

ESTUDO DE CIMENTOS A BASE DE MgO E MgSO₄ COM MATÉRIA-PRIMA OBTIDA PELA CALCINAÇÃO DA MAGNESITA

Azevedo, A.G.S.^{(1)*}; Molano, J.C.A.^{(2)*}; Freitas, T.O.G.^{(3)*}; Savastano Jr, H.^{(4)*};

⁽¹⁾ adrianogalvao@usp.br; ⁽²⁾ camiloadrada@usp.br; ⁽³⁾ taisfreitas@usp.br; ⁽⁴⁾ holmersj@usp.br

^(*)Universidade de São Paulo - USP.

Resumo

Visando reduzir os efeitos negativos causados pela produção do cimento convencional e pelas tecnologias à base de cimento, os cimentos óxido de magnésio pode ser considerado um aglomerante de menor impacto ambiental por conta da sua temperatura de calcinação ser mais baixa (800°C) do que a temperatura de calcinação do cimento Portland (1450°C). Essa matéria prima exige também um menor custo em equipamentos e durante os processos de fabricação. Este trabalho tem como foco a síntese de cimentos de oxi-sulfato de magnésio (MOS) por meio da mistura de MgO comercial e solução de MgSO₄. Os materiais produzidos apresentam um ganho de resistência mecânica com o aumento do tempo de cura. As amostras contendo razões molares de MgO mais elevadas apresentaram desempenhos mecânicos mais promissores. As propriedades físicas apresentaram uma melhoria nos valores de densidade e porosidade com o aumento da concentração molar de MgO na mistura. As novas fases de cimento MOS foram identificadas e quantificadas por DRX e comprovam a reação dos constituintes originais para a formação de novos produtos de hidratação, responsáveis pelas propriedades cimentantes do material.

Palavras-chave: MgO; Oxissulfato de magnésio; MOS; Resistência mecânica.

Abstract

In order to reduce the negative effects caused by the production of conventional cement and cement-based technologies, magnesium oxide cements can be considered a binder with lower environmental impact due to its calcination temperature being lower (800°C) than the calcination temperature of Portland cement (1450°C). This raw material also requires less cost in equipment and during the manufacturing processes. This work focuses on the synthesis of magnesium oxy-sulfate (MOS) cements by mixing commercial MgO and MgSO₄ solution. The materials produced show a gain in mechanical strength with increasing curing time. The samples containing higher molar ratios of MgO showed more promising mechanical performances. Physical properties showed an improvement in density and porosity values with increasing molar concentration of MgO in the mixture. The new MOS cement phases were identified and quantified by XRD and present that the reaction of the original constituents for the formation of new hydration products, responsible for the cementing properties of the material.

Keywords: MgO; Magnesium oxysulfate; MOS; Mechanical strength.

1 – Introdução

O cimento de oxissulfato de magnésio (MOS) é um tipo de cimento de magnésia similar ao cimento Sorel, originado em 1867, em que o óxido de magnésio é combinado com uma solução de cloreto de magnésio para obter um aglutinante hidráulico, da mesma forma é possível obter cimento de oxissulfato de magnésio pela reação entre óxido de magnésio (MgO) e uma solução de sulfato de magnésio (MgSO₄) [1][2]. Este tipo de cimento apresenta as vantagens de pouco peso, baixo consumo de energia, boa coesão e excelente isolamento térmico [3], [4]. Ainda mais importante, o cimento MOS atende aos requisitos de edifícios energeticamente eficientes onde há uma redução do impacto ambiental da indústria da construção [5].

Semelhante à produção de CP a partir de calcário, a magnesita é aquecida para produzir MgO em temperaturas mais baixas (1450°C para o CP e 750°C para a produção do MgO), o que reduz em a quantidade de energia utilizada no processo de calcinação e minimiza o lançamento de gases para a atmosfera [6], [7]. A diminuição do lançamento de gases pode ser aprimorada pelo uso de fibras vegetais, que se baseiam na fixação de biomassa pela fotossíntese e pelo emprego da carbonatação acelerada dos compósitos [8][9].

As propriedades finais do cimento MOS são dependentes dos produtos de hidratação formados após o enrijecimento das pastas [10]. De acordo com o sistema ternário de MgO-MgSO₄-H₂O, quatro fases de oxissulfato são encontradas em temperaturas entre 30 °C e 120 °C. i) 3Mg(OH)₂·MgSO₄·8H₂O (fase 3·1·8), ii) 5Mg(OH)₂·MgSO₄·3H₂O (fase 5·1·3), iii) Mg(OH)₂·MgSO₄·5H₂O (fase 1·1·5) e iv) Mg(OH)₂·2MgSO₄·3H₂O (fase 1·2·3) [11][12][13]. Entretanto, dentre as fases citadas, a que apresenta maior estabilidade química em temperaturas próximas de 23°C é a fase 3.1.8 (3Mg(OH)₂·MgSO₄·8H₂O). Tal fase se destaca na performance mecânica e também nas melhorias das propriedades químicas, as quais são fundamentais para a durabilidade do cimento MOS e é objeto deste estudo [12].

Ao redor do mundo, a necessidade de realizar a substituição das fibras de amianto por outros tipos de materiais se faz necessária para se estabeleça uma melhoria na produção de componentes de cobertura e garanta a saúde da população [14]. Desta forma, o uso de fibras sintéticas de Polipropileno (PP) e Poli(álcool polivinílico) (PVA), juntamente com a inserção de fibras vegetais, pode representar uma saída para os setores industriais de produção de fibrocimentos [14,15]. No entanto, as fibras lignocelulósicas em matrizes feitas de cimento Portland sofrem um processo de degradação quando expostas a ambientes úmidos, resultando em perda de propriedades mecânicas. O processo de degradação em compósitos de fibrocimento é devido à decomposição alcalina e mineralização das fibras de reforço, gerando uma diminuição da resistência à tração de todo o compósito e uma redução da adesão fibra-matriz no estado pós-fissuração. O processo de mineralização é oriundo da migração dos produtos de hidratação do cimento Portland, principalmente Ca(OH)₂, para a estrutura fibrosa [16,17].

Como forma de minimizar as degradações alcalinas as matrizes de MOS têm sido usadas com sucesso para prevenir a degradação das fibras celulósicas ao longo do tempo, podendo ser adicionado aditivos para impedir processos de lixiviação e promover melhorias nas propriedades mecânicas do fibrocimento [4,18,19]. Os fibrocimentos de matrizes magnesianas são produzidos com a adição de fibras vegetais (2-10% em peso) e podem ser combinadas com a adição de fibras de PP e PVA. Além disso, as fibras de celulose são usadas para obter uma boa retenção de sólidos. As polpas de celulose típicas utilizadas pelas indústrias de fibrocimento são obtidas a partir de eucalipto (~1 mm de comprimento) e madeira de pinus (até 2,5 mm de comprimento)[20].

A inserção de fibras vegetais, bem como a adição de PP e PVA aos materiais cimentícios, promovem alterações microestruturais e modificam propriedades físicas e mecânicas, estabilidade dimensional, porosidade e permeabilidade devido às interações físico-químicas entre os componentes do fibrocimento[21]. Tais propriedades podem ser melhoradas pela aplicação do processo de carbonatação acelerada [3]. Alguns estudos relatam a aplicação da carbonatação acelerada em cimentos MOS para o aumento da durabilidade de barras de aço em concretos armados [22,23], estudos da carbonatação superficial de matrizes de MOS [24] e avaliações de formação de novas fases e análise microestrutural de pastas de MOS carbonatadas [3]. Desta forma, estudos relacionados com a carbonatação de matrizes de MOS em fibrocimentos são interessantes para se estabelecer uma relação das reações de captura de CO₂ com a melhoria das propriedades dos materiais.

Desta forma, este projeto investigativo visa a obtenção de informações sobre a produção de matrizes de cimento MOS quimicamente estáveis para posterior emprego como matrizes de fibrocimentos. As formulações químicas das misturas serão analisadas e otimizadas para garantir a obtenção de um material capaz de fornecer um ambiente para o reforço lignocelulósico sem que haja degradação dos mesmos.

2 – Materiais e Métodos

Para a síntese das matrizes inorgânicas foi utilizado o MgO [RHI-Magnesita] - Óxido de magnésio (MgO), obtido pela calcinação da magnesita e produzido pela Minérios Ouro Branco. A fonte de sulfato de magnésio foi proveniente da solubilização do Sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO₄.7H₂O) de pureza analítica, da Labsynth Produtos para Laboratórios. Para a estabilização das matrizes foi utilizado ácido cítrico (C₆H₈O₇) da Dinâmica produtos químicos. A fonte de silício utilizou-se microsilica (SiO₂) comercial para a substituição parcial do MgO e estudo do uso de minerais contendo SiO₂ para a formação concomitante de fases MSH e o estudo do comportamento do cimento MOS. A matéria prima e as amostras de cimento após a cura foram caracterizados por meio da picnometria de gás, para obtenção da densidade das matérias primas, Difração de Raios X (DRX) para o estudo das fases cristalinas presente, Fluorescência de Raios X (FRX) para a obtenção da composição química, Granulometria a Laser para a obtenção do tamanho de partícula e análises físicas e mecânicas dos materiais enrijecidos de acordo com as normas EN ISO 10545-3:1997 e ABNT NBR – 5739, respectivamente.

