



INFLUÊNCIA DA ÁREA SUPERFICIAL DO MgO NAS PROPRIEDADES FÍSICO-MECÂNICAS DO CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO (CFM)

Mariana P. Novaes^{1*}, Daniel V. Ribeiro² e Marcelo S. Cilla²

1 – Pós-graduação no Programa em Engenharia Civil (PPEC), Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA.

2 - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais (DCTM), Universidade Federal da Bahia (UFBA). Rua Aristides Novis, 02, Federação, Salvador, CEP 40210-630, BA.
mariana.penha.novaes@hotmail.com

RESUMO

O cimento de fosfato de magnésio (CFM) é um material com alta resistência inicial e que pode ser sintetizado à temperatura ambiente, sendo tradicionalmente formado a partir da mistura entre o óxido de magnésio (MgO) calcinado, fosfato de amônio (ADP) e água, formando uma matriz composta por hidratos de fosfatos envolvendo partículas de MgO. Entretanto, para garantir a obtenção de boas propriedades mecânicas, faz-se necessário controlar a velocidade das reações, retardando a formação das fases cristalinas. Diante das lacunas ainda existentes, buscou-se avaliar como a área superficial BET (AS_{BET}) do MgO e a proporção entre magnésio e fosfato (Mg/P) afetam as propriedades físico-mecânicas da matriz. Constatou-se que valores intermediários de área superficial do MgO proporcionou o aumento da resistência à compressão. A menor área superficial do MgO conduziu a pastas menos porosas, contudo, se apresentou como um fator limitante para a formação das fases cristalinas.

Palavras-chave: Cimento de fosfato de magnésio, MgO, granulometria, área superficial BET, propriedades físico-mecânicas.

INTRODUÇÃO

O cimento de fosfato de magnésio (CFM) é formado a partir de reação entre o óxido de magnésio (MgO), sais solúveis de fosfato e água, formando um ligante com alta resistência inicial e com capacidade de aderência a diferentes substratos⁽¹⁾. Suas reações químicas de formação ocorrem de forma rápida e com liberação acentuada de calor, tornando necessário o uso de aditivos retardantes^(2,3). As matrizes de CFM podem ser aplicadas em diferentes áreas como, por exemplo, materiais de reparo para construção civil, biomateriais injetáveis para fabricação de prótese óssea ou, ainda, no encapsulamento de materiais radioativos ou tóxicos⁽¹⁾.

O principal produto hidratado do CFM, a estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), atua como ligante na matriz e se desenvolve em torno da superfície das partículas de MgO, sendo a principal responsável por sua resistência mecânica. Dentre os parâmetros de influência das propriedades do CFM destaca-se a área superficial do MgO, que possui uma relação direta com a cinética de endurecimento do cimento⁽⁴⁾. Uma maior área superficial do MgO proporciona uma maior dissolução, aumentando a disponibilidade dos íons na solução de fosfato^(5,6). Com o aumento do tamanho das partículas (redução da área superficial), a dissolução do MgO é controlada, fornecendo íons suficientes para a organização das redes cristalinas, mas sem implicar em hidratos formados desordenadamente⁽⁶⁾. Partículas de MgO com área superficial BET (AS_{BET}) entre 0,20 m²/g a 0,30 m²/g são comumente usadas e garantem propriedades satisfatórias⁽³⁾. No

entanto, partículas com AS_{BET} superior a 0,126 m²/g já são suficientes para que a reação aconteça ