



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**MARIANA DA PENHA NOVAES**

**INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO MgO E DO  
ADP NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO E NAS PROPRIEDADES  
FÍSICO-MECÂNICAS DO CIMENTO DE FOSFATO DE  
MAGNÉSIO**

Salvador  
2022



**MARIANA DA PENHA NOVAES**

**INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO MgO E DO  
ADP NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO E NAS PROPRIEDADES  
FÍSICO-MECÂNICAS DO CIMENTO DE FOSFATO DE  
MAGNÉSIO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador(a): Prof. Dr. Daniel Véras Ribeiro

Coorientador(a): Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla

Agência Financiadora: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Salvador

2022

Novaes, Mariana da Penha  
INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO MgO E DO  
ADP NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO E NAS PROPRIEDADES FÍSICO-  
MECÂNICAS DO CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO / Mariana  
da Penha Novaes. -- Salvador, 2022.

109 f.

Orientador: Daniel Véras Ribeiro.  
Coorientador: Marcelo Strozi Cilla.  
Dissertação (Mestrado - Mestrado em Engenharia  
Civil) -- Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica -  
Universidade Federal da Bahia, 2022.

1. Cimento de fosfato de magnésio. 2. Granulometria. 3. Área  
superficial. 4. Reatividade.  
5. Propriedades físico-químicas. I. Ribeiro, DanielVéras. II. Cilla,  
Marcelo Strozi. III. Título.

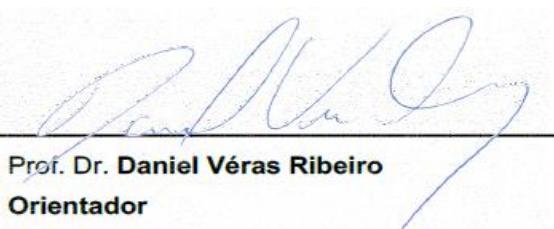
## MARIANA DA PENHA NOVAES

### INFLUÊNCIA DAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO MgO E DO ADP NA REAÇÃO DE FORMAÇÃO E NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DO CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia.

Aprovada em 29 de julho de 2022

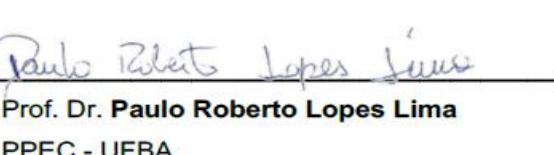
#### BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Daniel Véras Ribeiro  
Orientador  
PPEC - UFBA



Prof. Dr. Marcelo Strozi Cilla  
Coorientador  
PPEC - UFBA



Prof. Dr. Paulo Roberto Lopes Lima  
PPEC - UFBA



Prof. Dr. Cléber Marcos Ribeiro Dias  
PPEC - UFBA



Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli  
PPGCEM - UFSCar

vi

## **FORMAÇÃO DA CANDIDATA**

Engenheira Civil formada pela Universidade Federal do Vale do São Francisco,  
UNIVASF (2016)

*“Sertão sempre. Sertão é isto: o senhor empurra para trás, mas de repente ele volta a rodear o senhor dos lados. Sertão é quando menos se espera: digo.”*  
*Guimarães Rosa*



## RESUMO

Com o consumo elevado dos recursos naturais não renováveis e a poluição associada à fabricação do cimento Portland é crescente o interesse por estudos sobre formulações de cimentos alternativos, tais como os cimentos de fosfato de magnésio (CFM). Dentre as características desse material estão a alta resistência à compressão inicial, elevada aderência em diferentes superfícies, resistência a ambientes agressivos e baixa densidade. Suas reações de formação ocorrem à temperatura ambiente, sem a necessidade de tratamentos com alta demanda energética, como as cerâmicas convencionais ou mesmo uma etapa de clinquerização, a exemplo do cimento Portland. Contudo, os fatores que influenciam a formação das matrizes de CFM não são completamente compreendidos, sobretudo em relação às características físicas (área superficial e granulometria) dos dois principais reagentes: o óxido de magnésio ( $MgO$ ) e o dihidrogenofosfato de amônio (ADP). Assim, este trabalho avaliou a influência da área superficial e da granulometria do  $MgO$  e do ADP nas reações de formação e propriedades mecânicas do CFM. Para tal, pastas de CFM foram produzidas a partir da combinação das amostras de  $MgO$  e ADP com diferentes granulometrias e áreas superficiais ( $AS_{BET}$ ), dois teores de água e três proporções  $Mg/P$ . Tais parâmetros apresentaram-se como relevantes nas reações de formação e no processo de endurecimento das matrizes de CFM. As pastas foram avaliadas por meio das técnicas de DRX, calorimetria isotérmica, resistência à compressão axial, porosidade e densidade aparente. Partículas de  $MgO$  com maior  $AS_{BET}$  levaram ao aumento da quantidade de calor acumulado. O teor de água mostrou-se importante, pois afeta a dissolução dos reagentes, as condições de supersaturação e o pH da mistura, na formação da estruvita. A porosidade da matriz varia principalmente em função de  $Mg/P$ , mas sendo também afetada pela  $AS_{BET}$  do  $MgO$ . As pastas preparadas com  $Mg/P$  superior ao estequiométrico apresentaram maior resistência mecânica, contudo, a presença do  $MgO$  mais reativo possibilitou que pastas preparadas com o traço estequiométrico aumentassem a resistência mecânica.

**Palavras-chave:** Cimento de fosfato de magnésio. Granulometria. Área superficial. Reatividade. Propriedades físico-químicas.

x

## INFLUENCE OF PHYSICAL CHARACTERISTICS OF MgO AND ADP IN THE FORMATION REACTION AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM PHOSPHATE CEMENT

### ABSTRACT

With the high consumption of non-renewable natural resources and the pollution associated with the manufacture of Portland cement, there is a growing interest in studies on alternative cement formulations, such as magnesium phosphate cement (MPC). Among the characteristics of this material are the high resistance to initial compression, high adhesion on different surfaces, resistance to aggressive environments, and low density. Its formation reactions take place at room temperature, without the need for treatments with high energy demand, such as conventional ceramics, or even a clinkerization step, such as Portland cement. However, the factors that influence the formation of MPC matrices are not completely understood, especially about the physical characteristics (surface area and granulometry) of the two main reagents: magnesium oxide (MgO) and ammonium dihydrogen phosphate (ADP). Thus, this work evaluated the influence of the surface area and granulometry of MgO and ADP on the formation reactions and mechanical properties of MPC. For this, MPC pastes were produced from the combination of MgO and ADP samples with different granulometry and surface areas ( $A_{S_{BET}}$ ), two water contents, and three Mg/P ratios. Such parameters were shown to be relevant in the formation reactions and the hardening process of MPC matrices. The pastes were evaluated using XRD, isothermal calorimetry, compressive strength, porosity, and apparent density. MgO particles with higher  $A_{S_{BET}}$  led to an increase in the amount of accumulated heat. The water content proved to be important, as it affects the dissolution of the reagents, the supersaturation conditions, and the pH of the mixture, in the formation of struvite. The porosity of the matrix varies mainly as a function of Mg/P but is also affected by the  $A_{S_{BET}}$  of MgO. The pastes prepared with Mg/P higher than the stoichiometric showed higher mechanical strength, however, the presence of the more reactive MgO made it possible for the pastes prepared with the stoichiometric trait to increase the mechanical strength.

**Keywords:** Magnesium phosphate cement. Granulometry. Specific surface area. Magnesia reactivity. Physicochemical properties.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classificação dos materiais cerâmicos de acordo com suas ligações químicas e respectivas temperaturas de formação.....	4
Figura 2. Efeito da concentração de ácido bórico na temperatura máxima atingida e atraso no pico de temperatura das pastas de CFM.....	11
Figura 3. Formação da fase cristalina no CFM. (a) Adsorção das moléculas de água; (b) formação do Mg(OH) <sub>2</sub> ; (c) dissolução do Mg(OH) <sub>2</sub> em Mg <sup>2+</sup> e íons OH <sup>-</sup> ; (d) organização dos compostos em estrutura cristalina. ....	15
Figura 4. Mecanismo de dissolução e hidratação do cimento de fosfato de magnésio por meio do processo sol-gel.....	17
Figura 5. Representação da estrutura cristalina da família de minerais estruvita. ....	17
Figura 6. Grãos de MgO envoltos em cristais de estruvita na matriz do CFM. ....	18
Figura 7. Esquema de formação/desidratação das fases do CFM.....	19
Figura 8. Microestrutura das pastas de CFM preparadas com três teores distintos de bórax. ....	24
Figura 9. Microestrutura das pastas de cimentos de fosfato de magnésio produzidas com magnésio/fosfato (Mg/P) iguais a (a) 3 e (b) 5. ....	27
Figura 10. Resistência à compressão axial das pastas de CFM preparadas com pós de MgO calcinados a 900°C e 1100°C por 2h, em função do teor de água e proporção MgO/ADP (2,33 para C01 e 1,22 para C04). ....	28
Figura 11. Morfologia do MgO (a) sem calcinação, (b) calcinado a 900°C por 2 horas e (c) calcinado a 1100°C por 2 horas. ....	30
Figura 12. Distribuição do tamanho das partículas de MgO sem calcinação (precipitado) e calcinado a 900°C e a 1100°C por 2 horas.....	31
Figura 13. Diferenças de cristalinidade e tamanho de partículas do MgO (a) sem calcinação e (b) calcinado a 1600°C. ....	32
Figura 14. Microestrutura do dihidrogenofosfato de amônio (ADP) usando SEM. ....	33
Figura 15. Sínteses magnesianas utilizados na pesquisa com três diferentes granulometrias (M1, M2 e M3). ....	35
Figura 16. Dihidrogenofosfato de amônio cristal fornecido pela empresa SQM VITAS Brasil após processo de cominuição e reconstituição identificados como P1, P2 e P3. ....	36

Figura 17. Fluxograma da programação geral dos experimentos. ....	38
Figura 18. Equipamentos (a) pHmetro e (b) condutivímetro utilizados para avaliação das (c) soluções contendo MgO.....	42
Figura 19. (a) Equipamento Litesizer 500, fabricado pela Anton Paar; (b) Cubeta Univette utilizada. ....	43
Figura 20. Corpos de prova de CFM, com traço R2, moldados com razão a/l iguais a 0,40 e 0,30.....	46
Figura 21. (a) Máquina de Ensaios Universal Instron 1122 e (b) disposição dos corpos de prova durante o ensaio. ....	50
Figura 22. Corpos de prova moldados em dimensões reduzidas para determinação da resistência à compressão axial em pastas de CFM.....	51
Figura 23. Curvas granulométricas das amostras de MgO (M1, M2 e M3). ....	53
Figura 24. Difratogramas de raios X das amostras de MgO (M1, M2 e M3). Fases identificadas: P – Periclásio (MgO) e F - Forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ). ....	54
Figura 25. Curvas granulométricas das amostras de ADP (P1, P2 e P3). ....	55
Figura 26. Difratogramas de raios X das amostras de ADP. Fases identificadas: B – <i>biphosphammite</i> ( $NH_4H_2O_4$ ), <i>Ph</i> – <i>phosphammite</i> [ $(NH_4)_2H_2PO_4$ ]. ....	56
Figura 27. Difratograma de raios X do ácido bórico utilizado. Fases identificadas: Sa – <i>sassolite</i> , Bo – trióxido de boro ( $B_2O_3$ ).....	57
Figura 28. Difratograma de raios X do STP utilizado. Fases identificadas: 1 e 2 – Fases anidras I e II ( $Na_5P_3O_{10}$ ); 3 - $Na_5P_3O_{10}.6H_2O$ . ....	57
Figura 29. Difratogramas de raios X de pastas de CFM contendo diferentes teores de aditivos retardantes. Fases: S – Estruvita, P – Periclásio, D – <i>Dittmarita</i> e E – <i>Stercorite</i> .....	59
Figura 30. Difratogramas das frações superiores (corpo) e inferiores (base) dos corpos de prova de pastas de CFM produzidas com razão água/ligante (a/l) igual a 0,4. Fases: S – Estruvita, P – Periclásio, D – <i>Dittmarita</i> e E – <i>Stercorite</i> . ....	59
Figura 31. Variação do pH e da condutividade iônica (mS/cm) ao longo do processo de dissolução e hidratação das amostras de MgO (a) M1, (b) M2 e (c) M3. ....	61
Figura 32. Condutividade iônica (mS/cm) em função do tempo para o MgO com a adição de 0,7% em massa de ácido acético em relação ao MgO adicionado. ....	63
Figura 33. Curvas de especiação de íons $NH_4^+$ e $NH_3$ em água pura em função do pH.....	63

Figura 34. Variação do pH e da condutividade iônica (mS/cm) ao longo do processo de dissolução e hidratação das amostras de ADP (a) P1, (b) P2 e (c) P3.....	64
Figura 35. Variação da temperatura ao longo do processo de dissolução e hidratação das amostras de ADP (P1, P2 e P3). .....	65
Figura 36. Variação das concentrações das espécies de fósforo em função do pH em diferentes intensidades iônicas.....	66
Figura 37. Curvas de calor acumulado ao longo do tempo para misturas preparadas com traço R1, relações a/l iguais a 0,25 e 0,35 e diferentes áreas superficiais do MgO e ADP. ....	70
Figura 38. Curvas de calor acumulado ao longo do tempo para misturas preparadas com traço R2, relações a/l iguais a 0,25 e 0,35 e diferentes áreas superficiais do MgO e ADP. ....	72
Figura 39. Curvas de calor acumulado ao longo do tempo para misturas preparadas com traço S, relações a/l iguais a 0,25 e 0,35 e diferentes áreas superficiais do MgO e ADP. ....	74
Figura 40. Difratogramas de raios X das pastas com relação a/l igual a 0,25, preparadas com sínteres de MgO com diferentes áreas superficiais: (a) MgO de maior AS <sub>BET</sub> (M1P3), (b) MgO de AS <sub>BET</sub> intermediário (M2P3). Fases: S - estruvita, P - periclásio, D - <i>dittmarita</i> .....	75
Figura 41. Difratogramas de raios X das pastas de CFM preparadas com traço R1 e MgO de menor AS <sub>BET</sub> (M1P3) com relações a/l iguais a (a) 0,25 e (b) 0,35. Fases: S - estruvita, P - periclásio, D - <i>dittmarita</i> , B - biphosphammite.....	76
Figura 42. Difratogramas de raios X das pastas de CFM com relação a/l igual a 0,25 e preparadas com traço R2 e sínteres de MgO M2 e M3. Fases: S - estruvita, P - periclásio, D - <i>dittmarita</i> , B - biphosphammite. ....	77
Figura 43. Difratogramas de raios X das pastas de CFM com relação a/l igual a 0,25 e preparadas com traço estequiométrico (S) e sínteres de MgO M1 e M3. Fases: S – estruvita, P – periclásio, D – <i>dittmarita</i> , B - biphosphammite. ....	78
Figura 44. Porosidade aparente das pastas de CFM produzidas com diferentes proporções Mg/P (traços R1, R2 e S), razões a/l (0,25 e 0,35) e áreas superficiais do MgO e do ADP. ....	80
Figura 45. Densidade aparente das pastas de CFM produzidas com diferentes proporções Mg/P (traços R1, R2 e S), razões a/l (0,25 e 0,35) e áreas superficiais do MgO e do ADP. ....	82
Figura 46. Resistência à compressão axial das pastas com traço R1, com ADP (a) P1, (b) P2 e (c) P3 e relações água/ligante (a/l) iguais a 0,25 e 0,35, após 1 dia, 3 dias e 7 dias de reação.....	83

Figura 47. Superfície ajustada para resistência à compressão axial a partir da interação entre a área superficial do MgO (M) e do ADP (P) para as pastas de CFM de traço R1 e relações água/ligante iguais a (a) 0,25 e (b) 0,35. ....	87
Figura 48. Resistência à compressão axial das pastas com traço R2, com ADP (a) P1, (b) P2 e (c) P3 e relações água/ligante (a/l) iguais a 0,25 e 0,35, após 1 dia, 3 dias e 7 dias de reação.....	87
Figura 49. Superfície ajustada para resistência à compressão axial a partir da interação entre a área superficial do MgO e ADP em dois teores de água e traço R2.....	90
Figura 50. Resistência à compressão axial das pastas com traço estequiométrico (S), com ADP (a) P1, (b) P2 e (c) P3 e relações água/ligante (a/l) iguais a 0,25 e 0,35, após 1 dia, 3 dias e 7 dias de reação. ....	91
Figura 51. Superfície ajustada para resistência à compressão axial a partir da interação entre a área superficial do MgO e ADP em dois teores de água e traço S.....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores encontrados de pH mínimo ( $pH_{mín}$ ) em função do produto de solubilidade ( $pK_{sp}$ ) dos óxidos metálicos.....	8
Tabela 2. Proporções entre MgO e ADP para determinação das amostras (R1 e R2) e estequiométrica (S) em pastas de cimento de fosfato de magnésio (CFM). ....	43
Tabela 3. Determinação do teor mínimo teórico de água ( $a/l_{min}$ ) para fabricação de pastas de CFM de acordo com a relação Mg/P. ....	45
Tabela 4. Traços R1 (M70/P30) das pastas de cimento de fosfato de magnésio (CFM), produzidas a partir de combinações de amostras de MgO (M) e ADP (P) de diferentes granulometrias e áreas superficiais e com relações água/ligante iguais a 0,25 e 0,35. ....	46
Tabela 5. Traços R2 (M55/P45) das pastas de cimento de fosfato de magnésio (CFM), produzidas a partir de combinações de amostras de MgO (M) e ADP (P) de diferentes granulometrias e áreas superficiais e com relações água/ligante iguais a 0,25 e 0,35. ....	47
Tabela 6. Traços S (M55/P45) das pastas de cimento de fosfato de magnésio (CFM), produzidas a partir de combinações de amostras de MgO (M) e ADP (P) de diferentes granulometrias e áreas superficiais e com relações água/ligante iguais a 0,25 e 0,35. ....	47
Tabela 7. Informações prévias sobre a composição química, em óxidos, obtida por FRX e perda ao fogo do óxido de Magnésio. ....	52
Tabela 8. Características físicas dos sínteres magnesianos (M1, M2 e M3)....	52
Tabela 9. Índices de reatividade R-MgO para as amostras M1, M2 e M3, obtidos pelo método do ácido acético proposto por Chau e Li (2008). ....	54
Tabela 10. Características físicas dos sais de fosfato de amônia (P1, P2 e P3) após processo de moagem. ....	55
Tabela 11. Caracterização física dos agentes retardantes Tripolifosfato de sódio (STP) e Ácido bórico (AB). ....	56
Tabela 12. Efeito do potencial zeta na estabilidade de sistemas coloidais. ....	67
Tabela 13. Medidas de potencial zeta e condutividade iônica das suspensões coloidais contendo amostras de MgO e ADP com diferentes granulometrias e $A_{S_{BET}}$ .....	68
Tabela 14. Confiança estatística para o ensaio de resistência à compressão, por meio de análise de variância (ANOVA), para as pastas de CFM preparadas com traço R1 e relações a/l iguais a 0,25 e 0,35. ....	86

Tabela 15. Confiança estatística para o ensaio de resistência à compressão, por meio de análise de variância (ANOVA), para as pastas de CFM preparadas com traço R2 e relações a/l iguais a 0,25 e 0,35. ..... 89

Tabela 16. Confiança estatística para o ensaio de resistência à compressão, por meio de análise de variância (ANOVA), para as pastas de CFM preparadas com traço estequiométrico (S) e relações a/l iguais a 0,25 e 0,35. ..... 93

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AS	Área superficial
ADP	Dihidrogenofosfato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )
KDP	Dihidrogenofosfato de potássio ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )
BET	Brunauer, Emmett e Teller
$\text{CO}_2$	Dióxido de carbono
CFM	Cimento de Fosfato de Magnésio
DRX	Difração de Raios X
FRX	Fluorescência de raios X
$\text{MgO}$	Óxido de Magnésio
Mg	Magnésio
NBR	Norma Brasileira
P	Fosfato
pH	Potencial Hidrogeniônico
STP	Tripolifosfato de Sódio
W	Watts
%	Porcentagem
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
$\rho$	Densidade do material
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek



## SUMÁRIO

	Pág.
<b>BANCA EXAMINADORA .....</b>	<b>v</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>ix</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xi</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS .....</b>	<b>xix</b>
<b>SUMÁRIO .....</b>	<b>xxi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>4</b>
2.1 CERÂMICAS QUÍMICAMENTE LIGADAS .....	4
2.2 CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO .....	5
2.2.1 Constituintes do cimento de fosfato de magnésio (CFM) .....	6
2.2.1.1 Óxidos metálicos .....	6
2.2.1.2 Compostos de fosfato.....	8
2.2.1.3 Retardantes e dispersantes.....	10
2.2.2 Reações de formação das fases do CFM.....	13
2.2.2.1 Dissolução dos fosfatos ácidos .....	14
2.2.2.2 Dissolução dos óxidos.....	14
2.2.2.3 Reações ácido-base e formação de fases .....	15
2.2.2.4 Parâmetros de influência sobre a cristalização da estruvita.....	22
2.3 FATORES DE INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DO CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO.....	24
2.3.1 Teor de retardante .....	24
2.3.2 Proporção entre MgO e fosfato (Mg/P).....	25
2.3.3 Relação água/ligante (a/l).....	27
2.3.4 Características físicas do MgO e do ADP.....	29
2.3.5 Condições de cura .....	33
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
3.1 MATERIAIS.....	35
3.1.1 Óxido de magnésio (MgO).....	35
3.1.2 Dihidrogenofosfato de amônio [ADP - (NH <sub>4</sub> )H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ] .....	36
3.1.3 Ácido bórico (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ) .....	37
3.1.4 Tripolifosfato de Sódio (STP - Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ) .....	37
3.1.5 Água .....	37
3.2 MÉTODOS .....	38
3.2.1 Caracterização das matérias-primas .....	39
3.2.1.1 Massa específica.....	39
3.2.1.2 Distribuição de tamanho de partículas .....	39
3.2.1.3 Área superficial específica.....	40
3.2.1.4 Caracterização mineralógica (DRX) .....	41

3.2.1.5 Caracterização química (FRX) .....	41
3.2.1.6 Reatividade do MgO e dissolução do ADP.....	41
3.2.1.7 Determinação do potencial Zeta.....	42
3.2.2 Dosagem e obtenção das pastas .....	43
3.2.2.1 Dosagem.....	43
3.2.2.2 Método de mistura e cura dos corpos de prova .....	48
3.2.3 Análise de formação de fases.....	48
3.2.3.1 Formação de fases (DRX).....	48
3.2.3.2 Ensaios de Calorimetria .....	48
3.2.4 Análise das propriedades físico-mecânicas do CFM .....	49
3.2.4.1 Densidade e porosidade aparentes.....	49
3.2.4.2 Resistência à compressão axial .....	50
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>52</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	52
4.1.1 Óxido de magnésio (MgO).....	52
4.1.2 Fosfato de amônio (ADP) .....	55
4.1.3 Retardantes (ácido bórico e STP).....	56
4.2 ESTUDO DOS TRAÇOS E PARÂMETROS DE DOSAGEM.....	58
4.3 ANÁLISE DAS REAÇÕES DE FORMAÇÃO DO CFM .....	60
4.3.1 Dissolução dos reagentes .....	60
4.3.2 Avaliação do potencial zeta .....	66
4.3.3 Calorimetria isotérmica .....	68
4.3.3.1 Misturas R1 M70/P30 (Mg/P = 2,33) .....	69
4.3.3.2 Misturas R2 M55/P45 (Mg/P = 1,22) .....	71
4.3.3.3 Misturas S M26/P74 (Mg/P = 0,35) .....	73
4.3.4 Formação de Fases.....	75
4.4 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DO CFM....	79
4.4.1. Porosidade e Densidade aparentes.....	79
4.4.2. Resistência à compressão axial .....	82
4.4.2.1.Misturas R1 M70/P30 (Mg/P = 2,33) .....	83
4.4.2.2.Misturas R2 M55/P45 (Mg/P = 1,22) .....	87
4.4.2.3.Misturas S M26/P74 (Mg/P = 0,35) .....	90
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>94</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>94</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>97</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O cimento de fosfato de magnésio (CFM) pertence ao grupo das cerâmicas quimicamente ligadas, que compreendem as cerâmicas formadas a partir da reação entre cátions metálicos e fosfatos solúveis em água (RIBEIRO *et al.*, 2019b). Sua matriz cimentícia é composta por hidratos de fosfato, formados a partir das reações de neutralização, sucedidas após a mistura de uma proporção adequada de óxido de magnésio (MgO) calcinado, sal de fosfato, reagentes químicos retardantes e água (WANG *et al.*, 2019). Quando necessário, diferentes tipos de materiais podem ser inseridos a matriz, como enchimento ou reforço, a exemplo da areia lavada ou da cinza volante.

O desenvolvimento de cimentos de fosfato ocorreu a partir da busca por ligantes com endurecimento rápido para a área de odontologia (WALLING e PROVIS, 2016). Mas, como material de construção, os cimentos de fosfato foram investigados principalmente a partir da década de 1970, com a finalidade de reparar estradas e rodovias devido ao seu rápido endurecimento e à elevada resistência inicial (WALLING e PROVIS, 2016). Especificamente sobre o CFM, estudos também foram desenvolvidos com ênfase em sua aplicação para a construção civil (SEEHRA *et al.*, 1993; YANG *et al.*, 2000; FENG *et al.*, 2018), abordando suas principais propriedades, tais como tempo de pega e resistência mecânica (MA *et al.*, 2014; LE ROUZIC *et al.*, 2017), além da inertização de resíduos tóxicos e radioativos (SINGH e WAGH, 1997; RIBEIRO e MORELLI, 2009; JIA *et al.*, 2019).

A resistência mecânica das matrizes de CFM é considerada apropriada para as aplicações a base de cimento, devido à predominância das ligações iônicas/covalentes, análogas às que existem nas cerâmicas convencionais (RIBEIRO *et al.*, 2019a). As reações químicas de formação das matrizes de CFM também ocorrem sob temperatura ambiente, como acontece com os cimentos hidráulicos, permitindo que as aplicações do CFM possam preencher as lacunas entre os cimentos hidráulicos e as cerâmicas sinterizadas (ISMAILOV *et al.*; 2020; KIM *et al.*, 2020).

Os cimentos de fosfatos de magnésio não são considerados tóxicos ou nocivos a seres vivos, sendo largamente estudados como um biomaterial para

preenchimento e regeneração óssea (FUCHS *et al.*, 2021), além de apresentarem propriedades antibacterianas (MESTES e GINEBRA, 2011). A matriz de CFM é resistente a ambientes agressivos, tais como meios ácidos ou a elevadas temperaturas. VIJAN *et al.* (2021) demonstraram que pastas de CFM submetidas a temperaturas superiores a 500°C foram consideradas adequadas para proteção de substratos metálicos e WANG *et al.* (2020) relataram que a matriz de CFM manteve-se estável em ambiente de chuva ácida e contaminado por metais pesados.

Quanto às matérias-primas, o óxido de magnésio ( $MgO$ ), com um potencial iônico moderado e uma basicidade relativamente fraca, reage com sais de fosfato, a exemplo do dihidrogenofosfato de amônio ( $NH_4H_2PO_4$  ou ADP) ou diamônio  $[(NH_4)_2H_2PO_4]$ , dihidrogenofosfato de potássio ( $KH_2PO_4$  ou KDP) e dihidrogenofosfato de sódio ( $NaH_2PO_4$ ), para formação de um ligante (CHAU *et al.* 2011; YANG *et al.*, 2019). Os retardantes mais utilizados são ácido bórico, bórax e tripolifosfato de sódio (STP), capazes de controlar a cinética das reações que levam ao endurecimento (JUN *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2019a; MA *et al.*, 2021).

A formação das fases cristalinas na matriz endurecida do CFM ocorre a partir de reações altamente exotérmicas e demasiadamente rápidas, logo, juntamente com a adição de retardadores de pega, outras estratégias são usadas para controlar tal comportamento. Dentre as possibilidades exploradas está a calcinação e sinterização do  $MgO$ , que reduz sua área superficial e consequente reatividade, contribuindo para a diminuição da taxa de reação (WALLING e PROVIS, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2019b). Contudo, a preparação do  $MgO$  sob altas temperaturas compromete a performance dos materiais à base de CFM, quanto ao impacto ambiental causado, devido ao alto gasto de energia envolvido.

Recentemente, Ribeiro *et al.* (2019b) propuseram um método capaz de aumentar a eficiência energética do ciclo de produção dos materiais provenientes do CFM, demonstrando possibilidades promissoras para este cimento como material de construção sustentável. Através do uso de dopantes formadores de fase líquida e aquecimento por microondas na calcinação de pós de  $MgO$ , foi possível reduzir a área superficial e a reatividade das partículas com temperaturas inferiores às dos processos de calcinação tradicionais. Porém, acrescenta-se que, mesmo a partir da queima convencional, a produção do CFM requer quantidade de calor

quatro vezes menor que o processo de produção do cimento Portland, uma vez que não há etapa de clinquerização (WAGH, 2004).

Diante do exposto, considera-se que, dentre os parâmetros mais importantes no processamento do CFM estão as características físicas de seus constituintes, tais como granulometria e área superficial (CHANG *et al.*, 2013). Os demais fatores preponderantes são notadamente a relação entre os constituintes e o teor de água (relação água/ligante) (XU *et al.*, 2019; RIBEIRO *et al.*, 2020b) e a proporção entre o MgO e o fosfato (relação Mg/P), disponibilizados para as reações (LE ROUZIC *et al.*, 2017, RIBEIRO *et al.*, 2020a). O modo de influência destes parâmetros nas propriedades do CFM ainda não é completamente compreendido, somando-se a isso, a escassez de pesquisas a respeito da relação entre as características físicas do MgO e do ADP com as reações de formação e as propriedades físico-mecânicas do CFM.

Assim, este trabalho propôs avaliar como as características físicas (área superficial e granulometria) dos dois principais constituintes do CFM, MgO e ADP, afetam suas reações de formação, microestrutura e propriedades físico-mecânicas, além de buscar entender como as características físicas dos reagentes interferem nos demais parâmetros de dosagem: relação água/ligante e proporção Mg/P. Neste sentido, foram analisados o processo de dissolução e dispersão dos reagentes, o fluxo de calor durante as reações (calorimetria isotérmica), a formação das fases cristalinas (DRX), porosidade e densidade aparente e resistência à compressão axial das pastas de CFM, contribuindo para o melhor entendimento das características destes cimentos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

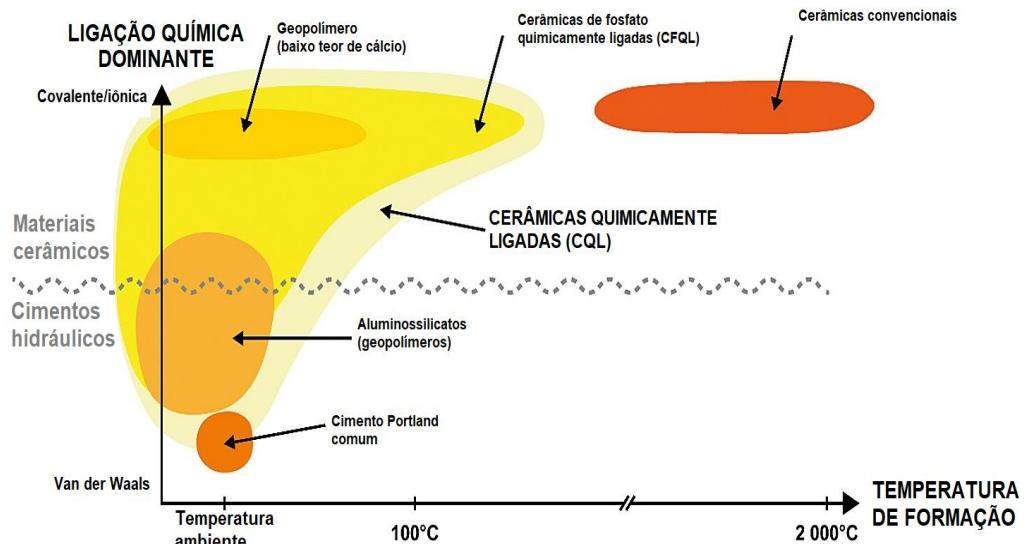
Este tópico traz uma revisão de literatura, que apresenta o cimento de fosfato de magnésio quanto à sua classificação, principais constituintes, reações químicas de formação, principais fases cristalinas, além dos parâmetros mais relevantes que afetam suas propriedades.

### 2.1 CERÂMICAS QUIMICAMENTE LIGADAS

As cerâmicas quimicamente ligadas são um grupo de materiais definidos como sólidos inorgânicos formados a partir de reações químicas, normalmente do tipo ácido-base. Assim como para os cimentos, o procedimento de mistura das CBPC ocorre à temperatura ambiente, porém, os tipos de ligação (iônica e/ou covalente) destes materiais são equivalentes ao encontrado nas cerâmicas convencionais (KINNUNEN *et al.*, 2018).

A Figura 1 identifica as cerâmicas quimicamente ligadas, em relação a outros ligantes, quanto ao tipo de ligação e à temperatura de formação.

Figura 1. Classificação dos materiais cerâmicos de acordo com suas ligações químicas e respectivas temperaturas de formação.



Fonte: Kinnunen *et al.* (2018).

As cerâmicas de fosfato quimicamente ligadas foram inicialmente desenvolvidas no final do século XIX, com a fabricação de cimentos dentários a partir de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e óxido de zinco ( $ZnO$ ) (WAGH, 2004; WALLING e PROVIS, 2016). Uma vez formada, a cerâmica de fosfato é dura, densa e apresenta alta resistência química e mecânica.

Em 1950, Kingery observou que óxidos ácidos não reagem com ácido fosfórico, enquanto os óxidos altamente básicos reagem rapidamente, formando estruturas porosas de baixa resistência. A partir desse conhecimento, vários tipos de óxidos em diferentes soluções ácidas de fosfato foram testados, visando controlar a taxa da reação, demasiadamente alta, e o rápido endurecimento, que por vezes não permitem tempo hábil para a utilização do material (FINCH e SHARP, 1989; WALLING e PROVIS, 2016).

Sugama e Kukacka (1983) analisaram o material cimentício formado a partir da mistura entre o  $NH_4H_2PO_4$  (ADP) e o óxido de magnésio ( $MgO$ ) em solução e descreveram a cinética e o fluxo de calor de suas reações de formação. Os autores relataram que a reação entre o  $MgO$  e o ADP, apesar de rápida, formava um produto estável quando curado ao ar, com capacidade de desenvolver resistência mecânica desde as primeiras horas de cura.

Com o avanço das pesquisas, Wagh (2004) confirmou que para a formação de uma cerâmica de fosfato quimicamente ligada é necessário usar ácido fosfórico diluído ou sais de fosfatos parcialmente neutralizados, a exemplo do ADP, como fonte de ânions, evitando a rápida diminuição do pH na solução, além de um óxido de basicidade moderada, como fonte de cátions à reação. Com estes óxidos, a taxa da reação pode ser atenuada, pois são diferentes dos óxidos de elevada basicidade, que se dissolvem rapidamente e estão totalmente disponíveis para reagir, provocando reações rápidas e com alta liberação de calor.

## 2.2 CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO

O cimento de fosfato de magnésio (CFM) é um tipo de ligante no qual a ligação química é formada por meio de reação ácido-base, com a dissolução do  $MgO$  em solução ácida de fosfato (LI e CHEN, 2013). Uma vez consolidados, esses cimentos

são sólidos cristalinos, podendo também serem chamados de cerâmicas de pega rápida (WALLING e PROVIS, 2016).

A partir de 1970, este cimento começou a ser investigado como material de construção, usado principalmente em reparos devido ao seu rápido endurecimento e alta resistência mecânica inicial (FAN e CHEN, 2014). O CFM difere do cimento Portland em termos do tipo de constituintes principais, as características destas matérias-primas e o processo de formação e composição dos hidratos encontrados nas matrizes. Contudo, pode ser utilizado na forma de pasta, argamassa ou concreto, e sua aplicação estará relacionada às propriedades de engenharia pretendidas.

O CFM em comparação ao cimento Portland possui vantagens, tais como a capacidade de endurecer mesmo em temperaturas ambientais negativas, até cerca de -20°C (JIA *et al.*, 2019), alta resistência inicial, boa aderência em diferentes substratos, matriz cimentícia próxima ao pH neutro, permitindo o uso de diferentes tipos de adições, baixa retração por secagem, boa resistência à abrasão e baixa densidade (SABOUANG *et al.*, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2019a). No entanto, existem desvantagens, tais como a perda de resistência mecânica do cimento quando submerso em água e a ocorrência da reação de endurecimento altamente exotérmica (FAN e CHEN, 2015).

A aplicação do CFM ainda é restrita a atividades de manutenção e reparos de decks de pontes, rodovias, pistas de aeroportos e solidificação/estabilização de resíduos (FENG *et al.* 2018; YANG H. *et al.*, 2019). No entanto, outras aplicações na engenharia foram propostas, como a produção de concreto para recuperação de vegetação em talude (CHEN *et al.*, 2013), reforço em dutos de aço danificados submetidos a altas temperaturas (LI *et al.*, 2019) e fabricação de pré-filtro aplicado ao tratamento de águas residuais (LUAN *et al.*, 2020).

