43	-4	2	3	1,12823	86,118	0,4	
44	-3	1	5	1,11659	87,239	0,4	
45	-1	3	6	1,10447	88,444	0,3	
46	-4	4	2	1,09553	89,357	0,1	



D.14 Silicato de magnésio

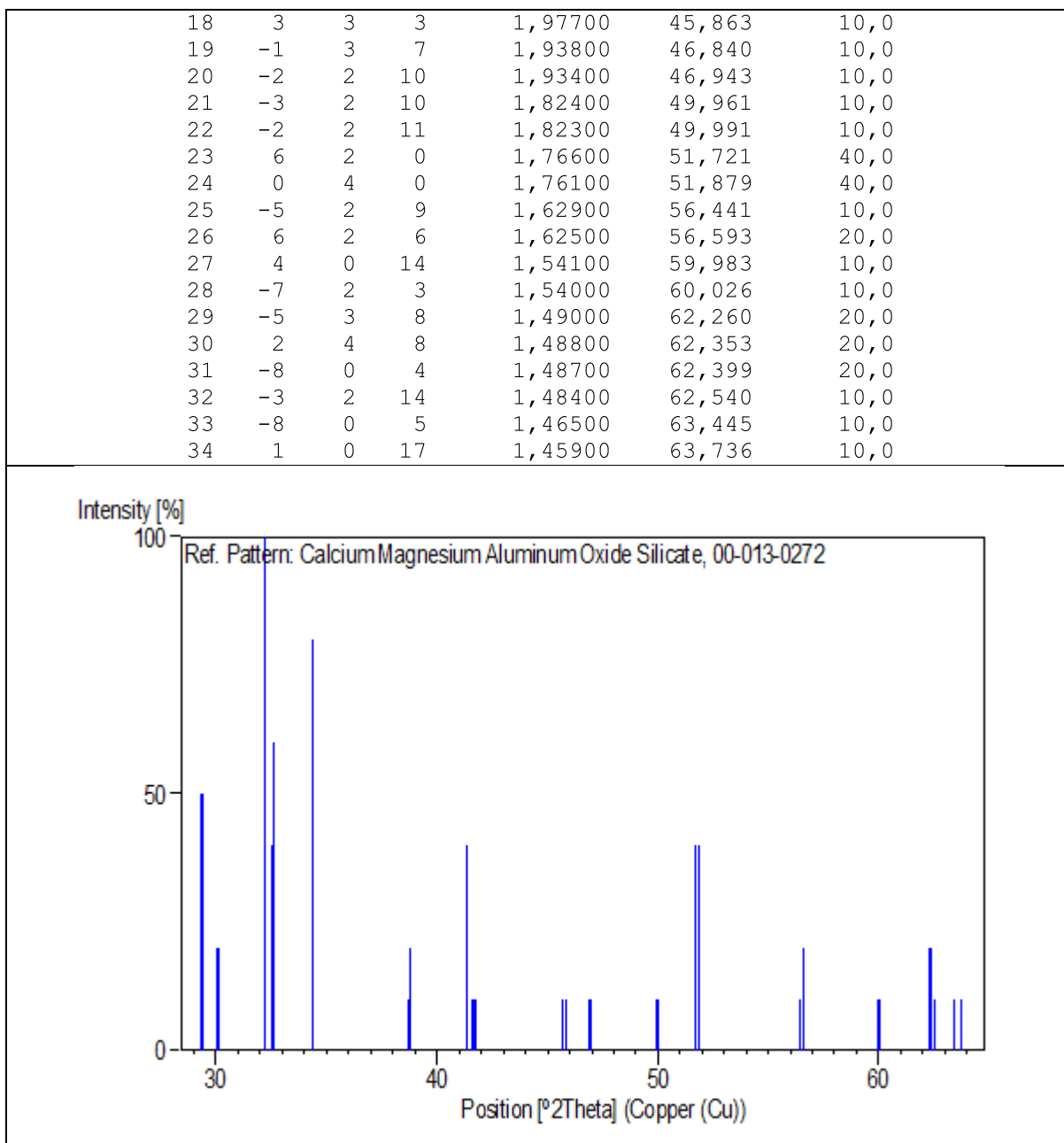
Nome de Mineral	Ringwoodita						
Nome do composto	Silicato de magnésio						
Fórmula Química	$Mg_2 (SiO_4)$						
Código de referência	01-082-0515						
Sistema cristalino	Cúbico						
Qualidade	--						
	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
	1	1	1	1	4,57897	19,369	0,8
	2	2	2	0	2,80403	31,890	32,7
	3	3	1	1	2,39129	37,583	100,0
	4	2	2	2	2,28948	39,322	2,0
	5	4	0	0	1,98275	45,722	41,7
	6	3	3	1	1,81950	50,094	1,2
	7	4	2	2	1,61891	56,825	8,8
	8	5	1	1	1,52632	60,620	22,7
	9	4	4	0	1,40202	66,655	49,6
	10	5	3	1	1,34058	70,144	0,1
	11	4	4	2	1,32183	71,289	0,1
	12	6	2	0	1,25400	75,798	3,0
	13	5	3	3	1,20947	79,121	6,5
	14	6	2	2	1,19564	80,220	0,1
	15	4	4	4	1,14474	84,583	3,4
	16	7	1	1	1,11056	87,834	0,1