As pastas foram produzidas pela mistura das matérias primas produzidos dois tipos de pastas de cimento à base de MgO, sendo elas, pastas de cimento de silicato de magnésio hidratado (MSH) e pastas de cimento de oxissulfato de magnésio (MOS). Para a mistura das pastas de cimento MOS primeiramente foi realizada a dissolução do sulfato de magnésio para a obtenção de uma solução com 25% de MgSO₄ (m/v). Para o estudo da ação do ácido cítrico na formação das matrizes amostras utilizando a razão 10:1:20 foram produzidas com a inserção de 0,5 % em massa (em relação ao MgO) de ácido cítrico e também com a substituição de 20% em massa do MgO por SiO₂ (microsilica). As quantidades de MgO, solução de MgSO₄ foram misturados com o auxílio de um misturador de bancada por 3 min em velocidade baixa. O excesso foi retirado da parede do misturador e a pasta foi misturada por mais 2 min em velocidade alta até a obtenção de um material homogêneo. As pastas foram acomodadas em corpos de prova cilíndricos (50 mm x 25 mm) e vedadas com plástico por 24h. A Tabela 1 apresenta as composições de cada uma das misturas realizadas com as diferentes razões molares de MgO. Após a moldagem as amostras foram curadas durante 28 dias em câmara climática com umidade relativa e temperatura controlada (UR=60% e 23°C).

Relação molar MgO:MgSO ₄ :H ₂ O	Ácido Cítrico (C ₆ H ₈ O ₇)	Microssilica (SiO ₂)	Razão molar MgSO ₄ /H ₂ O	Codificação
8:1:20	0	0	1:20	MOS8
9:1:20	0	0	1:20	MOS9
10:1:20	0	0	1:20	MOS10
10:1:20	0,5 %	0	1:20	MOS10 - AC
10:1:20	0,5 %	20 %	1:20	MOS10-ACSIO ₂

3 – Resultados e discussão

3.1 Caracterização da matéria prima

O MgO utilizado na produção das pastas e das placas apresentou valor de densidade próximo de 3,45 g/cm³ e área superficial específica (BET) de 56,11 m²/g. O óxido de magnésio, de acordo com a Tabela 2, apresenta teores de MgO acima de 97%. Outros compostos, em menor concentração, estão presentes. A análise do tamanho de partícula do MgO é apresentado na Figura 5. A Tabela 3 apresenta os valores do D90, D50 e D10 das partículas de MgO obtidos pela análise granulométrica. A Figura 1 apresenta o difratograma da amostra de MgO utilizado na produção do cimento MOS. É possível observar que o material apresenta ordenamento atômico acentuado e picos de difração relacionados com a MgO (periclase) ICDD N° 00-0004-0829.

Tabela 2 - Composição química do MgO utilizado na produção do cimento MOS.

Componentes	(%)
SiO ₂	0,10
K ₂ O	<0,10
CaO	0,81
MgO	97,40
Na ₂ O	<0,10
Al ₂ O ₃	<0,10
Perda ao fogo	1,60%

Figura 1 – Difratograma do MgO utilizado na produção do cimento MOS. Φ – Periclase (MgO) ICDD N° 00-0004-0829.

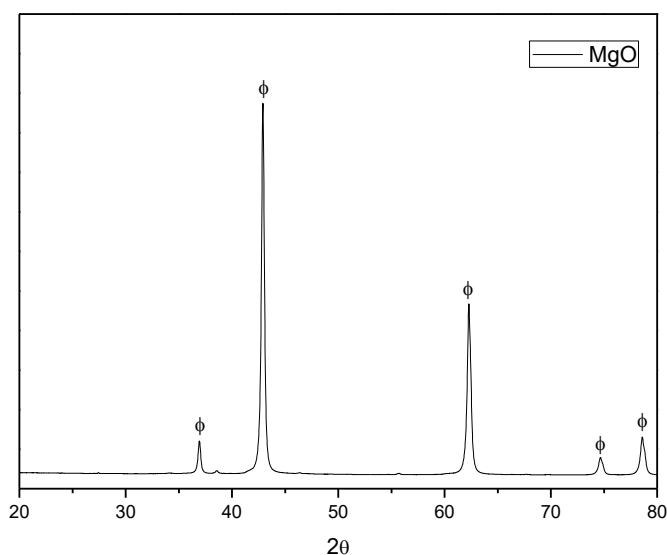


Tabela 3 – Valores do D90, D50 e D10 das partículas de MgO utilizado na produção do cimento MOS.