### **2.2.1 Constituintes do cimento de fosfato de magnésio (CFM)**

#### **2.2.1.1 Óxidos metálicos**

O emprego de óxidos mono ou bivalentes, formados por metais alcalinos ou alcalinos terrosos tem se mostrado promissor no desenvolvimento dos cimentos de

fosfato, principalmente aqueles que apresentam solubilidade reduzida em água, mas que, ainda assim, são capazes de fornecer íons à solução para a organização da estrutura cristalina. Os óxidos trivalentes, por serem praticamente insolúveis em água, necessitam de temperaturas elevadas para aumentar sua solubilidade (CARVALHO, 2013; WAGH, 2016) e, por isso, são menos utilizados.

Os óxidos de magnésio ( $MgO$ ) e de zinco ( $ZnO$ ) são óxidos básicos bivalentes e apresentam solubilidade espontânea em soluções ácidas. Para reduzir sua reatividade, são normalmente calcinados sob temperaturas entre  $1200^{\circ}C$  e  $2000^{\circ}C$ , em procedimento conhecido como calcinação à morte (WALLING e PROVIS, 2016; LIU *et al.*, 2020).

Outro óxido metálico bivalente, o óxido de cálcio ( $CaO$ ) apresenta solubilidade superior à encontrada no  $MgO$  e, quando em contato com água, libera quantidades significativas de calor. O  $CaO$  pode reagir com os sais de fosfato em temperatura ambiente, ainda mais rápido que o  $MgO$ , sem, no entanto, ser capaz de formar uma cerâmica cristalina (WAGH, 2004; LIU *et al.*, 2020).

Devido à sua baixa solubilidade, o óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) não reage facilmente à temperatura ambiente (LIU *et al.*, 2020). No entanto, a adição deste óxido vem sendo estudada, uma vez que se provou eficaz em melhorar a resistência mecânica do CFM, mesmo quando submerso em água. Segundo Fan e Chen (2015), o calor liberado durante a reação ácido-base é suficiente para promover a reação entre o óxido de alumínio, adicionado em quantidades controladas, e o sal de fosfato de amônio, produzindo uma fase gel. O tempo de endurecimento também foi prolongado na presença da alumina.

O óxido de ferro trivalente ( $Fe_2O_3$ ) é frequentemente adicionado às pastas de CFM, no entanto sua solubilidade é limitada em soluções levemente ácidas ( $pH \leq 6$ ). A redução do  $Fe_2O_3$ , formando  $FeO$ , poderia viabilizar o emprego deste óxido (WAGH, 2004; CARVALHO, 2013). Liu *et al.* (2020) mostraram que o  $Fe_2O_3$  adicionado ao CFM, pode ser ativado pelo calor liberado durante as reações de formação entre o  $MgO$  e o ADP, formando géis de fosfato. Esta adição em porcentagens controladas foi capaz de prolongar o tempo de endurecimento, melhorando a resistência à compressão e aumentando o grau de cristalização nas matrizes.

Wagh (2004) avaliou a dissolução dos óxidos CaO, MgO, ZnO, FeO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de um pH mínimo ( $\text{pH}_{\min}$ ), capaz de fornecer íons suficientes à solução, promovendo a formação de cerâmicas de fosfato quimicamente ligadas. O  $\text{pH}_{\min}$  pode ser encontrado a partir da relação entre a constante de equilíbrio ( $\text{pK}_{\text{sp}}$ ) e os elétrons de valência dos óxidos metálicos exibidos na Tabela 1. A constante  $\text{pK}_{\text{sp}}$  é frequentemente usada para descrever o produto de solubilidade  $K_{\text{sp}}$ , e consiste no logaritmo negativo do  $K_{\text{sp}}$ . O produto de solubilidade é a constante de equilíbrio que relaciona a quantidade de soluto dissolvido em uma solução de equilíbrio, sendo normalmente utilizado para solutos com baixa solubilidade.

Tabela 1. Valores encontrados de pH mínimo ( $\text{pH}_{\min}$ ) em função do produto de solubilidade ( $\text{pK}_{\text{sp}}$ ) dos óxidos metálicos.

Óxidos	$\text{pH}_{\min}$
CaO	11,45
MgO	8,46
FeO	6,64
ZnO	5,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,85

Fonte: Adaptado de Wagh (2004).

O óxido de cálcio (CaO) de  $\text{pH}_{\min}$  igual a 11,45 não satisfaz à condição de formação das cerâmicas quimicamente ligadas, pois encontra-se longe da região ácida, meio ideal para o início da formação destas cerâmicas.

No caso do MgO, o  $\text{pH}_{\min}$  é igual a 8,46 e ainda se encontra na região alcalina, o que supostamente impediria a formação de cimentos de fosfato de magnésio, pois a dissolução espontânea deste óxido provocaria reações rápidas e altamente exotérmicas. No entanto, a diminuição da reatividade através do processo de calcinação diminui a solubilidade mesmo em meio ácido, viabilizando a produção de cerâmicas de fosfato com este óxido.

### 2.2.1.2 Compostos de fosfato

O ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) é obtido a partir da reação do pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) com água, ou através da acidulação de rochas fosfáticas com ácido

sulfúrico. É um ácido moderado, miscível em água, e quando em solução aquosa, fornece como unidade básica o tetraedro  $\text{PO}_4^{3-}$  que forma estruturas tridimensionais diversas, utilizando essencialmente ligações covalentes e de hidrogênio (CARVALHO, 2013).

O produto da reação do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com o  $\text{MgO}$ , apesar de endurecer com o tempo, é um material solúvel em água, tornando inviável sua aplicação na construção civil (FINCH e SHARP, 1989). Contudo, o uso de sais de fosfatos, oriundos da neutralização parcial do ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) com  $\text{NH}_4$ , Al ou K é adequado. A menor solubilidade desses sais em relação ao  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é extremamente importante para a formação do CFM, uma vez que uma solubilidade acentuada leva à aceleração da reação, fenômeno não desejado (CHAU *et al.*, 2011). Os sais de fosfatos mais usuais são o  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) e o  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP).

O ADP é um importante fertilizante comercial produzido em escala industrial por meio da reação entre a amônia gasosa e o ácido fosfórico (Equação 1). A reação de formação do ADP é exotérmica e ocorre quando a razão molar entre os reagentes é igual a 1 (GARGOURI *et al.*, 2012).



O ADP possui maior solubilidade, promovendo uma pega mais acelerada em comparação ao KDP, favorecendo o aumento da resistência à compressão inicial (CHAU *et al.*, 2011). No entanto, a principal desvantagem no uso do ADP deve-se à possibilidade de liberação do gás amônio durante o endurecimento. Todavia, segundo Jianming *et al.* (2019), o controle da água livre nas pastas endurecidas previne tal possibilidade.

Com o intuito de evitar o gás amônio como possível subproduto da reação, observa-se um aumento na utilização do fosfato de potássio (KDP) nas pesquisas envolvendo o CFM (LEE *et al.*, 2017). O KPD também possui menor solubilidade em comparação ao ADP, o que contribui para a diminuição da taxa de reação e liberação exotérmica de calor (QIAO *et al.*, 2010).

Ao comparar o efeito do ADP e do KPD nas propriedades do CFM, Fan e Chen (2014) relataram que amostras preparadas com KDP possuíam um tempo de pega cerca de 4,2 minutos superior e uma temperatura de pico 1,8 vezes inferior às pastas produzidas com ADP. Entretanto, Le Rouzic *et al.* (2017) apontaram a relação entre o uso do KDP e o aparecimento de eflorescências e compostos expansivos nas pastas em contato com água.

#### 2.2.1.3 Retardantes e dispersantes

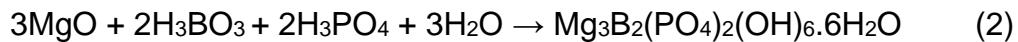
O cimento de fosfato de magnésio é formado por meio de reações altamente exotérmicas, típicas das reações ácido-base. Essa fonte interna de calor é benéfica para manter a trabalhabilidade em climas frios, mas, para a maioria das aplicações em temperatura ambiente, as reações com liberação de calor são excessivamente rápidas, tornando necessário o uso de retardadores para as reações, a fim de produzir uma cerâmica sólida e com tempo adequado para sua aplicação (WAGH, 2016; ISMAILOV *et al.*, 2020).

Na literatura, os retardadores utilizados com maior frequência são o tripolifosfato de sódio (STP), bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ou ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) (YANG H. *et al.*, 2019), com destaque para estes dois últimos. O ácido bórico e o bórax são capazes de diminuir a intensidade do pico exotérmico bem como atrasar o aparecimento deste pico no decorrer das etapas de formação do cimento. Fan e Chen (2014) chegaram a demonstrar que, em argamassas preparadas com bórax, houve diminuição de 12°C na temperatura atingida durante as reações. Contudo, o aumento indefinido da concentração de bórax pode levar à diminuição da resistência à compressão na matriz de CFM.

O mecanismo de ação do ácido bórico não é totalmente compreendido. Lahalle *et al.* (2018) relataram que seu efeito na reação pode ser explicado por meio de duas hipóteses:

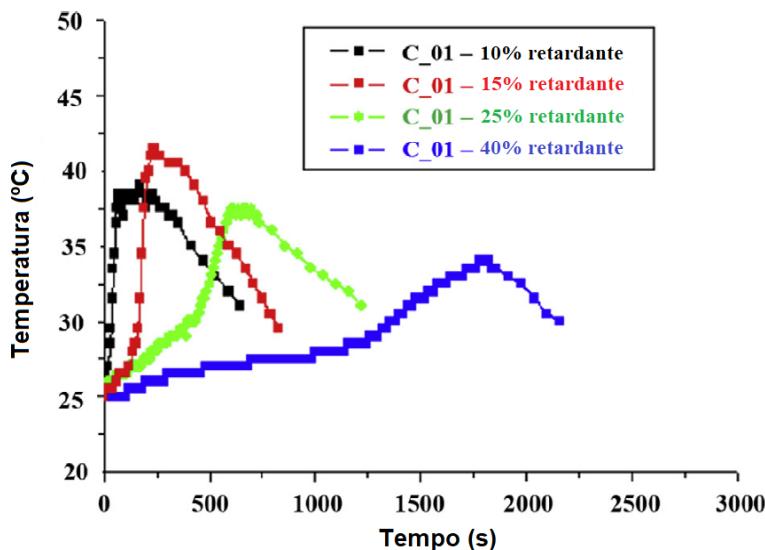
I. A dissolução do  $\text{MgO}$  é atrasada pela adsorção do ácido bórico em sua superfície, seja por complexação, formando  $[\text{MgB}(\text{OH})_4]^+$  ou através do desequilíbrio das cargas, provocado pelos íons boratos  $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-]$ ,  $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}]$ ,  $[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-]$ , que precisa ser compensado com os cátions dos reagentes (FAN e CHEN, 2014; LAHALLE *et al.* 2018, HAN *et al.*, 2020);

II. A precipitação de uma camada de revestimento contendo borato, *lunebergite*  $[Mg_3B_2(PO_4)_2(OH)_6 \cdot 6H_2O]$  ou outro componente amorfó no identificado na superfície do MgO, capaz de fixar o pH e as concentrações dos íons na solução (KINNUNEN *et al.*, 2018; LAHALLE *et al.*, 2018). A formação da *lunegerbite* pode ser explicada por meio da Equação 2 (RIBEIRO *et al.*, 2019a).



Quanto a concentração, não existe um consenso na literatura sobre valores máximos ou mínimos de ácido bórico a ser utilizado, porém, sabe-se que a eficiência no retardo da reação cresce em função do aumento da concentração de ácido bórico e depende da quantidade de MgO adicionado (PARK *et al.*, 2016; LAHALLE *et al.*, 2018). Ribeiro *et al.* (2019a) relataram uma considerável diminuição na temperatura máxima atingida nas pastas produzidas com 40% de ácido bórico, bem como o atraso no aparecimento deste pico, isto é, o atraso no processo de endurecimento (Figura 2).

Figura 2. Efeito da concentração de ácido bórico na temperatura máxima atingida e atraso no pico de temperatura das pastas de CFM.



Fonte: Ribeiro *et al.* (2019a).

O bórax também é utilizado como reagente retardante, sendo capaz de diminuir a intensidade do pico exotérmico e atrasar o aparecimento deste pico no decorrer do processo de endurecimento do CFM. Fan e Chen (2014) demonstraram

que em argamassas de CFM preparadas com bórax, houve diminuição de 12°C na temperatura atingida durante as reações. Contudo, salienta-se que o aumento indefinido na concentração de bórax pode levar à diminuição da resistência à compressão das matrizes.

O tripolifosfato de sódio (STP) é comumente empregado como um agente dispersante de partículas sólidas, melhorando as propriedades reológicas, além de ser um plastificante de baixo custo (LTIFI *et al.*, 2011). O STP possui ação defloculante quando dissolvido, por meio da ação do íon  $(P_3O_{10})^{5-}$  que é adsorvido sobre as partículas, provocando sua repulsão devido ao mecanismo de estabilização eletroestática, além de complexar íons floculantes como  $Mg^{2+}$  (SIQUEIRA, 2014). Assim, a presença deste sal é parâmetro importante para garantir a dispersão adequada das partículas sólidas.

A utilização do STP como um dos componentes do CFM também está associada ao aumento no tempo de endurecimento e à redução da intensidade da reação exotérmica. Em quantidades adequadas, a presença do STP pode aumentar o pH da mistura úmida, atrasando a etapa de dissolução dos grãos de  $MgO$ , que ocorre preferencialmente em meios ácidos, levando ao aumento do tempo de pega. Contudo, a ação retardante do STP é limitada pela sua solubilidade em solução ácida de fosfato. Quando adicionado em excesso, pode causar diminuição da trabalhabilidade na mistura, resultando em uma pega prematura (FAN e CHEN, 2014). Hall *et al.* (2001) relataram aumento de doze minutos no tempo de endurecimento para argamassas de CFM contendo apenas STP como reagente retardante.

Outros retardantes são utilizados com menor frequência, a exemplo do ácido acético glacial e ácido cítrico, que se mostraram eficazes em aumentar o tempo de pega e diminuir a porosidade das pastas de CFM. O tempo de pega relatado em misturas com adição de 9% de ácido acético foi de aproximadamente 45 min. Possivelmente, o grupo carboxila do ácido acético forma um complexo instável ao redor das partículas de  $Mg^{2+}$ , provocando retardo nas reações, sem, no entanto, impedi-las de prosseguir (JUN *et al.*, 2017). Em cimentos ósseos, fabricados com  $KH_2PO_4$  e  $Ca(H_2PO_4)_2$  como fontes de fosfato, o ácido cítrico mostrou-se capaz de aumentar o tempo de pega em 6 minutos, com uma adição de 3% em massa do retardante (WANG *et al.*, 2019).

## 2.2.2 Reações de formação das fases do CFM

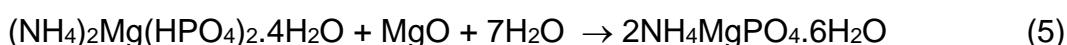
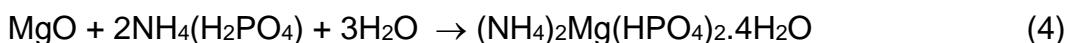
A reação de formação de fases do CFM ocorre entre o óxido de magnésio, fornecedor de cátions e a solução de fosfato, como fonte de ânions (FENG *et al.*, 2018) e, por isso, essas reações são consideradas uma reação ácido-base (CHAU *et al.*, 2011).

O cimento de fosfato de magnésio tradicionalmente é formado a partir da reação entre o ADP e o MgO, e seu principal produto de hidratação é a estruvita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), conforme Equação 3 (LIU *et al.*, 2020).



A estruvita é formada quando as quantidades estequiométricas da Equação 3 são atendidas, no entanto, atualmente as formulações consideradas eficientes possuem maior quantidade de MgO, de modo a garantir a conversão de todo o fosfato (WANG *et al.*, 2013; VIANI *et al.*, 2019).

Finch e Sharp (1989) relataram que, ao tentar reagir o MgO e o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com uma razão molar 1:1, a estequiometria desviou-se do valor teórico devido à reação incompleta do MgO. Sugama e Kukacka (1983) descreveram a reação entre o MgO e o fosfato diamônico de acordo com as Equações 4 e 5, ressaltando que o produto da Equação 4 reage com o excesso de MgO e  $\text{H}_2\text{O}$ , formando a fase estável, estruvita.



A formação das matrizes de CFM pode ser entendida a partir de três etapas: i) dissolução do fosfato; ii) dissolução do óxido de magnésio e; iii) endurecimento. As etapas de dissolução determinam a escolha dos óxidos e fontes de fosfato capazes de formar uma estrutura cristalina estável, a exemplo da dissolução do ADP, que por ser endotérmica, pode contribuir para reduzir o aquecimento total

provocado pela reação ácido-base (WAGH, 2004; WANG H. *et al.*, 2019). A descrição de cada etapa encontra-se a seguir.

#### 2.2.2.1 Dissolução dos fosfatos ácidos

Os fosfatos se dissolvem rapidamente na água até a saturação, liberando ânions fosfato e íons  $H^+$  e reduzindo o pH da solução, de acordo com as Equações 6, 7 e 8 (SOUDEÉ e PÉRA, 1999). Os íons  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$  e  $H_2PO_4^-$  são disponibilizados na reação de acordo com o pH da solução.



Valores mais baixos de pH (inferiores a 2,3) favorecem a presença do ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) na solução, o qual se transforma gradualmente em outros íons. Conforme se eleva o pH, os íons  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$  são disponibilizados em solução. Em valores de pH mais alto (superiores a 12), o íon  $PO_4^{3-}$  existe de forma majoritária (MORITA *et al.*, 2019). A temperatura é um outro fator capaz de afetar a especiação dos íons de fosfato, e sua diminuição favorece a existência dos íons  $HPO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$  (MORITA *et al.*, 2019).

#### 2.2.2.2 Dissolução dos óxidos

Os óxidos se dissolvem gradualmente, neutralizando o pH e liberando cátions. O  $MgO$ , ligeiramente solúvel em água, se dissocia de acordo com as Equações 9, 10 e 11 (XIE *et al.*, 2020).



Uma vez em solução, os íons  $Mg^{2+}$ , por possuírem maior afinidade com a água que espécies de nitrogênio e fósforo, combinam-se com as moléculas de água, formando o complexo  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  nos primeiros instantes da reação. Com o

aumento da concentração de  $Mg^{2+}$ , aumenta o surgimento das partículas cristalinas (nucleação), sugerindo que a cristalização é favorecida em concentrações mais altas de magnésio. Os íons  $OH^-$ , em maior quantidade em relação ao cátion hidrônio, promovem o aumento do pH até sua estabilização (SOUDEÉ e PÉRA, 1999; BOUROPOULOS e KOUTSOUKOS, 2000). O cátion  $Mg^{2+}$  não reagido também interage com o  $HPO_4^{2-}$  (ou  $PO_4^{3-}$ ) formando  $MgPO_4^-$  ou, ainda, criando condições para participação do  $NH_4^+$  na formação de cristais, em pH mais elevados (MORITA *et al.*, 2018; TANSEL *et al.*, 2018).

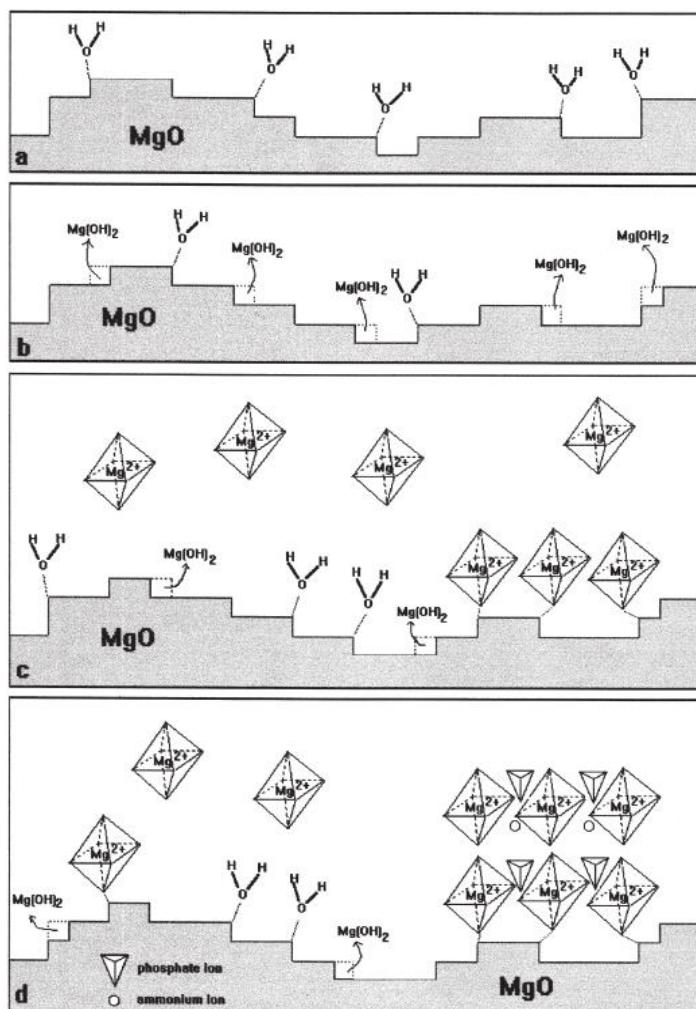
Com o andamento da reação, a cinética do processo de hidratação passa a ser controlada pela dissolução do  $MgO$  (etapa mais lenta) e o aumento do pH desacelera, enquanto a estruvita é formada. A dissolução do  $MgO$  acontece até tornar-se insignificante em ambiente alcalino (LAHALLE *et al.*, 2018).

### 2.2.2.3 Reações ácido-base e formação de fases

Ainda segundo o mecanismo proposto por Soudée e Péra (1999), os ânions fosfato e os cátions recém-liberados reagem para formar uma rede coordenada até solidificar. Os compostos  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  formados substituem as moléculas de água no processo de umedecimento da magnésia e seu tamanho evita a adsorção de novas moléculas de água na superfície do  $MgO$ .

Quanto maior a deformação superficial (razão entre a área superficial BET e área superficial teórica) do  $MgO$ , mais rápido é seu umedecimento e consequente reatividade (SOUDEÉ e PÉRA, 2001). Os complexos de  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  permanecem aderidos à superfície e a cobrem progressivamente até que surjam as condições para a cristalização, juntamente com os íons  $PO_4^{3-}$ ,  $NH_4^+$ , para formação da estruvita. Os grupos  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  se mantêm unidos por ligações de hidrogênio (SOUDEÉ e PÉRA, 1999), conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3. Formação da fase cristalina no CFM. (a) Adsorção das moléculas de água; (b) formação do  $Mg(OH)_2$ ; (c) dissolução do  $Mg(OH)_2$  em  $Mg^{2+}$  e íons  $OH^-$  e; (d) organização dos compostos em estrutura cristalina.



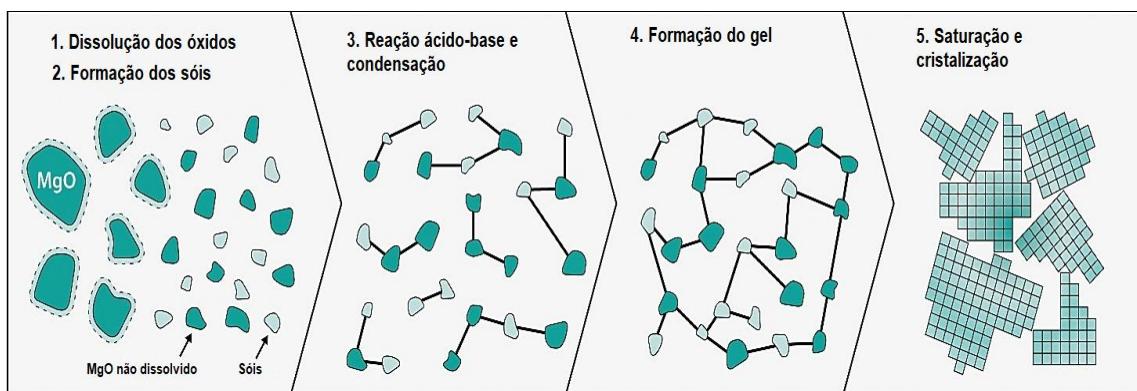
Fonte: Soudée e Péra (1999).

A partir da Figura 3 é possível perceber que apenas a superfície do MgO reage com os íons de fosfato e amônio, inicialmente, devido à baixa solubilidade deste óxido (WANG *et al.* 2013). Nota-se, ainda, que a dissolução e a organização dos íons ocorrem em regiões de maior deformação da superfície, favorecendo a formação de unidades de crescimento durante o processo de solidificação.

Outro mecanismo explica as etapas de formação das matrizes de CFM a partir da cinética de transformação das cerâmicas, por meio do processo sol-gel, conforme Figura 4. Em água, o fosfato ácido solubiliza, liberando íons fosfato e íons H<sup>+</sup>, de acordo com o pH da solução. O óxido metálico se dissolve lentamente na solução ácida e libera hidroxilas e cátions, que reagem com a água e formam sóis hidratados, [Mg(H<sub>2</sub>O)<sup>2+</sup>]. Estes sóis reagem com os ânions de fosfato para formar fosfatos hidratados, que originam uma rede de moléculas fracamente conectadas, formando um gel. A continuação da reação leva à saturação do gel, que cristaliza

em torno do grão de MgO, formando uma rede bem constituída (WAGH, 2004). O processo sol-gel no CFM diferencia-se do método sol-gel convencional, por não ocorrer a sinterização da fase sol para formação de fases estáveis.

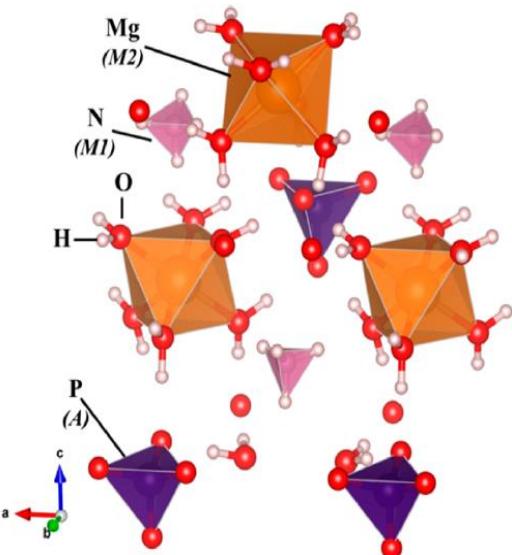
Figura 4. Mecanismo de dissolução e hidratação do cimento de fosfato de magnésio por meio do processo sol-gel.



Fonte: Adaptado de Kinnunen *et al.* (2018).

A principal fase ligante do CFM é a estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), podendo ser denominada estruvita-K ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) quando encontrada em cimentos produzidos com fosfato de potássio (KDP). Estes minerais possuem a mesma estrutura cristalina, com a substituição do íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) pelo íon potássio ( $\text{K}^+$ ) (CHAU *et al.*, 2011). A família de minerais estruvita apresenta estrutura  $\text{M}_1\text{M}_2\text{A} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Figura 5) e aceita uma ampla gama de substituintes. Estas possibilidades de substituição incluem cátions monovalentes no local M1 ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{TI}^+$ ), cátions divalentes no local M2 ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ) e oxiânios trivalentes no local A ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ) (WALLING e PROVIS, 2016).

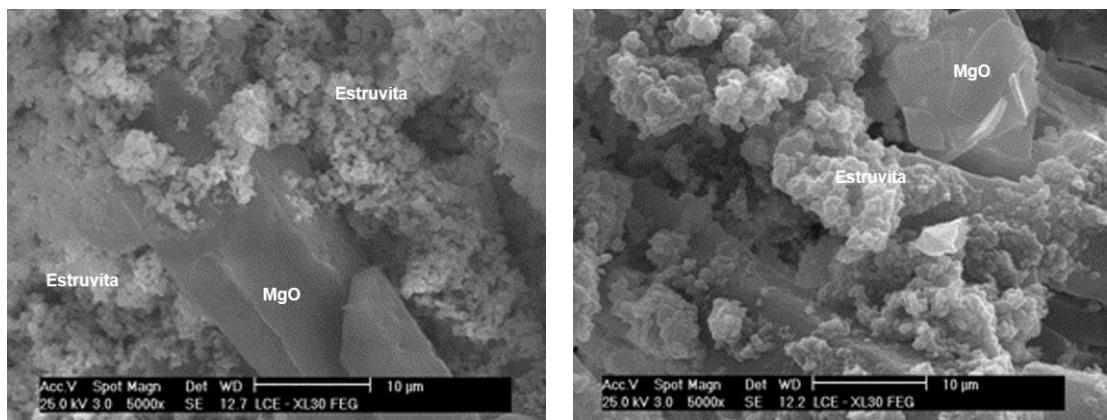
Figura 5. Representação da estrutura cristalina da família de minerais estruvita.



Fonte: Walling e Provis (2016).

Nas matrizes de CFM, os cristais de estruvita (em maior quantidade) crescem ao redor dos cristais prismáticos de MgO, conforme pode ser visto na Figura 6. Dessa forma, ressalta-se a importância dos grãos de MgO estarem distribuídos uniformemente na matriz.

Figura 6. Grãos de MgO envoltos em cristais de estruvita na matriz do CFM.



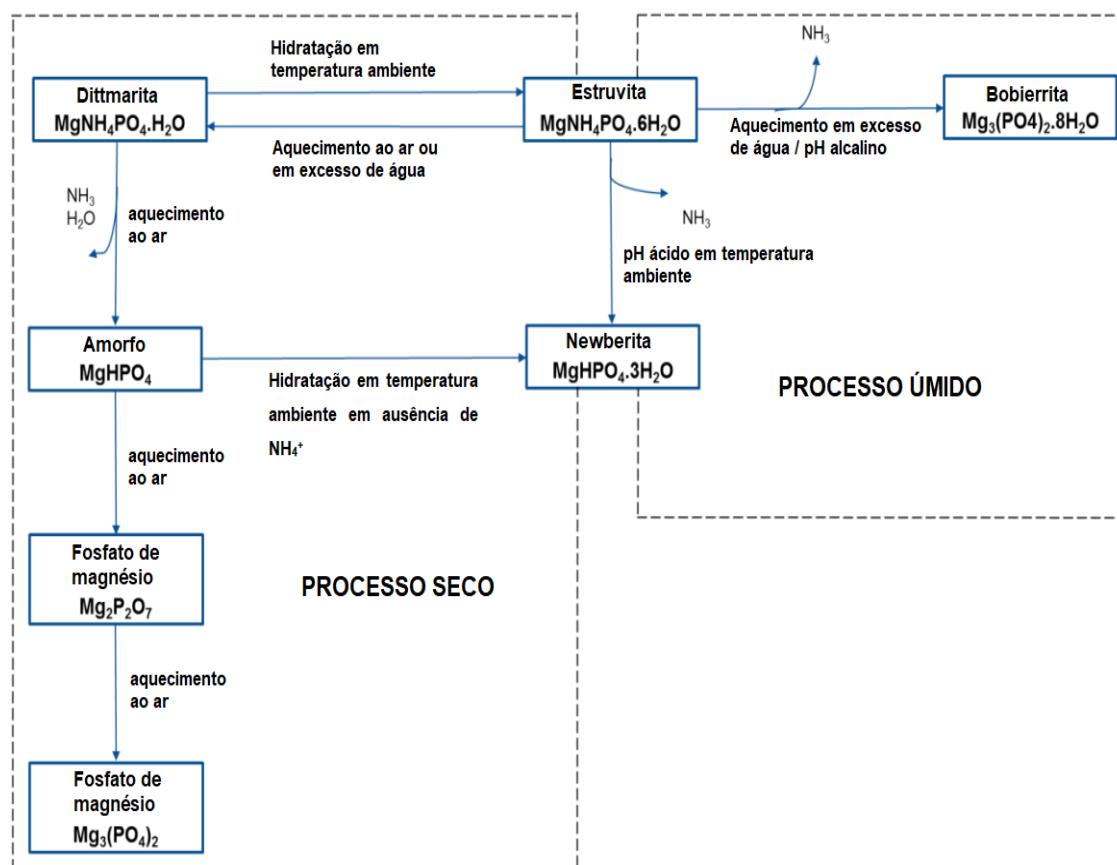
Fonte: Adaptado de Ribeiro *et al.* (2020).

A estruvita e estruvita-K podem existir como fase cristalina ou amorfa (ou pouco cristalina), sendo essa última associada a cimentos preparados com baixo teor de água (LOTHENBACH *et al.*, 2019). Le Rouzic *et al.* (2017) relataram formatos variados para estruvita-K em pastas com teor de água constante, em função da concentração de MgO. Para a baixa razão molar entre o MgO e o fosfato

(Mg/P = 1), a estruvita-K apresentava forma de agulha, enquanto para razão molar Mg/P igual a 5, possuía a forma de placas. Ribeiro *et al.* (2020a) descreveram a forma de plaquetas para a estruvita, quando a razão mássica Mg/P variou de 0,35 a 2,33.

A Figura 7 apresenta os processos de transformações da estruvita em outras fases cristalinas, devido a alterações da temperatura, da taxa de aquecimento, da presença de água e do pH (para decomposição úmida). O comportamento da estruvita sob diferentes condições permite conhecer os fatores que levam à sua desestabilização, bem como as condições para o surgimento de outros produtos hidratados.

Figura 7. Esquema de formação/desidratação das fases do CFM.

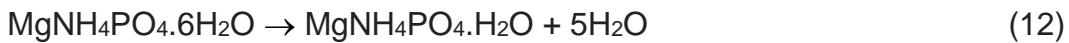


Fonte: Adaptado de Farhana (2015).

A estruvita possui baixa solubilidade em água, com o produto de solubilidade igual a  $2,12 \cdot 10^{-13}$  em uma faixa de pH de 7,0 a 9,6 (FUCHS *et al.*, 2021). O produto de solubilidade corresponde a uma constante de equilíbrio que relaciona um soluto

de baixa solubilidade e os íons liberados em solução. Quanto maior a constante de equilíbrio, mais solúvel o soluto e maior a liberação de íons. De modo geral, a solubilidade da estruvita diminui com o aumento do pH, contudo, em meios com pH elevado (acima de 10,5), a solubilidade da estruvita é superior à verificada em soluções com pH próximo ao valor neutro (TANSEL *et al.*, 2018). Em soluções fortemente ácidas, a estruvita pode ser solubilizada (FARHANA, 2015).

As reações que podem ocorrer durante a decomposição térmica da estruvita estão descritas nas Equações 12 a 15 (FARHANA, 2015).



Segundo Sarkar *et al.* (1991), a estruvita pode tornar-se instável e perder moléculas de NH<sub>3</sub> e água após exposição a 55°C por 4 dias ou a 70°C por 1 hora, formando um composto amorfó (MgHPO<sub>4</sub>). Novotny (2011) relatou perda de massa quando a estruvita foi submetida ao aquecimento isotérmico por 24 horas sob uma faixa de temperatura entre 60°C e 80°C.

Abdelrazig e Sharp (1988) relataram que a estruvita se decompôs entre 60°C e 90°C transformando-se em dittmarita, sem a formação de outros produtos intermediários. A decomposição da dittmarita ocorreu entre 200°C e 300°C, com o aumento de uma fase amorfa após 235°C. O aumento da temperatura até 550°C levou à formação de uma fase amorfa (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> e/ou MgHPO<sub>4</sub>), proveniente da decomposição da dittmarita. Quando a temperatura esteve próxima a 575°C, a fase Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> estava presente, enquanto a fase Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> foi observada quando a temperatura esteve entre 850°C e 1000°C.

A decomposição térmica da estruvita também depende da taxa de aquecimento. De acordo com Frost *et al.* (2004), com uma taxa de aquecimento igual a 2°C/min a decomposição ocorreu a 80°C devido à perda de água e amônia, simultaneamente. No entanto, com uma taxa de aquecimento igual a 1°C/min a

decomposição ocorreu em três diferentes temperaturas ( $40^{\circ}\text{C}$ ,  $58^{\circ}\text{C}$  e  $83^{\circ}\text{C}$ ), sendo que a amônia se decompõe antes da liberação da água de cristalização.

A existência da fase dittmarita em matrizes de CFM foi associada a uma menor quantidade de água e MgO e ao rápido endurecimento do cimento, pois não houve tempo hábil para completa formação da estruvita (WALLING e PROVIS, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2019a). De modo complementar, Farhana (2015) observou que, quando em temperaturas mais elevadas e menor umidade, foram formados cristais com estrutura em camadas que posteriormente se transformaram em dittmarita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

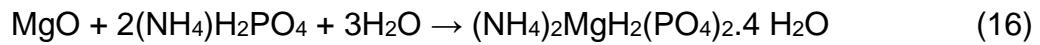
A estruvita também pode ser convertida em *bobierrita* [ $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ] quando há excesso de água e aquecimento, devido à perda gradual de amônia (TANSEL *et al.*, 2018). Adicionalmente, segundo Le Rouzic *et al.* (2017) e Lothenbach *et al.* (2019), a precipitação da *bobierrita* é cineticamente impedida à temperatura ambiente e na ausência de cálcio ou de potássio (LE ROUZIC *et al.*, 2017; LOTHENBACH *et al.*, 2019). A precipitação da *bobierrita* foi relatada em soluções com pH próximos a 8 (TANSEL *et al.*, 2018).

A formação da *newberita* ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) depende do pH durante as reações de formação. Em valores de pH inferiores a 7, a *newberita* está presente, transformando-se em estruvita para maiores valores de pH (acima de 8,3) (LE ROUZIC *et al.*, 2017). Importante citar que o surgimento da fase *newberita* pode estar associado à fase instável *fosforrösslerita* ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). A formação da fase *fosforrösslerita* foi observada apenas após as primeiras horas de hidratação do cimento e, por isso, é pouco citada na literatura (LOTHENBACH *et al.*, 2019). Farhana (2015) relatou a formação da fase *fosforrösslerita* e *newberita* após a decomposição da estruvita sob vapor d'água, quando acredita-se ocorrer a liberação de  $\text{NH}_3$  e a substituição de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

A brucita [ $\text{Mg(OH)}_2$ ] pode ser formada em pequenas quantidades, coexistindo com a estruvita (XU *et al.*, 2018). No entanto, experimentalmente, a brucita não se forma em grandes quantidades no CFM devido à reação limitada do MgO e ao pH final da solução (HAN *et al.*, 2020).

A presença do STP pode favorecer a formação da fase *schertellite* [ $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ], uma fase intermediária que se converte em estruvita de

acordo com as Equações 16 e 17, contribuindo para a formação de uma microestrutura mais densa e compacta (ABDELRAZIG *et al.*, 1988).



Outras fases minoritárias podem ser encontradas, tais como a *stercorite* ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), também associada à presença do STP nas pastas, além das fases *cattiita* ( $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ , encontrada em suspensões de CFM) e *hannayite*  $[(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_3\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  (LOTHENBACH *et al.*, 2019).

#### 2.2.2.4 Parâmetros de influência sobre a cristalização da estruvita

A cristalização é um processo de duas etapas envolvendo nucleação e crescimento dos cristais. E, especificamente sobre a estruvita, sua formação é afetada por vários parâmetros físico-químicos, dentre estes: pH, supersaturação, presença de diferentes íons, temperatura e cinética da reação, tornando difícil prever ou controlar os processos de nucleação e crescimento dos cristais (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2021).

A cristalização da estruvita foi avaliada em meios naturais, efluentes industriais e em laboratório, principalmente observando o período de indução (BOUROPOULOS e KOUTSOUKOS, 2000; TANSEL *et al.*, 2018). Este período é o tempo entre a supersaturação e o aparecimento dos primeiros núcleos, o que abrange tanto o período de nucleação quanto o estágio inicial do crescimento dos cristais (KABDAŞLI *et al.*, 2017).

A condição de supersaturação para formação da estruvita ocorre por meio de reação química, que leva à criação de um produto de baixa solubilidade a partir de soluções concentradas (COSTA e GUILIETTI, 2011). E com o aumento do grau de supersaturação da solução, ou seja, o distanciamento em relação à concentração de equilíbrio (condição saturada), se reduz o tempo de indução para formação da estruvita (KABDAŞLI *et al.*, 2017).

Segundo Bouropoulos e Koutsoukos (2000), a nucleação foi antecipada com a supersaturação a 25°C, confirmando esta relação inversa entre aumento da

supersaturação e antecipação da formação da estruvita. O tamanho do cristal de estruvita também pode ser influenciado pela supersaturação, uma vez que esta é a força motriz dos processos de cristalização (SHADDEL *et al.*, 2019).

O aumento do pH possui o efeito de aumentar a supersaturação, resultando em tempos de indução mais curtos e em uma cristalização mais rápida (KABDAŞLI *et al.*, 2017). Os níveis de pH nos quais se observou a formação dos cristais de estruvita variaram de 5,3 a 11, com a maioria dos estudos relatando que cristalização ocorre na faixa de pH de 8 a 9 (TANSEL *et al.*, 2018).

Rahaman *et al.* (2008) analisaram a remoção dos íons fosfatos em soluções com razão Mg/P na faixa de 1,00 a 1,60 e verificaram que melhores taxas de remoção foram alcançadas em uma maior razão Mg/P. O acréscimo do MgO e, consequentemente, do pH da solução, favoreceu uma maior remoção do fosfato da solução, o que pode ser associado ao aumento da formação de estruvita.

A influência do pH também se relaciona à especiação os íons de fosfato e amônia em solução. Os íons de fosfato tornam-se predominantes de acordo com o pH, variando entre  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , sendo que, estes íons, respectivamente, tornam-se predominantes conforme aumenta-se o pH (BAYUSENO *et al.*, 2020). Segundo Krishnamoorthy *et al.* (2021), em pH mais elevado, as concentrações de  $\text{NH}_4^+$  podem volatilizar da solução na forma de  $\text{NH}_3$  gasoso, indicando a razão pela qual a estruvita é mal-formada em pH superior a 10,5.

A dinâmica das interações e o agrupamento dos íons em solução também é afetada pela presença e concentração de outros íons coexistentes. De acordo com Kabdaşli *et al.* (2017), o aumento na concentração do íon sódio retardou em cerca de 4 vezes o tempo de indução para precipitação da estruvita. Este atraso foi interpretado devido à atração dos íons sódio pelo núcleo, formando uma barreira para retardar o transporte de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ . Outros íons como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$ , também podem provocar aumento no tempo de indução por este mesmo motivo (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2021).

O aumento da concentração de sulfato também provocou retardo no tempo de indução em aproximadamente 30 minutos. O íon sulfato parece competir com o  $\text{PO}_4^{3-}$ , sendo mais eficaz em altas concentrações, dando origem a um tempo de indução prolongado (KABDAŞLI *et al.*, 2017).

## 2.3 FATORES DE INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES DO CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO

As propriedades físico-mecânicas do CFM são afetadas por diversos fatores, tais como o teor de aditivo retardante, a proporção entre os reagentes MgO e fosfato (Mg/P), a reatividade do MgO associada à sua área superficial, o teor de água adicionado e as condições de cura (CHAU *et al.*, 2011).

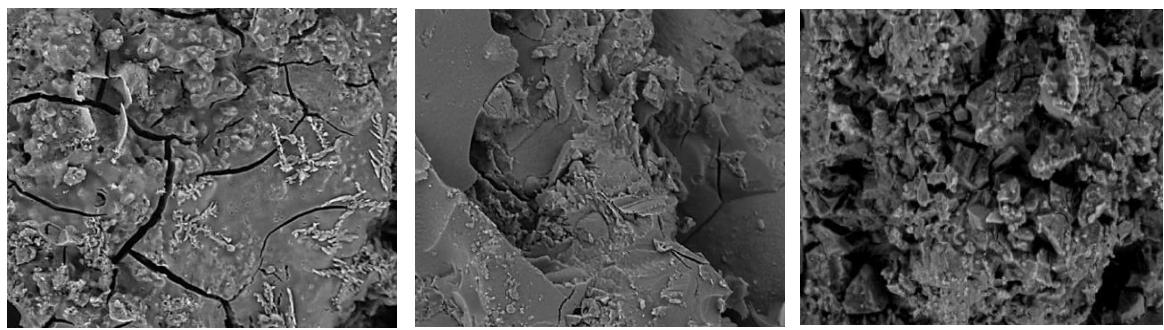
### 2.3.1 Teor de retardante

O retardo na reação favorece a formação de fases cristalinas mais desenvolvidas, uma vez que há tempo suficiente para o crescimento de cristais ordenados dentro da fase ligante (GARDNER *et al.*, 2015b). Uma melhor ordenação destes cristais pode estar associada a diminuição da porosidade de pastas preparadas com aditivos retardantes, interferindo de forma positiva na resistência mecânica do cimento (XU *et al.*, 2020).

O aumento na concentração de ácido bórico, ao controlar a taxa e a temperatura máxima atingida durante as reações, pode aumentar a resistência mecânica do CFM mesmo em baixas proporções molares de MgO e ADP. Ribeiro *et al.* (2019a) relataram tal comportamento, ao adicionar 40% do ácido bórico em relação à massa de MgO, e destacaram o aumento da concentração da fase estruvita em detrimento da fase dittmarita.

Com o aumento do teor de bórax, a resistência à compressão do CFM apresenta uma tendência decrescente e, de acordo com Jin *et al.* (2020), a adição máxima de 3% de bórax em relação à massa de MgO leva à melhor formação dos cristais e à sua acomodação. Na Figura 8 é possível observar a evolução no grau de cristalização das pastas, representada pela microestrutura, de acordo com o teor de bórax adicionado. Após ultrapassar o teor ideal (3%), o grau de cristalização da matriz foi considerado não adequado, em virtude da má acomodação dos cristais e da menor densificação da microestrutura.

Figura 8. Microestrutura das pastas de CFM preparadas com três teores distintos de bórax.



(a) Sem adição de bórax

(b) 3% de teor de bórax

(c) 6% de teor de bórax

Fonte: JIN *et al.* (2020).

Fan e Chen (2014) demonstraram que adições de até 2% de STP, em relação à massa dos materiais secos, melhoram a resistência mecânica das pastas sem alterar as fases formadas. Além disso, as características defloculantes dos íons tripolifosfatos exercem papel significante no aumento da compactação da mistura úmida, reduzindo a porosidade do material endurecido (MA *et al.*, 2021).

Jun *et al.* (2017) ao estudarem a adição de ácido acético em diferentes concentrações mássicas, perceberam aumento da resistência à compressão inicial das pastas de CFM com 3% de adição, devido ao controle do pH da solução na presença do ácido. Wang *et al.* (2019) mostraram que com a adição de 2% de ácido cítrico, em massa, houve aumento da resistência à compressão do cimento ósseo, provocado pela diminuição da porosidade das pastas.

### 2.3.2 Proporção entre MgO e fosfato (Mg/P)

A influência da relação entre o teor de reagentes (MgO/fosfato ou Mg/P) sobre o tempo de endurecimento foi investigada por diversos autores e, para uma relação molar Mg/P superior a 3 foi observada uma redução no tempo de endurecimento (XU *et al.*, 2015, HOU *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2020).

Já que os sais de fosfato dissolvem em água com consumo de calor e consequente arrefecimento do meio, em baixas relações Mg/P ( $Mg/P < 3$ ), a maior presença de fosfato pode promover maior pico endotérmico, diminuindo o calor total acumulado diante do posterior pico exotérmico provocado pela reação ácido-base. Essa menor taxa de liberação de calor acumulado revela uma cinética de hidratação mais lenta (XU *et al.*, 2019). Destaca-se que dentro do intervalo em que

a relação mássica Mg/P variou entre o teor estequiométrico de 0,35 até 2,33, Ribeiro *et al.* (2020) relataram aumento no tempo de pega e redução do pico de temperatura.

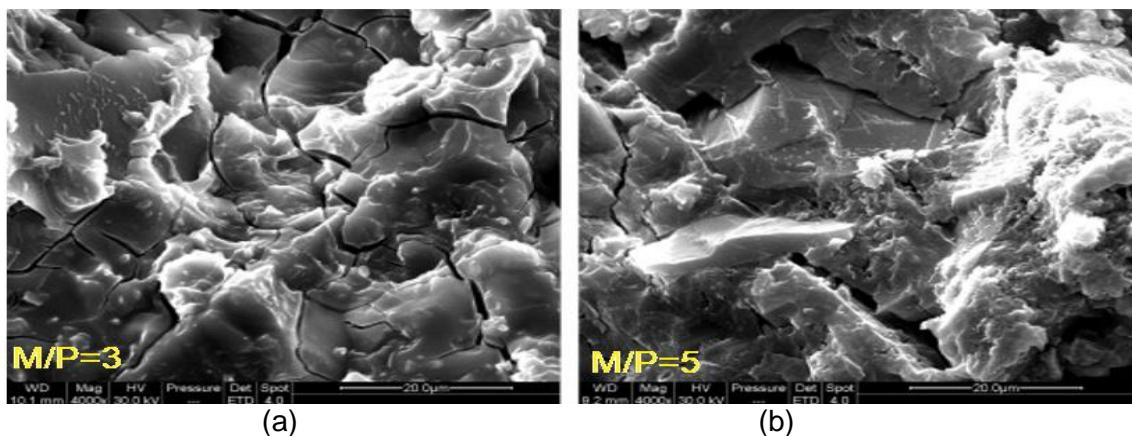
Para proporções Mg/P elevadas ( $Mg/P > 3$ ) há o aumento do pH da solução devido à maior presença dos íons  $OH^-$ , podendo acelerar a reação ácido-base entre o óxido e o sal de fosfato (WANG *et al.*, 2013). De todo modo, Ma e Xu (2017) advertem que a relação entre a razão Mg/P e o tempo de endurecimento das matrizes de CFM é válida apenas quando há uma razão água/ligante constante.

Pesquisas recentes (MA e XU, 2017; XU *et al.* 2019) mostraram que o aumento da razão Mg/P proporciona o aumento da resistência mecânica do CFM até um valor ótimo e que relações Mg/P superiores podem levar à diminuição da resistência. De acordo com Ma e Xu (2017), este valor ótimo está associado ao teor de água adicionado, sendo que o aumento do teor de água diminui a proporção Mg/P ideal.

Segundo Lothenbach *et al.* (2019), o aumento do teor de MgO simplifica o caminho da reação de tal modo que poucas fases intermediárias são formadas, favorecendo a presença da estruvita, fase ligante que promove a coesão entre as fases existentes na matriz. O aumento da resistência mecânica se deve, então, a uma melhor formação, grau de cristalização e crescimento da estruvita, resultando em uma microestrutura mais densa (XU *et al.*, 2015).

Na Figura 9 são apresentadas micrografias de pastas de cimento de fosfato de magnésio com razões molares Mg/P iguais a 3 e 5. É possível observar uma maior compacidade e menor presença de fissuras, com o aumento da proporção Mg/P. A maior resistência mecânica, associada a uma determinada razão Mg/P, proporciona, também, uma menor porosidade da pasta (LE ROUZIC *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019).

Figura 9. Microestrutura das pastas de cimentos de fosfato de magnésio produzidas com magnésio/fosfato (Mg/P) iguais a (a) 3 e (b) 5.



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

Em misturas produzidas com menores quantidades de MgO (menor relação Mg/P), o teor de fosfato não reagido é elevado. Estas partículas possuem baixo desempenho mecânico e pouca coesão com os demais produtos hidratados da matriz (LI Y. *et al.*, 2014; LE ROUZIC *et al.*, 2017), reduzindo a resistência mecânica.

Para as pastas com maior teor de MgO (maior relação Mg/P), há o aumento da presença de grãos anidros deste óxido, contribuindo para o ganho de resistência mecânica da pasta, devido às razoáveis propriedades mecânicas de suas partículas e por desempenharem papel de suporte para a fase ligante (LE ROUZIC *et al.*, 2017; RIBEIRO *et al.*, 2020). Porém, em excesso, a presença desses grãos reduz a quantidade relativa de hidratos de fosfato (fases ligantes) nas matrizes e, assim, não são suficientes para unir os grãos não dissolvidos. Logo, propriedades ótimas para o CFM são obtidas em relações Mg/P intermediárias (LE ROUZIC *et al.*, 2017).

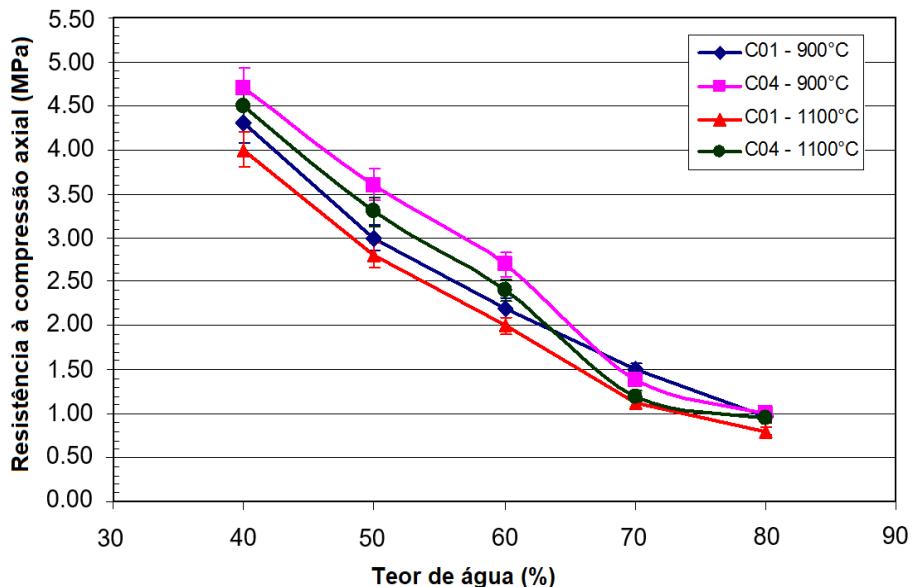
### 2.3.3 Relação água/ligante (a/l)

A relação água/ligante (a/l), considerando ligante a soma do MgO e do ADP, afeta a resistência mecânica e o tempo de endurecimento das pastas. O aumento da razão a/l diminui a temperatura máxima atingida durante as reações, aumentando o tempo de endurecimento (WANG *et al.*, 2013; MA e XU, 2017; XU *et al.*, 2019).

O acréscimo da razão a/l pode aumentar o teor de água livre nas matrizes de CFM que não se encontra quimicamente ligada ao cimento endurecido e, portanto, evapora gradualmente, deixando uma estrutura porosa (VIANI *et al.*, 2019). Um maior tempo de cura e uma menor relação a/l diminuem os poros de maior dimensão nas matrizes de CFM, aumentando o empacotamento (WANG *et al.*, 2013). Mas, independente do teor de água adicionado, a fase principal é a estruvita, embora sua formação possa ser antecipada pela alta concentração de íons magnésio e fosfato, isto é, menores relações a/l e maiores proporções Mg/P (WANG *et al.*, 2013; LOTHENBACH *et al.*, 2019).

De modo geral, a resistência das pastas de CFM diminui com o aumento da razão a/l (MA *et al.*, 2014; FENG *et al.*, 2018), apesar de Qin *et al.* (2021) terem relatado aumentos na resistência como consequência de pequenos acréscimos na relação a/l. Ribeiro *et al.* (2020b) observaram uma redução da resistência à compressão axial das pastas de CFM em função do aumento do teor de água das pastas de CFM, que variaram entre 40% e 80% (em relação a massa de MgO e ADP), para as duas relações Mg/P avaliadas (2,33 e 1,22), conforme Figura 10.

Figura 10. Resistência à compressão axial das pastas de CFM preparadas com pós de MgO calcinados a 900°C e 1100°C por 2h, em função do teor de água e proporção MgO/ADP (2,33 para C01 e 1,22 para C04).



Fonte: Ribeiro *et al.* (2020b).

Segundo os autores, para um teor de água elevado (80%), não houve diferença significativa na resistência mecânica das pastas que utilizaram MgO calcinado em temperaturas mais baixas (menos reativo) ou mais elevadas (mais reativo), indicando uma forte relação entre o aumento do teor de água e o controle da taxa cinética das reações. Para o menor teor de água (40%), as pastas com relação Mg/P igual a 1,22 apresentaram maior resistência à compressão, independente da reatividade das partículas de MgO.

### **2.3.4 Características físicas do MgO e do ADP**

O MgO utilizado no cimento de fosfato de magnésio é obtido principalmente pela decomposição térmica da magnesita ( $MgCO_3$ ) ou pela calcinação do  $Mg(OH)_2$  e soluções saturadas de sais de magnésio ou dolomita [ $CaMg(CO_3)_2$ ] (RIBEIRO *et al.*, 2019b). O MgO obtido por precipitação normalmente produz um tamanho médio de partícula inferior e uma área superficial superior à do MgO obtido pela decomposição da magnesita (ZAWRAH, 2001).

Para fins de aproveitamento como matéria prima do CFM, a reatividade excessiva do MgO de alta área superficial, em solução de fosfato é uma das grandes barreiras no seu uso. Assim, pós resultantes da decomposição da magnesita são preferidos, pois, após processos térmicos de calcinação e sinterização, produzem óxidos menos reativos, com tamanhos de partículas maiores e áreas superficiais inferiores (KINNUNEN *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2019b).

Dependendo das condições térmicas (velocidade e temperatura máxima atingida) durante a decomposição térmica da magnesita, a magnésia cáustica ou sínter são obtidas. A magnésia cáustica ou reativa é o resultado do processo de calcinação em fornos convencionais na faixa de temperatura entre 800°C e 1000°C, com teor de MgO variando de 85% a 90%. Os cristais da magnésia calcinada cáustica apresentam maior porosidade e menor densidade em comparação ao sínter magnesiano (GARCIA *et al.*, 2005; ARRUDA, 2014).

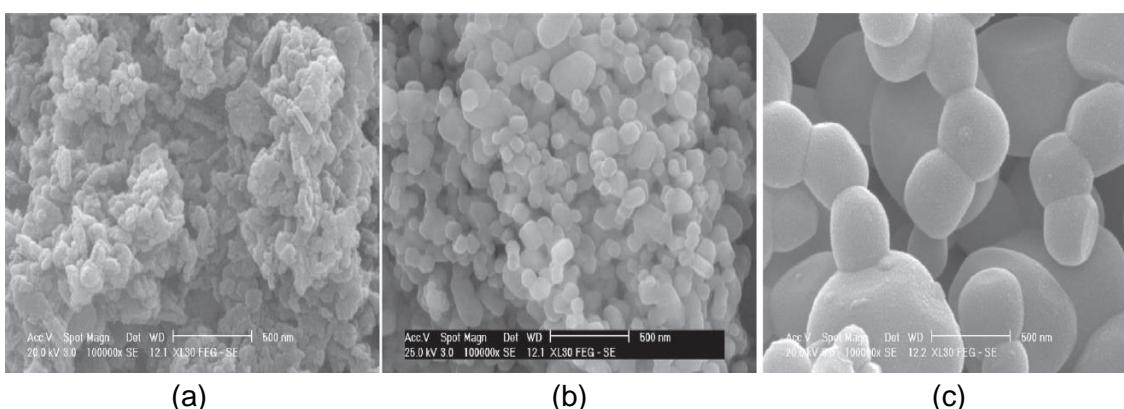
O sínter magnesiano (também conhecido como magnésia calcinada à morte) é obtido a partir da calcinação e sinterização da magnesita, sob condições de temperatura elevada (até 1400°C e 2000°C), provocando com isso a expulsão de

todo o CO<sub>2</sub> e a cristalização do óxido de magnésio, não sendo capaz de reabsorver o gás carbônico. Durante o aquecimento, há um aumento da densidade, formando grãos com maiores dimensões e menos reativos, com um teor de MgO variando de 80% a 99% (GARCIA *et al.*, 2005).

A sinterização ocorre em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. No estágio inicial ocorre o arredondamento das partículas, a formação de pescoços ou de contornos entre elas, o desenvolvimento dos pescoços com pouco crescimento dos grãos e uma significativa redução na área superficial e porosidade. Este estágio avança até o ponto em que os pescoços interagem uns com os outros. No estágio intermediário há acentuado crescimento de grão e fechamento de poros, acompanhado de densificação devido à tensão superficial. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais com pouca ou nenhuma densificação, sendo que, quando ocorre, observa-se crescimento nos grãos (SEQUINEL *et al.*, 2005).

Ribeiro *et al.* (2019b) apresentaram micrografias do MgO calcinado em forno convencional, com taxa de aquecimento de 10°C/min (patamar de 1100°C e tempo de permanência de 2h). Com a Figura 11, é possível visualizar as alterações nas partículas de MgO com o aumento da temperatura de calcinação, com a formação do pescoço de sinterização e o aumento do tamanho das partículas.

Figura 11. Morfologia do MgO (a) sem calcinação, (b) calcinado a 900°C por 2 horas e (c) calcinado a 1100°C por 2 horas.

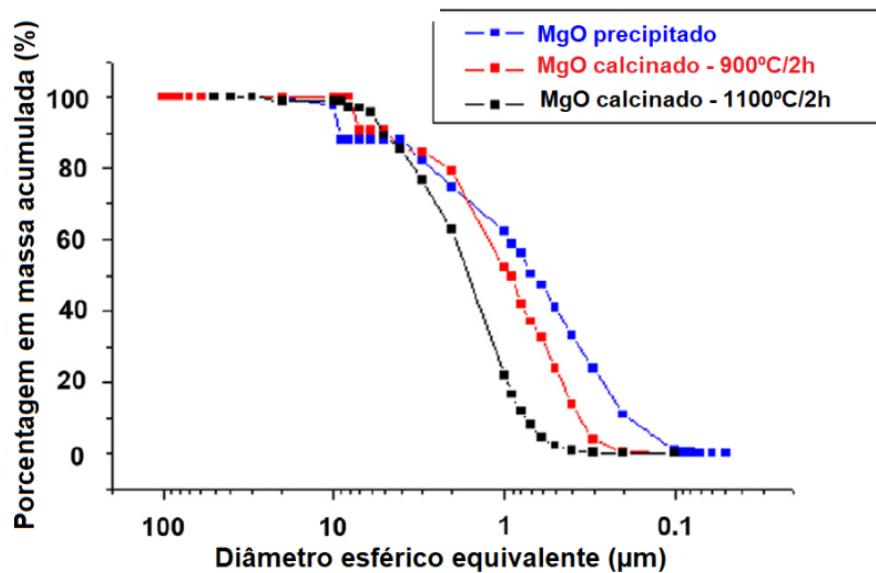


Fonte: Ribeiro *et al.* (2019b).

Sabe-se que para continuidade da sinterização é necessário que os átomos tenham mobilidade suficiente para atingir novas posições, o que depende da temperatura durante a queima (NEVES, 2005). Li *et al.* (2014) relataram que sob efeito da faixa de temperatura de 1200°C e 2000°C ocorreu a coalescência das partículas de MgO, que se uniram para a formação de partículas maiores, com consequente redução da área de superfície disponível.

De modo adicional, Ribeiro *et al.* (2019a) apresentaram as curvas de distribuição de tamanho de partículas dos pós de MgO precipitado e obtido por calcinação em fornos convencionais nas temperaturas de 900°C e 1100°C (Figura 12). Os autores relataram o aumento no diâmetro equivalente mediano ( $d_{50}$ ) dos pós, aumento na densidade e redução da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação.

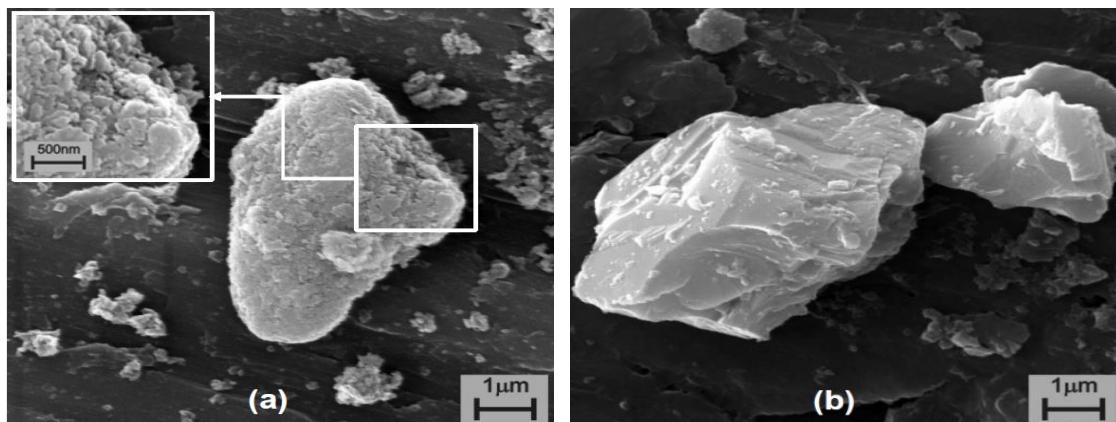
Figura 12. Distribuição do tamanho das partículas de MgO sem calcinação (precipitado) e calcinado a 900°C e a 1100°C por 2 horas.



Fonte: Ribeiro *et al.* (2019a).

O processo de reorganização da superfície do MgO após o processo de queima a 1600°C pode ser visto na Figura 13. As partículas calcinadas exibem uma superfície mais lisa e um formato prismático melhor definido, de menor área de superfície, associadas a uma baixa reatividade.

Figura 13. Diferenças de cristalinidade e tamanho de partículas do MgO (a) sem calcinação e (b) calcinado a 1600°C.



Fonte: Ribeiro (2006).

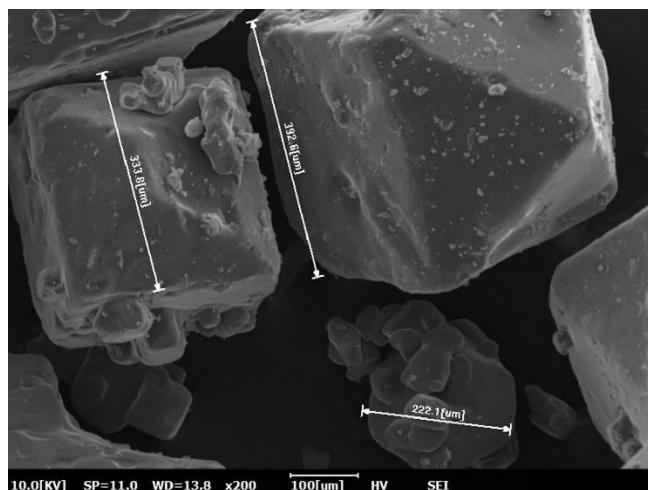
Wagh e Jeong (2003) mostraram que a calcinação do MgO a 1300°C por 3 horas diminuiu sua taxa de dissolução na solução de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, levando ao aumento gradual do pH até uma taxa constante, quando em solução. Isto acontece devido ao aumento no tamanho das partículas e à diminuição da área superficial, que garantem a dissolução adequada do MgO, a fim de se obterem íons suficientes para a organização das redes cristalinas (KINNUNEN *et al.*, 2018). De tal modo, o aumento da área superficial do MgO contribui para redução do tempo de pega e da resistência mecânica, devido à formação rápida e desordenada dos hidratos (YANG e WU, 1999).

Yang e Wu (1999) concluíram que a superfície específica do MgO precisa ser de apenas 0,126 m<sup>2</sup>/g para que a reação aconteça. Chang *et al.* (2013), usando requeima e moagem nos grãos de MgO, conseguiram controlar a taxa da reação de formação, utilizando partículas de área superficial específica entre 0,228 e 0,322 m<sup>2</sup>/g e diâmetro inferior a 30 μm. Para pastas preparadas com partículas de área superficial específica superior a 0,322 m<sup>2</sup>/g, o tempo de pega foi reduzido com sobreposição dos picos exotérmicos de calor.

Ribeiro *et al.* (2019b) produziram pós de MgO com área superficial igual a 1,15 m<sup>2</sup>/g, onde o óxido foi calcinado sob temperaturas inferiores ao convencional devido ao uso de dopantes e radiação micro-ondas. Os autores produziram pastas resistentes mecanicamente e com volume de poros abertos equivalente às demais pastas, onde o MgO foi obtido a partir da queima convencional.

Observa-se uma escassez de estudos a respeito da interferência das características físicas do ADP nas propriedades finais do CFM. Liu e Chen (2019) apresentaram uma micrografia onde é possível visualizar partículas quadradas e de grandes dimensões (Figura 14). Mestres e Ginebra (2011) analisaram a influência dos tamanhos das partículas de ADP em cimentos ósseos, a partir do parâmetro  $d_{50}$  e verificaram que pastas produzidas com partículas maiores de ADP ( $275 \mu\text{m}$ ), levaram a uma redução da temperatura de pico, provocada pelas reações exotérmicas, de até  $35^\circ\text{C}$ , em comparação com as pastas produzidas com ADP de menor tamanho de partículas ( $14 \mu\text{m}$ ).

Figura 14. Microestrutura do dihidrogenofosfato de amônio (ADP) usando SEM.



Fonte: Liu e Chen (2019).

### 2.3.5 Condições de cura

O aumento no tempo de cura ao ar leva ao melhor desenvolvimento da microestrutura das pastas endurecidas de CFM, porém quando curadas em água ocorre a diminuição da resistência à compressão, pelo fato da água lixivar parcialmente os sais de fosfato não reagidos, de alta solubilidade, levando à formação de um ambiente ácido que, por sua vez, favorece a solubilização da estruvita (CHONG *et al.*, 2017).

Esses cristais parcialmente dissolvidos tornam-se porosos e as pastas apresentam fissuração excessiva e precipitação de produtos expansivos que podem provocar tensões suficientes para desintegrar o material (LE ROUZIC *et al.*,

2017). Uma cura prévia ao ar aumenta o grau de integridade dos produtos hidratados, mesmo após imersão em água, prevenindo a perda da resistência mecânica (JIA *et al.*, 2019).

A estabilidade dimensional das pastas de CFM é afetada pela umidade relativa durante a cura e pela razão Mg/P. A variação nas dimensões das matrizes de CFM é menos provável em pastas com elevadas razões Mg/P e umidade relativa constante de 50%. Em pastas com menor quantidade de MgO, o aumento da umidade relativa durante a cura pode provocar expansão antes dos 28 dias (QIAO *et al.*, 2010; LE ROUZIC *et al.*, 2017; XU *et al.*, 2019). Xu *et al.* (2019) relataram a presença da fase brucita em pastas curadas por 28 dias ou mais, no entanto, esta não parece provocar expansões deletérias à matriz solidificada, como acontece com as matrizes de cimento Portland (XU *et al.*, 2019).

Nos primeiros dias de cura, sobretudo nos primeiros 7 dias, ocorre a retração no CFM devido às reações químicas. Após esse período, a retração é proeminente pela influência da evaporação ou migração da água livre (QIAO *et al.*, 2010). Contudo, ressalta-se que o CFM possui menor retração por secagem quando comparado ao cimento Portland, em qualquer idade de cura (QIAO *et al.*, 2010; LI e CHEN, 2013).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Óxido de magnésio (MgO)

As estatísticas mundiais sobre o setor indicam que as reservas de magnesita se situam em um patamar de 8,5 bilhões de toneladas, destacando-se como maiores detentores: Rússia (27,1%), Coréia do Norte (11,8%), China (22,2%) e Brasil (4,6%), que atualmente representa a 4<sup>a</sup> maior reserva mundial (GEOLOGICAL SURVEY, 2020). A maior parte da produção brasileira de magnesita bruta e calcinada é proveniente do estado da Bahia, com 76,0% das reservas lavráveis (SUMÁRIO MINERAL, 2019).

Na presente pesquisa foram utilizados três sínteres magnesianos (Figura 15) fornecidos pela IBAR NORDESTE S.A., indústria localizada no município de Brumado-BA, com os nomes comerciais Sínter OPS-90-18, Sínter OPS-90-150 e Sínter OPS-90-200. Segundo informações do fabricante, os sínteres foram obtidos por meio da calcinação à morte do carbonato de magnésio natural sob temperaturas de até 1600°C. Devido à elevada reatividade do MgO, para viabilizar sua utilização é preferível o uso após calcinação à morte (RIBEIRO *et al.*, 2019b).

Figura 15. Sínteres magnesianos utilizados na pesquisa com três diferentes granulometrias (M1, M2 e M3).



Fonte: A Autora (2022).

As amostras provenientes dos sínteres foram denominadas M1, M2 e M3, de acordo sua finura, ou seja, a amostra M1 é composta por partículas menores e com maior área superficial, seguida por M2 com valores intermediários e M3, possuindo partículas maiores e com menor área superficial. Para obtenção da amostra M2,

realizou-se o processo de separação das faixas granulométricas por peneiramento, para reconstituição da sua curva granulométrica, de modo torná-la intermediária ao encontrado para M1 e M3.

### 3.1.2 Dihidrogenofosfato de amônio [ADP - $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ ]

Para a produção do cimento de fosfato de magnésio (CFM) tradicionalmente usa-se o ADP como fonte de fosfato. A quantidade adicionada deste componente influencia o tempo de endurecimento e a resistência mecânica do CFM (JIANG *et al.*, 2019; RIBEIRO *et al.*, 2020). Na presente pesquisa foi utilizado como fonte de fosfato o fertilizante fosfato monoamônico Cristal fabricado pela SQM VITAS Brasil.

O ADP, obtido em sua forma original, foi separado por faixas granulométricas, de modo a ter sua granulometria reconstituída, assemelhando-se ao verificado nas amostras de MgO. Para obtenção das frações mais finas, as amostras de ADP foram moídas e separadas por peneiramento a seco. Estes ADPs artificiais foram identificados como P1, P2 e P3 (

Figura 16), seguindo o mesmo critério de finura das amostras dos sínteres. Segundo informações do fabricante, o ADP utilizado contém 12% de Nitrogênio (N) e 61% de pentóxido de difósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), com solubilidade em água a 20°C igual a 270 g/l.

Figura 16. Dihidrogenofosfato de amônio cristal fornecido pela empresa SQM VITAS Brasil após processo de cominuição e reconstituição identificados como P1, P2 e P3.



Fonte: A Autora (2022).

### 3.1.3 Ácido bórico ( $H_3BO_3$ )

O ácido bórico é um ácido fraco (pH entre 3,8 e 4,8) e, segundo a NBR 14725 (ABNT, 2019), é classificado como produto químico não perigoso, com solubilidade em água igual a 57 g/l a 25ºC.