D.15 Silicato alumino-magnesiano de cálcio

Nome de Mineral	--
Nome do composto	Silicato alumino-magnesiano de cálcio
Fórmula Química	Ca ₅₄ MgAl ₂ Si ₁₆ O ₉₀
Código de referência	00-013-0272
Sistema cristalino	Monoclínico
Qualidade	Star (s)

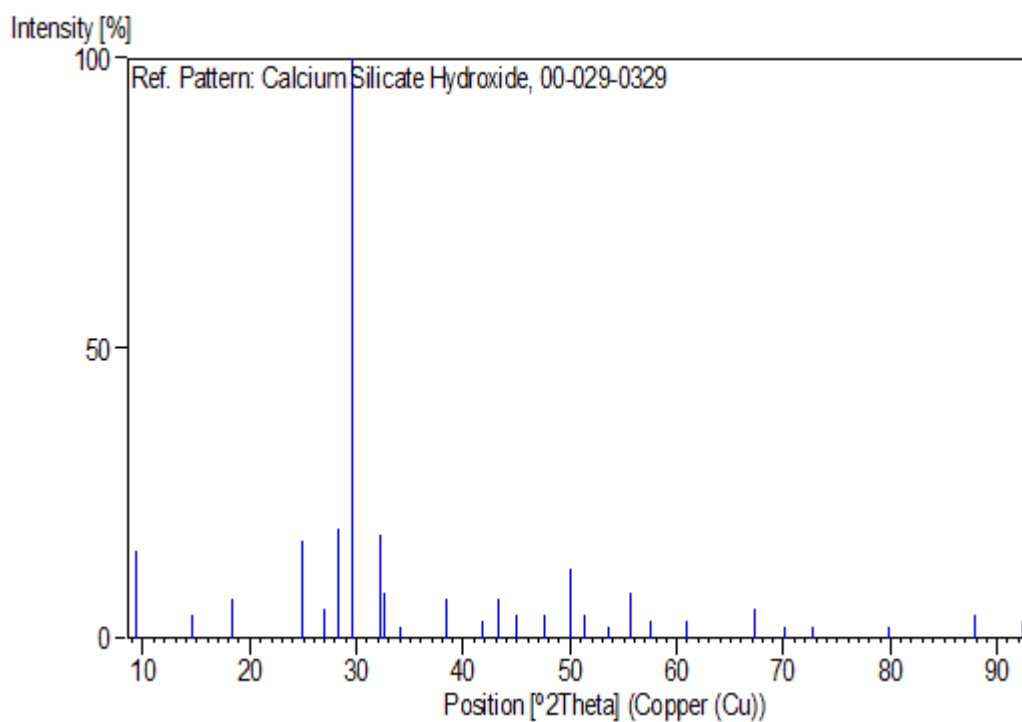
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	-4	0	1	3,03900	29,366	50,0
2	-2	2	1	3,03400	29,416	50,0
3	4	0	2	2,97300	30,033	20,0
4	-2	2	2	2,96800	30,085	20,0
5	0	0	9	2,77600	32,220	100,0
6	4	0	4	2,74800	32,558	40,0
7	-2	2	4	2,74400	32,607	60,0
8	3	2	2	2,60800	34,358	70,0
9	-2	2	5	2,60600	34,385	80,0
10	4	0	7	2,32300	38,731	10,0
11	2	2	7	2,32000	38,784	20,0
12	-2	2	8	2,18400	41,305	40,0
13	0	2	9	2,18000	41,385	40,0
14	-5	1	4	2,17000	41,584	10,0
15	4	2	4	2,16600	41,664	10,0
16	1	3	4	2,16300	41,725	10,0
17	-6	0	3	1,98300	45,716	10,0



D.16 Silicato de cálcio hidratado (riversideita-9A)

Nome de Mineral	riversideita-9A
Nome do composto	Silicato de cálcio hidratado
Fórmula Química	Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂
Código de referência	00-029-0329
Sistema cristalino	Ortorrômbico
Qualidade	--