MgO	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)
	2,1	8,8	40,0

3.2 Caracterização das pastas de cimento MOS

3.2.1 Caracterização mecânica

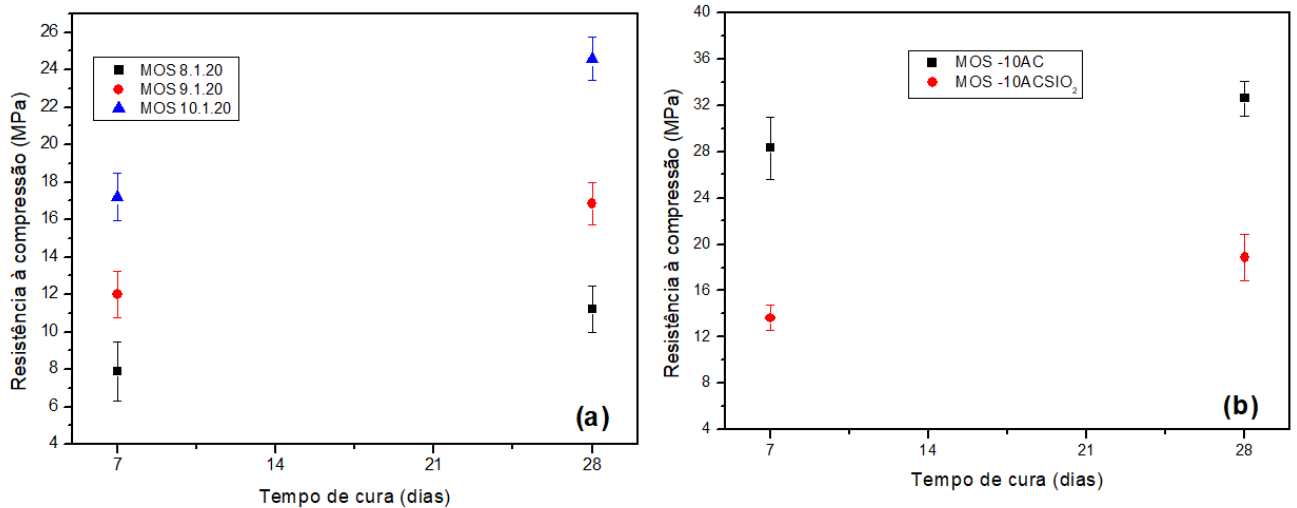
Os resultados de resistência à compressão das amostras de cimento MOS curadas por 7 e 28 dias são apresentadas na Figura 2 (a) e 2 (b). É possível observar que a resistência dos materiais apresenta um aumento com o aumento da concentração molar de MgO nas misturas bem como com o aumento do tempo de cura. As amostras que foram produzidas com a relação MgO:MgSO₄:H₂O de 8:1:20 (MOS8) apresentaram valores de resistência à compressão aos 7 dias próximo de 7,8 MPa. Após 28 dias de cura as amostras apresentaram um aumento próximo de 37%, apresentando resistências à compressão de 11,2 MPa. Tal fato pode estar relacionado com o maior período de reação entre os constituintes (MgO e MgSO₄) para a formação dos produtos de hidratação (cimento MOS) que são os responsáveis pela formação de um material que acresce a resistência mecânica, como observado em todas as misturas. As amostras contendo a maior quantidade de MgO na mistura apresentou melhorias significativas dos valores de resistência à compressão. As resistências das amostras MOS 10 tiveram valores médios próximos de 17 MPa aos 7 dias de cura e após 28 dias os materiais apresentaram valores de resistência à compressão de 24,7 MPa, o que representa um aumento de 31,2%. É possível observar que o aumento da molaridade relacionada com o MgO acarreta no aumento da resistência à compressão das amostras, sendo as amostras MOS 10 as que tiveram melhor desempenho mecânico dentre as amostras estudadas.

Sendo as amostras de cimento MOS com a proporção 10.1.20 as que demonstram melhor desempenho mecânico, as mesmas foram escolhidas para os estudos com a adição de ácido cítrico e substituição parcial por microsilica, MOS10-AC e MOS-10ACSIO₂, respectivamente. Os resultados são apresentados na Figura 2 (b) para os materiais curados por 7 e 28 dias. A adição de ácido na mistura dos cimentos MOS promoveu um acréscimo significativo para as amostras já nos primeiros tempos de cura (7 dias). As amostras MOS10-AC aos 7 dias apresentaram valores de resistência à compressão de 28,4 MPa. Aos 28 dias a mistura MOS10-AC apresentou valores médios de resistência à compressão de 32,5 MPa.

O aumento da resistência nos primeiros dias de cura evidencia a importância da adição de aditivos que estabilizam o sistema (no caso deste trabalho, ácido cítrico). Após a adição de ácido as amostras apresentaram um aumento de 40% na resistência à compressão já nos primeiros dias de cura. Tal fato está relacionado com a diminuição da velocidade de hidratação do MgO, favorecendo a reação gradativa dos produtos de hidratação com as espécies provenientes do MgSO₄ adicionado na mistura.