Os pesquisadores Stierli *et al.* (1978) patentearam o método para controlar o tempo de pega do CFM, usando compostos como o ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) ou bórax ( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ). Desde então, estes aditivos são amplamente utilizados nas pesquisas, devido a eficiência na ação retardante (HALL *et al.*, 2001; QIAO *et al.*, 2010; RIBEIRO *et al.*, 2019a)

O efeito do  $H_3BO_3$  sobre o tempo de pega está associado à quantidade de MgO adicionado (YANG e WU, 1999). Contudo, o mecanismo de ação ainda não é consenso na comunidade científica, podendo ser explicado através do atraso na dissolução da magnésia, provocado pela adsorção das espécies iônicas de ácido bórico (HALL *et al.*, 2001) ou pela precipitação de uma camada de revestimento contendo borato, a *lunebergite*, na superfície do MgO (KINNUNEN *et al.*, 2018).

O ácido bórico empregado nesta pesquisa possui grau de pureza PA, superior a 98%, sendo fornecido pela empresa Exôdo Científica Indústria e Comércio LTDA.

### 3.1.4 Tripolifosfato de Sódio (STP - $Na_5P_3O_{10}$ )

O tripolifosfato de sódio, conhecido comercialmente pelas siglas STPP ou STP (*sodium tripoliphosphate* ou *sodium triphosphate*) forma-se por desidratação térmica de uma mistura de fosfatos dissódico e monossódico, que se obtém mediante reação do ácido fosfórico com uma base alcalina (SIQUEIRA, 2014), podendo, assim, ser considerado um sal básico (pH aproximadamente igual a 10). Segundo a NBR 14725 (ABNT, 2019) é classificado como produto químico não perigoso, e possui solubilidade em água igual a 148 g/l a 20 ºC. O STP utilizado nesta pesquisa possui grau de pureza analítica (P.A.), superior a 85%.

### 3.1.5 Água

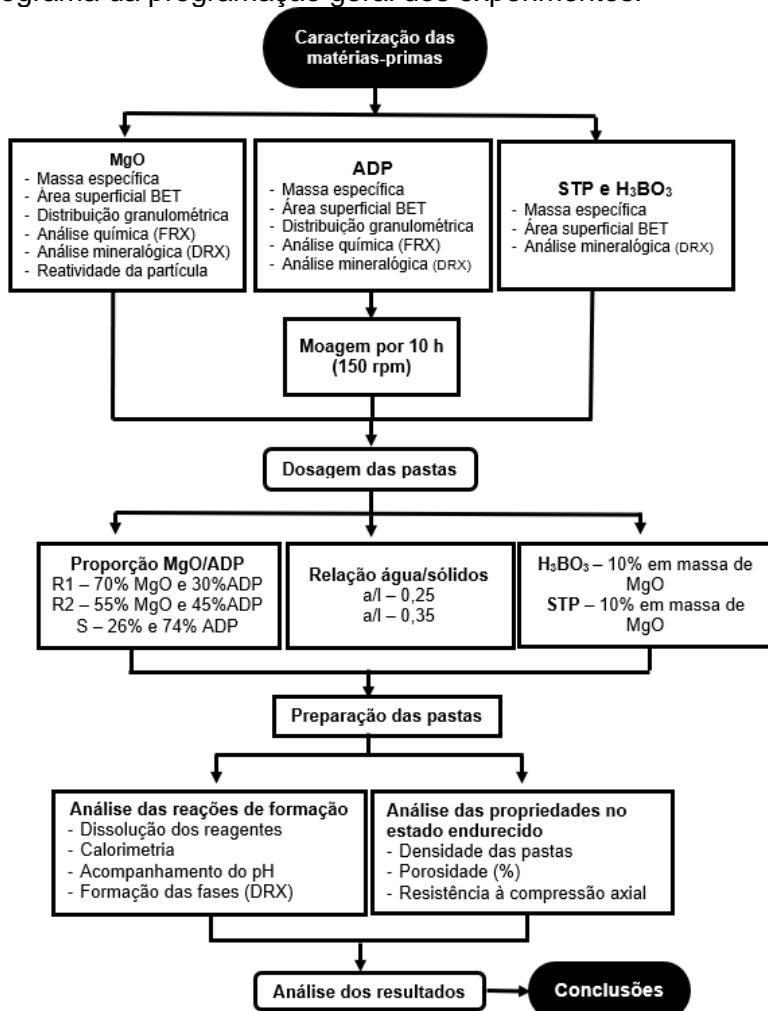
Para a moldagem das pastas foi utilizada água fornecida pelo sistema de abastecimento da cidade de Salvador-BA. Contudo, para os experimentos que acompanharam a dissolução dos reagentes, utilizou-se água destilada e

deionizada, evitando assim a presença de íons que possam interferir nos resultados.

### 3.2 MÉTODOS

O procedimento experimental desta pesquisa foi dividido em etapas, de modo a ser desenvolvido de forma sistematizada até sua conclusão. O fluxograma ilustrado na Figura 17 apresenta o sequenciamento do procedimento metodológico das atividades realizadas, em cada etapa.

Figura 17. Fluxograma da programação geral dos experimentos.



Fonte: A Autora (2022).

**Etapa 1:** Caracterização física das matérias primas utilizadas (**MgO**, **ADP**, **STP** e ácido bórico). Após caracterização, o **ADP** foi cominuído e separado por granulometria para, então, serem produzidas amostras com curvas granulométricas coincidentes com os sínteres de **MgO**.

**Etapa 2:** Foram realizados testes experimentais quanto à dosagem e processos de mistura, visando a preparação das pastas de CFM, de modo a compreender o material e suas variáveis de influência.

**Etapa 3:** Com o andamento da pesquisa, iniciou-se a moldagem e cura das pastas, para a investigação a respeito de determinados processos oriundos das reações de formação e suas propriedades no estado endurecido.

### 3.2.1 Caracterização das matérias-primas

#### 3.2.1.1 Massa específica

A massa específica representa a relação entre a massa do material seco e seu volume, incluindo os poros impermeáveis. Para os reagentes MgO, ADP, ácido bórico e STP, as massas específicas foram determinadas por meio de picnometria a gás hélio, utilizando um picnômetro AccuPyc 1330 V2.01, da Micrometrics, com 5 purgas para retirada de impurezas.

#### 3.2.1.2 Distribuição de tamanho de partículas

As amostras de MgO e ADP foram previamente secas em estufa, a 105°C e 40°C, respectivamente. As curvas granulométricas dos três sínteres magnesianos (MgO) foram obtidas por meio do peneiramento a seco para as malhas ABNT 4,75 mm, 2,36 mm, 1,18 mm, 0,6 mm, 0,3 mm, 0,15 mm e 0,075 mm.

As peneiras, empilhadas verticalmente, foram agitadas, garantindo a separação mecânica das partículas. As porções retidas em cada peneira foram pesadas e usadas para calcular suas porcentagens individuais, em relação à massa total da amostra. Para determinação da distribuição do tamanho de partículas inferiores a 0,075 mm, ou seja, a porção da amostra passante na peneira de malha 0,075 mm, foi usado o granulômetro a laser PSA 1190 Anton-Paar. A análise da distribuição do tamanho das partículas com base na difração a laser fez-se necessária, visto sua maior eficiência na detecção do tamanho de partículas entre 0,4 µm e 2500 µm. Ressalta-se que, para tal fim, as amostras de MgO passaram por sonicação prévia em isopropanol por 30 minutos.

No método de difração, feixes de laser com comprimento de onda conhecidos incidem no sistema com as partículas dispersas, e então mede-se a variação

angular e a intensidade da luz difratada nas placas de um detector. De modo geral, partículas grandes espalham a luz em ângulos pequenos, enquanto as partículas pequenas espalham a luz em ângulos maiores. Além disso, para definir o tamanho da partícula, o método baseia-se no diâmetro da esfera que possui características equivalentes de volume (MATTHEUS *et al.*, 2020).

Para reconstituição da granulometria das amostras de ADP (P1, P2 e P3) semelhantes às curvas granulométricas obtidas para o MgO (M1, M2 e M3), o ADP foi cominuído em moinho de bolas horizontal por 10 horas. Foram utilizadas 30 bolas de porcelanas de diâmetro 13,5 mm e 38,5 mm. A distribuição do tamanho de partículas para as frações maiores que 0,075 mm foram determinadas por peneiramento a seco, enquanto para as frações passantes, usou-se a técnica de difração a laser. As amostras passaram pelo processo de sonicação em isopropanol.

### 3.2.1.3 Área superficial específica

Áreas superficiais das amostras de MgO, ADP, STP e ácido bórico foram determinadas por meio do método Brunauer-Emmett-Teller (BET), usando o equipamento Gemini VII, da marca *Micromeritics*. Os parâmetros de ensaio estabelecidos foram: pressão de saturação de 770 mmHg, taxa de vácuo de 76 mmHg/min e pressão relativa entre 0 e 0,3. O método BET baseia-se na teoria da adsorção de gás em sólidos, a qual a partir do controle da pressão no recipiente pode-se realizar uma estimativa mais precisa e confiável acerca do valor da área superficial, sendo mais aceito pela comunidade científica e, por isso, utilizado como variável de estudo nesta pesquisa.

De forma adicional, calculou-se o diâmetro médio equivalente das partículas com a Equação 18, que relaciona a densidade ( $\rho$ , g/cm<sup>3</sup>) com a área superficial BET ( $AS_{BET}$ , m<sup>2</sup>/g) das mesmas.

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot AS_{BET}} \quad (18)$$

### 3.2.1.4 Caracterização mineralógica (DRX)

Os reagentes MgO, ADP, ácido bórico e STP foram analisados quanto à sua mineralogia, com o intuito de verificar o grau de pureza, fundamental para a dosagem das pastas de CFM, além do conhecimento dos tipos e teores de impurezas, que podem influenciar as reações de formação.

Foi utilizado um difratômetro D2 Phaser Bruker com tubo de alvo de cobre (comprimento de onda,  $\lambda$ , igual a 0,154060 nm), com corrente de 10 mA e tensão de 30 kV. Os ensaios foram realizados com a varredura de 10º a 90º ( $2\theta$ ) e incremento de 0,02º/segundo. Para a identificação das fases cristalinas das matérias-primas foi utilizado o software DIFFRAC plus-EVA, que possui o *Crystallography Open Database* (COD) como banco de dados.

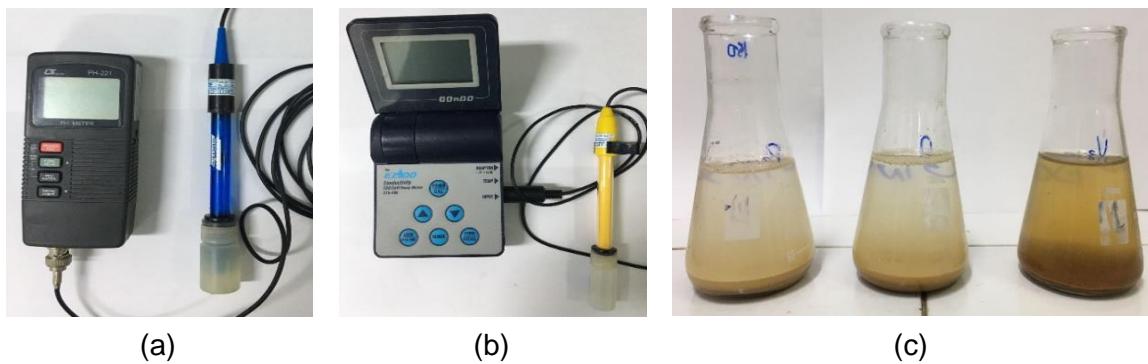
### 3.2.1.5 Caracterização química (FRX)

As amostras de MgO foram caracterizadas quimicamente através da técnica de espectroscopia de Fluorescência de Raio-X (FRX), para identificação da composição química na forma de óxidos, utilizando o equipamento Niton modelo XL3t 500 da Thermo Fisher Scientific, disponível no Laboratório de análise Instrumental e Caracterização de Minérios (UFBA).

### 3.2.1.6 Reatividade do MgO e dissolução do ADP

A reatividade das amostras de MgO (M1, M2 e M3) foram avaliadas de modo indireto, usando uma proporção mássica 1:5 entre ácido acético [1M] e MgO, dissolvidos em 100 ml de água destilada e deionizada, conforme metodologia utilizada por Chau e Li (2008). Assim, mediu-se o tempo transcorrido para que o pH de cada solução atingisse valor igual a 7, sendo que a solução com MgO mais reativo tende a atingir esse pH de equilíbrio em um menor intervalo de tempo. As soluções contendo as amostras de MgO foram agitadas com bastão de vidro por 1 min, a cada 3 minutos transcorridos, durante todo procedimento metodológico. Os equipamentos (pHmetro e condutivímetro) utilizados para as medições e as soluções contendo as amostras de MgO são apresentados na Figura 18.

Figura 18. Equipamentos (a) pHmetro e (b) condutivímetro utilizados para avaliação das (c) soluções contendo MgO.



Fonte: A Autora (2022).

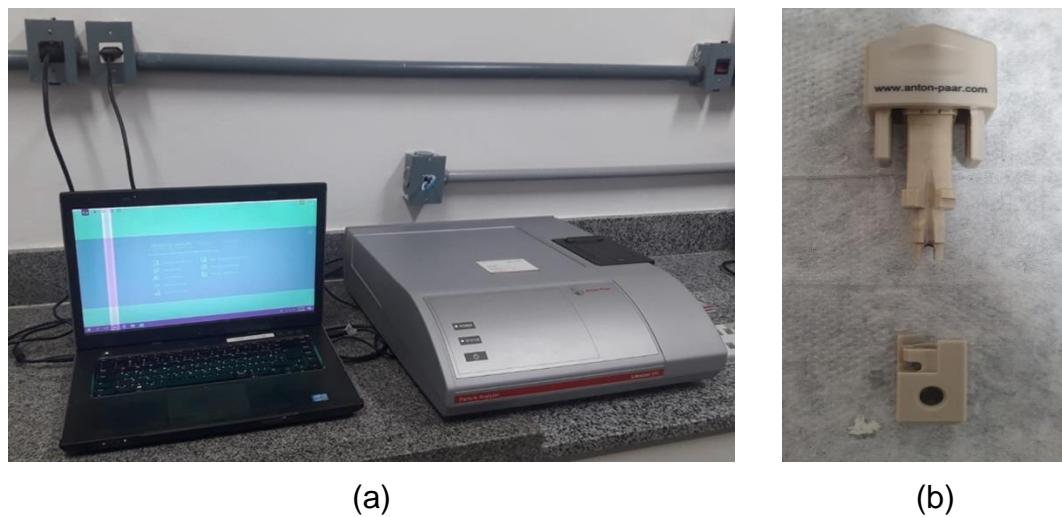
Os sais de fosfatos são solúveis em água, dissolvendo-se rapidamente e diminuindo o pH das soluções, o que permite a dissolução do componente básico do CFM, o óxido de Magnésio. Assim, visando entender a influência das características físicas (área superficial e granulometria) no processo de dissolução do ADP, as amostras P1, P2 e P3 foram dissolvidas em água destilada e deionizada, com proporção mássica de 1:1, sendo medidos os valores de pH, temperatura e condutividade iônica até atingirem valor constante.

### 3.2.1.7 Determinação do potencial Zeta

Complementando a avaliação anterior, foi analisado o potencial Zeta das partículas de MgO e ADP em suspensão, onde o meio de dispersão utilizado foi o isopropanol, sendo utilizado o equipamento Litesizer 500, fabricado pela *Anton Paar*, (Figura 19a). As amostras ficaram imersas no meio de dispersão por 24 horas, passando também por um banho ultrassônico de 30 minutos.

Este equipamento utiliza do princípio da dispersão de luz eletroforética, que mensura a mobilidade eletroforética das partículas em dispersão ou moléculas em solução. O equipamento possui faixa de medição de tensão de  $\pm 1000$  mV. Foi utilizada a cubeta Univette (porta amostra), projetada para medir partículas suspensas em solventes aquosos e orgânicos. Esta cubeta permite a medição em condições críticas, com substâncias químicas agressivas, sob altas temperaturas ou alta condutividade (Figura 19b).

Figura 19. (a) Equipamento Litesizer 500, fabricado pela Anton Paar; (b) Cubeta Univette utilizada.



Fonte: A Autora (2022).

### 3.2.2 Dosagem e obtenção das pastas

#### 3.2.2.1 Dosagem

Foram elaborados dois traços (R1 e R2), com diferentes proporções mássicas entre o MgO e o ADP, além de uma mistura atendendo a proporção estequiométrica (S). A Tabela 2 exibe os valores utilizados para os três traços.

Tabela 2. Proporções entre MgO e ADP para determinação das amostras (R1 e R2) e estequiométrica (S) em pastas de cimento de fosfato de magnésio (CFM).

Composição	MgO	ADP	Mg/P (% em massa)	Relação água/ligante	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	STP
	(% em massa)				(% em relação à massa de MgO)	
R1	70	30	2,33	0,35	10	10
				0,25		
R2	55	45	1,22	0,35		
				0,25		
S	26	74	0,35	0,35		
				0,25		

Fonte: A Autora (2022).

As proporções entre o MgO e o ADP apresentadas foram baseados no utilizado por Ribeiro *et al.* (2020), que demonstraram a viabilidade de fabricação das pastas. As proporções R1 e R2 permitem analisar o comportamento do material

em diferentes relações Mg/P e a proporção estequiométrica, por sua vez, permite a análise da reação ácido-base tendo como referência as quantidades mínimas necessárias para formação das fases ligantes.

Os teores de ácido bórico foram fixados em 10%, em relação à massa de MgO, assim como o teor de STP adicionado (FAN e CHEN, 2014; LAHALLE *et al.*, 2018; RIBEIRO *et al.*, 2020). A presença do ácido bórico é capaz de retardar a reação, além de estar associada à formação de uma microestrutura mais densa. Optou-se por usar também o STP, que além de agir como um reagente retardante das reações, possui ação dispersante, efeito fundamental em pastas de CFM que possuem alto teor de sólidos. Além disso, de acordo com Ma *et al.* (2021), a adição do STP leva à diminuição da espessura do filme de água entre as partículas e aumenta a tensão que leva ao movimento das partículas sólidas em uma pasta fresca, podendo, então, evitar a exsudação e a segregação na matriz.

A respeito do teor de água adicionado, em teoria, para uma relação molar Mg/P unitária, a proporção estequiométrica água/ligante (a/l) que garante a formação da estruvita é igual a 0,40. Porém, atender a tal critério pode não ser suficiente para o desenvolvimento de pastas com características satisfatórias, podendo ocorrer segregação dos componentes da mistura. Em seu trabalho, Qin *et al.* (2021) reforçam tal afirmação, relatando que, para fins de aplicação na construção civil, a maioria das formulações utilizadas diferem da proporção estequiométrica quanto à relação a/l.

O teor de água adicionado às pastas está associado a uma relação Mg/P ideal, assim, acredita-se que deva existir um teor mínimo de água capaz de consumir completamente um dos reagentes presentes na reação, nomeadamente nesta pesquisa, o ADP. Deste modo, a definição do teor mínimo teórico de água ( $a/l_{min}$ ) para uma determinada relação Mg/P foi calculada a partir da Equação 19, adaptada de Qin *et al.* (2021).

$$\frac{a}{l_{min}} = \frac{5 \cdot \frac{M_a}{M_P} \cdot P}{M + P}, \quad M/P > 0,35 \quad (19)$$

Em que  $M_a$ ,  $M_P$ ,  $M$  e  $P$  representam, respectivamente, a massa molar da água ( $H_2O$ ), a massa molar do ADP ( $NH_4H_2PO_4$ ), a fração mássica do  $MgO$  e a fração mássica do ADP. Os valores encontrados para  $a/l_{min}$  para cada proporção entre os reagentes (Tabela 3), embasaram a escolha das razões  $a/l$  iguais a 0,25 e 0,35 para todas as misturas, incluindo a proporção estequiométrica (S). Ressalta-se que as relações  $a/l_{min}$  escolhidas permitiram uma moldabilidade adequada das pastas.

Tabela 3. Determinação do teor mínimo teórico de água ( $a/l_{min}$ ) para fabricação de pastas de CFM de acordo com a relação Mg/P.

Proporção entre reagentes	Teor mínimo teórico de água ( $a/l_{min}$ )
R1	0,23
R2	0,35

Fonte: A Autora (2022).

De forma complementar, foram realizados testes experimentais para diferentes teores de água. A Figura 20 exibe os corpos de prova moldados com as pastas obtidas por meio do traço R2 (55%  $MgO$  e 45% ADP) e dois teores de água. Quando  $a/l$  foi igual a 0,40 (Figura 20 a), percebeu-se que a parte inferior do corpo de prova apresentava coloração mais escura, devido a presença do  $MgO$ , tornando visível a segregação dos componentes. Entretanto, para misturas preparadas com teor de água igual a 0,30, tal situação não foi observada (Figura 20 b). Ademais, percebe-se que a redução no teor de água também contribuiu para redução da porosidade e melhor moldabilidade das pastas.

Figura 20. Corpos de prova de CFM, com traço R2, moldados com razão a/l iguais a 0,40 e 0,30.



Fonte: A Autora (2022).

As amostras de MgO (M1, M2 e M3) e de ADP (P1, P2 e P3) foram combinadas entre si, a partir de diferentes áreas superficiais e granulometrias, estabelecendo os traços apresentados nas Tabelas 4 a 6.

Tabela 4. Traços R1 (M70/P30) das pastas de cimento de fosfato de magnésio (CFM), produzidas a partir de combinações de amostras de MgO (M) e ADP (P) de diferentes granulometrias e áreas superficiais e com relações água/ligante iguais a 0,25 e 0,35.

Mistura de Referência	Misturas	Mistura de Referência	Misturas
R1-0,25	R1-0,25-M1P1	R1-0,35	R1-0,35- M1P1
	R1-0,25-M1P2		R1-0,35- M1P2
	R1-0,25-M1P3		R1-0,35- M1P3
	R1-0,25-M2P1		R1-0,35- M1P1
	R1-0,25-M1P2		R1-0,35- M1P2
	R1-0,25-M2P3		R1-0,35- M2P3
	R1-0,25-M3P1		R1-0,35- M3P1
	R1-0,25-M3P2		R1-0,35- M3P2
	R1-0,25-M3P3		R1-0,35- M3P3

Fonte: A Autora (2022).

Tabela 5. Traços R2 (M55/P45) das pastas de cimento de fosfato de magnésio (CFM), produzidas a partir de combinações de amostras de MgO (M) e ADP (P) de diferentes granulometrias e áreas superficiais e com relações água/ligante iguais a 0,25 e 0,35.

Mistura de Referência	Misturas	Mistura de Referência	Misturas
R2-0,25	R2-0,25-M1P1	R2-0,35	R2-0,35- M1P1
	R2-0,25-M1P2		R2-0,35- M1P2
	R2-0,25-M1P3		R2-0,35- M1P3
	R2-0,25-M1P1		R2-0,35- M1P1
	R2-0,25-M2P2		R2-0,35- M1P2
	R2-0,25-M2P3		R2-0,35- M2P3
	R2-0,25-M3P1		R2-0,35- M3P1
	R2-0,25-M3P2		R2-0,35- M3P2
	R2-0,25-M3P3		R2-0,35- M3P3

Fonte: A Autora (2022).

Tabela 6. Traços S (M55/P45) das pastas de cimento de fosfato de magnésio (CFM), produzidas a partir de combinações de amostras de MgO (M) e ADP (P) de diferentes granulometrias e áreas superficiais e com relações água/ligante iguais a 0,25 e 0,35.

Mistura de Referência	Misturas	Mistura de Referência	Misturas
S-0,25	S-0,25-M1P1	S-0,35	S -0,35- M1P1
	S -0,25-M1P2		S -0,35- M1P2
	S -0,25-M1P3		S -0,35- M1P3
	S -0,25-M1P1		S -0,35- M1P1
	S -0,25-M1P2		S -0,35- M1P2
	S -0,25-M2P3		S -0,35- M2P3
	S -0,25-M3P1		S -0,35- M3P1
	S -0,25-M3P2		S -0,35- M3P2
	S -0,25-M3P3		S -0,35- M3P3

Fonte: A Autora (2022).

### 3.2.2.2 Método de mistura dos materiais e cura dos corpos de prova

Wang *et al.* (2013) ressaltam a relevância do processo de mistura, uma vez que a agitação antes do início das reações de pega melhora a distribuição dos compostos e propicia uma cristalização mais uniforme.

Assim, os componentes secos foram previamente misturados por 1 minuto, de forma manual, para homogeneização dos pós. Em seguida, a água foi adicionada e os componentes foram misturados por mais 2 minutos. Para o ensaio de calorimetria, a mistura com a água foi realizada por 30 segundos, permitindo a leitura do fluxo de calor nos primeiros instantes das reações.

Os corpos de provas foram conformados em moldes acrílicos ou de silicone, devido à elevada aderência dos CFMs às superfícies metálicas. Todas as amostras foram submetidas à cura seca, em temperatura de  $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ .

### **3.2.3 Análise de formação de fases**

#### 3.2.3.1 Formação de fases (DRX)

Os ensaios realizados através da técnica de DRX objetivaram a análise da formação das fases mineralógicas nas pastas endurecidas, ao longo do tempo. Foi utilizado um difratômetro D2 Phaser Bruker e os ensaios foram realizados com a varredura de  $5^{\circ}$  a  $80^{\circ}$  ( $2\theta$ ) e incremento de  $0,02^{\circ}$ /segundo, visando a identificação das fases formadas nas idades de 30 min, 4h, 24h, 3 dias e 7 dias. De modo permitir as análises nas idades iniciais, as reações de formação foram interrompidas por imersão das amostras trituradas em isopropanol (QIN *et al.*, 2021), seguida de secagem em estufa a  $40^{\circ}\text{C}$ . As fases cristalinas foram identificadas com auxílio do programa computacional DIFFRAC plus-EVA, com base de dados no sistema COD (*Crystallography Open Database*).

#### 3.2.3.2 Ensaios de Calorimetria

A formação das fases cristalinas e, consequentemente, o processo de endurecimento das pastas de CFM ocorrem a partir de reações exotérmicas e rápidas, o que permite que as curvas de fluxo de calor, em função do tempo, possam ser relacionadas a cinética das reações de formação e o tempo de

endurecimento. Além disso, é possível avaliar a influência das diferentes variáveis de estudo desta pesquisa (características físicas dos reagentes MgO e ADP, razão água/ligante e proporção Mg/P) com a velocidade das reações.

Para tal, as curvas de evolução de calor foram obtidas durante 24 horas, para as 54 combinações. Um calorímetro isotérmico com quatro canais, da marca Calmetrix, modelo 4000 HPC foi utilizado, com uma temperatura de estabilização de 20°C.

### **3.2.4 Análise das propriedades físico-mecânicas do CFM**

#### 3.2.4.1 Densidade e porosidade aparentes

A porosidade e a densidade das pastas de CFM são propriedades necessárias para o entendimento do comportamento mecânico de suas matrizes. Contudo, as variáveis que se relacionam com estas propriedades não são completamente compreendidas, a exemplo da relação água/ligante e proporção entre reagentes.

Para determinação da densidade e porosidade aparente das pastas foi utilizada a técnica de imersão, baseada no princípio de Arquimedes, no qual os corpos de prova (curados por 7 dias ao ar) foram submersos em água, por vinte e quatro horas, à temperatura ambiente, medindo-se a massa imersa  $M_i$  (com a amostra dentro da água) e a massa úmida  $M_u$  (amostra com superfície sem excesso de água). A massa seca ( $M_s$ ) foi obtida posteriormente a imersão, devido a possibilidade de perda de fragmentos dos corpos de prova. As amostras foram secas em estufa, a 40°C por 48 horas. A densidade aparente ( $\rho_A$ , g/cm<sup>3</sup>) e a porosidade aparente ( $P_A$ , %) foram obtidas por meio das Equações 20 e 21, sendo  $\rho_L$  a densidade do líquido (no caso, a água, 1,0 g/cm<sup>3</sup>).

$$\rho_A = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot \rho_L \quad (20)$$

$$\%P_A = \left[ \left( \frac{M_u - M_s}{M_u - M_i} \right) \cdot 100 \right] \cdot 100 \quad (21)$$

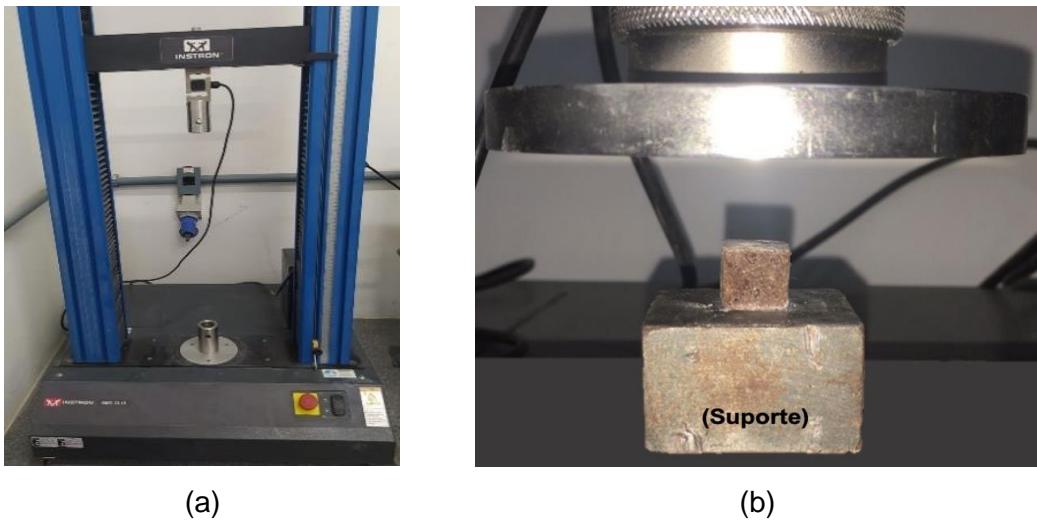
### 3.2.4.2 Resistência à compressão axial

A resistência à compressão ( $R_c$ , N/mm<sup>2</sup>) das pastas foi calculada a partir da relação entre a carga máxima suportada  $P$  (N) e a área da seção transversal à aplicação da carga (mm<sup>2</sup>), conforme Equação 22.

$$R_c = \frac{P}{A} \quad (22)$$

Foi utilizada a máquina universal de ensaios INSTRON 1122, com controle de célula de carga de 10 kN (Figura 21).

Figura 21. (a) Máquina de Ensaios Universal Instron 1122 e (b) disposição dos corpos de prova durante o ensaio.



Fonte: A Autora (2022).

Não há um consenso na literatura a respeito da velocidade de carregamento, para determinação da resistência à compressão axial em matrizes de CFM, sendo normalmente empregadas velocidades de carregamento semelhantes às utilizadas em ensaios normalizados para resistência à compressão em argamassas com cimento Portland. No entanto, ao realizar testes de rompimento com velocidade de carregamento sugerida pela NBR 13279 (ABNT, 2005), igual a 0,25 MPa/s, o rompimento se dava de forma imediata. Assim foram testadas velocidades de carregamento iguais a 100 N/s, 40 N/s e 25 N/s. A velocidade de carregamento de 40 N/s proporcionou as maiores resistências de ensaio, sendo adotada no restante da pesquisa.

De modo a otimizar o volume de material empregado, foram utilizados corpos de prova de dimensões nominais de  $13,5 \times 13,5 \times 13,5 \text{ mm}^3$  (Figura 22), confeccionados em molde de acrílico, devido à elevada aderência das pastas a superfícies metálicas. A resistência à compressão axial em cada idade foi determinada a partir do valor médio de 4 amostras ensaiadas após 24 horas, 3 dias e 7 dias.

Figura 22. Corpos de prova moldados em dimensões nominais de  $13,5 \times 13,5 \times 13,5 \text{ mm}^3$  para determinação da resistência à compressão axial em pastas de CFM.



(a)

Fonte: A Autora (2022).

(b)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

#### 4.1.1 Óxido de magnésio (MgO)

O MgO utilizado foi obtido a partir da calcinação do carbonato de magnésio ou magnesita ( $MgCO_3$ ) processado em fornos rotativos, sendo denominado sínter magnesiano ou magnésia calcinada à morte. Estes sínteres passam pelos processos de calcinação (em temperaturas próximas a 1000°C) e de sinterização (temperaturas até 2000°C) (AMARAL, 2007). Em seguida, os sínteres são britados ou moídos e separados de acordo com a granulometria, processos que podem interferir na característica final do produto.

A composição química, em óxidos, dos sínteres magnesianos M1, M2 e M3 são iguais (Tabela 7), uma vez que estes diferem entre si apenas quanto as características físicas. Os valores de área superficial BET ( $A_{SBET}$ ), massa específica e diâmetro equivalente das amostras de MgO são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 7. Informações prévias sobre a composição química, em óxidos, obtida por FRX e perda ao fogo do óxido de Magnésio.

Óxido	MgO	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	CaO	$Al_2O_3$	MnO	PF*
Teor (%)	90,0	3,0	3,0	2,0	0,4	0,2	0,3

\* Perda ao Fogo

Fonte: IBAR Nordeste (2020).

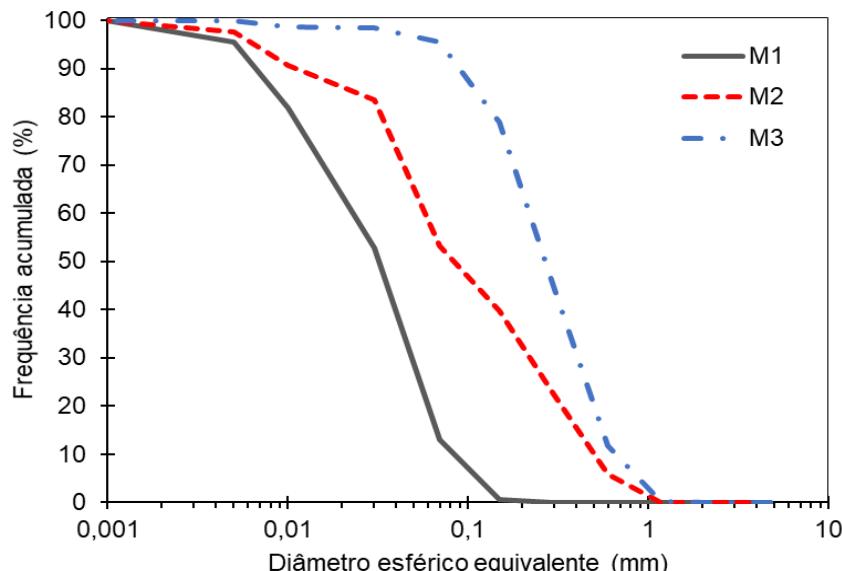
Tabela 8. Características físicas dos sínteres magnesianos (M1, M2 e M3).

Amostra	Massa específica ( $g/cm^3$ )	Área superficial BET ( $m^2/g$ )	Diâmetro equivalente mediano ( $d_{50}$ , mm)	Diâmetro equivalente médio ( $D_{EQ}$ , mm)
M1	3,430	1,294	0,030	0,001
M2	3,399	0,903	0,090	0,002
M3	3,534	0,135	0,280	0,013

Fonte: A Autora (2022).

A distribuição do tamanho de partículas das amostras de M1, M2 e M3 foram determinadas por meio do peneiramento a seco, para partículas retidas em malha até 0,075 mm. As frações mais finas foram analisadas por meio da técnica de difração a laser. Para a construção das curvas granulométricas (Figura 23), considerou-se a densidade constante entre as partículas, permitindo a comparação entre a distribuição em massa, obtida por peneiramento, e a distribuição em volume ponderado, obtida por difração a laser. O aumento do tamanho das partículas foi refletido nos valores crescentes de d<sub>50</sub> e na redução da área superficial BET (AS<sub>BET</sub>) (Tabela 8).

Figura 23. Curvas granulométricas das amostras de MgO (M1, M2 e M3).



Fonte: A Autora (2022).

Conforme detalhado no item 3.2.1.6, a reatividade das amostras de MgO (M1, M2 e M3) foram avaliadas de modo indireto, usando uma proporção mássica 1:5 entre ácido acético [1M] e MgO (CHAU e LI, 2008), dissolvidos em água destilada, para a determinação do índice de reatividade R-MgO. O método consiste em medir o tempo necessário para a neutralização de uma solução ácida a partir de uma determinada massa de MgO. De regra, o total de H<sup>+</sup> gerado pela dissociação do ácido é inferior ao total de hidroxilas formadas pela hidratação do MgO (SHAND *et al.*, 2020). Assim, um maior valor de R-MgO indica uma menor reatividade.

Sabe-se que o processo de dissolução do MgO depende do pH da solução, contudo, o umedecimento inicial necessário para ocorrência deste processo

também está sujeito à influência dos defeitos e à rugosidade das partículas. Partículas de MgO com maior área de superfície tem seu umedecimento facilitado em comparação com as partículas de superfícies lisas ou pouco rugosas (SOUDEÉ e PÉRA, 2002). Assim, os valores encontrados de R-MgO demonstraram que M1, amostra com maior área superficial BET ( $A_{SBET}$ ), apresentou maior reatividade química (Tabela 9). De maneira oposta, a solução contendo a amostra M3 (menor  $A_{SBET}$ ) não atingiu pH igual a 7, mesmo após 8 horas de realização do ensaio, confirmando sua menor reatividade.

