

## **Envelhecimento acelerado de placas cimentícias à base de óxido de magnésio**

### **(Degradation rate of composites based on magnesium oxide cement exposed to accelerated aging)**

Molano, J.C.A.<sup>1\*</sup>, Freitas, T.O.G.<sup>1</sup>, Azevedo, A.G.S.<sup>1</sup>, Savastano Jr, H<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Universidade de São Paulo

<sup>1</sup> Av. Duque de Caxias Norte, 225. Campus Fernando Costa – USP-FZEA, Pirassununga/SP  
e-mail \*: camiloadrada@usp.br

#### **Resumo**

O cimento de oxissulfato de magnésio (MOS) é um aglutinante não convencional, produzido pela reação de MgO e uma solução de sulfato de magnésio. O cimento apresenta vantagens de resistência ao fogo, leveza e baixa alcalinidade, tendo como principal aplicação a produção de painéis. No entanto, sua instabilidade em condições de alta umidade, ocasionam a redução de sua resistência mecânica e, conseqüentemente, diminuiu sua inserção no mercado em grande escala. Nesse contexto, esta pesquisa tem como objetivo estudar o comportamento de compósitos de cimento MOS, frente a ciclos de envelhecimento acelerado. Por meio da caracterização da matriz cimentícia (DRX e TGA) foi possível identificar fases como brucita, periclase e magnesita. A presença de periclase provocou a formação de microfissuras na matriz diminuindo o desempenho mecânico das placas durante os primeiros ciclos. Além disso, o envelhecimento causou um aumento na porosidade e a degradação das fibras vegetais, reduzindo a tenacidade.

Palavras chave: Cimentos à base de MgO, oxissulfato de magnésio, cimentos não convencionais, ciclos de envelhecimento acelerado, magnesita.

#### **Abstract**

*Magnesium oxysulfate cement (MOS) is a non-conventional binder prepared by the chemical reaction between MgO and magnesium sulfate solution. MOS cement has advantages of fire resistance, light weight and low alkalinity. Recently, this type of cement has been used mainly in the production of panels. However, its high instability under high humidity conditions, which reduces its mechanical performance, has prevented it from entering the market on a larger scale. In this context, this research aims to study the behavior of MOS cement composites against accelerated aging tests. Through the characterization of the cement matrix (XRD and TGA) it was possible to identify phases such as brucite, periclase and magnesite. The presence of periclase caused the formation of microcracks in the matrix, reducing the mechanical performance of the panels during the first cycles. In addition, accelerated aging caused an increase in porosity and degradation of vegetal fibers, reducing tenacity.*

*Keywords: MgO-based cements, magnesium oxysulfate, non-conventional binder, accelerated aging tests, magnesite.*

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento e a redescoberta de materiais alternativos para a indústria da construção teve um grande aumento nas últimas décadas, como é o caso dos cimentos à base de óxido de magnésio (MgO). O Brasil é um dos principais produtores de magnesita [1], principal precursor do MgO, do mundo nos últimos anos, no entanto, os estudos de materiais de construção à base de MgO são limitados, necessitando de novas pesquisas para aprimorar sua aplicação na área.

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 ligante 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 (MgSO<sub>4</sub>) [2–5]. Este tipo de cimento apresenta as vantagens de resistência ao fogo, leveza, baixa alcalinidade, e baixo consumo de energia [6–9].

As propriedades mecânicas do cimento MOS dependem principalmente das reações de hidratação e do tipo e conteúdo relativo da fase de hidratação no cimento endurecido. De acordo com o sistema ternário de MgO-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, em temperaturas entre 30 °C e 120 °C, quatro fases de oxissulfato de magnésio são encontradas (3-1-8, 5-1-3, 1-1-5 e 1-2-3), detalhadas na Tabela I [10].

Tabela I. Fases observadas em cimentos de oxissulfato de magnésio

Fase	Composição	Referência
3-1-8	3Mg(OH) <sub>2</sub> ·MgSO <sub>4</sub> ·8H <sub>2</sub> O	Dinnebier et al. [11]
5-1-3 (ou 5-1-2)	5Mg(OH) <sub>2</sub> ·MgSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O (ou	Demediuk and Cole [10]
1-1-5	Mg(OH) <sub>2</sub> ·MgSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	Demediuk and Cole [10]
1-2-3	Mg(OH) <sub>2</sub> ·2MgSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	Demediuk and Cole [10]
5-1-7	5Mg(OH) <sub>2</sub> ·MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Runčevski et al. [11]

Inicialmente, considerou-se que o principal produto de hidratação que contribuiu para a resistência do cimento MOS é a formação da fase 3Mg(OH)<sub>2</sub>·MgSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O (fase 3-1-8) [5], mais recentemente, Dinnebier et al., [11] realizaram uma investigação do sistema MgO-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O entre 25 e 100 °C, a partir dos quais concluiu que a fase 3-1-8 se torna instável à temperatura ambiente e a fase 5-1-2 é relatada como a mais estável a 25 °C. Também foi determinado que as fases 5-1-3 e 5-1-2 eram essencialmente a mesma estrutura, sendo 5-1-2 uma descrição mais correta da química básica desta fase. Micrografias eletrônicas das duas fases de MOS revelaram morfologias de cristal muito diferentes; a fase 5-1-2 forma longos

bigodes como agulhas, (Figura 1), enquanto a fase 3-1-8 forma cristais escamosos. A estrutura semelhante a uma agulha entrelaçada e suas propriedades de preenchimento de espaço são agora entendidas como as razões pelas quais a fase 5-1-n é preferida para ganho de resistência em aplicações industriais [11,12] .

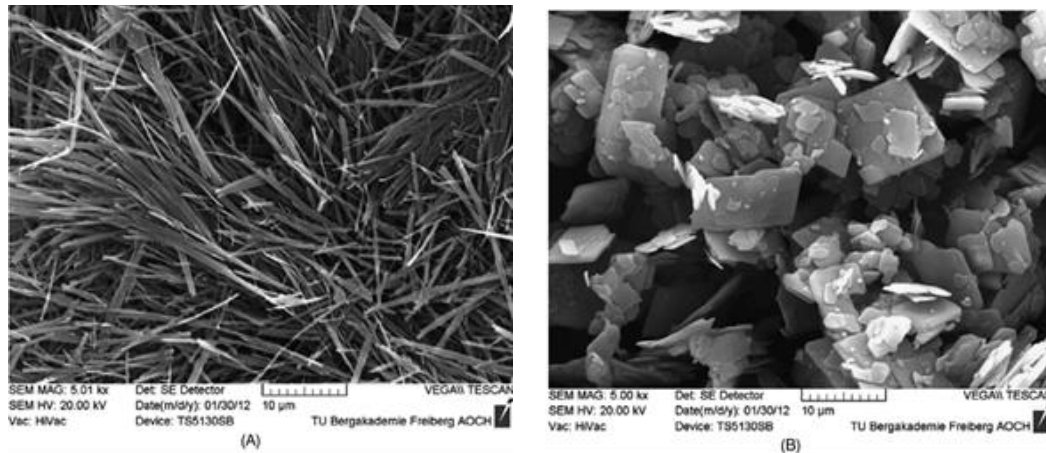


Figura 1. Imagens MEV da fase 5-1-2 (A) e a fase 3-1-8 (B).  
Fonte: [11], © Wiley 2013.

Em 2005, Deng Dehua [13] relatou um novo produto de hidratação produzido com aditivos químicos que possui a propriedade de aumentar consideravelmente as resistências mecânicas e a estabilidade do cimento MOS em condições térmicas e de alta umidade. Recentemente, Runcevski et al., [14] analisaram com sucesso com técnicas modernas, a composição química e a estrutura cristalina do novo produto de hidratação, descobrindo que, o novo produto de hidratação é a fase 5-1-7, detalhada na Tabela I. Durante o mesmo ano, Dinnebier et al. [11], identificaram que a fase (3-1-8) é realmente metaestável à temperatura ambiente, não o produto estável final como se acreditava anteriormente. Essas investigações fornecem uma nova abordagem para o estudo de cimentos MOS.

Recentemente, o uso desse tipo de cimento tem sido utilizado principalmente na produção de painéis leves para coberturas na construção civil. No entanto, sua instabilidade em condições de alta umidade, ocasionam a redução de sua resistência mecânica e, conseqüentemente, diminuiu sua inserção no mercado em uma escala maior. Nesse contexto, esta pesquisa tem como objetivo estudar o comportamento de placas comerciais de cimento MOS, reforçadas com fibras vegetais, de vidro e malhas isolantes de fibras de vidro, frente a ciclos de envelhecimento acelerado. O ensaio visa acelerar o processo de deterioração natural das placas, utilizando ciclos de imersão e secagem, permitindo um melhor entendimento do comportamento do material sujeito às intempéries

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Para realizar os ensaios de envelhecimento acelerado, foram utilizadas placas comerciais de cimento MOS com duas espessuras (3 mm e 6 mm). As placas são compostas por uma matriz cimentícia de cimento de oxisulfato de magnésio (MOS), reforçada com fibras vegetais e fibras de vidro e malhas isolantes de fibras de vidro. Para obter os corpos de prova as placas foram cortadas por via úmida, nas seguintes dimensões: 160x40x3 mm e 160x40x6 mm, como observado na Figura 2;

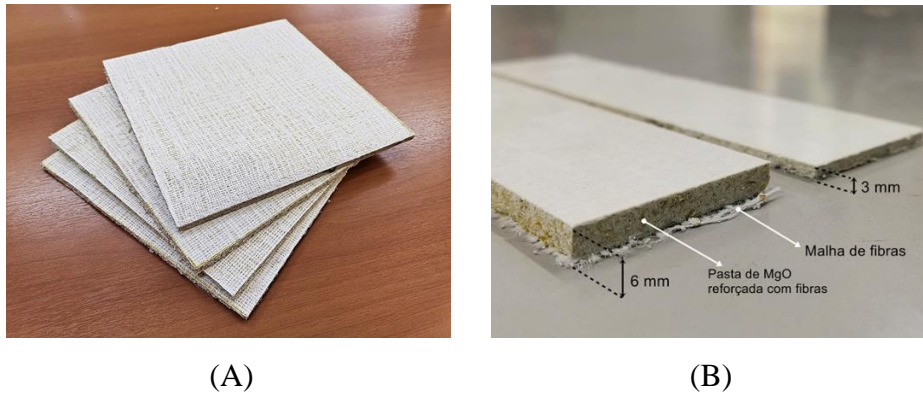


Figura 2. Placas de cimento magnésiano (A) e corpos de prova (B)

### Metodologia

A caracterização da matriz cimentícia, para a identificação das fases e os intervalos de decomposição destas, foi realizada por meio de difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA), respectivamente. As amostras foram preparadas por meio da trituração do material em moinho com almofariz para redução das partículas em tamanhos menores que 75  $\mu\text{m}$ . As propriedades físicas foram determinadas de acordo com a norma ASTM-C948-81 [15]. Sendo as seguintes propriedades analisadas: absorção de água (AA), porosidade aparente (PA) e densidade aparente (DA). Para a caracterização mecânica das placas foram realizados ensaios de flexão em 4 pontos, de acordo com a ASTM C1185 – 08 (2016) [16], antes e após os ciclos de envelhecimento. Os testes foram executados em uma máquina universal de testes (EMIC) para a determinação dos valores médios de módulo de ruptura (MOR), módulo elástico (MOE), energia específica e deformação específica total das placas quando estas sofrem ruptura.