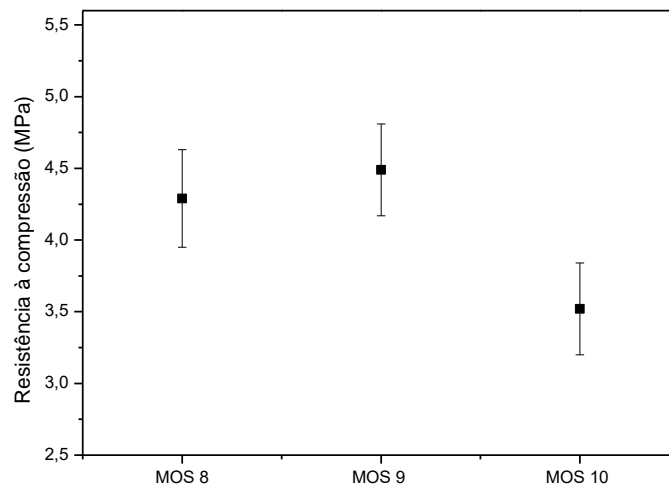
A substituição parcial do MgO pela SiO₂ promoveu a diminuição da resistência à compressão das amostras curadas por 7 e 28 dias. Os valores médios de resistências das amostras MOS-10ACSIO₂ foram de 13,5 e 18,75 MPa, respectivamente. Tais resultados demonstram que a adição de ácido é um importante fator a ser avaliado. Entretanto, a diminuição da quantidade de MgO no sistema favorece a formação de espécies com desempenho mecânico inferior.

Figura 2 – Valores médios de resistência à compressão em diferentes tempos de cura para as amostras de cimento MOS produzidos. (a) sem adição de ácido e (b) com adição de ácido cítrico.



As amostras foram analisadas após 28 dias de contato direto com água como forma de analisar a resistência neste ambiente. Os valores médios de resistência à compressão são apresentados na Figura 3. Pode-se observar que as amostras de cimento MOS, após 28 dias em contato com a água, apresentam uma diminuição no desempenho mecânico para todas as composições. As amostras MOS 8 e MOS 9 apresentaram valores médios próximos de 4,29 e 4,29 MPa, respectivamente. Tais decréscimos representam diminuições no valor de resistência à compressão próximas de 63 % para ambas amostras. A amostras MOS10 teve a maior diminuição na resistência mecânica após a imersão dos CP's em água por 28 dias, apresentando valores médios de 3,52 MPa. A diminuição da resistência à compressão das amostras contendo a composição 10:1:20 é próxima de 86% e pode estar relacionada com a maior disponibilidade de MgO não reativo que, em contato com a água, forma a brucita como produto de hidratação em maior quantidade. A formação da brucita ($Mg(OH)_2$) promove o aparecimento de microtrincas internas no material devido ao maior volume ocupado pela brucita (sistema hexagonal) em relação ao MgO (periclase)(sistema cúbico), gerando defeitos que diminuem a resistência mecânica do material.

Figura 3 – Resistência à compressão das amostras de cimento MOS após de 28 dias submersos em água.



3.2.2 Caracterização física

Para as amostras contendo adição de ácido se realizou os ensaios físicos para acompanhamento das alterações de tais propriedades dos cimentos MOS. Os resultados de Absorção de Água (AA), Porosidade Aparente (PA) e Densidade Aparente (DA) são apresentados na Tabela 4. É possível observar uma diminuição nos valores de absorção de água e na densidade aparente dos materiais produzidos após 28 dias de cura. A porosidade aparente das amostras apresentou uma diminuição com o aumento do tempo de cura. As amostras contendo apenas MgO na composição (MOS-10AC) tiveram o menor valor médio de porosidade e o maior valor de densidade após 28 dias de cura. Tais resultados estão de acordo com o observado nos resultado de resistência à compressão, que foram os maiores encontrados para essas amostras após 28 dias de cura

Tabela 4 – Propriedades físicas dos cimentos MOS produzidos com diferentes composições e tempos de cura distintos.

Amostra	Absorção de água (%)	Porosidade aparente (%)	Densidade aparente (g/cm ³)
MOS-10AC - 7 dias	19.1±2.57	27.95±2.94	2.02±0.09
MOS-10AC - 28 dias	13.3±0.89	21.32±0.46	1.99±0.06
MOS-10ACSiO ₂ -7dias	32.03 ± 2.55	38.40±2.92	1.95±0.05
MOS-10ACSiO ₂ -28dias	21.97±2.93	27.66±3.16	1.75±0.06

. As amostras contendo SiO₂ na sua composição apresentaram um valor de absorção de água e porosidade elevado após os primeiros 7 dias de cura, apresentando decréscimo em tais propriedades próximos de 28% e 31% nos valores de porosidade e AA após 28 dias de cura, respectivamente. A densidade das amostras MOS-10ACSiO₂ após 28 dias de cura foi de 1,75 g/cm³ e pode estar relacionada com a substituição parcial do MgO pela microssilica (substituição em 20% em massa). O aumento da porosidade destes materiais contendo SiO₂ pode estar relacionado com a diminuição da resistência à compressão observado nos resultados anteriores.