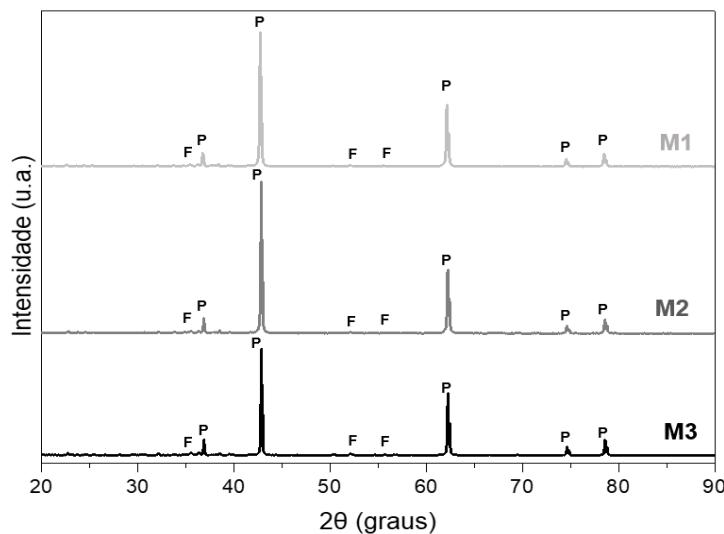
Tabela 9. Índices de reatividade R-MgO para as amostras M1, M2 e M3, obtidos pelo método do ácido acético proposto por Chau e Li (2008).

Amostras de MgO	M1	M2	M3
R-MgO (min)	11,4	17,3	---

Fonte: A Autora (2022).

A composição mineralógica das amostras foi avaliada por DRX (Figura 24).

Figura 24. Difratogramas de raios X das amostras de MgO (M1, M2 e M3). Fases identificadas: P – Periclásio ( $MgO$ ) e F - Forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ).



Fonte: A Autora (2022).

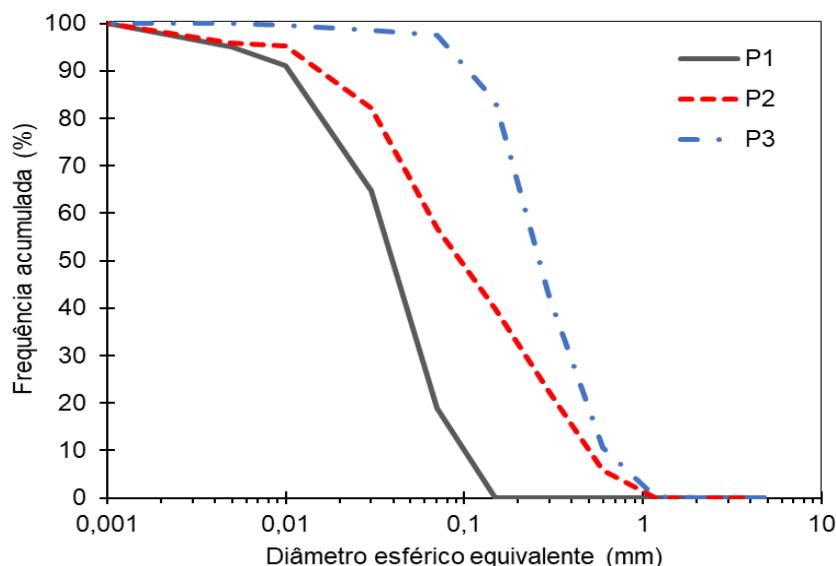
A fase periclásio ( $MgO$ ) foi identificada como fase principal para as três amostras M1, M2 e M3, além da presença de pequenos picos de *forsterite*

( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), comumente encontrada em amostras de carbonato de magnésio calcinadas em temperaturas acima de 1000°C (CARVALHO, 2013).

#### 4.1.2 Fosfato de amônio (ADP)

As amostras de ADP (P1, P2 e P3) foram cominuídas em moinho de bolas horizontal, separadas por faixas granulométricas e, em seguida, recompostas artificialmente em curvas granulométricas semelhantes às encontradas para o MgO (Figura 25). As características físicas das amostras de ADP estão dispostas na Tabela 10.

Figura 25. Curvas granulométricas das amostras de ADP (P1, P2 e P3).



Fonte: A Autora (2022).

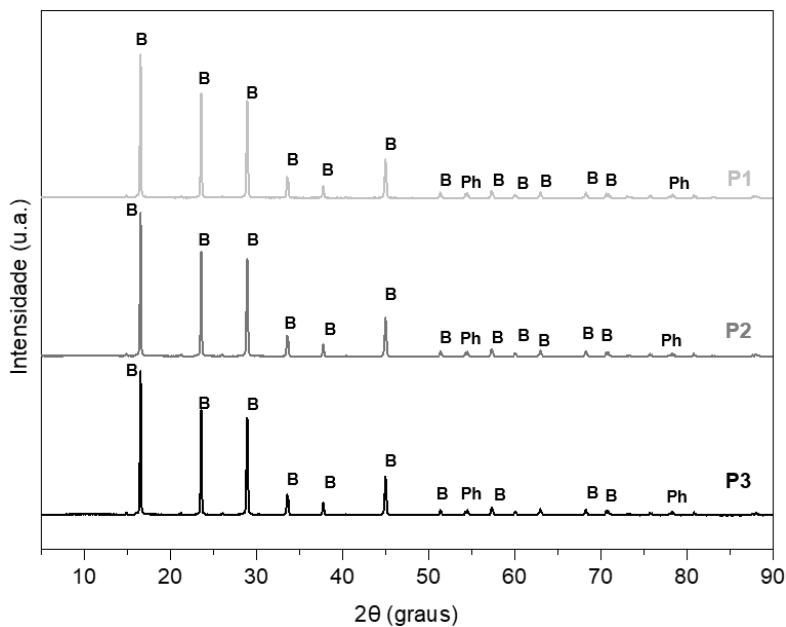
Tabela 10. Características físicas dos sais de fosfato de amônio (P1, P2 e P3) após reconstituição da composição granulométrica.

Amostra	Massa específica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Área superficial BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diâmetro equivalente mediano ( $d_{50}$ , mm)	Diâmetro equivalente médio ( $D_{EQ}$ , mm)
P1	1,831	0,382	0,040	0,009
P2	1,809	0,270	0,090	0,012
P3	1,819	0,074	0,290	0,044

Fonte: A Autora (2022).

Nos difratogramas de raios X apresentados na Figura 26 observa-se que as amostras de ADP (P1, P2 e P3) apresentam a *biphosphammite* ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ) como fase cristalina principal, além da fase *phosphammite* [ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ]. Elhattab, Jourani e Kaddami (2017) também relataram a existência da fase *phosphammite*, com picos de pequenas intensidades em amostras puras de ADP.

Figura 26. Difratogramas de raios X das amostras de ADP. Fases identificadas: B – *biphosphammite* ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{O}_4$ ), Ph – *phosphammite* [ $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ].



Fonte: A Autora (2022).

#### 4.1.3 Retardantes (ácido bórico e STP)

Os agentes retardantes utilizados (tripolifosfato de sódio, STP, e ácido bórico) foram caracterizados quanto à sua massa específica, área superficial BET e diâmetro médio equivalente (Tabela 11).

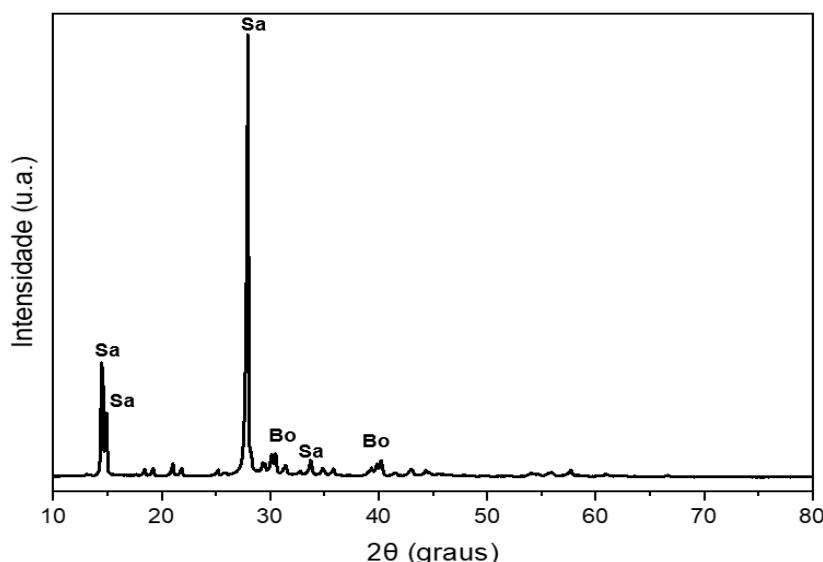
As composições mineralógicas do ácido bórico (Figura 27) e do STP (Figura 28) foram determinadas por difração de raios X. O ácido bórico apresentou duas fases cristalinas identificadas, a sassolita ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) e o trióxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

Tabela 11. Caracterização física dos agentes retardantes tripolifosfato de sódio (STP) e ácido bórico (AB).

Identificação	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro equivalente médio (D <sub>EQ</sub> , mm)
<b>Tripolifosfato de sódio (STP)</b>	2,0376 ± 0,0013	0,321	0,009
<b>Ácido bórico (AB)</b>	1,6308 ± 0,0012	0,094	0,039

Fonte: A Autora (2022).

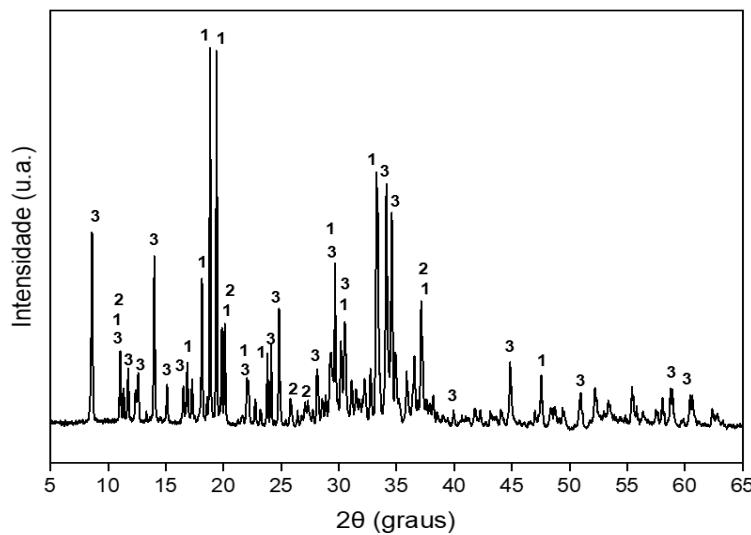
Figura 27. Difratograma de raios X do ácido bórico utilizado. Fases identificadas: Sa – sassolite, Bo – trióxido de boro ( $B_2O_3$ ).



Fonte: A Autora (2022).

Na amostra de STP foram identificadas fases anidras ( $Na_5P_3O_{10}$ ) e a fase hexahidratada ( $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ ). As estruturas cristalinas das fases anidras I e II diferem entre si devido à diferença estrutural no grupo  $P_3O_{10}$  e na coordenação do íon sódio, sendo octaédrica na fase II e tetraédrica e octaédrica na fase I. Quanto a solubilidade, a fase I apresenta maior solubilidade, seguida da fase II e da fase hexahidratada. Estas fases podem coexistir à temperatura ambiente em uma amostra de STP comumente comercializada (SIQUEIRA, 2014).

Figura 28. Difratograma de raios X do STP utilizado. Fases identificadas: 1 e 2 – Fases anidras I e II ( $Na_5P_3O_{10}$ ); 3 -  $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O$ .



Fonte: A Autora (2022).

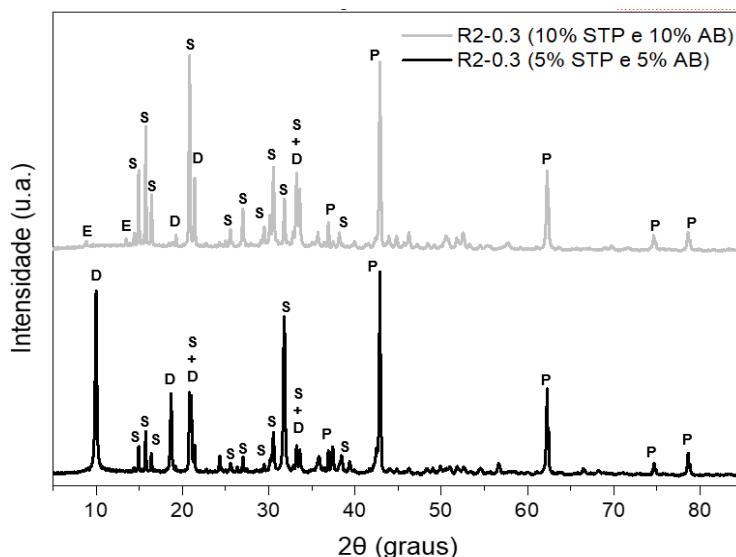
#### 4.2 ESTUDO DOS TRAÇOS E PARÂMETROS DE DOSAGEM

O procedimento experimental foi iniciado a partir do desenvolvimento de testes de dosagem das pastas, de modo a garantir um tempo de endurecimento adequado, a formação de uma matriz sólida e estável, além de garantir uma moldabilidade apropriada. Os difratogramas das pastas de CFM contendo diferentes teores de aditivos retardantes são apresentados na Figura 29.

Buscou-se avaliar a influência do teor de retardantes (STP e ácido bórico), otimizando a quantidade adicionada. Não foi possível a produção de pastas com teores de aditivos retardantes iguais a 5% para o STP e ácido bórico, pois após a desmoldagem, constatou-se a fragmentação dos corpos de prova, devido à elevada velocidade das reações. Com a análise de DRX destes fragmentos, constatou-se a predominância da fase dittmarita (Figura 29). Assim, visando controlar a velocidade das reações e propiciar o aumento da formação da fase estruvita, o teor fixo de retardantes igual a 10% para STP e ácido bórico foi utilizado. Destaca-se a identificação da fase cristalina *stercorite* ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) para as pastas produzidas com maior teor de STP.

A relação água/ligante (a/l) é uma variável que se relaciona com propriedades fundamentais das pastas, como quantidade de produtos hidratados, resistência mecânica e tempo de pega. Com o traço estequiométrico (S) e relação a/l maior ou igual a 0,4 não foi possível a obtenção de pastas solidificadas.

Figura 29. Difratogramas de raios X de pastas de CFM contendo diferentes teores de aditivos retardantes. Fases: S – Estruvita, P – Periclásio, D – *Dittmarita* e E – *Stercorite*.

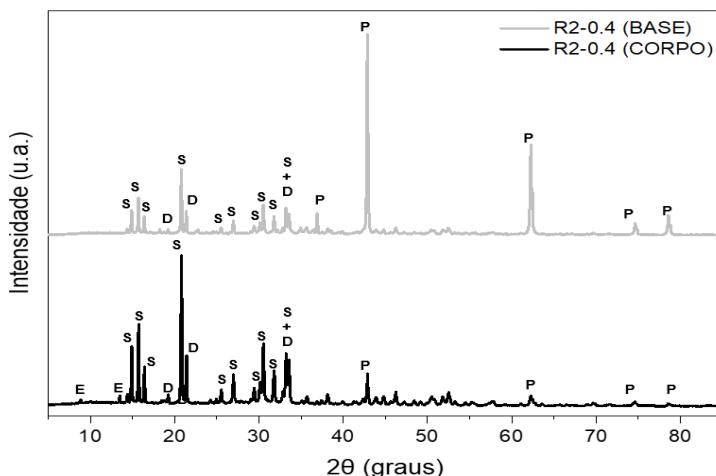


Fonte: A Autora (2022).

Com as proporções R1 e R2, as relações a/l iguais a 0,6 e 0,4 favoreceram a segregação dos sólidos na mistura além da formação de uma película de água em suas superfícies. Para a relação a/l igual a 0,4, confirmou-se a segregação dos componentes da mistura, por meio das análises das fases cristalinas encontradas (Figura 30).

A separação entre as partes do corpo de prova foi realizada em um quarto da altura, sendo desprezadas as regiões intermediárias. A parte inferior foi denominada “Base” e a parte superior foi denominada “Corpo”. Na Figura 30, percebe-se a predominância do MgO, com maior massa específica, na parte inferior do corpo de prova. Na parte superior (Corpo) há predominância da fase estruvita com redução dos picos correspondentes ao MgO.

Figura 30. Difratogramas das frações superiores (corpo) e inferiores (base) dos corpos de prova de pastas de CFM produzidas com razão água/ligante ( $a/l$ ) igual a 0,4. Fases: S – Estruvita, P – Periclásio, D – *Dittmarita* e E – *Stercorite*,



Fonte: A Autora (2022).

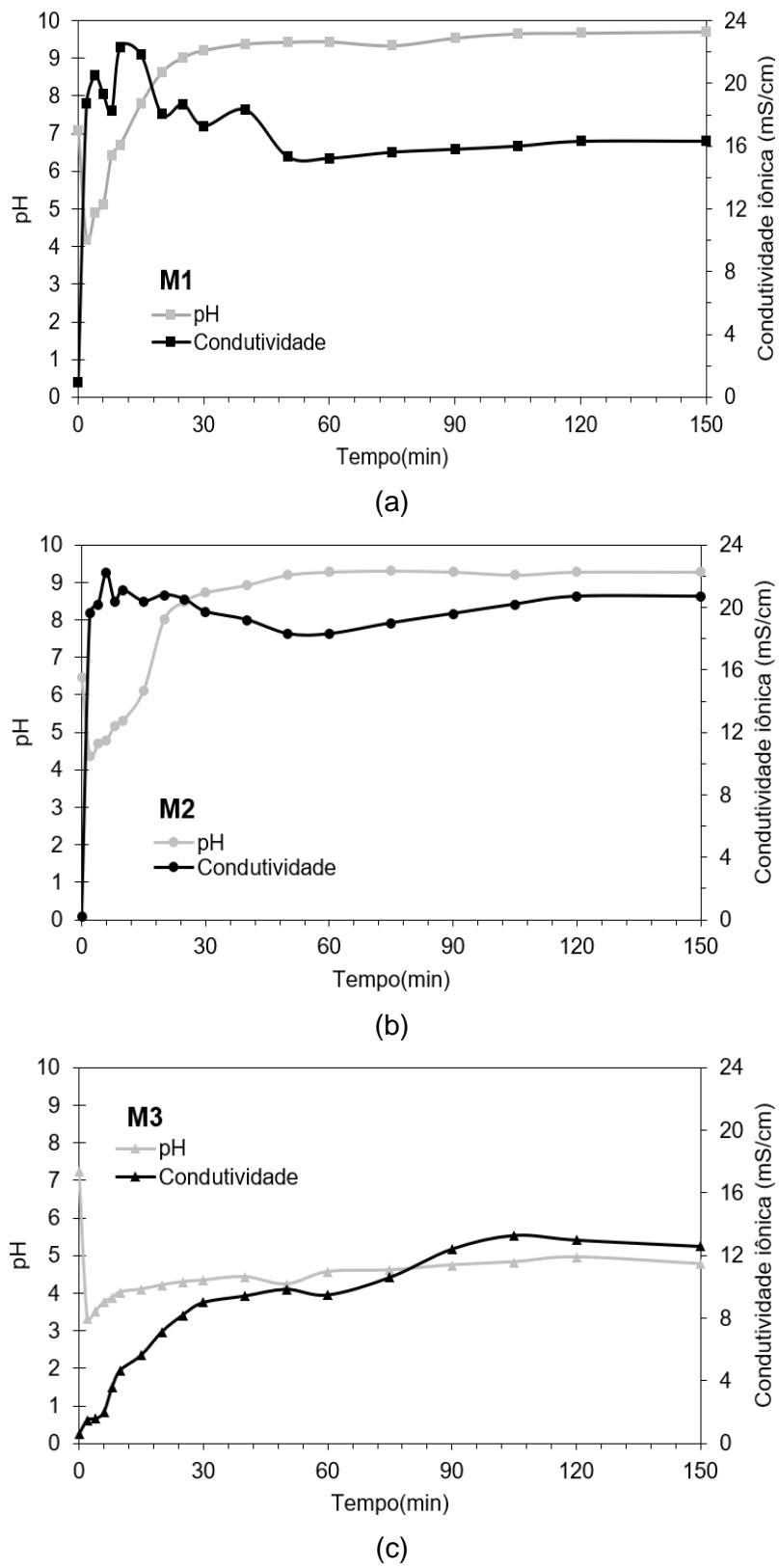
## 4.3 ANÁLISE DAS REAÇÕES DE FORMAÇÃO DO CFM

### 4.3.1 Dissolução dos reagentes

De maneira superficial, as etapas que explicam a formação dos CFMs são a dissolução do fosfato, a dissolução do óxido de magnésio e a reação ácido-base que leva ao endurecimento. A etapa de dissolução dos reagentes é essencial para o processo de solidificação da matriz de CFM, pois a partir do contato com a água, durante a fase de mistura, ocorrerá a liberação dos íons  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_2^-$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , gerando um ambiente ácido que favorecerá a dissociação do  $\text{MgO}$  e a liberação dos íons  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  em solução, formando, então, o principal produto das reações, a estruvita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (WANG *et al.*, 2013). De tal modo, avaliou-se a dissolução do  $\text{MgO}$  separadamente, de modo a conhecer a atividade iônica em solução, a partir da variação da temperatura, pH e condutividade iônica.

As amostras M1, M2 e M3 foram dissolvidas em uma solução de água destilada e ácido acético, meio ácido com condição semelhante à existente durante o processo de mistura das pastas de CFM, para acompanhamento da variação do pH e condutividade iônica (Figura 31). Durante o procedimento metodológico não houve alteração significativa da temperatura das soluções, com uma variação de temperatura inferior a 1°C.

Figura 31. Variação do pH e da condutividade iônica ( $\text{mS/cm}$ ) ao longo do processo de dissolução e hidratação das amostras de  $\text{MgO}$  (a) M1, (b) M2 e (c) M3.



Fonte: A Autora (2022).

Quando em contato com água, o MgO atua como uma base, liberando cargas positivas na superfície da partícula e formando íons  $MgOH^+$  e  $OH^-$ . Com a continuidade do processo de hidratação, as hidroxilas são adsorvidas pelos íons na superfície da partícula, levando à dissociação do íon  $MgOH^+$  em  $Mg^{2+}$  e  $OH^-$ . Desse modo, conforme esperado, houve aumento do pH e da condutividade iônica para todas as amostras de MgO.

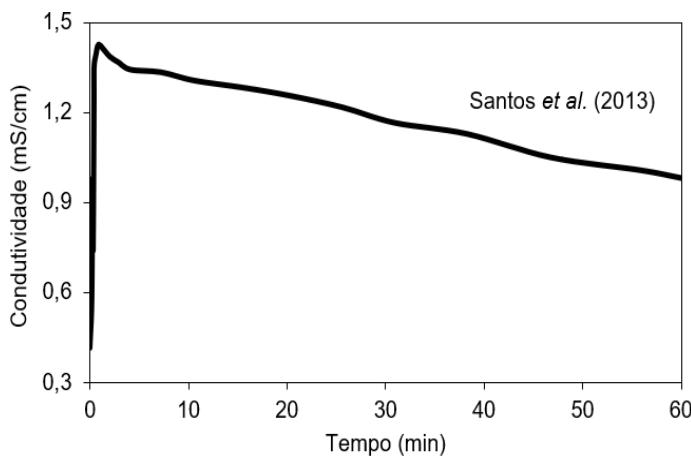
As soluções contendo M1 e M2 dissolvido apresentaram um aumento rápido do pH, estabilizando após 20 min e 25 min, respectivamente. A solução contendo M3 apresentou um acréscimo lento e gradual do pH, consequência de sua baixa área superficial.

Para as soluções contendo M1 e M2 ocorreu uma diminuição da condutividade iônica ao se verificar uma estabilização do pH em valores aproximadamente iguais a 9. Acredita-se que a solução tenha atingido seu ponto de saturação pela presença dos íons  $Mg^{2+}$  e  $OH^-$ , permitindo a precipitação do hidróxido de magnésio  $[Mg(OH)_2]$  com consequente diminuição da condutividade.

Santos *et al.* (2013) relataram a formação de um pico de condutividade iônica assim que as amostras de MgO foram hidratadas na presença do ácido acético, acelerando o processo de dissolução, além de aumentar a quantidade de hidróxido de magnésio formado ao final do processo. A Figura 32 exemplifica o comportamento da curva de condutividade encontrada por Santos *et al.* (2013), semelhante às curvas encontradas nesta pesquisa para M1 e M2. A curva relativa à amostra M3 não apresentou pico inicial de condutividade, demonstrando comportamento distinto das demais devido à sua baixa reatividade.

A dissolução dos sínteres de MgO conduziram a uma estabilização do pH em diferentes valores, variando entre 4,7 e 9,7. Na literatura, o intervalo considerado ideal para precipitação da estruvita em soluções fica entre 8 e 9, propiciando ainda a dissolução do MgO para liberação dos íons  $Mg^{2+}$ , necessários para formação da fase cristalina (TANSEL *et al.*, 2018). As amostras de M1 e M2 mostraram-se capazes de conduzir a este intervalo de pH após sua dissolução.

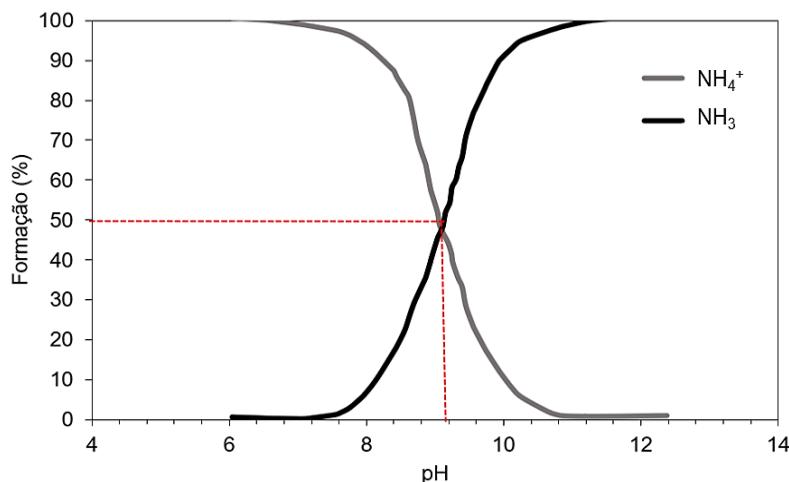
Figura 32. Condutividade iônica (mS/cm) em função do tempo para o MgO com a adição de 0,7% em massa de ácido acético em relação ao MgO adicionado.



Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2013).

Contudo, deve-se levar em conta os íons prevenientes do ADP, pois menores valores de pH favorecem a presença majoritária do íon  $\text{NH}_4^+$ , também essencial para a formação da estruvita. Na Figura 33, que apresenta a especiação iônica para os compostos de nitrogênio, observa-se que, com o aumento do pH para valores superiores a 9, percebe-se uma redução considerável na presença do íon  $\text{NH}_4^+$  em detrimento do aumento do  $\text{NH}_3$  gasoso. Quando o pH é aproximadamente igual 5 há predominância do íon  $\text{NH}_4^+$ . Deste modo, mesmo para soluções preparadas com a amostra M3 (Figura 31c), com menor dissolução e baixo pH, há a possibilidade de precipitação da estruvita, sendo o fator limitante à quantidade de íon  $\text{Mg}^{2+}$  disponível para reagir.

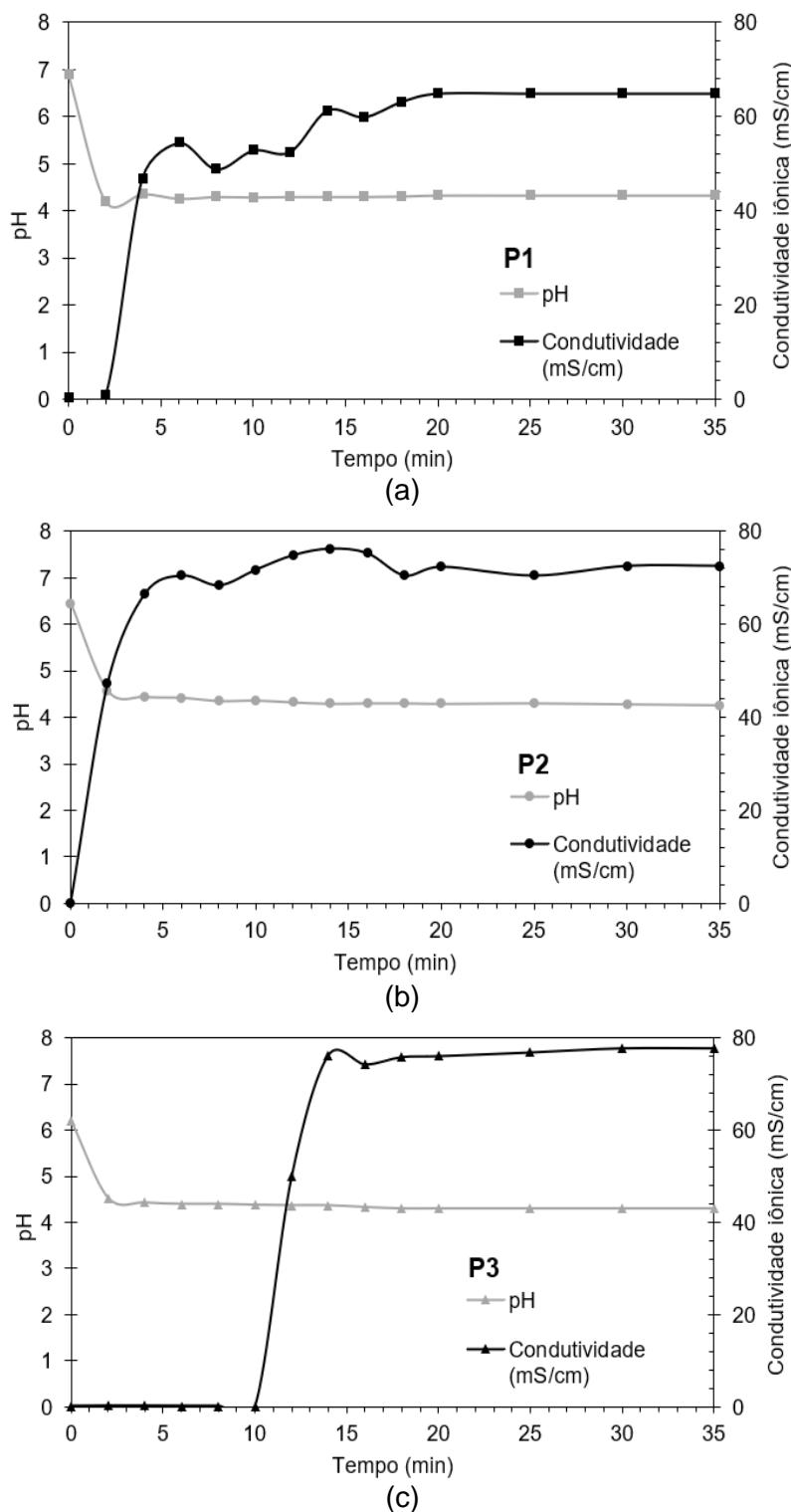
Figura 33. Curvas de especiação de íons  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$  em água pura em função do pH.



Fonte: Adaptado de Tansel *et al.* (2018).

As amostras de ADP (P1, P2 e P3) foram dissolvidas em água destilada e deionizada, levando a uma diminuição rápida e acentuada do pH (Figura 34).

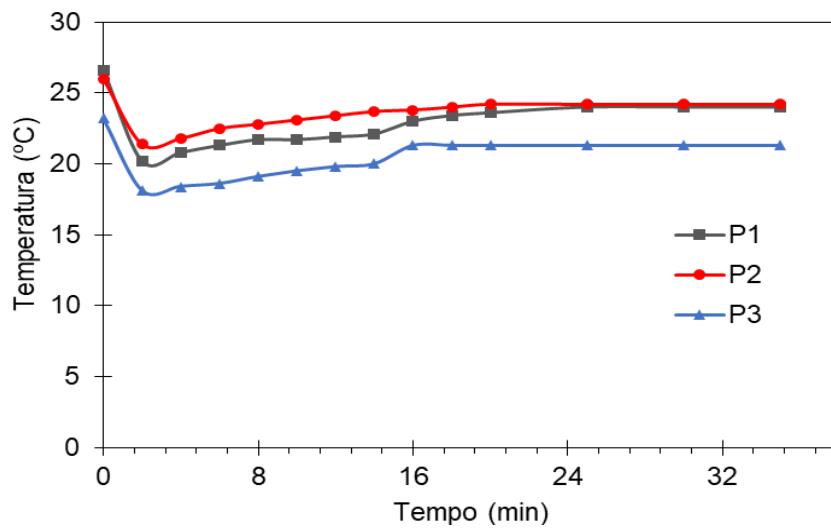
Figura 34. Variação do pH e da condutividade iônica ( $\text{mS/cm}$ ) ao longo do processo de dissolução e hidratação das amostras de ADP (a) P1, (b) P2 e (c) P3.



Fonte: A Autora (2022).

Não se observaram diferenças significativas quanto ao valor mínimo do pH, no entanto, a amostra de menor área superficial levou ao menor pH, com a solução contendo P1 alcançando o pH de 4,21, seguido das soluções contendo P2 (pH igual a 4,27) e P3 (pH igual a 4,30). A variação da temperatura das soluções ao longo do processo de dissolução é apresentada na Figura 35.

Figura 35. Variação da temperatura ao longo do processo de dissolução e hidratação das amostras de ADP (P1, P2 e P3).



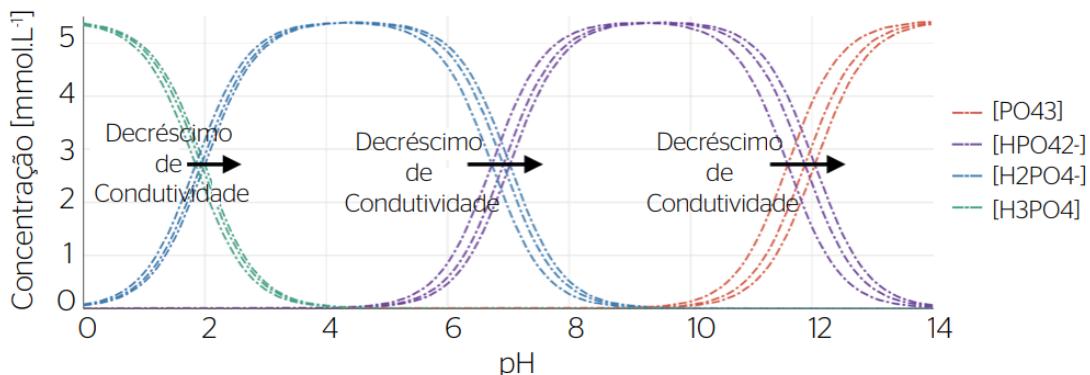
Fonte: A Autora (2022).

Constatou-se o arrefecimento das soluções contendo P1, P2 e P3 logo após o contato dos sais de fosfato com a água, visto que a dissolução destes sais é endotérmica, ou seja, a quantidade de energia absorvida (necessária para separação das partículas) é superior à energia liberada (energia relacionada ao processo de interação com o solvente).

As soluções contendo as amostras P1 e P2 apresentaram diminuição na temperatura com variação de 6,4°C e 4,6°C durante a dissolução, enquanto a solução contendo a amostra P3, de maior granulometria e menor área superficial, apresentou a variação de 5,1°C, em relação a temperatura inicial. A condutividade iônica das soluções contendo P1 e P2 aumentaram dentro do intervalo de 5 minutos, seguindo para a estabilização, assim como a temperatura mínima atingida com o arrefecimento da solução. A solução com a amostra P3 apresentou aumento significativo da condutividade apenas após 10 minutos do contato com a água.

Dentro do intervalo de tempo avaliado, o pH das soluções com P1, P2 e P3 estabilizaram em valores próximos a 7, sugerindo a presença dos íons  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , conforme pode ser observado com a Figura 36.

Figura 36. Variação das concentrações das espécies de fósforo em função do pH em diferentes intensidades iônicas.



Fonte: Morita *et al.* (2019).

#### 4.3.2 Avaliação do potencial zeta

As amostras de MgO e ADP foram dispersas em isopropanol de modo a conhecer os estados de dispersão e/ou aglomeração das partículas dos reagentes por meio da análise de potencial zeta. A dispersão adequada das partículas pode favorecer o processo de dissolução dos reagentes MgO e ADP durante o processo de mistura, aumentando o aproveitamento dos reagentes durante as reações de formação dos produtos hidratados.

O potencial zeta é um parâmetro eletro-cinético determinado indiretamente pelas cargas superficiais presentes nas partículas em suspensão em um meio polar (ALVES, 2013). O isopropanol, meio de dispersão utilizado nesta pesquisa, é um solvente orgânico polar e, segundo Xu *et al.* (2007) mesmo que a polaridade do meio possa variar, o limite da estabilidade coloidal ainda é mantido.

A teoria DLVO (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*) é o principal modelo de estabilidade de sistemas coloidais. O modelo leva em consideração a soma das energias potenciais de atração de Van der Waals e repulsão devida à sobreposição das duplas camadas elétricas de partículas coloidais. Segundo esta teoria, a repulsão eletrostática entre duas partículas coloidais em suspensão torna-se

significativa quando dois coloides de cargas similares se aproximam e as suas duplas camadas começam a se sobrepor. Assim, quanto maior o valor absoluto do potencial zeta, mais estável a suspensão pode ser.

Admite-se que os valores de potencial zeta iguais a  $\pm 30$  mV são suficientes promover suspensões estáveis, ou seja, as partículas com mesma carga se repelem, superando a tendência de formação de aglomerados provocada pela ação das forças de Van der Waals. Potenciais zeta muito baixos indicam a predominância de forças de Van der Waals e uma tendência à formação de aglomerados (ALEXANDRINO, 2013; ALVES, 2013). A Tabela 12 apresenta os valores sugeridos na literatura e que relacionam o valor absoluto do potencial zeta com a estabilidade das suspensões coloidais.

Tabela 12. Efeito do potencial zeta na estabilidade de sistemas coloidais.

<b>Potencial Zeta (mV)</b>	<b>Estabilidade coloidal</b>
0 a $\pm 5$	Rápida coagulação e floculação
$\pm 10$ a $\pm 30$	Baixa estabilidade
$\pm 30$ a $\pm 40$	Moderada estabilidade
$\pm 40$ a $\pm 60$	Boa estabilidade
Acima de $\pm 61$	Excelente estabilidade

Fonte: Alexandrino (2013).

Os valores de potencial zeta e de condutividade das soluções contendo MgO (M1, M2 e M3) e ADP (P1, P2 e P3) utilizados neste trabalho são exibidos na Tabela 13.

O potencial zeta das amostras de MgO apresentaram valores positivos, independente do tamanho da partícula e de sua área superficial. Tal situação indica que a superfície do MgO se apresenta como básica em relação ao isopropanol, assim como ocorre para suspensões em água (MARCOS *et al.*, 2001). Observa-se, ainda, que o potencial zeta das soluções contendo MgO aumentaram com o aumento do seu tamanho das partículas e redução da AS<sub>BET</sub>. Esta tendência sugere a relevância da área superficial no processo de ionização das superfícies do MgO, em que partículas com maior AS<sub>BET</sub> podem se unir mais fortemente por ligações secundárias, formando aglomerados.

Tabela 13. Medidas de potencial zeta e condutividade iônica das suspensões coloidais contendo amostras de MgO e ADP com diferentes granulometrias e  $AS_{BET}$ .

<b>MgO</b>			
<b>Amostras</b>	<b>M1</b>	<b>M2</b>	<b>M3</b>
<b>Potencial zeta (mV)</b>	+43,9	+56,3	+65,1
<b>Condutividade (mS/cm)</b>	0,082	0,214	0,075
<b>ADP</b>			
<b>Amostras</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>
<b>Potencial zeta (mV)</b>	-17,1	-2,5	-19,9
<b>Condutividade (mS/cm)</b>	0,359	0,430	0,237

Fonte: A Autora (2022).

Para as soluções contendo ADP, os valores de potencial zeta foram negativos, independentemente de sua área superficial e tamanho das partículas, indicando que a superfície do ADP é ácida em relação ao solvente, conforme esperado, uma vez que sais de fosfato de amônio se comportam como sais ácidos em solução. Os valores absolutos encontrados foram inferiores a 20 mV, para as soluções contendo ADP com as três granulometrias, indicando a baixa estabilidade das suspensões. Todavia, não foi constatado o aumento do potencial zeta das dispersões com o aumento no tamanho das partículas e menor  $AS_{BET}$ .

A amostra P2 apresentou menor potencial zeta, indicando a formação de aglomerados. Esta amostra possui área de superfície intermediária em relação às demais e partículas com tamanho variados. Sugere-se que a granulometria graduada levou ao aumento do volume inacessível (ou volume excluído) das partículas. Segundo a teoria do volume excluído, quando duas partículas grandes se aproximam, as partículas menores são excluídas do volume entre elas, dessa forma, as partículas menores exercerão uma força em lados opostos das grandes partículas, mantendo-as próximas (ALVES, 2013; COELHO e MORALES, 2017).

#### 4.3.3 Calorimetria isotérmica

A reação ácido-base para formação das fases cristalinas presentes na matriz de CFM é um processo exotérmico, com liberação acentuada de calor. Contudo, a etapa de dissolução do reagente ADP pode reduzir o aquecimento total, de acordo

a quantidade de fosfato adicionado, dado que a dissolução do ADP é capaz de atenuar o calor liberado no início do procedimento de mistura (WAGH, 2004; WANG *et al.*, 2019). Quanto ao MgO, sua dissolução pode ser facilitada pelo aumento da concentração de ADP e pela maior área de superfície das suas partículas (SOUDÉE e PÉRA, 2002).

Com o aquecimento durante as reações exotérmicas há, também, o aumento da temperatura, o que prejudica o desenvolvimento da microestrutura e induz a decomposição de alguns produtos hidratados (PEI *et al.*, 2019), uma vez que, segundo Sarkar (1991), em temperaturas acima de 55°C (ao ar), a estruvita perde moléculas de água, convertendo-se em outras fases cristalinas como a dittmarita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

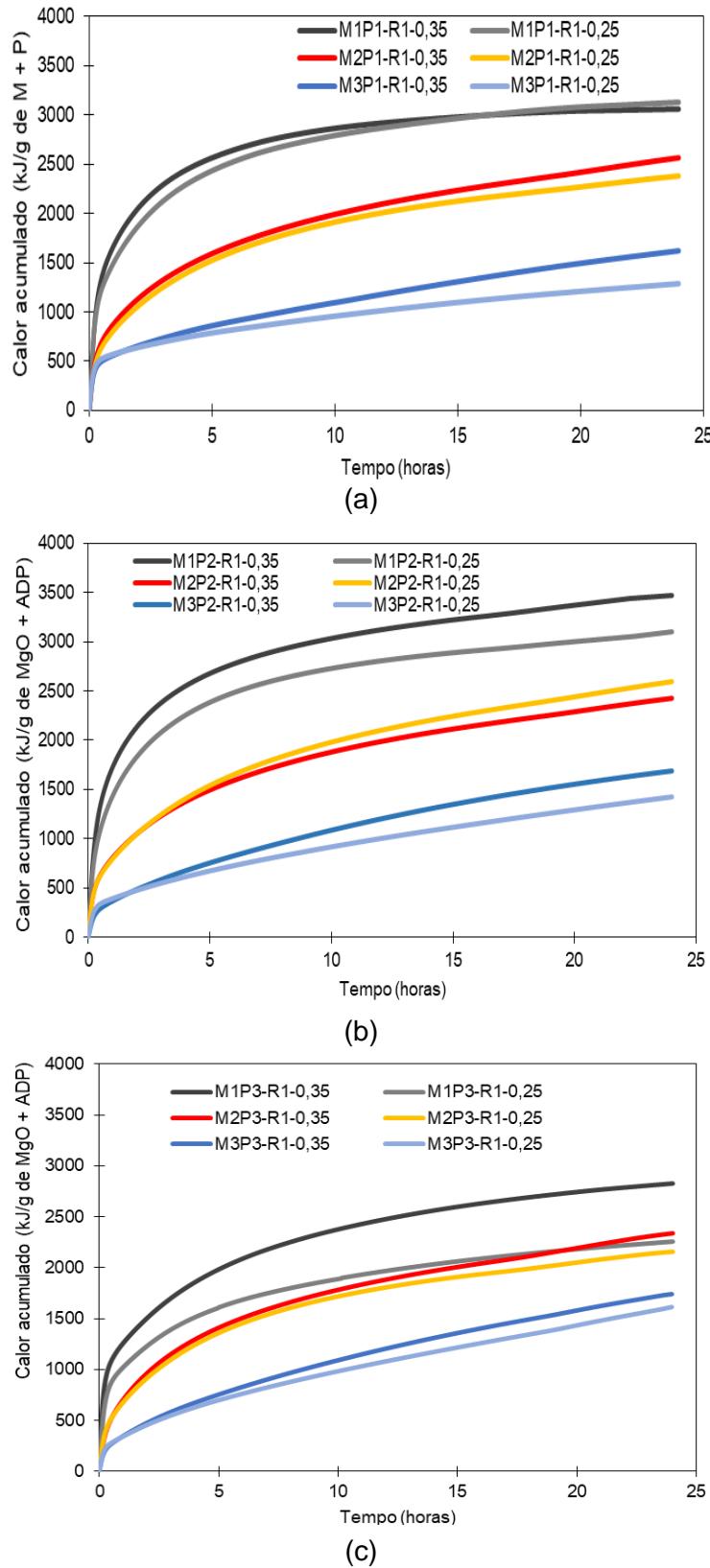
You *et al.* (2015) relataram que nas pastas em que a temperatura máxima ultrapassou 70°C, a fase dittmarita foi proeminente, levando à diminuição da resistência mecânica em todas as idades. Xu *et al.* (2015) chegaram a relatar a degradação da matriz e a diminuição da resistência mecânica do CFM quando houve maior liberação de calor durante o endurecimento.

O acréscimo da quantidade de água também possui influência sobre o fluxo de calor, podendo ser capaz de dissipar o pico de energia atingido durante as reações de formação (WANG *et al.* 2013). Assim, as misturas (R1, R2 e S) foram avaliadas quanto ao calor acumulado ao longo de 24 horas, com dois teores de água distintos, destacando a influência da área superficial dos reagentes.

#### 4.3.3.1 Misturas R1 M70/P30 ( $\text{Mg}/\text{P} = 2,33$ )

As curvas de calor acumulado apresentadas na Figura 37 demonstraram que o aumento da  $\text{AS}_{\text{BET}}$  do MgO aumentou a quantidade de calor liberado ao longo do tempo. A maior liberação de calor acumulado foi observada nas pastas preparadas com M1 (maior  $\text{AS}_{\text{BET}}$ ), seguida das pastas preparadas com M2 ( $\text{AS}_{\text{BET}}$  intermediário) e M3 (menor  $\text{AS}_{\text{BET}}$ ).

Figura 37. Curvas de calor acumulado ao longo do tempo para misturas preparadas com traço R1, relações a/l iguais a 0,25 e 0,35 e diferentes áreas superficiais do MgO e ADP.



Fonte: A Autora (2022).

A dissolução de M1 é facilitada por sua maior área de superfície, aumentando o contato das partículas com a água e a liberação dos íons necessários para as reações de formação dos produtos hidratados. De tal modo, a supersaturação ocorre rapidamente, reduzindo o tempo de indução e aumentando a taxa cinética das reações de formação, logo o calor acumulado.

Com o aumento da granulometria (e consequentemente redução da  $AS_{BET}$ ) do ADP de P1 para P3, houve uma redução do calor acumulado quando as pastas foram preparadas com M1 e M2. A composição M1P3, com a/l igual a 0,35 exibiu maior redução de calor (aproximadamente 26%), o que pode ter ocorrido devido à ação conjunta do maior teor de água e presença de frações grossas de ADP. Para as pastas preparadas com M3, o aumento da granulometria do ADP não reduziu os valores absolutos da quantidade de calor liberado.

De modo geral, as misturas preparadas com maior razão a/l apresentaram maiores valores absolutos de calor acumulado, com exceção para a série M2P2. O aumento no teor de água pode favorecer uma melhor dispersão dos reagentes além da dissolução adequada das partículas de MgO e ADP. Além disso, acredita-se que devido à maior razão a/l, as fases cristalinas podem continuar a se formar após a primeira hora de reação, visto que a água não se apresenta como limitante da reação.

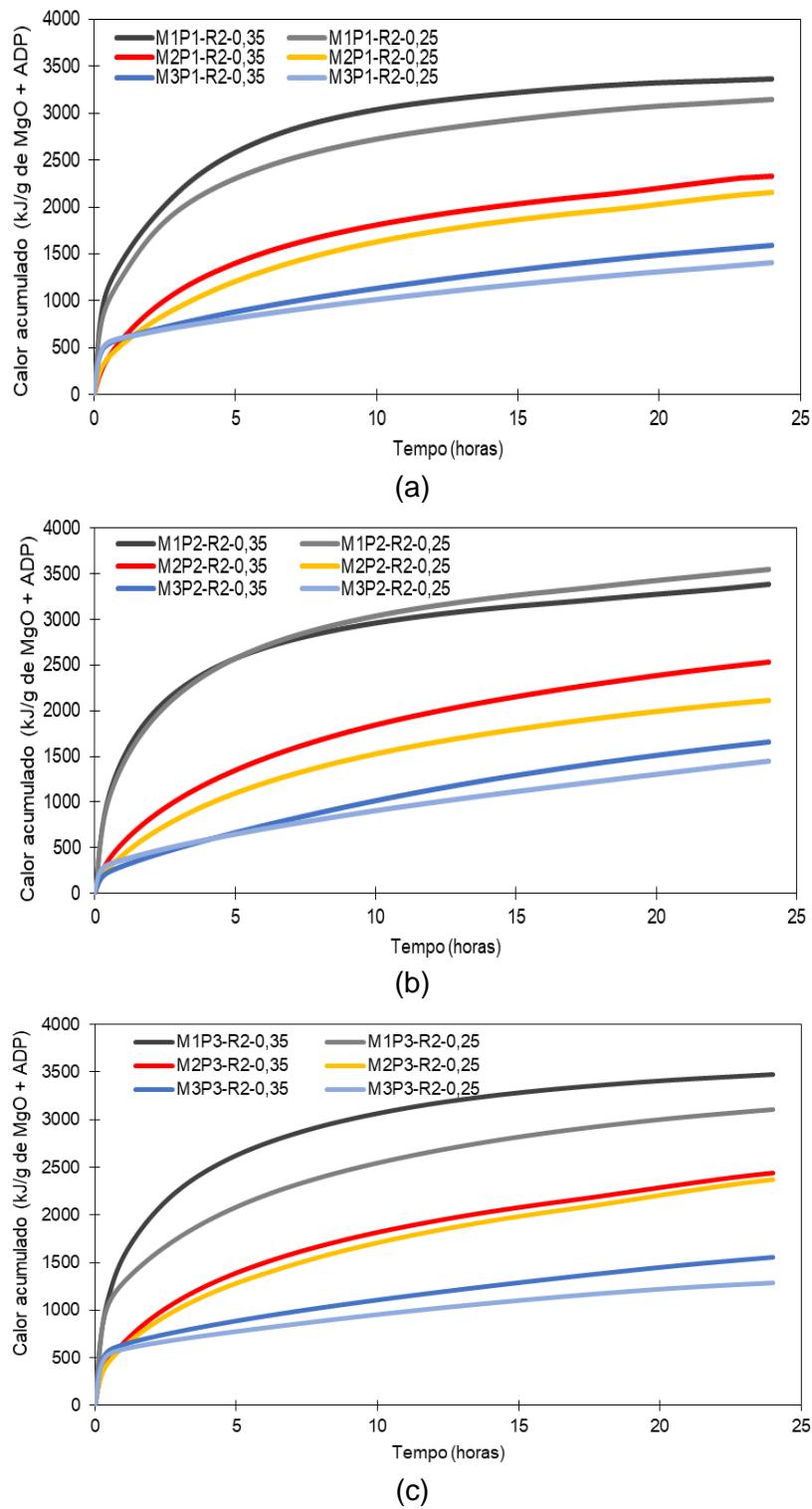
#### 4.3.3.2 Misturas R2 M55/P45 ( $Mg/P = 1,22$ )

Nas pastas preparadas a partir do traço R2, as curvas de calor acumulado seguiram a mesma tendência encontrada para as curvas do traço R1, isto é, uma maior área superficial ( $AS_{BET}$ ) do MgO aumentou a quantidade de calor acumulado (Figura 38). Uma maior razão a/l também provocou aumento da quantidade de calor acumulado, sendo mais proeminente, sobretudo, após as 4 horas iniciais.

É importante ressaltar que para com M3, óxido de menor área superficial, dentro do período inicial de até 1,5 horas após a mistura, o calor acumulado foi superior ao gerado para as composições contendo M2. Este comportamento foi observado independente da granulometria do ADP e da razão a/l adicionada. No entanto, após o período de 1,5 horas, as curvas referentes a M2 liberaram uma

maior quantidade de calor ao longo do tempo, mantendo este comportamento até o período total analisado.

Figura 38. Curvas de calor acumulado ao longo do tempo para misturas preparadas com traço R2, relações a/l iguais a 0,25 e 0,35 e diferentes áreas superficiais do MgO e ADP.



Fonte: A Autora (2022).

O maior teor de ADP encontrado no traço R2 pode aumentar a quantidade de calor inicial devido ao processo de dissolução deste sal. Além disso, a dissolução do óxido M3 pode ser facilitada pelo aumento da quantidade de ADP, devido à manutenção do pH ácido da mistura, permitindo, então, a liberação dos íons  $Mg^{2+}$  e, consequentemente, a formação dos cristais de estruvita. Contudo, os complexos de  $Mg(H_2O)^{6+}$  ligam-se à superfície do MgO e o cobrem progressivamente. Sendo assim, a menor área de superfície do M3, pode apresentar-se como limitante para formação da estruvita após as horas iniciais, por não permitir pontos de nucleação suficientes para crescimento dos cristais. Assim, tem-se uma redução da quantidade de calor acumulado.

#### 4.3.3.3 Misturas S M26/P74 ( $Mg/P = 0,35$ )

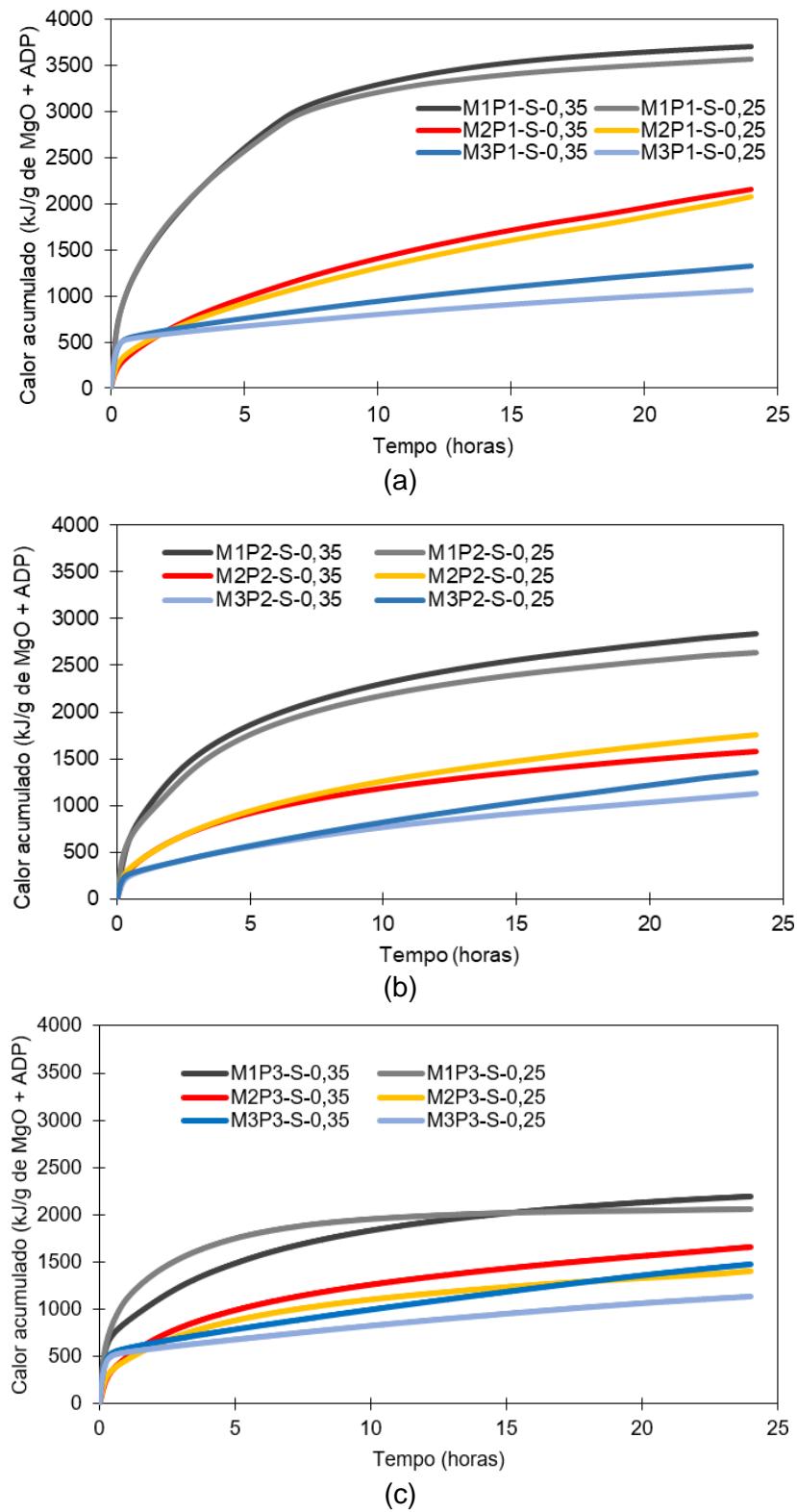
As curvas de calor referentes as pastas produzidas com a proporção estequiométrica S (M26/P74) mantiveram a tendência relatada para os traços R1 e R2, ou seja, o aumento da AS<sub>BET</sub> do MgO provoca o aumento da quantidade de calor acumulado durante o endurecimento das matrizes de CFM (Figura 39).

Assim como relatado para as pastas de traço R2, nas primeiras horas do processo de endurecimento, aquelas produzidas com M3 exibiram uma maior quantidade de calor em comparação as pastas produzidas com M2, comportamento que foi invertido após 1 hora de reação.

As pastas preparadas com proporção estequiométrica e o MgO M1 (maior AS<sub>BET</sub>) apresentaram uma quantidade de calor liberado semelhante ao verificado para os traços R1 e R2, entretanto, para as pastas preparadas com M2 e M3 houve uma redução acentuada do calor total gerado. As partículas de M1 disponibilizam maior número de sítios de nucleação (deformação na superfície) para o desenvolvimento dos cristais de estruvita, logo, sugere-se que, apesar da pequena quantidade de MgO adicionada, foi possível a nucleação e o desenvolvimento dos cristais da fase ligante.

O traço estequiométrico (S) com maior teor de ADP, possibilita um ambiente ácido por mais tempo durante a mistura, o que favorece a presença dos íons  $NH_4^+$ , essenciais para formação da estruvita, além de reduzir a liberação do gás amônia, tóxico à saúde humana.

Figura 39. Curvas de calor acumulado ao longo do tempo para misturas preparadas com traço S, relações a/l iguais a 0,25 e 0,35 e diferentes áreas superficiais do MgO e ADP.

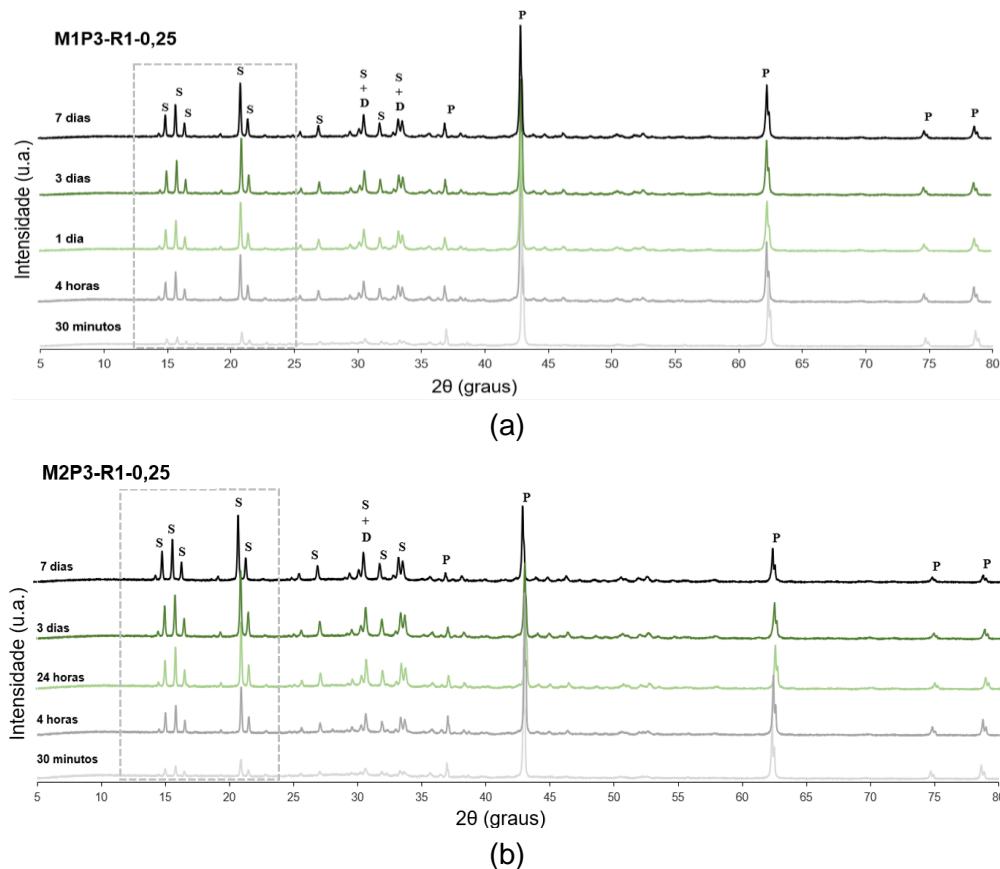


Fonte: A Autora (2022).

#### 4.3.4 Formação de Fases

Analisando a formação das fases cristalinas presentes nas pastas produzidas com M1 (Figura 40a) e M2 (Figura 40b) e confeccionadas a partir do traço R1 ( $Mg/P = 2,33$ ), ou seja, com menor teor de ADP, foi possível identificar as fases estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), dittmarita [ $Mg(NH_4)(PO_4) \cdot H_2O$ ] e periclásio ( $MgO$ ). Não foram identificados picos associados à fase *biphosphammite* ( $NH_4H_2PO_4$ ), no entanto, não se descarta a hipótese da existência de ADP não reagido, que pode estar envolvida na reação de formação de fases amorfas (QIN *et al.*, 2021).

Figura 40. Difratogramas de raios X das pastas com relação a/l igual a 0,25, preparadas com sínteres de MgO com diferentes áreas superficiais: (a) MgO de maior  $AS_{BET}$  (M1P3), (b) MgO de  $AS_{BET}$  intermediário (M2P3). Fases: S - estruvita, P - periclásio, D - dittmarita.



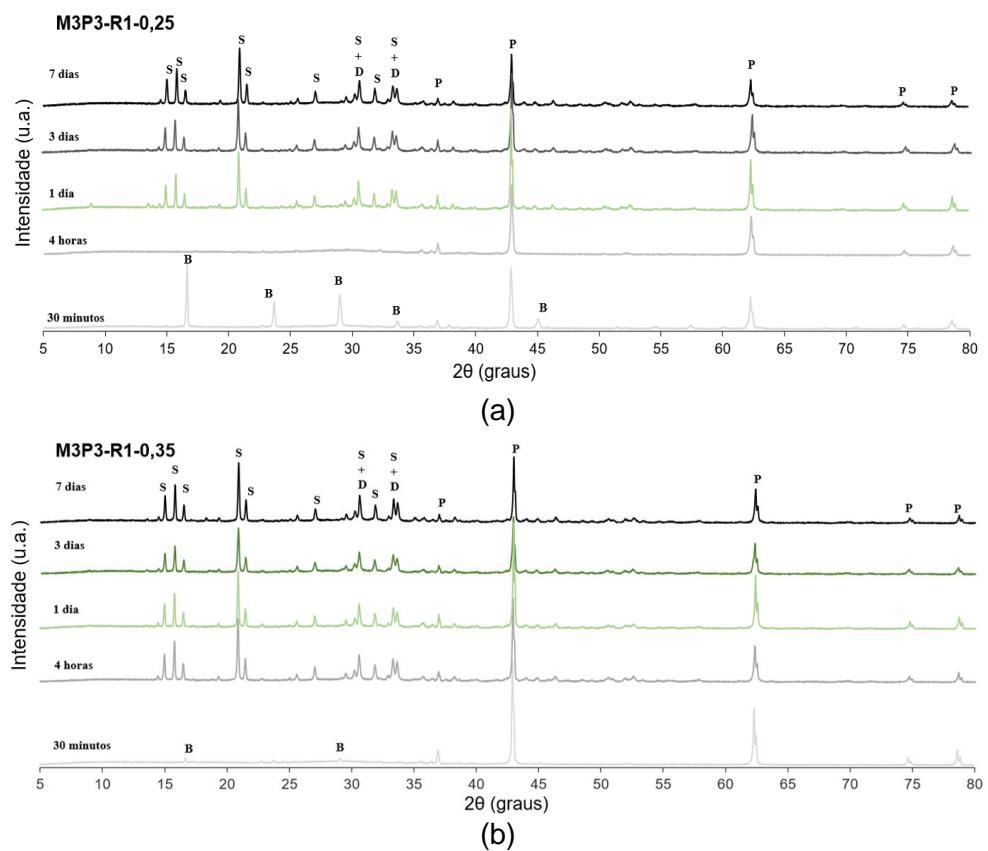
Fonte: A Autora (2022).

Os picos característicos da estruvita, identificados nas pastas preparadas com M1, apresentaram uma área total 10% menor que o verificado para os picos identificados nas pastas preparadas com M2. Para o cálculo da área de pico, as curvas foram ajustadas por meio da função Gaussiana e FWHM (a largura do pico

a meia altura entre a base e o pico máximo), com uso do software OriginPro 2018. Sugere-se que a maior reatividade de M1 elevou rapidamente o pH e a supersaturação, reduzindo o tempo de indução e favorecendo uma cristalização mais rápida e desordenada.

A Figura 41 apresenta os difratogramas das pastas produzidas com M3 e duas relações a/l (0,25 e 0,35) nas idades de 30 min, 24 horas, 3 dias e 7 dias após a preparação da amostra.

Figura 41. Difratogramas de raios X das pastas de CFM preparadas com traço R1 e MgO de menor AS<sub>BET</sub> (M1P3) com relações a/l iguais a (a) 0,25 e (b) 0,35. Fases: S - estruvita, P - periclásio, D - *dittmarita*, B - biphosphammite.



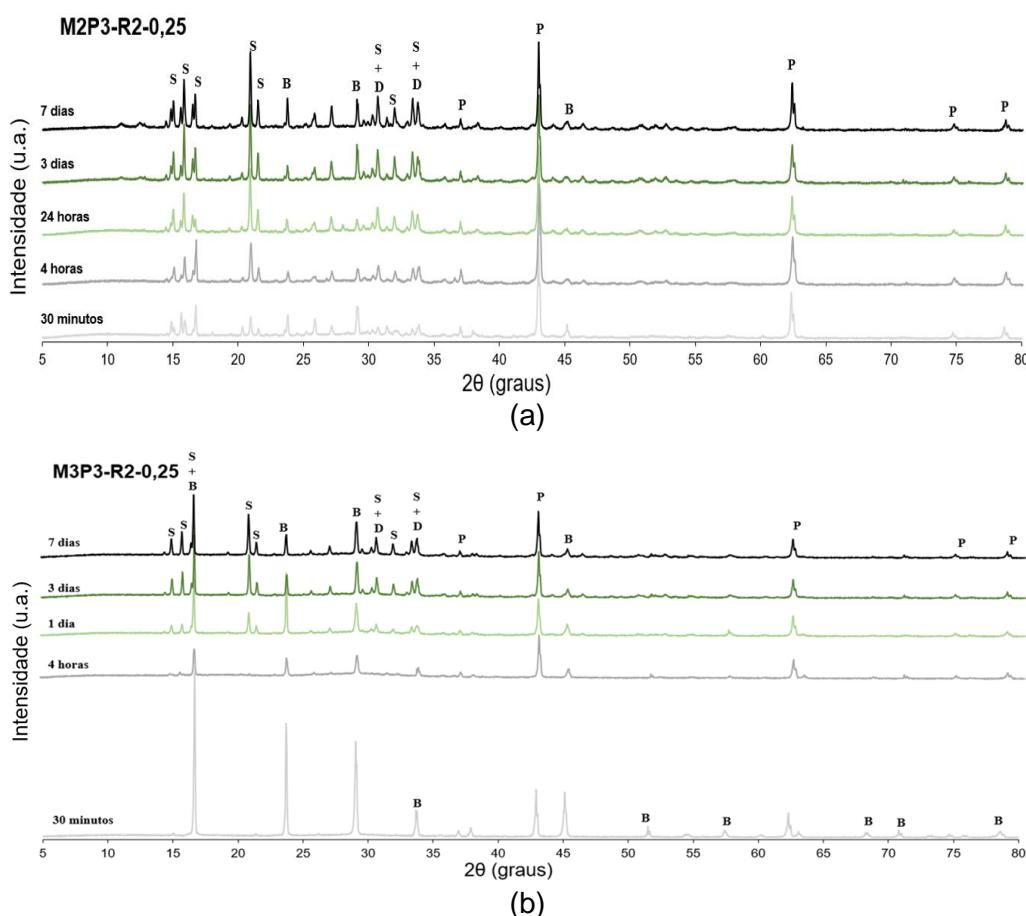
Fonte: A Autora (2022).

Observa-se na Figura 41 que, após 30 minutos de reação, foi identificada apenas a fase *biphosphammite* ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ), indicando o atraso na cristalização da estruvita quando se utilizou o MgO de menor área superficial. Entretanto, após 4 horas de cura, o aumento da razão água/ligante ( $\text{a/l} = 0,35$ ) favoreceu o surgimento dos cristais de estruvita, o que não ocorreu quando a razão  $\text{a/l}$  foi igual a 0,25.

Sugere-se que o aumento no teor de água, somado à baixa taxa de dissolução do MgO, reduziu os níveis de supersaturação, aumentando o tempo de indução para formação dos cristais, o que, por sua vez, pode permitir uma cristalização mais lenta e ordenada.

Os difratogramas das misturas confeccionadas com o traço R2 ( $Mg/P = 1,22$ ) e contendo o MgO M2 (Figura 42a) e M3 (Figura 42b) também apresentaram como fase principal a estruvita e o periclásio. No entanto, percebe-se que mesmo após 7 dias de cura, as pastas possuíam picos de *biphosphammite*, fase mineralógica do ADP, indicando uma reação incompleta ou excesso de ADP.

Figura 42. Difratogramas de raios X das pastas de CFM com relação a/l igual a 0,25 e preparadas com traço R2 e sínteres de MgO M2 e M3. Fases: S - estruvita, P - periclásio, D - *dittmarita*, B - *biphosphammite*.

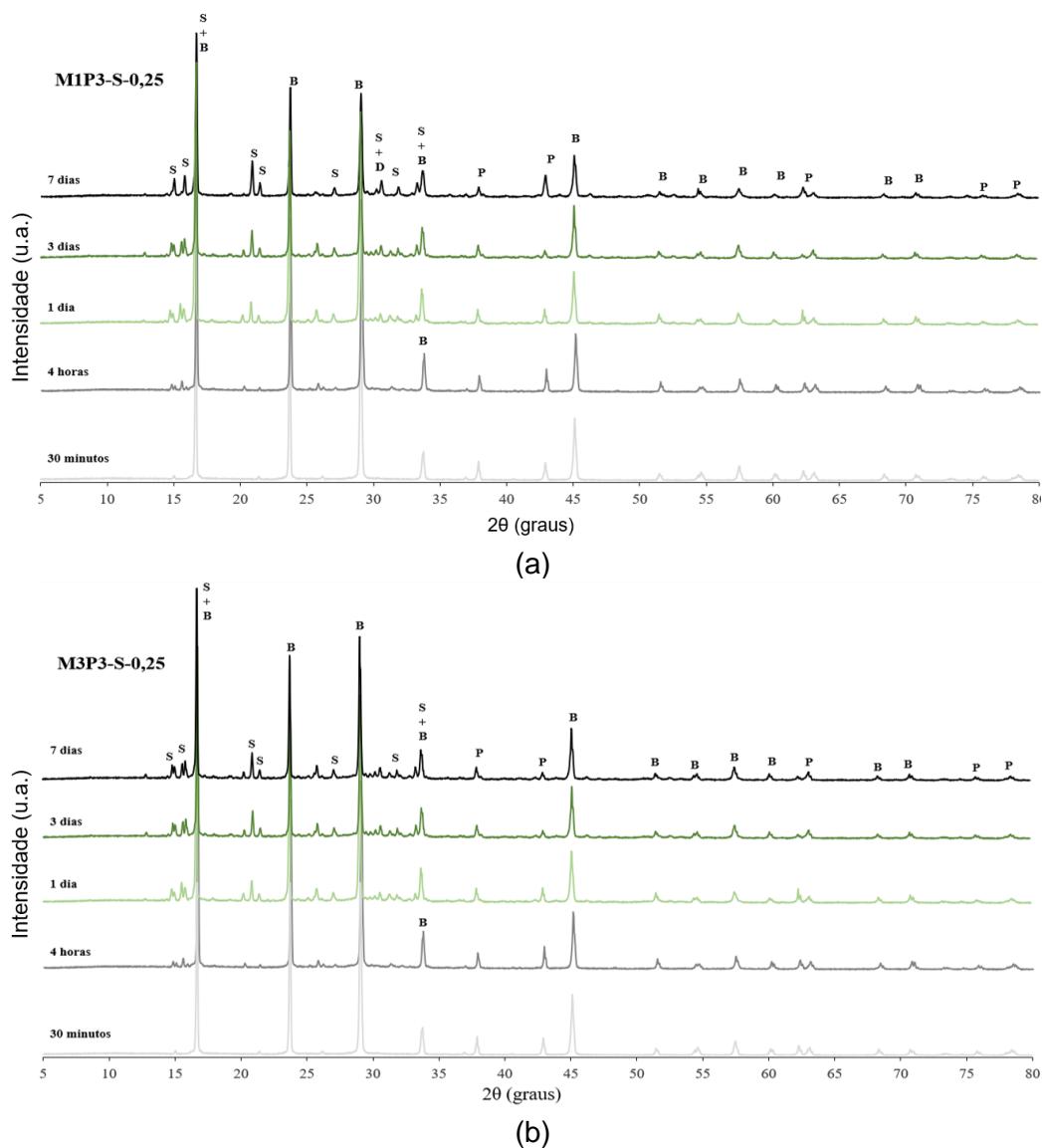


Fonte: A Autora (2022).