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	9,40000	9,401	15,0
2	0	0	3	6,11000	14,485	4,0
3	1	0	2	4,82000	18,392	7,0
4	1	0	4	3,59000	24,780	17,0
5				3,31000	26,914	5,0
6	0	1	3	3,15000	28,309	19,0
7	1	1	1	3,01400	29,615	100,0
8	2	0	0	2,78400	32,125	18,0
9	1	1	3	2,74000	32,655	8,0
10	0	1	5	2,63000	34,062	2,0
11	0	0	8	2,34700	38,320	7,0
12	0	1	7	2,16000	41,786	3,0
13	0	0	9	2,08700	43,320	7,0
14	1	1	7	2,01700	44,903	4,0
15	2	1	5	1,90900	47,596	4,0
16	3	0	2	1,82300	49,991	12,0
17	3	0	3	1,78000	51,285	4,0
18	0	0	11	1,71100	53,514	2,0
19	3	1	0	1,65200	55,587	8,0
20	1	1	10	1,60000	57,559	3,0
21	2	2	1	1,52000	60,899	3,0
22	4	0	0	1,39100	67,253	5,0
23	0	0	14	1,34200	70,058	2,0
24	4	1	1	1,29800	72,805	2,0
25	3	2	6	1,20000	79,870	2,0
26	1	2	13	1,11000	87,889	4,0
27	2	3	5	1,06700	92,428	3,0



D.17 Silicato de cálcio

Nome de Mineral	Lartinita						
Nome do composto	Silicato de cálcio						
Fórmula Química	Ca ₂ SiO ₄						
Código de referência	00-029-0371						
Sistema cristalino	Monoclínico						
Qualidade	<i>Calculated (c)</i>						
	No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
	1	-1	0	1	4,87600	18,179	3,0
	2	0	0	2	4,62500	19,175	7,0
	3	1	0	1	4,54800	19,503	13,0
	4	1	1	0	4,24900	20,890	4,0
	5	-1	1	1	3,95500	22,462	5,0
	6	0	1	2	3,81700	23,285	2,0
	7	0	2	0	3,38000	26,347	4,0
	8	-1	1	2	3,23000	27,594	10,0
	9	0	2	1	3,17500	28,082	4,0
	10	1	1	2	3,03700	29,386	10,0
	11	1	2	0	2,87400	31,093	19,0
	12	0	1	3	2,80500	31,878	14,0
	13	-1	0	3	2,78100	32,161	84,0
	14	2	0	0	2,73100	32,766	100,0
	15	1	2	1	2,71300	32,990	81,0
	16	1	0	3	2,59800	34,495	61,0
	17	-1	1	3	2,57200	34,854	15,0
	18	2	1	0	2,53200	35,423	4,0
	19	-1	2	2	2,48800	36,071	26,0
	20	-2	0	2	2,43800	36,837	2,0
	21	1	1	3	2,42500	37,042	2,0
	22	0	0	4	2,31300	38,906	4,0
	23	-2	1	2	2,29300	39,259	14,0
	24	0	2	3	2,27800	39,528	27,0
	25	0	3	1	2,18900	41,207	54,0
	26	2	1	2	2,15600	41,867	8,0
	27	-1	2	3	2,14800	42,030	6,0
	28	2	2	0	2,12400	42,528	2,0
	29	-2	2	1	2,09900	43,059	15,0
	30	-1	1	4	2,08600	43,341	20,0
	31	1	2	3	2,06000	43,917	3,0
	32	-1	3	1	2,04500	44,256	14,0
	33	-2	1	3	2,03200	44,554	17,0
	34	0	3	2	2,02600	44,693	3,0
	35	-2	2	2	1,97730	45,856	18,0
	36	0	2	4	1,90860	47,606	5,0
	37	2	2	2	1,88690	48,188	23,0
	38	-2	0	4	1,83830	49,547	5,0
	39	0	3	3	1,81930	50,099	4,0
	40	-2	2	3	1,80210	50,611	14,0
	41	-1	0	5	1,79610	50,792	10,0
	42	0	1	5	1,78450	51,146	9,0
	43	3	1	0	1,75820	51,968	8,0
	44	-3	1	1	1,75210	52,162	1,0
	45	-2	3	1	1,72410	53,075	6,0
	46	1	0	5	1,71160	53,493	6,0

47	2	2	3	1,70110	53,850	11,0
48	2	3	1	1,69280	54,136	7,0
49	0	4	0	1,69000	54,233	7,0
50	0	4	1	1,66250	55,205	2,0
51	1	1	5	1,65920	55,325	2,0
52	-2	3	2	1,65480	55,484	2,0
53	0	2	5	1,62290	56,672	9,0
54	1	4	0	1,61450	56,994	5,0
55	3	2	0	1,60310	57,437	6,0
56	-1	4	1	1,59680	57,685	6,0
57	0	4	2	1,58740	58,059	3,0
58	1	4	1	1,58420	58,187	3,0
59	-1	3	4	1,57160	58,699	7,0
60	3	2	1	1,56130	59,125	6,0