3.2.3 Difração de Raios X (DRX)

Por meio da análise de difração de raios x é possível observar que o contato do MgO com a solução de MgSO₄ promoveu alteração na composição química dos materiais após os diferentes tempos de cura. A Figuras 4 (a), 4 (b) e 4 (c) apresentam os picos de difração obtidos para as amostras MOS8, MOS9 e MOS10, respectivamente, após 7 e 28 dias e após o contato com a água (28 dias submersos na água – RA). É possível identificar 3 principais fases que correspondem aos picos presentes nos difratogramas. As amostras apresentam picos de difração similares, apresentando fases de MgO, Mg(OH)₂ e MgSO₄. Além de fases relacionadas com a conhecida fase Y, responsável pelo acréscimo de resistência mecânica ao material [25]. A Tabela 5 apresenta as fases identificadas e as fichas cristalográficas utilizadas na indexação dos picos de difração. É possível observar que a intensidade dos picos de MgO é maior aos 7 dias de cura e que após 28 dias os picos de MgO diminuem suas intensidades e os picos referentes Mg(OH)₂ aumentam. O aumento da brucita no sistema está relacionado com a contínua hidratação das partículas de MgO que estão presentes no sistema e que reagem para formar tanto a fase hidratada quando a fase responsável pelo aumento da resistência mecânica das amostras (Fase Y). As amostras analisadas após a imersão em água por 28 dias apresentam alterações nas quantidades

da fases presentes, como é possível de inferir por meio da Tabela 6. Os difratogramas apresentam uma diminuição das fases relacionadas com o MgO e aumentam significativamente a porcentagem da brucita.

Tabela 5 – Fases identificadas e as respectivas fichas cristalográficas utilizadas na indexação dos picos de difração.

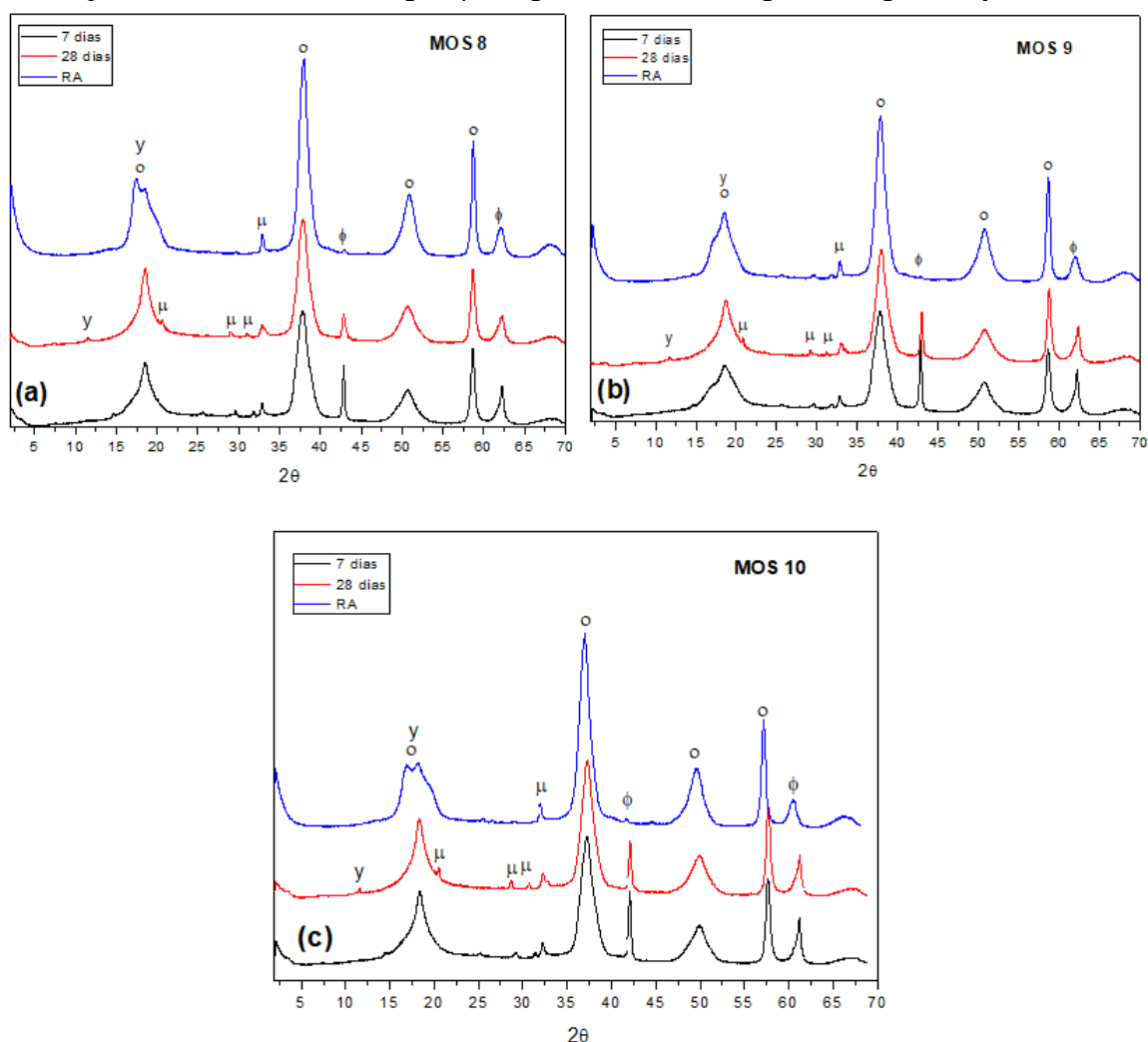
Composto	Fórmula química	Ficha cristalográfica
Periclase	MgO	45-0946 - ICDD
Brucita	Mg(OH) ₂	44-1482 - ICDD
Sulfato de Magnésio	MgSO ₄ .7H ₂ O	COD code: 2011043