As pastas preparadas com a proporção estequiométrica (S) apresentaram picos relativos à fase estruvita com baixa intensidade, além da maior presença da

fase *biphosphammite*. Na Figura 43 estão apresentados os difratogramas das pastas contendo o MgO M1 e M3, obtidos após 30 minutos, 4 horas, 24 horas, 3 dias e 7 dias.

Figura 43. Difratogramas de raios X das pastas de CFM com relação a/l igual a 0,25 e preparadas com traço estequiométrico (S) e sínteres de MgO M1 e M3. Fases: S – estruvita, P – periclásio, D – *dittmarita*, B - *biphosphammite*.



Fonte: A Autora (2022).

O ADP não reagido não contribui com a resistência mecânica da matriz e não possui coesão com os demais produtos hidratados. Le Rouzic *et al.* (2017) destacam que as partículas de MgO possuem maior resistência mecânica que os

sais de fosfato, assim, aumentar sua disponibilidade contribui para o aumento da resistência mecânica da matriz, de forma geral. Por outro lado, o aumento do teor de ADP reduz a resistência da matriz.

## 4.4 ANÁLISE DAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DO CFM

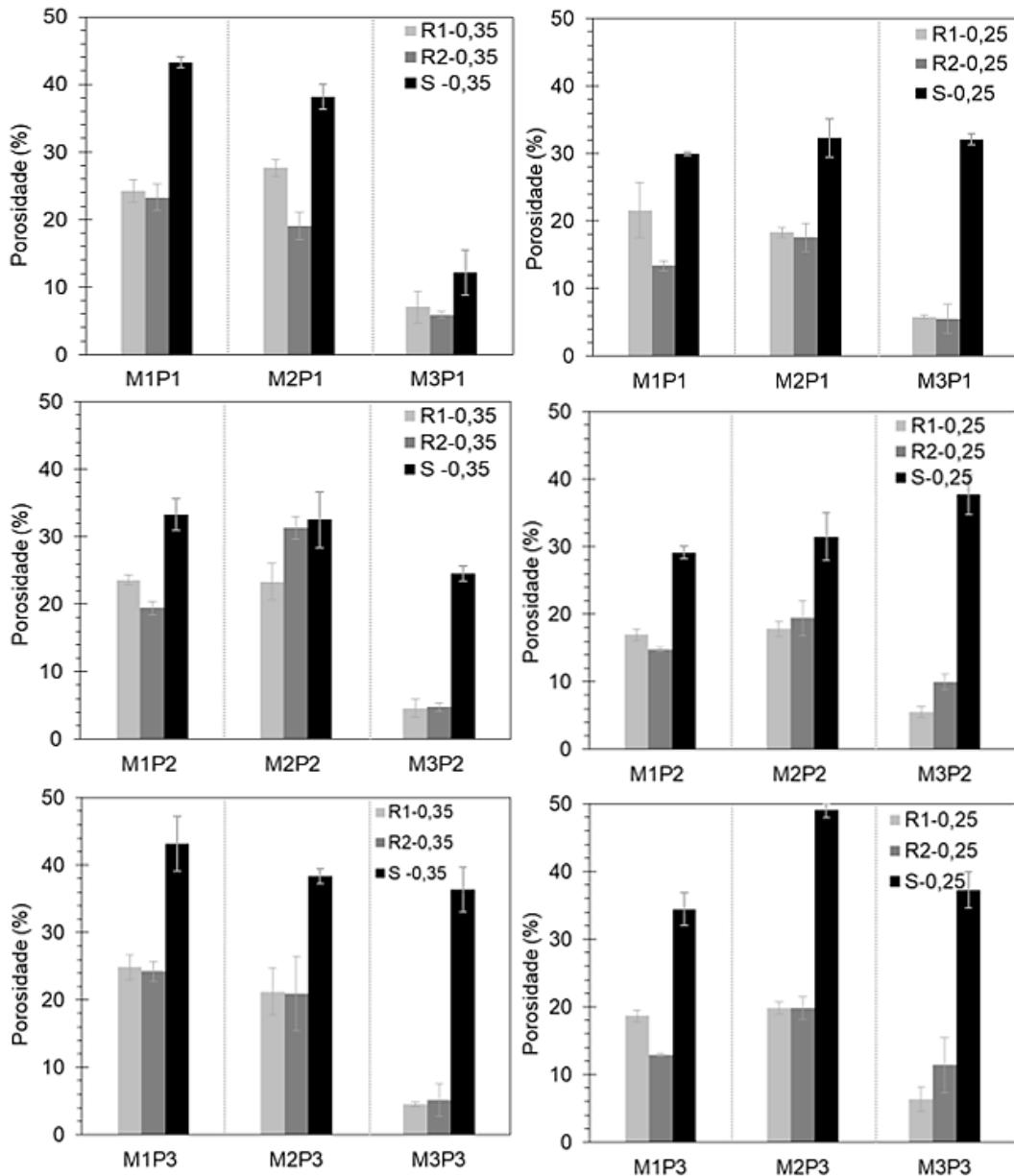
### 4.4.1. Porosidade e Densidade aparentes

As matrizes de CFM apresentam uma complexa rede de poros fechados e abertos, que pode ser influenciada por diversos fatores: relação Mg/P, área superficial do MgO e do ADP, teor de água e o tipo de sal de fosfato utilizado (VIANI *et al.*, 2021).

A proporção entre os reagentes Mg/P relaciona-se à porosidade por meio da taxa cinética da reação, uma vez que o aumento da relação Mg/P acelera demasiadamente o processo de formação das fases cristalinas, comprometendo a densificação da matriz (LE ROUZIC *et al.*, 2017). Quando a água é adicionada em excesso no processo de mistura, aumenta-se a presença de água livre na matriz, que formará vazios após sua evaporação. Contudo, a redução da água pode afetar o grau de cristalização e a densidade das matrizes, devido à dissolução inadequada dos reagentes (QIN *et al.*, 2021). Por fim, com o uso do ADP como sal de fosfato existe a possibilidade de liberação do gás amônia quando as pastas de CFM ainda se encontram no estado fresco, aumentando o teor de vazios provocado pela saída do gás (JIANMING *et al.*, 2020).

Além dos fatores citados e já conhecidos na literatura, verificou-se que alterações na área superficial do MgO também pode influenciar a porosidade das pastas de CFM e que variações nas propriedades físicas do ADP não resultam em alterações expressivas (Figura 44).

Figura 44. Porosidade aparente das pastas de CFM produzidas com diferentes proporções Mg/P (traços R1, R2 e S), razões a/l (0,25 e 0,35) e áreas superficiais do MgO e do ADP.



Fonte: A Autora (2022).

As pastas preparadas com o traço S ( $\text{Mg/P} = 0,35$ ) apresentaram porosidade superior à das pastas preparadas com traço R1 ( $\text{Mg/P} = 2,33$ ) e R2 ( $\text{Mg/P} = 1,22$ ), independente das características do MgO e do ADP. Como as pastas preparadas com o traço estequiométrico apresentaram elevadas concentrações de ADP não reagido, destaca-se a possibilidade de aumento da porosidade devido ao processo de imersão em água. O ADP não reagido é solúvel em água, e sua dissolução reduz o pH, podendo também dissolver os hidratos de fosfato da matriz.

As pastas obtidas com traços R1 e R2 apresentaram porosidades aparentes semelhantes entre seus respectivos grupos. Observa-se que a presença dos óxidos M1 e M2 também levaram a valores semelhantes de porosidade, no entanto, a pastas preparadas com o MgO M3, de menor área superficial, apresentaram a menor porosidade aparente. Sugere-se que a menor reatividade de M3 pode ter reduzido a liberação de amônia quando a pasta se encontrava no estado fresco, além de possibilitar a formação de fases de forma mais gradual. O MgO menos reativo fornece as hidroxilas para a solução de forma lenta e gradual, permitindo a manutenção do pH ácido da mistura por mais tempo. Em soluções de menor pH, o íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) encontra-se de forma predominante em relação ao  $\text{NH}_3$ . Esse fenômeno pode atrasar a liberação da amônia, levando à redução da porosidade.

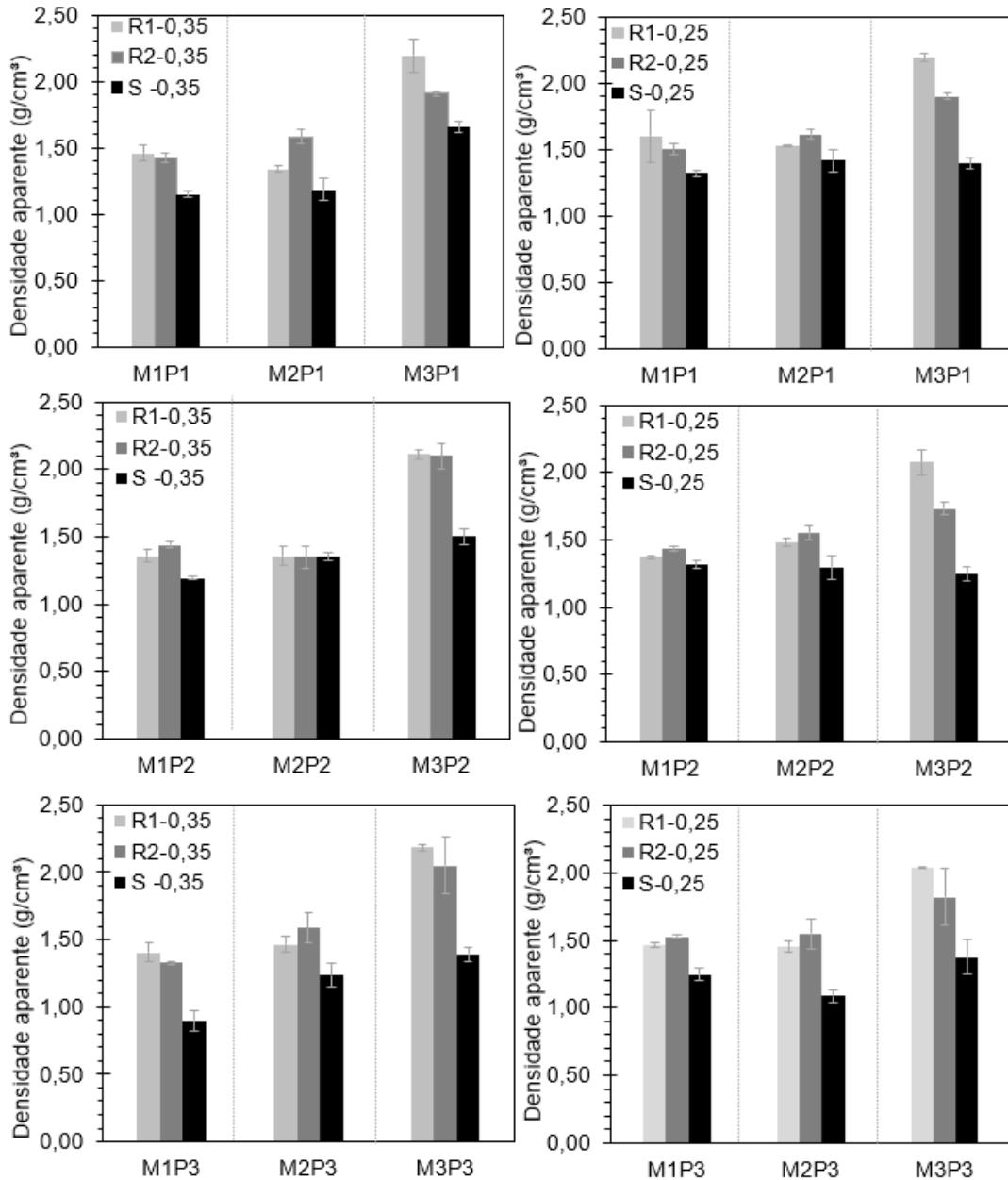
A densidade dos materiais (Figura 45) depende diretamente de sua porosidade, mas, também, da proporção entre componentes com diferentes densidades. As pastas foram produzidas com os traços: S ( $\text{Mg}/\text{P} = 0,35$ ), R1 ( $\text{Mg}/\text{P} = 2,33$ ) e R2 ( $\text{Mg}/\text{P} = 1,22$ ) e contendo amostras de ADP e MgO com densidades que variaram dentro das seguintes faixas: 1,81-1,83 g/cm<sup>3</sup> e 3,40-3,53 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Assim, existe uma tendência natural das pastas confeccionadas com traço estequiométrico (S), com menor quantidade de MgO, apresentarem densidade inferior às demais, enquanto aquelas com traço R1 tendem a apresentar maior densidade.

Conforme esperado, as amostras de pasta com traço R1 são mais densas, apesar de apresentarem porosidade superior às amostras de traço R2 na maior parte das situações (Figura 44), enquanto as amostras com traço S são menos densas (maior porosidade e menor teor de MgO). De modo geral, as pastas que apresentaram maior porosidade são menos densas, principalmente se analisarmos o traço estequiométrico (S).

As pastas preparadas com o MgO M3 (mais grossoiro) apresentaram maior densidade em comparação com aquelas contendo M1 e M2, o que é corrobora com a análise de formação de fases no material. A dissolução mais lenta do MgO M3, reduziu os níveis de supersaturação, aumentando o tempo de indução para formação dos cristais, o que, por sua vez, pode permitir uma cristalização mais lenta e ordenada, logo, mais densa e menos porosa.

Assim como verificado nos resultados de porosidade, verificou-se que o aumento no teor de água não provocou alterações significativas na densidade das pastas.

Figura 45. Densidade aparente das pastas de CFM produzidas com diferentes proporções Mg/P (traços R1, R2 e S), razões a/l (0,25 e 0,35) e áreas superficiais do MgO e do ADP.



Fonte: A Autora (2022).

#### 4.4.2. Resistência à compressão axial

Segundo Soudée e Péra (2002), matrizes contendo MgO de menor área superficial BET ( $AS_{BET}$ ) apresentam maior resistência à compressão, devido ao

retardo da reação, levando ao melhor desenvolvimento e crescimento dos cristais de estruvita e à menor liberação de amônia, obtendo-se, assim, uma microestrutura mais homogênea e compacta. Porém, outras variáveis podem influenciar na resistência mecânica da matriz cimentícia, como a proporção mássica MgO/ADP e a razão água/ligante (MA e XU, 2017, XU *et al.* 2018, LIU *et al.*, 2020).

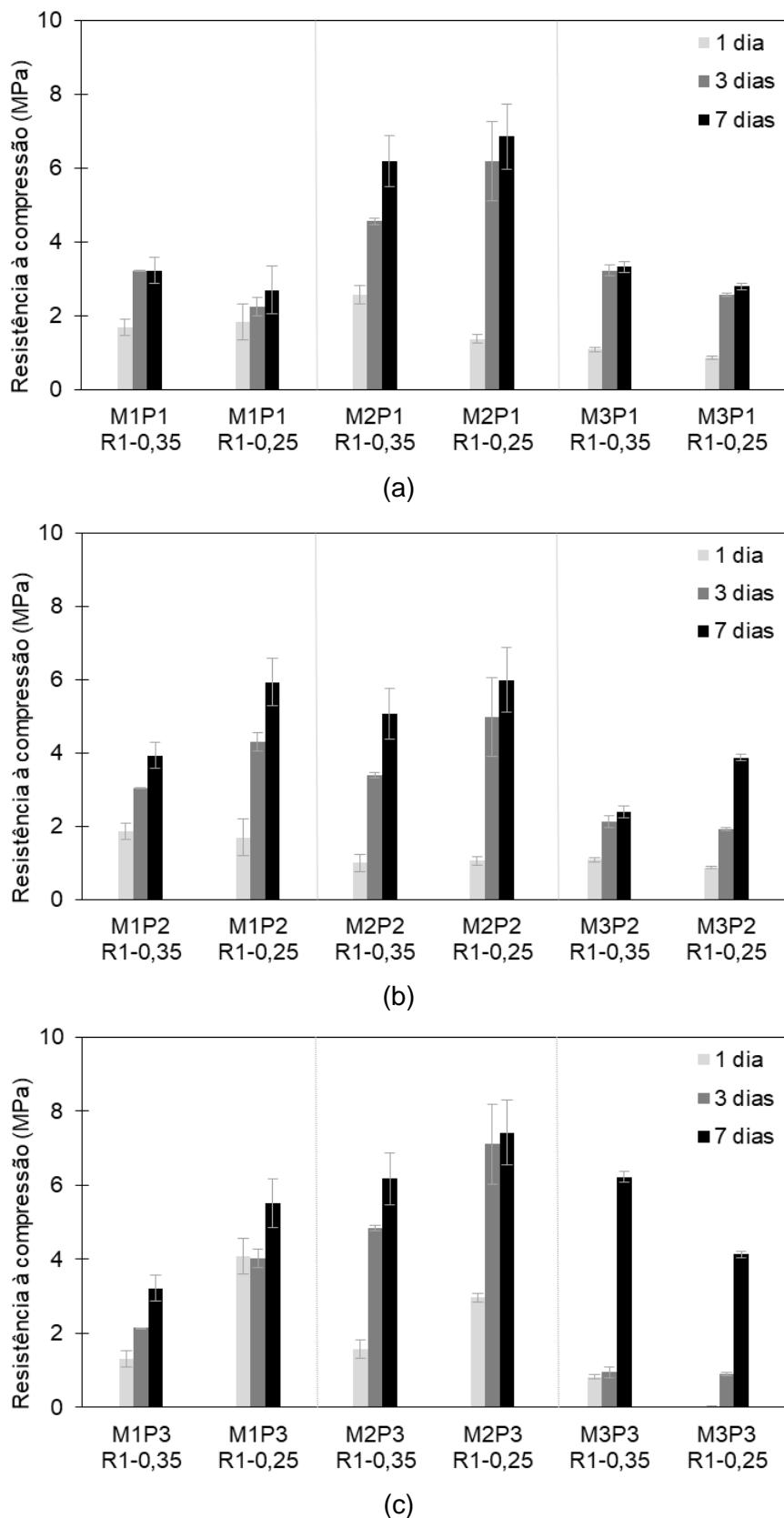
A proporção entre os reagentes e o teor de água afetam os parâmetros físico-químicos determinantes para formação da matriz de CFM, como supersaturação, pH inicial da pasta e temperatura (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2020).

#### 4.4.2.1. Misturas R1 M70/P30 (Mg/P = 2,33)

As pastas analisadas nesta pesquisa apresentaram aumento da resistência à compressão em função do tempo (Figura 46). A resistência à compressão no terceiro e sétimo dia de cura apresentaram valores próximos para a maioria das misturas. A exceção ocorreu para as pastas preparadas com MgO M3, menos reativos, em que houve um aumento proeminente.

As pastas contendo maiores teores de MgO (traço R1) apresentaram resistências à compressão máxima igual a 8,07 MPa quando a/l foi igual a 0,25 e 7,17 MPa com a/l igual a 0,35. O maior teor de MgO nas pastas de traço R1 aumenta o pH e afeta as espécies iônicas em solução. Krishnamoorthy *et al.* (2020) relataram o aumento da presença da estruvita e uma maior remoção de fosfato na presença excessiva de magnésio. Contudo, tal situação sugere a precipitação de outros hidratos intermediários, além da fase ligante estruvita, uma vez que o pH pode determinar o tipo de composto precipitado à medida que a carga do íon varia com as condições de acidez e alcalinidade.

Figura 46. Resistência à compressão axial das pastas com traço R1, com ADP (a) P1, (b) P2 e (c) P3 e relações água/ligante (a/l) iguais a 0,25 e 0,35, após 1 dia, 3 dias e 7 dias de reação.



Fonte: A Autora (2022).

De maneira geral, um aumento na quantidade de estruvita formada, permite a união dos grãos anidros de MgO, formando uma rede cristalina capaz de conferir

resistência mecânica à matriz (LE ROUZIC *et al.*, 2017; QIN *et al.*, 2021). Apesar de não se excluir a influência da porosidade, a resistência mecânica das pastas analisadas nesta pesquisa apresentou maior relação com o teor de MgO e a quantidade de fases hidratadas formadas.

As pastas contendo o MgO M2 (AS<sub>BET</sub> intermediária) apresentaram maiores valores de resistência à compressão, seguido pelas pastas com M1 e M3. Tendo em vista o processo de dissolução do MgO, acredita-se que o sínter M2 forneceu os íons Mg<sup>2+</sup> e as hidroxilas necessários para a formação das fases ligantes de forma controlada, sem provocar aumento excessivo da taxa cinética das reações. Em contraponto, o sínter M3, com menor AS<sub>BET</sub>, apresentou menores valores de resistência mecânica, uma vez que a quantidade de íons disponibilizados bem como a superfície disponível para acomodação das fases ligantes atuou como limitante das reações de formação.

Uma menor razão a/l levou ao aumento da resistência à compressão na maioria das pastas avaliadas, em concordância com o observado por Feng *et al.* (2018), que observaram um aumento da resistência à compressão com a diminuição do teor de água adicionado. Todavia, Qin *et al.* (2021) avaliaram a formação dos produtos cristalinos com diferentes proporções Mg/P e relações água/ligante, e constataram que pastas preparadas com teores de água insuficientes podem apresentar maior formação de fases amorfas, comprometendo a resistência mecânica da matriz. Os autores constataram que o aumento da razão a/l resultou em menores níveis de supersaturação, favorecendo a cristalização por meio de um processo de solução. Deste modo, destaca-se que, conforme Figura 46, o aumento da relação a/l contribuiu para o aumento da resistência à compressão das pastas preparadas com M1 e P1, (M1P1), de maiores AS<sub>BET</sub>.

Nas pastas contendo o Mg M2 (AS<sub>BET</sub> intermediária), a redução da relação a/l contribuiu para o aumento da resistência à compressão, independente do tamanho das partículas e AS<sub>BET</sub> do ADP. Tendo em vista o processo de dissolução do MgO, acredita-se que o sínter M2 forneceu os íons Mg<sup>2+</sup> e as hidroxilas necessários para a formação da estruvita de forma controlada, sem provocar aumento excessivo da taxa cinética das reações.

Nas pastas preparadas com M3 (menor AS<sub>BET</sub>), o aumento do teor de água favoreceu o acréscimo da resistência mecânica, principalmente quando se utilizou

o ADP mais grosseiro (P3). O MgO e o ADP mais grosseiros (M3 e P3) apresentam menor tendência de aglomeração das partículas, conforme potencial zeta, indicando uma boa dispersão na mistura. O aumento no teor de água, por sua vez, reduz a concentração iônica, aumentando o tempo de indução e favorecendo o crescimento dos cristais de estruvita.

Visando entender a relevância da área superficial  $AS_{BET}$  do ADP frente ao desenvolvimento da resistência mecânica das pastas de CFM, a análise estatística ANOVA a dois critérios é apresentada na Tabela 14. Observa-se que se trata de um fator significativo, contudo, uma vez que a interação entre a área superficial do ADP e do MgO também foi considerada significativa, deu-se andamento às avaliações a partir da interação entre ambos.

Tabela 14. Confiança estatística para o ensaio de resistência à compressão, por meio de análise de variância (ANOVA), para as pastas de CFM preparadas com traço R1 e relações a/l iguais a 0,25 e 0,35.

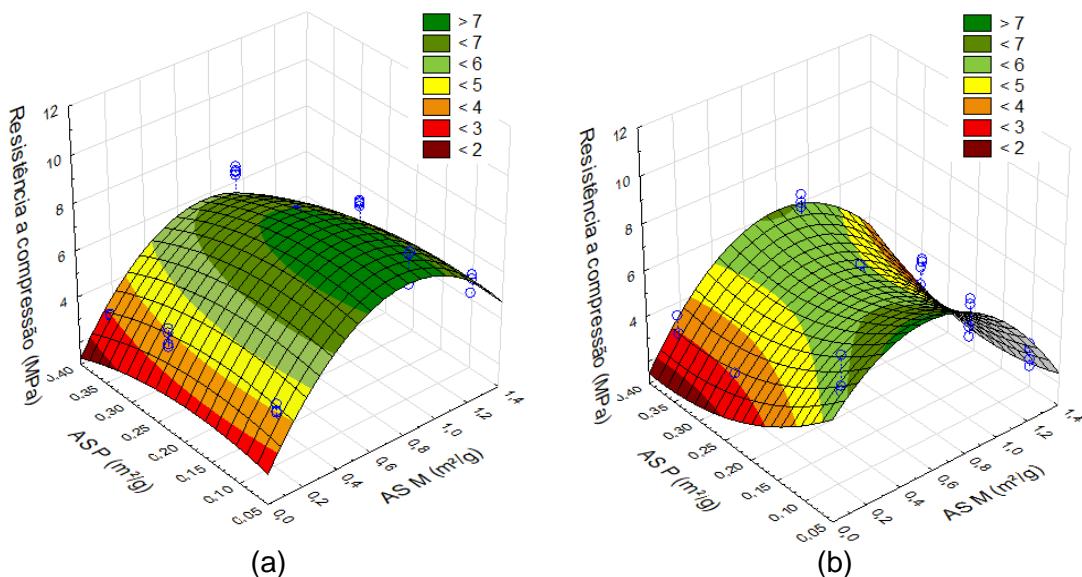
Fatores	SQ	GL	MQ	F	Valor-p	Efeito significativo
<b>a/l = 0,25</b>						
$AS_{BET}$ (MgO)	58,686	2	29,343	112,094	0,000000	SIM
$AS_{BET}$ (ADP)	13,831	2	6,9154	26,418	0,000001	SIM
$AS_{BET}$ (ADP*MgO)	15,662	4	3,9156	14,958	0,000003	SIM
Dentro	6,282	24	0,2618			
<b>a/l = 0,35</b>						
$AS_{BET}$ (MgO)	34,765	2	17,383	54,664	0,000000	SIM
$AS_{BET}$ (ADP)	11,633	2	5,816	18,291	0,000015	SIM
$AS_{BET}$ (ADP*MgO)	21,409	4	5,352	16,832	0,000001	SIM
Dentro	7,632	24	0,318			

Obs: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância;  $F_c$  – F crítico; Se  $p < 5\%$  e  $F_c < F$  o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A Autora (2022).

A Figura 47 apresenta uma avaliação da interação entre os resultados de  $AS_{BET}$  do MgO e do ADP e a resistência à compressão das pastas de CFM. Observa-se que as áreas superficiais BET do MgO e do ADP influenciaram de forma diferente a resistência mecânica da matriz.

Figura 47. Superfície ajustada para resistência à compressão axial a partir da interação entre a área superficial do MgO (M) e do ADP (P) para as pastas de CFM de traço R1 e relações água/ligante iguais a (a) 0,25 e (b) 0,35.



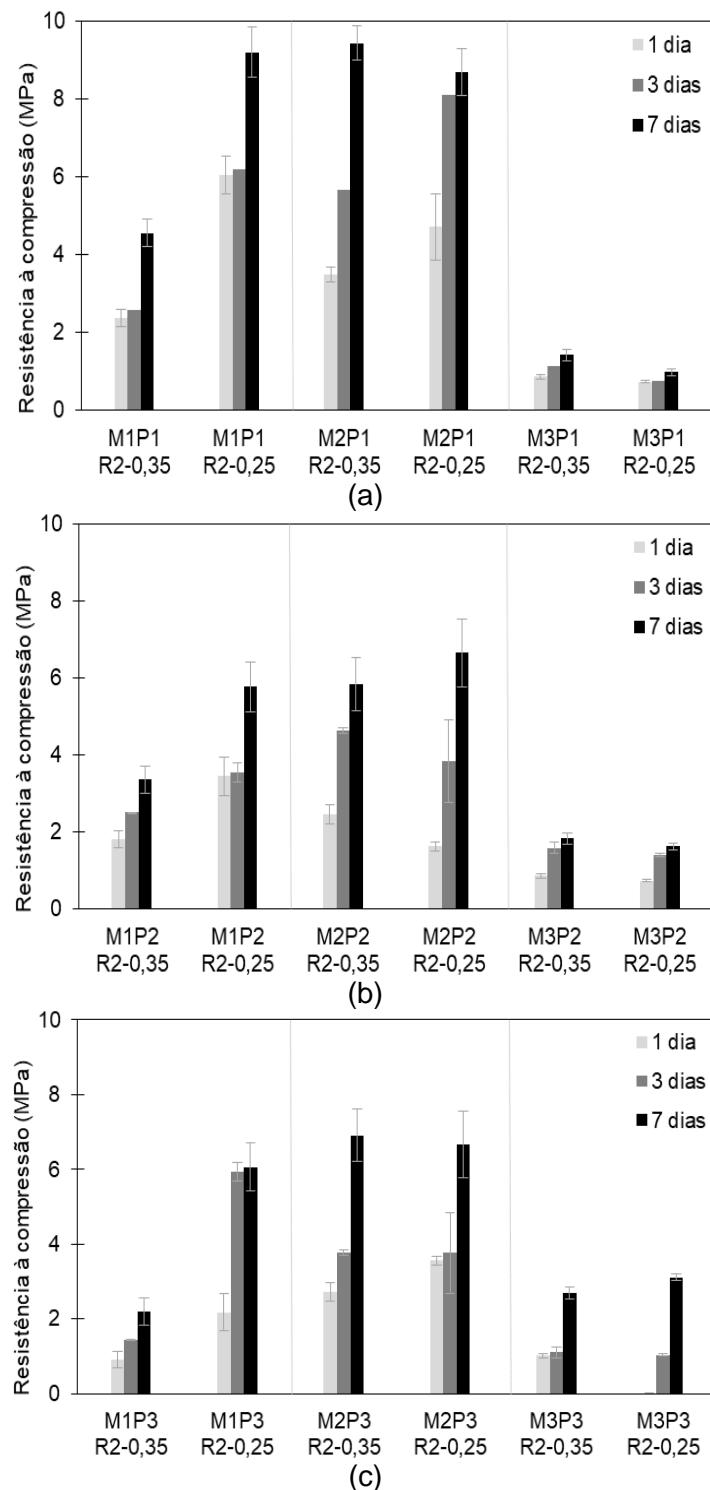
Fonte: A Autora (2022).

Menores valores de  $AS_{BET}$  do ADP conduziram a maiores valores de resistência à compressão, sendo este comportamento mais evidente quando a razão a/l utilizada foi igual a 0,35. Para as pastas com relação a/l igual a 0,25, percebe-se que uma combinação entre o MgO e o ADP com valores intermediários de  $AS_{BET}$  resultou em maior resistência mecânica.

#### 4.4.2.2. Misturas R2 M55/P45 ( $Mg/P = 1,22$ )

Para as pastas de CFM de traço R2 (maior teor de ADP) não se observou perda da resistência à compressão axial (Figura 48) em comparação à verificada para as pastas preparadas com traço R1.

Figura 48. Resistência à compressão axial das pastas com traço R2, com ADP (a) P1, (b) P2 e (c) P3 e relações água/ligante (a/l) iguais a 0,25 e 0,35, após 1 dia, 3 dias e 7 dias de reação.



Fonte: A Autora (2022).

A razão água/ligante afetou a resistência à compressão das pastas de forma diferente para R1 e R2, a depender do MgO utilizado, sendo pouco significativa para as pastas produzidas com sínteres M2 e M3, e com redução significativa na

resistência à compressão das pastas produzidas com M1.O sínter M2, com valor intermediário de AS<sub>BET</sub>, propiciou maiores valores de resistência à compressão, seguido pelas pastas preparadas com o MgO M1 (maior AS<sub>BET</sub>) e M3 (menor AS<sub>BET</sub>). Destaca-se que as pastas preparadas com M1 apresentaram resistência mecânica superior à verificada em pastas confeccionadas com traço R1, sugerindo que o aumento no teor de ADP pode ter contribuído para o controle da taxa cinética da reação.

Com o aumento do teor de ADP, há um ambiente ácido nas pastas frescas, o que pode comprometer a precipitação da estruvita, contudo, a presença do íon  $\text{NH}_4^+$  pode ser favorecida, além de permitir a precipitação de outros produtos hidratados. A contribuição das fases amorfas na resistência mecânica da matriz de CFM ainda não foi completamente compreendida (QIN *et al.*, 2021).

De acordo a análise estatística ANOVA a dois critérios (Tabela 15) a interação entre as áreas superficiais do MgO e ADP foram considerados significativos para avaliação da resistência à compressão para as duas relações a/l, apesar de o efeito da área superficial do MgO, isoladamente, não ter sido considerado significativo para as pastas com a/l igual 0,25.

Diferentemente do encontrado para o MgO, valores intermediários de AS<sub>BET</sub> do ADP não levaram ao aumento da resistência à compressão das pastas. Por meio da Figura 49, percebe-se que os valores máximos foram encontrados para as pastas contendo os fosfatos P1 e P3. Para a pasta com menor relação a/l, a presença do ADP com maior área de superfície e menor tamanho das partículas, contribuiu significativamente para o aumento da resistência, provavelmente devido à facilitação da dissolução do ADP, mesmo com um menor teor de água na mistura.

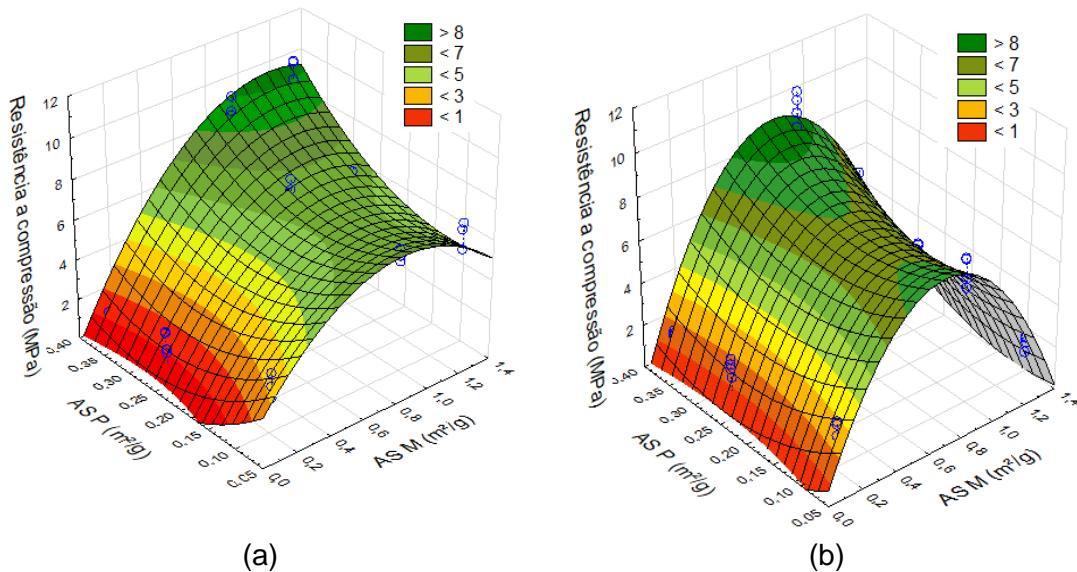
Tabela 15. Confiança estatística para o ensaio de resistência à compressão, por meio de análise de variância (ANOVA), para as pastas de CFM preparadas com traço R2 e relações a/l iguais a 0,25 e 0,35.

$AS_{BET}$ (MgO)	0,624	1	0,624	1,455	0,238225	NÃO
$AS_{BET}$ (ADP)	12,570	1	12,570	29,278	0,000010	SIM
$AS_{BET}$ (ADP*MgO)	27,193	3	9,064	21,114	0,000000	SIM
Dentro	11,591	27	0,429			
<b><math>a/l = 0,35</math></b>						
$AS_{BET}$ (MgO)	97,468	1	97,468	347,495	0,000000	SIM
$AS_{BET}$ (ADP)	18,273	1	18,273	65,1468	0,000000	SIM
$AS_{BET}$ (ADP*MgO)	14,571	3	4,857	17,3166	0,000001	SIM
Dentro	7,854	28	0,281			

Obs: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; Fc – F crítico; Se  $p < 5\%$  e  $F_c < F$  o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A Autora (2022).

Figura 49. Superfície ajustada para resistência à compressão axial a partir da interação entre a área superficial do MgO e ADP em dois teores de água e traço R2.



Fonte: A Autora (2022).

#### 4.4.2.3. Misturas S M26/P74 ( $Mg/P = 0,35$ )

De modo geral, as pastas preparadas com os traços R1 e R2 exibiram maiores valores de resistência à compressão, em comparação com as pastas preparadas com o traço estequiométrico (S). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 50.

Esta menor resistência nas amostras produzidas com traço S ( $Mg/P = 0,35$ ), que possui menor quantidade de MgO, é justificada pela formação de hidratos em

menor quantidade, não sendo suficientes para fornecer coesão à mistura, uma vez que as partículas de MgO atuam como base para a formação da rede de estruvita. Adicionalmente, o ADP não reagido não contribui com a resistência mecânica da matriz e não possui coesão com os demais produtos hidratados. Le Rouzic *et al.* (2017) destacam que as partículas de MgO possuem maior resistência mecânica que os sais de fosfato, assim, aumentar sua disponibilidade contribui para o aumento da resistência mecânica da matriz, de forma geral.