### Ensaio de envelhecimento acelerado

As placas de cimento magnésiano foram expostas a ciclos de envelhecimento acelerado. Esse ensaio visa acelerar o processo de deterioração natural das placas, utilizando ciclos de imersão

e secagem, permitindo um melhor entendimento do comportamento do material a longo prazo. Os corpo-de-prova são sucessivamente saturados em água a 20 ( $\pm 5$ ) °C por 170 minutos, após um intervalo de 10 minutos, a água é retirada e os corpos são aquecidos à temperatura de 60 ( $\pm 5$ ) °C por 170 minutos, em estufa ventilada. Para início de um novo ciclo é dado outro intervalo de 10 min à temperatura ambiente, conforme o recomendado pela Norma EN 494:2012 [17]. A duração de um ciclo é dada pela saturação e posterior secagem total dos corpo-de-prova. Foram realizados 50, 100 e 200 ciclos de envelhecimento acelerado.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Análise termogravimétrica e DRX

A partir dos dados do *Handbook of thermogravimetric system of minerals* (2011) [18] e das curvas termogravimétricas das amostras, placas de 3 mm e 6 mm, foi iniciada a interpretação e identificação das fases presentes (Tabela II) nos ensaios realizados na TGA e no DRX. A Figura 3 apresenta as curvas termogravimétricas das placas.

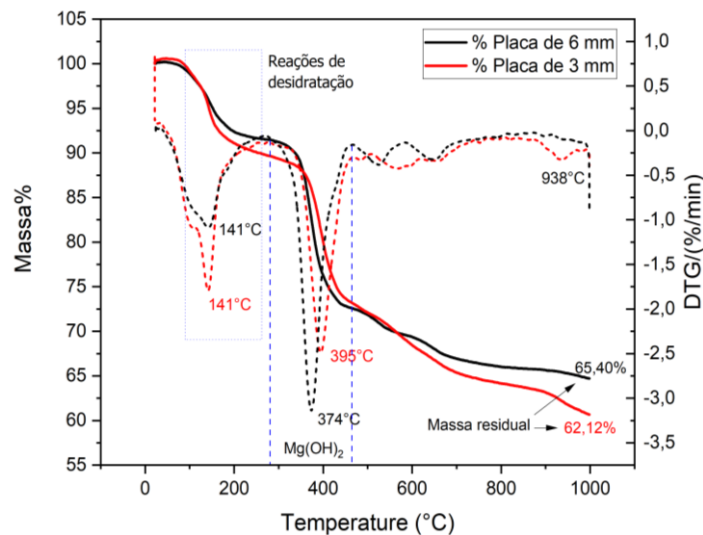


Figura 3. Curva termogravimétrica das placas de cimento MOS de 3 mm e 6 mm.

Tabela II. Intervalos de decomposição de fases

Fase	Faixa de	Equação
Hexahidrita	100 a 200	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow$
Brucita	350 a 450	$\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} +$
Sepiolita	1º evento: 350	$\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$
Magnesita	620 a 650	$\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$
Dolomita	1º evento: 750	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$
Calcita	800 a 1000	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

A partir dos difratogramas coletados, buscou-se ver as diferenças entre os picos das duas amostras, para isso foi sobreposto um difratograma em outro, Figura 4.

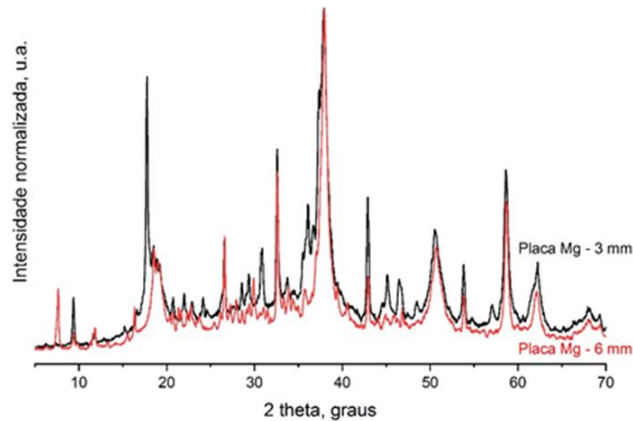


Figura 4. Difratogramas sobrepostos: placas comerciais de cimento MOS (3mm e 6mm)