Tabela 6 – Quantificação das fases obtidas por meio do refinamento estrutural com o método Rietveld.

Composto	MOS8			MOS9			MOS10		
	7 dias	28 dias	RA*	7 dias	28 dias	RA*	7 dias	28 dias	RA*
MgO (%)	4,6	2,3	0,5	9,2	4,2	0,2	8,2	3,8	0,1
Mg(OH) ₂ (%)	93,7	96,8	98	90,5	93,7	99,7	90,4	94,4	99,3
MgSO ₄ .7H ₂ O (%)	1,7	1	1,5	0,3	2,1	0,2	1,4	1,8	0,6

*RA está relacionada com as amostras após 28 dias de imersão em água para análise da resistência após imersão.

Figura 4 – Difratogramas das amostras de cimento MOS 8 (a), MOS 9 (b) e MOS 10 (c) após diferentes tempos de cura e imersão em água. μ - MgSO₄.7H₂O, Φ - MgO, o - Mg(OH)₂, y - Fase Y.



Tais resultados demonstram que o MgO que não reagiu nos primeiros 28 dias de cura, reagem com a água em excesso (durante a imersão) e formam a brucita. O aumento do $Mg(OH)_2$ no sistema pode ser a responsável pela diminuição da resistência dos materiais, devido às microtrincas formadas no interior do material devido ao maior volume da brucita em relação ao MgO, como relatado anteriormente [26]. As amostras analisadas após a imersão em água por 28 dias apresentam alterações nas quantidades das fases presentes, como é possível de inferir por meio da Tabela 8. Os difratogramas apresentam uma diminuição das fases relacionadas com o MgO e aumentam significativamente a porcentagem da brucita. Tais resultados demonstram que o MgO que não reagiu nos primeiros 28 dias de cura, reagem com a água em excesso (durante a imersão) e formam a brucita. O aumento da brucita no sistema pode ser a responsável pela diminuição da resistência dos materiais, devido às microtrincas formadas no interior do material devido ao maior volume da brucita em relação ao MgO, como relatado anteriormente.

4 – Conclusões

Por meio dos resultados obtidos possível observar que a formulação do cimento MOS é um importante fator a ser controlado para se obter matrizes estáveis e com desempenho físico-mecânico similar ao cimento Portland. Entretanto, existe a necessidade da adição do ácido cítrico para melhorar o desempenho das amostras, atuando este diretamente nas reações de hidratação do MgO em $Mg(OH)_2$. A adição de microssilica influenciou no aumento da porosidade dos materiais após todos os tempos de cura e promovendo a diminuição da resistência à compressão dos materiais. Por meio da difração de Raios X foi possível observar o aumento da formação de $Mg(OH)_2$ com o aumento do tempo de cura. Após a imersão em água, as amostras diminuíram a resistência à compressão, apresentando perdas de 63% do valor de resistência quando comparadas com as amostras antes da imersão (28 dias de cura em câmara climática). O aumento da formação de brucita $Mg(OH)_2$ nas amostras após a imersão favorece a expansão devido ao maior volume ocupado pela fase hidratada e promove a formação de trincas no interior do material e diminui a resistência dos materiais. Foi possível observar por meio do refinamento estrutural que após imersão dos CP's a porcentagem de fases relacionadas com MgO apresentam uma diminuição com o concomitante aumento das fases de brucita, o que se relaciona com a diminuição da resistência mecânica observada para estas amostras.

5 – Agradecimentos

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro relacionado ao processo de nº 2021/04780-7.

6 – Referências bibliográficas

- [1] M.A. Shand, Magnesium oxysulfate cement, *Magnesia Cem.* (2020) 75–83.
- [2] S.A. Walling, J.L. Provis, Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future?, *Chem. Rev.* 116 (2016) 4170–4204.
- [3] M. Ba, T. Xue, Z. He, H. Wang, J. Liu, Carbonation of magnesium oxysulfate cement and its influence on mechanical performance, *Constr. Build. Mater.* 223 (2019) 1030–1037.
- [4] G.C.E. Marmorato, C. Gladis, Magnesium oxysulfate fibercement, *Key Eng. Mater.* 600 (2014) 308–318..
- [5] N. José, H. Ahmed, B. Miguel, E. Luís, de B. Jorge, Magnesia (Mgo) production and characterization, and its influence on the performance of cementitious materials: A review, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 1–31.