Figura 50. Resistência à compressão axial das pastas com traço estequiométrico (S), com ADP (a) P1, (b) P2 e (c) P3 e relações água/ligante (a/l) iguais a 0,25 e 0,35, após 1 dia, 3 dias e 7 dias de reação.

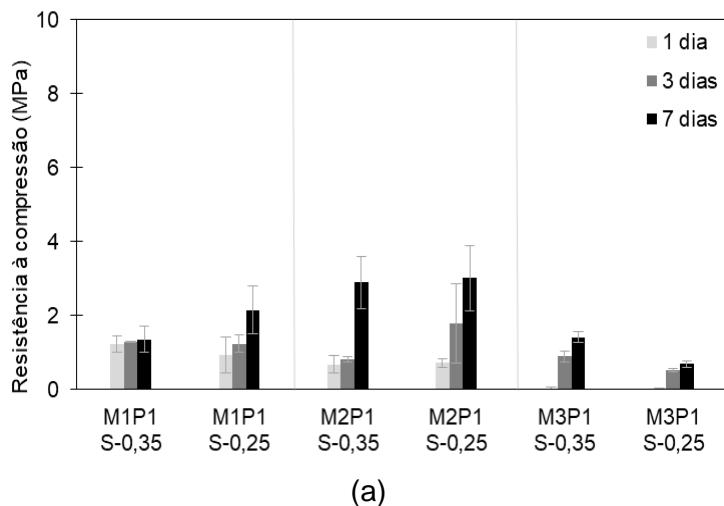
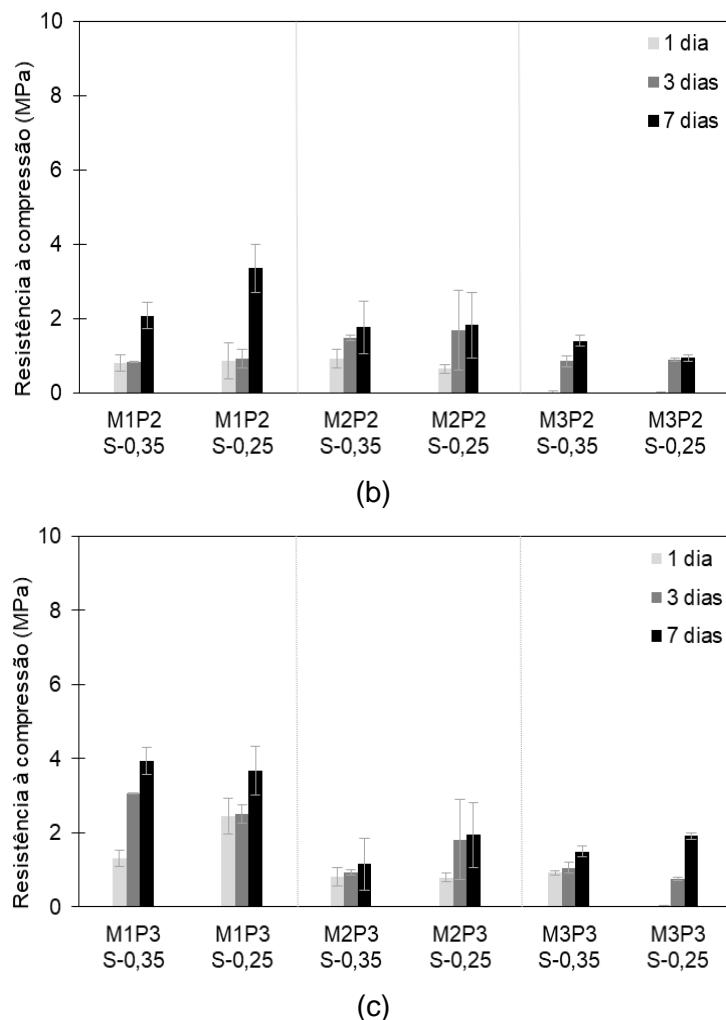


Figura 50. (Continuação) Resistência à compressão axial das pastas com traço estequiométrico (S), com ADP (a) P1, (b) P2 e (c) P3 e relações água/ligante (a/l) iguais a 0,25 e 0,35, após 1 dia, 3 dias e 7 dias de reação.



Fonte: A Autora (2022).

Segundo a análise estatística ANOVA a dois critérios (Tabela 16) a área superficial do MgO e do ADP, bem como a interação entre ambos foram consideradas significativas para avaliação da resistência à compressão para os dois teores de água.

O uso do sínter M1, mais reativo, propiciou maiores valores de resistência à compressão nas pastas, em comparação às pastas contendo M2, independente da granulometria do ADP e do teor de água. A Figura 51 ilustra tal comportamento. Partículas mais reativas de MgO fornecem íons Mg<sup>2+</sup> suficientes para cristalização da estruvita, além de fornecerem maiores superfícies para a nucleação das fases. Os gráficos de superfície para a/l = 0,25 e a/l = 0,35 sugerem que as amostras de P1 e P3, levam ao aumento da resistência mecânica, da mesma forma como encontrado para R2.

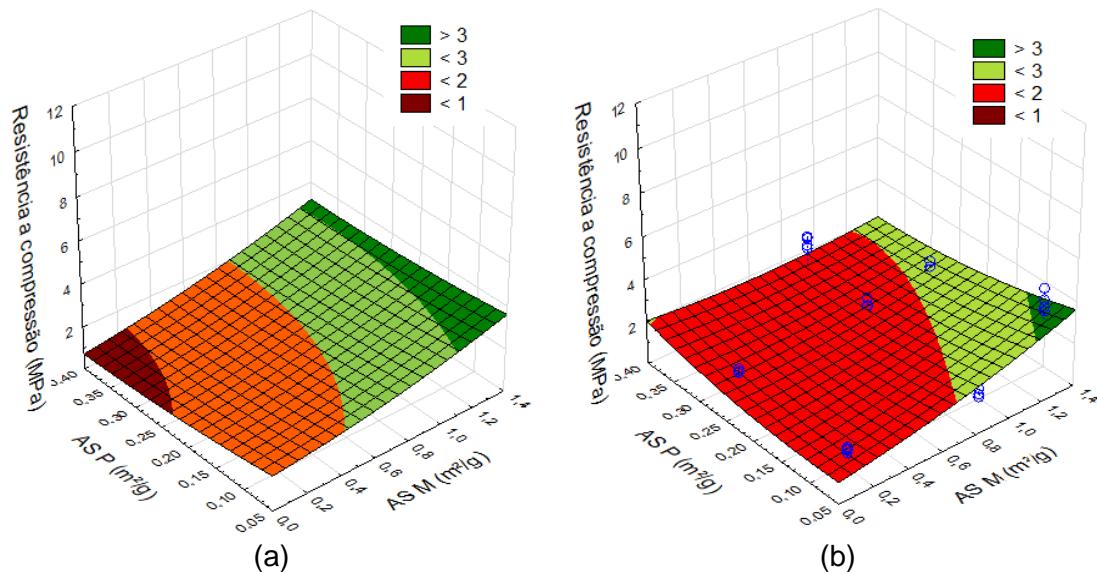
Tabela 16. Confiança estatística para o ensaio de resistência à compressão, por meio de análise de variância (ANOVA), para as pastas de CFM preparadas com traço estequiométrico (S) e relações a/l iguais a 0,25 e 0,35.

Fatores	SQ	GI	MQ	F	Valor-p	Efeito significativo
<b>a/l = 0,25</b>						
AS <sub>BET</sub> (MgO)	21,512	2	10,756	903,456	0,000000	SIM
AS <sub>BET</sub> (ADP)	2,217	2	1,1084	57,5282	0,007339	SIM
AS <sub>BET</sub> (ADP*MgO)	9,790	4	2,4476	5,9284	0,000005	SIM
Dentro	5,048	27	0,1870			
<b>a/l = 0,35</b>						
AS <sub>BET</sub> (MgO)	6,273	2	3,137	44,443	0,000000	SIM
AS <sub>BET</sub> (ADP)	1,307	2	0,654	9,262	0,000865	SIM
AS <sub>BET</sub> (ADP*MgO)	19,175	4	4,794	67,922	0,000000	SIM
Dentro	1,906	27	0,071			

Obs.: SQ – Soma quadrada; GL – Graus de liberdade; MQ – Média quadrada; F – Valor calculado de F; Valor p – nível de significância; Fc – F crítico; Se p < 5% e Fc < F o efeito é significativo, considerando o intervalo de confiança de 95%.

Fonte: A Autora (2022).

Figura 51. Superfície ajustada para resistência à compressão axial a partir da interação entre a área superficial do MgO e ADP em dois teores de água e traço S.



Fonte: A Autora (2022).

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou os resultados do estudo experimental realizado para investigar a influência da área superficial e da granulometria do MgO e do ADP nas reações de formação e nas propriedades físicos-mecânicas das pastas de cimento de fosfato de magnésio (CFM). A partir dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- Uma maior área de superfície facilitou o processo de dissolução, acelerou o aumento do pH e a condutividade iônica do MgO;
- As dispersões contendo amostras de MgO não apresentaram tendência de formação de aglomerantes, de acordo o potencial zeta. A dispersão contendo o MgO menos reativo é mais estável, apresentando o maior potencial zeta;
- A dissolução do ADP em água, conduziu à redução rápida do pH, independente da área superficial e do tamanho das partículas, contudo, houve variação da condutividade iônica de acordo a granulometria das amostras;
- O potencial zeta das dispersões contendo ADP apresentaram tendência em formar aglomerados para as três granulometrias avaliadas, porém, o ADP com tamanho das partículas intermediário (P2) possui a maior tendência na formação de aglomerados;
- A área superficial do MgO e do ADP influenciaram significativamente no calor total acumulado liberado pelas pastas de CFM, sendo que o aumento da  $A_{SBET}$  levou ao aumento do calor total acumulado;
- Uma menor relação a/l provocou maior liberação de calor durante as primeiras horas das reações, sendo superadas pelas curvas de calor de maior razão a/l. Acredita-se que o teor de água limitou a formação dos produtos hidratados, e consequentemente, reduziu o calor liberado nas reações;
- As relações Mg/P e água/ligante (a/l) apresentaram-se como fatores relevantes frente ao processo de consolidação da matriz de CFM, uma vez que se relacionam com o pH inicial da mistura, supersaturação e formação das fases cristalinas;
- Alterações na área superficial do MgO pode influenciar a porosidade das pastas de CFM e variações nas propriedades físicas do ADP não resultam em alterações significativas da porosidade;

- A densidade e a proporção entre os constituintes se mostram relevantes para a densidade das pastas de CFM, assim como a porosidade aparente. Amostras de pasta com traço R1 são mais densas devido a maior presença do MgO, reagente de maior densidade, apesar de apresentarem porosidade superior na maior parte das situações;
- De modo geral, as amostras que apresentaram maior porosidade são menos densas. Sobretudo amostras produzidas com traço S, menos densas que as demais devido à maior porosidade e menor teor de MgO destas misturas;
- As pastas preparadas com o MgO mais grosseiro apresentaram maior densidade, o que corrobora para a importância da dissolução mais lenta do MgO, reduzindo os níveis de supersaturação e aumentando o tempo de indução para formação dos cristais, o que, por sua vez, permite uma cristalização mais lenta e ordenada, logo, mais densa e menos porosa;
- Assim como verificado nos resultados de porosidade, verificou-se que o aumento no teor de água não provocou alterações significativas na densidade das pastas;
- Para uma mesma proporção entre os constituintes (MgO e ADP) das pastas, porosidade e densidade aparentes são inversamente proporcionais;
- A resistência à compressão axial das pastas é influenciada pela precipitação das fases cristalinas. Quanto a porosidade aparente das pastas, não foi identificado relação com a resistência à compressão;
- O aumento do teor de ADP (menor relação Mg/P) não reduziu a resistência à compressão axial das pastas entre os traços R1 e R2;
- A presença de óxidos de magnésio com maior área superficial BET pode favorecer o ganho de resistência à compressão das pastas de CFM quando os traços atendem à proporção estequiométrica (S);
- A resistência à compressão axial das pastas de CFM sofre influência da relação a/l. O aumento da razão a/l diminui a resistência à compressão das pastas de CFM apenas quando estas possuem maiores teores de MgO.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos a serem desenvolvidos no futuro, sugere-se:

- Acompanhar a evolução do pH durante todo processo de consolidação das pastas de CFM;
- Estudar as espécies iônicas encontradas nas misturas com diferentes proporções entre os reagentes Mg/P e razão água/ligante por meio de técnicas de cromatografia;
- Avaliar a influência da área superficial do MgO e ADP frente as propriedades: resistência à tração na flexão e estabilidade dimensional das pastas;
- Estudar a influência da área superficial do MgO e ADP nas propriedades mecânicas das pastas de CFM nas idades de cura seca superiores a 7 dias;
- Avaliar a influência da área superficial do MgO e ADP em relação a estabilidade da matriz do CFM submersa em água.

## 7. REFERÊNCIAS

ABDELRAZIG, B. E. I.; SHARP, J. H.; EL-JAZAIRI, B. The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement. **Cement and concrete research**, v. 18, n. 3, p. 415-425, 1988.

AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO (Brasil). Sumário Mineral 2017. 2019. Disponível em: [http://www.anm.gov.br/dnpMg/Publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral\\_2017](http://www.anm.gov.br/dnpMg/Publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumariomineral_2017). Acesso em: 28 jun. 2020.

AMARAL, L.F.; SALOMÃO, R.; FROLLINI, E.; PANDOLFELLI, C. Mecanismos de hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 53, p. 368-372, 2007.

ARRUDA, C.C. **Processos de hidroxilação do óxido de magnésio (MgO): sínter e magnésia cáustica.** 2014. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

ALEXANDRINO, J.S. Correlação entre estado de dispersão, propriedades eletrocinéticas e flotabilidade de hematita. **Tese** (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

ALVES, J.J.A. Utilização da técnica de conformação por coagulação direta (direct coagulation casting) em massas refratárias de sílica para processos de fundição por cera perdida. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14725-2:2019 - Produtos químicos - Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente. Parte 2: Sistema de classificação de perigo.** Rio de Janeiro, 2019.

BAL, H.; JANNOT, Y.; QUENETTE, N.; CHENU, A.; GAYE, S. Water content dependence of the porosity, density and thermal capacity of laterite-based bricks with millet waste additive. **Construction and Building Materials**, v. 31, p. 144-150, 2012.

BOUROPOULOS, N.C.; KOUTSOUKOS, P.G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 213, n. 3-4, p. 381-388, 2000.

BYKOV, G. L.; ERSHOV, V. A.; ERSHOV, B. G. Radiolysis of the magnesium phosphate cement on  $\gamma$ -irradiation. **Construction and Building Materials**, v. 252, p. 119156, 2020.

BAYUSENO, A. P. Perwitasari, D.S.; Muryanto, S.; Tauqiqirrahman, M. JAMARI, J. Kinetics and morphological characteristics of struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) under the influence of maleic acid. **Heliyon**, v. 6, n. 3, p. e03533, 2020.

BHUIYAN, M. Iqbal H.; MAVINIC, Donald S.; KOCH, Frederic A. Thermal decomposition of struvite and its phase transition. **Chemosphere**, v. 70, n. 8, p. 1347-1356, 2008.

CARVALHO, M.A.C.R. **Cimentos de fosfato de magnésio: consolidação e caracterização**. 2013. 217 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais). Universidade de Aveiro (UA), Aveiro (Portugal), 2013.

CHANG, Y.; SHI, C.; YANG, N.; YANG, J. Effect of fineness of magnesium oxide on properties of magnesium potassium phosphate cement. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, v. 41, n. 4, p. 492-499, 2013.

CHAU, C.; LI, Z. Accelerated reactivity assessment of light burnt magnesium oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 5, p. 1640-1645, 2008.

CHAU, C.K.; QIAO, F.; LI, Z. Microstructure of magnesium potassium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 6, p. 2911-2917, 2011.

CHEN, F.; XU, Y.; WANG, C.; MAO, J. Effects of concrete content on seed germination and seedling establishment in vegetation concrete matrix in slope restoration. **Ecological Engineering**, v. 58, p. 99-104, 2013.

CHONG, L.; YANG, J.; SHI, Effect of curing regime on water resistance of magnesium–potassium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 151, p. 43-51, 2017.

COUTO, H.J.B.; BRAGA, P.F.A.; FRANÇA, S.C.A. Use of gas pycnometry for estimating the iron content in mineral samples. **Minerals Engineering**, v. 39, p. 45-47, 2012.

COSTA, C.B.B.; GIULIETTI, M. **Introdução à cristalização: princípios e aplicações**. São Paulo: Edufscar, 2011. 91 p.

COELHO, P.H.S.L.; MORALES, A.R. Modelos de percolação elétrica aplicados para compósitos poliméricos condutores. **Polímeros**, v. 27, p. 1-13, 2017.

DUTRA, I.; LEITE, V.D. Influência da granulometria e do pH no processo de dessorção de amônia em torres de recheio. **Revista DAE**, v. 58434, p. 500. 2015.

FARHANA, S. **Thermal decomposition of struvite: a novel approach to recover ammonia from wastewater using struvite decomposition products**. 2015. Dissertation (Master of Applied Science) University of British Columbia. University of British Columbia, Vancouver, Canada. 2015.

ELHATTAB, Z.; JOURANI, A.; KADDAMI, M. Sistema ternário NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O Isotherms a 30, 45 e 65°C. **Moroccan Journal of Chemistry**, v. 5, n. 2, pág. 5-2 (2017) 244-253, 2017.

FAN, S.; CHEN, B. Experimental study of phosphate salts influencing properties of magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 480-486, 2014.

FAN, S.; CHEN, B. Experimental research of water stability of magnesium alumina phosphate cements mortar. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 164-171, 2015.

FENG, H.; SHEIKH, M.N; HADI, M.N.S; GAO, D.; ZHAO, J. Mechanical properties of micro-steel fibre reinforced magnesium potassium phosphate cement composite. **Construction and Building Materials**, v. 185, p. 423-435, 2018.

FINCH, T.; SHARP, J.H. Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements. **Journal of materials science**, v. 24, n. 12, p. 4379-4386, 1989.

FROST, R.; XI, Y.; PALMER, S.; MILLAR, G.; TAN, K. POGSON, R. Vibrational spectroscopy of synthetic stercorite  $H(NH_4)Na(PO_4) \cdot 4H_2O$ —A comparison with the natural cave mineral. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 84, n. 1, p. 269-274, 2011.

FROST, R.; WEIER, M.; ERICSON, K. Decomposição térmica da estruvita. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, n. 3, pág. 1025-1033, 2004.

FUCHS, A.; KRECY, D.; BRUCKNER, T.; GBURECK, U.; STAHLHUT, P.; BENGEL M.; HOESS, A.; NIES, J.B.; KLAMMERT, U.; LINZ, C.; EWALD, A. Bone regeneration capacity of newly developed spherical magnesium phosphate cement granules. **Clinical Oral Investigations**, p. 1-15, 2021.

GARCIA, L.R.A.; BRANDÃO, P.R.G.; LIMA, R.M.F. Magnesita. In: **Rochas & minerais industriais: usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. Parte II. Cap.23. p.488-514.

GARDNER, L.J.; BERNAL, S.A.; WALLING, S.A.; CORKHILL, C.L.; PROVIS, J.L.; HYATT, N.C. Characterisation of magnesium potassium phosphate cements blended with fly ash and ground granulated blast furnace slag. **Cement and Concrete Research**, v. 74, p. 78-87, 2015b.

GARDNER, L.J.; LEJEUNE, V.; CORKHILL, C.L.; BERNAL, S.A.; PROVIS, J.L.; STENNELL, M.C.; HYATT, N.C. Evolution of phase assemblage of blended magnesium potassium phosphate cement binders at 200° and 1000° C. **Advances in Applied Ceramics**, v. 114, n. 7, p. 386-392, 2015a.

GARGOURI, M.; CHTARA, C.; SHARROCK, P.; NZIHOU, A.; EL FEKI, H. Experimental study of the purification of an industrial fertilizer (mono-ammonium phosphate) to larger scale using an experimental design. **Int J Mater Eng**, v. 2, n. 4, p. 32-37, 2012.

GLOBAL CEMENT AND CONCRET ASSOCIATION (GCCA). **Database GNR**. 2017. Disponível em: <https://gccassociation.org/gnr/>. Acesso em: 27 jun. 2020.

GOBBO, L.A. **Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raio-x e quantificação por refinamento de Rietveld**. 2003. 155 p. Dissertação (Mestrado em recursos minerais e hidrogeologia). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

HALL, D. A.; STEVENS, R.; EL-JAZAIRI, B. The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia–phosphate cement mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 3, p. 455-465, 2001.

HOU, D.; YAN, H.; ZHANG, J.; WANG, P.; LI, Z. Experimental and computational investigation of magnesium phosphate cement mortar. **Construction and Building Materials**, v. 112, p. 331-342, 2016.

HAN, W.; CHEN, H.; LI, X.; ZHANG T. Thermodynamic modeling of magnesium ammonium phosphate cement and stability of its hydration products. **Cement and Concrete Research**, v. 138, p. 106223, 2020.

ISMAILOV, A.; MERILAITA, N.; SOLISMAA, S.; KARHU, M.; LEVÄNEN, E. Utilizing mixed-mineralogy ferroan magnesite tailings as the source of magnesium oxide in magnesium potassium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 231, p. 117098, 2020.

JIA, X.; LI, J.; WANG, P.; QIAN, J.; TANG, M. Preparation and mechanical properties of magnesium phosphate cement for rapid construction repair in ice and snow. **Construction and Building Materials**, v. 229, p. 116927, 2019.

JIANG, Y.; AHMAD, M.R.; CHEN, B. Properties of magnesium phosphate cement containing steel slag powder. **Construction and Building Materials**, v. 195, p. 140-147, 2019.

JIN, B.; CHEN, L.; CHEN, B. Factors assessment of a repair material for brick masonry loaded cracks using magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 252, p. 119098, 2020.

JIANMING, Y.; LUMING, W.; CHENG, J.; DONGA, S. Effect of fly ash on the corrosion resistance of magnesium potassium phosphate cement paste in sulfate solution. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117639, 2020.

JIANMING, Y.; LUMING, W.; JIE, Z. Experimental study on the deformation characteristics of magnesium potassium phosphate cement paste at early hydration ages. **Cement and Concrete Composites**, v. 103, p. 175-182, 2019.

JUN, L.; YONG-SHENG, J.; GUODONG, H.; CHENG, J. Retardation and reaction mechanisms of magnesium phosphate cement mixed with glacial acetic acid. **RSC advances**, v. 7, n. 74, p. 46852-46857, 2017.

- KIM, H.; HAN, D.; KIM, K.; ROMERO, P. Performance assessment of repair material for deteriorated concrete slabs using chemically bonded cement. **Construction and Building Materials**, v. 237, p. 117468, 2020.
- KINGERY, W.D. Fundamental study of phosphate bonding in refractories: I, literature review. **Journal of the American ceramic society**, v. 33, n. 8, p. 239-241, 1950.
- KINNUNEN, P.; ISMAILOV, A.; SOLISMAA, S.; SREENIVASAN, H.; RÄISÄNEN, M.L.; LEVÄNEN, E.; ILLIKAINEN, M. Recycling mine tailings in chemically bonded ceramics—a review. **Journal of cleaner production**, v. 174, p. 634-649, 2018.
- KABDAŞLI, I; ATALAY, Z; TÜNAY, O. Effect of solution composition on struvite crystallization. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 92, n. 12, p. 2921-2928, 2017.
- KRISHNAMOORTHY, N.; DEY, B.; Unpaprom, Y.; Ramaraj, R.; Maniam, G.P.; Govindan, N.; Jayaraman, S.; Arunachalam, T.; Paramasivan, T. Engineering principles and process designs for phosphorus recovery as struvite: A comprehensive review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, p. 105579, 2021.
- LAHALLE, H.; COUMES, C.C.D.; MERCIER, C.; LAMBERTIN, D.; CANNES, C.; DELPECH, S.; GAUFFINET, S. Influence of the w/c ratio on the hydration process of a magnesium phosphate cement and on its retardation by boric acid. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 159-174, 2018.
- LE ROUZIC, M.; CHAUSSADENT, T.; STEFAN, L.; SAILLIO, M. On the influence of Mg/P ratio on the properties and durability of magnesium potassium phosphate cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 96, p. 27-41, 2017.
- LEE, K.; YOON, H.; YANG, K. Tests on magnesium potassium phosphate composite mortars with different water-to-binder ratios and molar ratios of magnesium-to-phosphate. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 303-311, 2017.
- LI, Y.; CHEN, B. Factors that affect the properties of magnesium phosphate cement. **Construction and building materials**, v. 47, p. 977-983, 2013.
- LI, Y.; SUN, J.; CHEN, B. Experimental study of magnesia and MG/P ratio influencing properties of magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 177-183, 2014.
- LI, Y.; TSAI, T.H.; YANG, T.H. A novel strengthening method for damaged pipeline under high temperature using inorganic insulation material and carbon fiber reinforced plastic composite material. **Materials**, v. 12, n. 21, p. 3484, 2019.
- LIU, Y.; CHEN, B. Research on the preparation and properties of a novel grouting material based on magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 214, p. 516-526, 2019.

LIU, Y.; QIN, Z.; CHEN, B. Experimental research on magnesium phosphate cements modified by red mud. **Construction and Building Materials**, v. 231, p. 117131, 2020.

LIU, Y.; CHEN, B.; DONG, B.; WANG, Y.; XING, F. Influence mechanisms of fly ash in magnesium ammonium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 314, p. 125581, 2022.

LOTHENBACH, B.; XU, B.; WINNEFELD, F. Thermodynamic data for magnesium (potassium) phosphates. **Applied Geochemistry**, v. 111, p. 104450, 2019.

LTIFI, M.; GUEFRECH, A.; MOUNANGA, P. Effects of sodium tripolyphosphate addition on early-age physico-chemical properties of cement pastes. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 1457-1462, 2011.

LUAN, X.; LI, J.; YANG, Z. Effects of attapulgite addition on the mechanical behavior and porosity of cement-based porous materials and its adsorption capacity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, p. 121962, 2020.

LV, L.; HUANG, P.; MO, L.; DENG, M.; QIAN, J.; WANG, A. Properties of magnesium potassium phosphate cement pastes exposed to water curing: A comparison study on the influences of fly ash and metakaolin. **Construction and Building Materials**, v. 203, p. 589-600, 2019.

MA, C.; LIU, Y.; ZHOU, H.; HE, F.; LI, Y.; REN, W.; DU, Y. Influencing mechanism of sodium tripolyphosphate on the rheological properties of magnesium phosphate cement. **Powder Technology**, v. 387, p. 406-414, 2021.

MA, H.; BIWAN, X.; LIU, J.; PEI, H.; LI, Z. Effects of water content, magnesia-to-phosphate molar ratio and age on pore structure, strength, and permeability of magnesium potassium phosphate cement paste. **Materials & Design**, v. 64, p. 497-502, 2014.

MA, H.; XU, B. Potential to design magnesium potassium phosphate cement paste based on an optimal magnesia-to-phosphate ratio. **Materials & Design**, v. 118, p. 81-88, 2017.

MATTHEUS, C.R.; DIGGINS, T.P.; SANTORO, J. A. Issues with integrating carbonate sand texture data generated by different analytical approaches: A comparison of standard sieve and laser-diffraction methods. **Sedimentary Geology**, v. 401, p. 105635, 2020.

MARCOS, P. J. B.; CASTRO, R. H. R.; GOUVÊA, D. Estudo de suspensões de zircônia e magnésia em etanol. **Cerâmica**, v. 47, n. 304, p. 187-192, 2001.

MESTRES, G.; GINEBRA, M-P. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties. **Acta biomaterialia**, v. 7, n. 4, p. 1853-1861, 2011.

MUNIZ, F.T.L. **Análise da equação de Scherrer pela teoria dinâmica da difração de raios X aplicada a distribuições de tamanho de cristalitos.** 2017. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza. 2017.

MORITA, D.M.; AVILA, R.L.; AIDAR, F.N. Nucleação na formação de estruvita: estado da arte. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, p. 637-654, 2019.

NOVOTNY, C. **Ammonia removal and recovery using heated struvite as an adsorbent.** 2011. Doctoral dissertation. (Master of Applied Science) University of British Columbia. University of British Columbia, Vancouver, Canada. 2011.

NEVES, M.D.M. Sinterização de misturas de pós de ligas de ferro para aplicações automotivas. 2005. **Tese** (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

PARK, J.W.; KIM, K.H; ANN, K.Y. Fundamental properties of magnesium phosphate cement mortar for rapid repair of concrete. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, p. 7, 2016.

PIUMBINI, C.K. **Relação entre o transporte elétrico e a estrutura de poros no sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ .** 2013. 132 p. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Vitória, 2013.

QIAO, F.; CHAU, C.K.; LI, Z. Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 5, p. 695-700, 2010.

QIN, J.; QIAN, J.; DAI, X.; YOU, C.; MA, H. ZHEN, L. Effect of water content on microstructure and properties of magnesium potassium phosphate cement pastes with different magnesia-to-phosphate ratios. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 104, n. 6, p. 2799-2819, 2021.

RIBEIRO, D.V.; PAULA, G.R.; MORELLI, M.R. Effect of boric acid content on the properties of magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 214, p. 557-564, 2019a.

RIBEIRO, D.V.; PAULA, G.R.; MORELLI, M.R. Use of microwave oven in the calcination of MgO and effect on the properties of magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 619-628, 2019b.

RIBEIRO, D.V.; PAULA, G.R.; MORELLI, M.R. Effect of MgO/NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> Ratio on the Properties of Magnesium Phosphate Cements. **Materials Research**, v. 23, n. 2, 2020a.

RIBEIRO, D.V.; PAULA, G.R.; MORELLI, M.R. Effect of Water Content and MgO/ADP Ratio on the Properties of Magnesium Phosphate Cement. **Materials Research**, v. 23, 2020b.

RIBEIRO, D.V; MORELLI, M.R. Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 9, p. 3094-3102, 2009.

ROCHA, S.D.F; MANSUR, M.B.; CIMINELLI, V.S.T. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology**, v. 79, n. 8, p. 816-821, 2004.

RAWLE, A. **BASIC PRINCIPLES OF PARTICLE SIZE ANALYSIS** Written By Dr. Alan Rawle. Technical manual Malvern Instruments Limited, 8 p., United Kingdom.

RAHAMAN, M. S.; ELLIS, N.; MAVINIC, D. S. Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 5, p. 647-654, 2008.

SABOUANG, N.C.J.; MBEY, J.A.; HATERT, F.; NJOPWOUO, D. Talc-based cementitious products: Effect of talc calcination. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, n. 3, p. 360-367, 2015.

SARKAR, A.K. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems. **Journal of materials science**, v. 26, n. 9, p. 2514-2518, 1991.

SHADDEL, S.; Ucar, S.; ANDREASSEN, J.P.; ØSTERHU, W. Engineering of struvite crystals by regulating supersaturation—correlation with phosphorus recovery, crystal morphology and process efficiency. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102918, 2019.

SHAND, M.; TABBAA-AL, A.; QIAN, J.; MO, L.; JIN, F. **Magnesia Cements: From Formulation to Application**. 1<sup>a</sup> ed. United Kingdom: Elsevier, 2020.

SEEHRA, S.S.; GUPTA, S.; KUMAR, S. Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements—characterisation and durability aspects. **Cement and Concrete Research**, v. 23, n. 2, p. 254-266, 1993.

SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S.M.; ANDRADE, A.V.C.; SILVA, J.C.Z.; SPAGNOL, P.D.; CAVA, S.; PIANARO, S.A. Sinterização e caracterização de segunda fase em sistemas SnO<sub>2</sub>-ZnO. **Cerâmica**, v. 51, n. 319, p. 269-273, 2005.

SIQUEIRA, T.H. **Efeito do solvente aquoso sobre os parâmetros geométricos do íon Tripolifosfato e do Tripolifosfato de Sódio usando dinâmica molecular de Car-Parrinello**. 2014. 117 p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Universidade Estadual de Goiás (UEG), Goiânia, 2014.

SOUDÉE, E.; PÉRA, J. Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia–phosphate cement. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 1, p. 153-157, 2001.

SOUDÉE, E.; PÉRA, J. Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 2, p. 315-321, 1999.

SUGAMA, T.; KUKACKA, L.E. Magnesium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions. **Cement and concrete research**, v. 13, n. 3, p. 407-416, 1983.

SINGH, D.; WAGH, A.S. Chemically bonded phosphate ceramics for low-level mixed-waste stabilization. **Journal of Environmental Science & Health Part A**, v. 32, n. 2, p. 527-541, 1997.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. Mineral Commodity Summaries 2020. 2020 Disponível em: <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>. Acesso em: 26 jun. 2020.

VIANI, A.; SOTIRIADIS, K.; LANZAFAME, G.; MANCINI, L. 3D microstructure of magnesium potassium phosphate ceramics from X-ray tomography: new insights into the reaction mechanisms. **Journal of materials science**, v. 54, n. 5, p. 3748-3760, 2019.

VIANI, A.; MÁCOVÁ, P.; SOTIRIADIS, K. Amorphous-crystalline transformation control on the microstructural evolution of magnesium phosphate cements. **Materials Letters**, v. 292, p. 129630, 2021.

VIJAN, C.A.; BADANOIU, A.; VOICU, G.; NICOARA, A.I. Coatings based on phosphate cements for fire protection of steel structures. **Materials**, v. 14, n. 20, p. 6213, 2021.

WAGH, A. S. **Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications**. 2<sup>a</sup> ed. Elsevier, 2016. 389 p.

WAGH, A. S. **Chemically bonded phosphate ceramics-a novel class of geopolymers**. In: Advances in Ceramic Matrix Composites X: Proceedings of the 106th Annual Meeting of the American Ceramic Society. Indiana: Ceramic Transactions, 2004. p. 107.

WAGH, A. S.; JEONG, S. Y. Chemically bonded phosphate ceramics: I, a dissolution model of formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 11, p. 1838-1844, 2003.

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, A.; YUAN, Z.; ZHANG, J.; LIU, L.; LI, J.; LIU, Z. Effect of raw material ratios on the compressive strength of magnesium potassium phosphate chemically bonded ceramics. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 8, p. 5058-5063, 2013.

WANG, H.; HE, Y.; PAN, Y.; YU, G. Mechanical properties of magnesium potassium phosphate cement. **Magazine of Civil Engineering**, v. 87, n. 3, 2019.

WANG, S. XU, C.; YU, S.; WU, X.; JIE, Z.; DAI, H. Citric acid enhances the physical properties, cytocompatibility and osteogenesis of magnesium calcium phosphate cement. **Journal of the mechanical behavior of biomedical materials**, v. 94, p. 42-50, 2019.

WANG, Z.; ZHU, H.; WU, X.; WEI, B.; ZHOU, H.; XU, S. Leaching characteristics and curing mechanism of magnesium phosphate cement solidified zinc-contaminated soil in an acid rain environment. **Environmental Engineering Research**, v. 26, n. 4, 2020.

XIE, Y.; XUJIAN, L.; PAN, X.; JI, T. Preliminary investigation of the hydration mechanism of MgO-SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> cement. **Construction and Building Materials**, v. 235, p. 117471, 2020.

XU, R.; WU, C.i; XU, H. Particle size and zeta potential of carbon black in liquid media. **Carbon**, v. 45, n. 14, p. 2806-2809, 2007.

XU, B.; LOTHENBACH, B.; LEEMANN, A.; WINNEFELD, F. Reaction mechanism of magnesium potassium phosphate cement with high magnesium-to-phosphate ratio. **Cement and Concrete Research**, v. 108, p. 140-151, 2018.

XU, B.; MA, H.; LI, Z. Influence of magnesia-to-phosphate molar ratio on microstructures, mechanical properties and thermal conductivity of magnesium potassium phosphate cement paste with large water-to-solid ratio. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 1-9, 2015.

XU, B.; WINNEFELD, F.; KAUFMANN, J.; LOTHENBACH, B. Influence of magnesium-to-phosphate ratio and water-to-cement ratio on hydration and properties of magnesium potassium phosphate cements. **Cement and Concrete Research**, v. 123, p. 105781, 2019.

XU, X.; LIN, X.; PAN, X.; JI, T.; LIANG, Y.; ZHANG, H. Influence of silica fume on the setting time and mechanical properties of a new magnesium phosphate cement. **Construction and Building Materials**, v. 235, p. 117544, 2020.

YANG, H.; MINGJIAO, F.; WU, B.; ZHANG, Y.; MA, R.; QIAN, J. Effect of on the Immobilization of High-Level Waste with Magnesium Potassium Phosphate Ceramic. **Science and Technology of Nuclear Installations**, v. 2019, 2019.

YANG, Q.; WU, X. Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete. **Cement and concrete research**, v. 29, n. 3, p. 389-396, 1999.

YANG, Q.; ZHU, B.; ZHANG, S.; WU, X. Properties, and applications of magnesia–phosphate cement mortar for rapid repair of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 11, p. 1807-1813, 2000.

ZARAH, M.F.M. Characterization, and sinterability of chemically precipitated phosphate-bearing magnesia grains. **Ceramics International**, v. 27, n. 5, p. 523-529, 2001.