É possível ver a presença de picos em mesma posição 2 theta, tanto de mesma intensidade como de diferentes intensidades. Também há picos próximos a 18° presentes na placa de Mg 3mm ausente na de 6mm. Também é visto um pico em aproximadamente 7° somente na placa de 6mm. A identificação dos compostos foi realizada com o auxílio computacional através do software *Panalytical X-Pert HighScore Plus* (versão 4.9), com base nos dados das fichas padrão fornecidas pelo COD (*Crystallography Open Database*). Na Tabela III e IV visualiza-se detalhamento das fichas utilizadas e encontradas nos difratogramas das amostras referentes às placas de 3mm e 6mm, respectivamente.

Tabela III. Detalhamento dos constituintes da placa de MOS de 3mm

Ref. Cód	Pont.	Componente	Escala	Fórmula química
96-900-3526	33	Dolomita	0.283	$\text{Ca}_3\text{Mg}_3\text{C}_6\text{O}_{18}$
96-900-0974	42	Magnesita	0.536	$\text{Mg}_6\text{C}_6\text{O}_{18}$
96-900-8298	37	Talco	0.190	$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{12}\text{H}_2$
96-100-0028	24	Sulfato de magnésio	0.133	$\text{Mg}_4\text{S}_4\text{O}_{16}$
96-100-0054	41	Periclase	0.470	$\text{Mg}_4\text{O}_4$
96-110-0071	36	Tiosulfato de magnésio	0.266	$\text{Mg}_4\text{S}_8\text{O}_{36}\text{H}_{48}$
96-901-4724	14	Sepiolita	1.544	$\text{Si}_{24}\text{Mg}_{14}\text{O}_{88}$
96-100-0055	44	Brucita	0.739	$\text{MgO}_2\text{H}_2$
96-210-0993	36	Calcita	0.178	$\text{Ca}_6\text{C}_6\text{O}_{18}$
96-101-1160	36	Quartzo	0.200	$\text{Si}_6\text{O}_6$

Tabela IV. Detalhamento dos componentes da placa de MOS de 6 mm

Ref. Cód	Pont.	Componente	Escala	Fórmula química
96-100-0028	24	Sulfato de magnésio	0.133	$Mg_4S_4O_{16}$
96-100-0054	34	Periclase	0.194	$Mg_4O_4$
96-110-0071	28	Tiosulfato de magnésio	0.195	$Mg_4S_8O_{36}H_{48}$
96-901-4724	24	Sepiolita	0.137	$Si_{24}Mg_{14}O_{88}$
96-100-0055	48	Brucita	0.769	$MgO_2H_2$
96-900-0974	39	Magnesita	0.323	$Mg_6C_6O_{18}$
96-900-3526	16	Dolomita	0.105	$Ca_3Mg_3C_6O_{18}$
96-210-0993	25	Calcita	0.119	$Ca_6C_6O_{18}$
96-900-8298	42	Talco	0.160	$Si_4Mg_3O_{12}H_2$
96-101-1160	36	Quartzo	0.258	$Si_6O_6$

#### Envelhecimento acelerado por ciclos de imersão/secagem

De acordo com os testes físicos, o envelhecimento acelerado causou um aumento na porosidade aparente e absorção de água, nos dois tipos de placas testadas, observando-se um aumento maior no caso das placas de 6 mm. O aumento da porosidade aparente representa uma desvantagem especialmente importante para elementos de fibrocimento reforçados com partículas celulósicas, uma vez que produtos com poros aparentes maiores são menos eficazes contra ataques químicos ou biológicos. Outra desvantagem, em especial para placas de 6 mm, é o aumento da absorção de água, um aspecto importante em aplicações de elementos de telhado, os produtos com alta absorção de água são menos resistentes aos ciclos de gelo-degelo [19].

A densidade aparente teve um comportamento semelhante nos dois tipos de placas, para 50 ciclos de envelhecimento acelerado, as placas de 3 mm e 6 mm tiveram uma redução de 8,71% e 7,86% respectivamente. Para ciclos de molhagem e secagem maiores, 100 e 200, o valor da densidade aparente não teve uma variação significativa, observa-se no gráfico, da Figura 7, uma tendência a estabilização no valor da densidade a partir dos 50 ciclos.

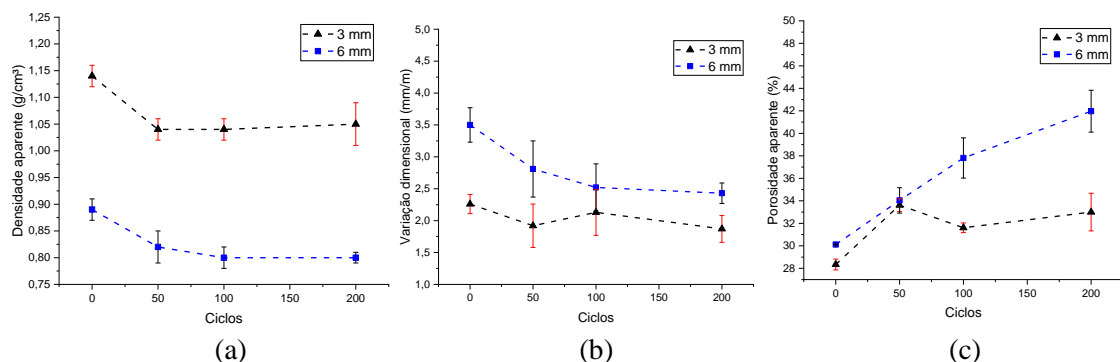


Figura 5. Densidade aparente (a), absorção de água (b) e porosidade aparente (c) das placas comerciais expostas aos ciclos de envelhecimento acelerado (0-50-100-200)

Os gráficos da Figura 8 mostram o módulo de ruptura (MOR) para placas de 6 mm e 3 mm frente aos ciclos de envelhecimento acelerado, quando comparados aos resultados de porosidade aparente das placas. Por meio da caracterização da matriz cimentícia (TGA e DRX) foi possível identificar fases como brucita, periclase e magnesita, sendo a primeira, o constituinte com maior presença em placas de 6mm. A presença de periclase nos compósitos promove a formação tardia de brucita após os ciclos de imersão em água [20], essa formação acarretou na expansão das amostras, que provocou a formação de microfissuras na matriz de cimento MOS, diminuindo o desempenho mecânico durante os primeiros ciclos de envelhecimento, de acordo com os resultados do teste de resistência à tração na flexão em quatro pontos, com 50 ciclos de molhagem e secagem o MOR das placas de 3 mm e 6 mm teve uma redução de 16,13% e 10,37% respectivamente. Similar ao comportamento da densidade aparente, em ciclos maiores (100 e 200 ciclos), os valores do módulo de ruptura não tiveram variações significativas.

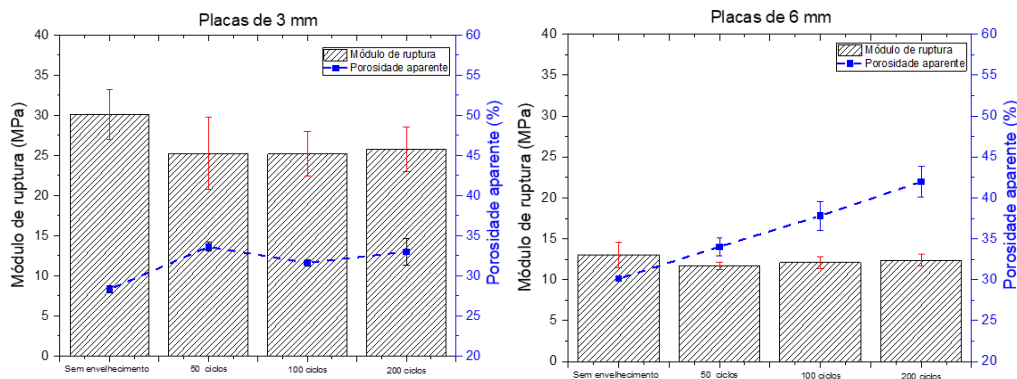


Figura 6. Módulo de ruptura e porosidade aparente das placas comerciais em relação aos ciclos de envelhecimento acelerado

As curvas de tensão x deformação apresentadas na Figura 9, correspondem às curvas típicas das amostras de 3 mm e 6 mm ensaiadas em diferentes ciclos de envelhecimento acelerado. Observa-se na zona elástica das curvas, desempenhos mecânicos similares, da mesma forma, identifica-se dois limites de proporcionalidade, associados a diferentes comportamentos dos compósitos e das malhas de fibras; pode-se observar também uma ruptura mais frágil no caso das placas de 3 mm, após o esforço máximo. Entretanto, o envelhecimento acelerado causou um aumento na porosidade aparente nos dois tipos de placas, observando-se um aumento maior no caso das placas de 6mm, tal fato promoveu a diminuição da tenacidade do material, diminuição que também está relacionada com a degradação das fibras vegetais durante os ciclos



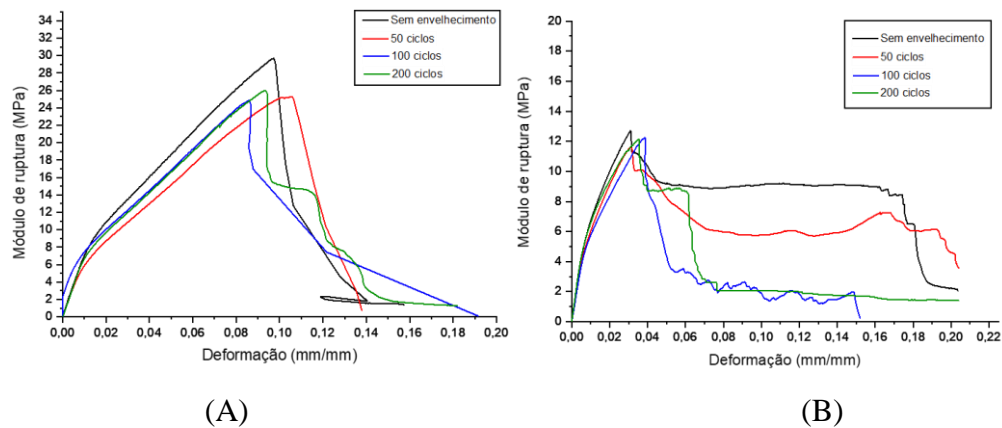


Figura 7. Curvas de tensão x deformação em placas de 3 mm (A) e 6 mm (B) expostas aos ciclos de envelhecimento acelerado

## CONCLUSÕES

Os ciclos de envelhecimento não mostraram uma diminuição significativa no MOR das placas. Não obstante, o envelhecimento acelerado causou um aumento na porosidade aparente nos dois tipos de placas, promovendo a diminuição da tenacidade do material, diminuição que também está relacionada com a degradação das fibras vegetais durante os ciclos.

Comparando as duas espessuras de placas analisadas, as placas de 3mm apresentaram um desempenho mecânico superior. Desta forma, pode-se inferir que os dois tipos de placas podem ter aplicações totalmente diferentes, placas com maiores espessuras (6mm) podem apresentar melhor desempenho em painéis de isolamento acústico e térmico, enquanto, placas com melhores resistências mecânicas e menor absorção de água (3mm), podem ser utilizadas em ambientes sujeitos às intempéries.

## AGRADECIMENTOS

A Embrapii CICS Poli USP pelo apoio financeiro à pesquisa

## REFERÊNCIAS

- [1] U. Geological Survey, MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2022, n.d.
- [2] J.J. Beaudoin, V.S. Ramachandran, Strength development in magnesium oxysulfate cement, *Cement and Concrete Research*. 8 (1978) 103–112.
- [3] R. Mathur, S.K. Sharma, Magnesium oxysulphate cement: Change in properties on admixing sodium bicarbonate as an additive, *Rasayan Journal of Chemistry*. 1 (2008) 620–630.
- [4] S.A. Walling, J.L. Provis, Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future?, *Chemical Reviews*. 116 (2016) 4170–4204.
- [5] F. Chen, Study on preparation and properties of modified magnesium oxysulfate cements, *Chemical Engineering Transactions*. 62 (2017) 973–978.

- [6] M. Ba, T. Xue, Z. He, H. Wang, J. Liu, Carbonation of magnesium oxysulfate cement and its influence on mechanical performance, *Construction and Building Materials*. 223 (2019) 1030–1037.
- [7] N. Zhang, H. Yu, N. Wang, W. Gong, Y. Tan, C. Wu, Effects of low- and high-calcium fly ash on magnesium oxysulfate cement, *Construction and Building Materials*. 215 (2019) 162–170.
- [8] Y. Hao, C. Li, F. Zhao, Study on water resistance modification of magnesium oxysulfate cement, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 493 (2019).
- [9] K. Gu, B. Chen, H. Yu, N. Zhang, W. Bi, Y. Guan, Characterization of magnesium-calcium oxysulfate cement prepared by replacing MgSO<sub>4</sub> in magnesium oxysulfate cement with untreated desulfurization gypsum, *Cement and Concrete Composites*. 121 (2021).
- [10] T. Demediuk, W.F. Cole, A study of Manganese Oxysulphates, *Australian Journal of Chemistry*. 10 (1957) 287–294.
- [11] R.E. Dinnebier, M. Pannach, D. Freyer, 3Mg(OH)<sub>2</sub>·MgSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O: A metastable phase in the system Mg(OH)<sub>2</sub>-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*. 639 (2013) 1827–1833.
- [12] M.A. Shand, Magnesium oxysulfate cement, *Magnesia Cements*. (2020) 75–83.
- [13] D.H. Deng, The Theories and the Practical Techniques Improve the Properties of MgO-based Basic Cement, PhD Thesis Central South of University Changsha. (2005).
- [14] 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, *Journal of the American Ceramic Society*. 96 (2013) 3609–3616.
- [15] ASTM C948-81, Standard Test Method for Dry and Wet Bulk Density, Water Absorption, and Apparent Porosity of Thin Sections of Glass-Fiber Reinforced Concrete, West Conshohocken, PA, 2016.
- [16] ASTM C1185-12, Standard Test Methods for Sampling and Testing Non-Asbestos Fiber-Cement Flat Sheet, Roofing and Siding Shingles, and Clapboards, West Conshohocken, PA. 08 (2012) 1–9.
- [17] E.C. for S. EN494, EN 494:2004 + A3:2007 Fibre-cement profiled sheets and fittings for roofing – Products specification and test methods, 3 (2007) 1–68.
- [18] M. Földvári, Handbook of Thermogravimetric System of Minerals and Its Use in Geological Practice, Geological Institute of Hungary (=Magyar Állami Földtani Intézet), 2011.
- [19] A. Bentur, S. Mindess, Fibre Reinforced Cementitious Composites, 2nd ed., Taylor & Francis, London, 2007.
- [20] L.J. Vandeperre, M. Liska, A. Al-Tabbaa, Microstructures of reactive magnesia cement blends, *Cement and Concrete Composites*. 30 (2008) 706–714.