- [6] L. Qin, X. Gao, T. Chen, Recycling of raw rice husk to manufacture magnesium oxysulfate cement based lightweight building materials, *J. Clean. Prod.* 191 (2018) 220–232.
- [7] C.K. Chau, J. Chan, Z. Li, Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar, *Cem. Concr. Compos.* 31 (2009) 250–254..
- [8] Z. Hu, Y. Guan, J. Chang, W. Bi, T. Zhang, Effect of Carbonation on the Water Resistance of Steel Slag—Magnesium Oxysulfate (MOS) Cement Blends, *Materials (Basel)*. 13 (2020) 5006.
- [9] V. Barbieri, M. Lassinantti Gualtieri, T. Manfredini, C. Siligardi, Lightweight concretes based on wheat husk and hemp hurd as bio-aggregates and modified magnesium oxysulfate binder: Microstructure and technological performances, *Constr. Build. Mater.* 284 (2021) 122751.
- [10] Y. Tan, C. Wu, H. Yu, Y. Li, J. Wen, Review of reactive magnesia-based cementitious materials: Current developments and potential applicability, *J. Build. Eng.* 40 (2021) 102342.
- [11] T. Demediuk, W.F. Cole, A study of Mangesium Oxysulphates, *Aust. J. Chem.* 10 (1957) 287–294.
- [12] M. Ba, Q. Gao, Y. Ma, J. Zhu, Y. Du, Improved hydration and properties of magnesium oxysulfate (MOS) cement using sodium silicate as an additive, *Constr. Build. Mater.* 267 (2021) 120988.
- [13] C.M. Gomes, N. Cheung, G.M. Gomes, A.K. Sousa, A.P. Peruzzi, Improvement of water resistance in magnesia cements with renewable source silica, *Constr. Build. Mater.* 272 (2021) 121650.
- [14] C.A. Fioroni, M.D. de M. Innocentini, G.M. de Los Dolores, G.H.D. Tonoli, G.R. de Paula, H. Savastano, Cement-based corrugated sheets reinforced with polypropylene fibres subjected to a high-performance curing method, *Constr. Build. Mater.* 262 (2020) 120791.
- [15] S. Ikai, J.R. Reichert, A. V. Rodrigues, V.A. Zampieri, Asbestos-free technology with new high toughness polypropylene (PP) fibers in air-cured Hatschek process, *Constr. Build. Mater.* 24 (2010) 171–180.
- [16] J.D.A.M. Filho, F.D.A. Silva, R.D. Toledo Filho, Degradation kinetics and aging mechanisms on sisal fiber cement composite systems, *Cem. Concr. Compos.* 40 (2013) 30–39.
- [17] J. Wei, C. Meyer, Improving degradation resistance of sisal fiber in concrete through fiber surface treatment, *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 511–523.
- [18] G. Mármol, H. Savastano, Study of the degradation of non-conventional MgO-SiO₂ cement reinforced with lignocellulosic fibers, *Cem. Concr. Compos.* 80 (2017) 258–267.
- [19] L. Rodier, V. da Costa Correia, H. Savastano Junior, Elaboration of eco-efficient vegetable fibers reinforced cement-based composites using glass powder residue, *Cem. Concr. Compos.* 110 (2020) 103599.
- [20] G.H.D. Tonoli, G.F. Carmello, C.A. Fioroni, T. de L. Pereira, G. Rocha, R.B. de Souza, V.M. John, H. Savastano, Influence of the initial moisture content on the carbonation degree and performance of fiber-cement composites, *Constr. Build. Mater.* 215 (2019) 22–29.
- [21] V. da Costa Correia, S.F. Santos, R. Soares Teixeira, H. Savastano Junior, Nanofibrillated cellulose and cellulosic pulp for reinforcement of the extruded cement based materials, *Constr. Build. Mater.* 160 (2018) 376–384.
- [22] S. Xing, C. Wu, H. Yu, N. Jiang, W. Zhang, Research on A3 steel corrosion behavior of basic magnesium sulfate cement, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 94 (2017).
- [23] C. Wu, H. Zhang, H. Yu, Preparation and properties of modified magnesium oxysulfate cement derived from waste sulfuric acid, *Adv. Cem. Res.* 28 (2016) 178–188.

- [24] T. Runčevski, C. Wu, H. Yu, B. Yang, R.E. Dinnebier, Structural characterization of a new magnesium oxysulfate hydrate cement phase and its surface reactions with atmospheric carbon dioxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3609–3616.
- [25] S. Li, J. Yang, P. Zhang, Hydration and hardening properties of reactive magnesia and Portland cement composite, *Constr. Build. Mater.* 327 (2022) 126779.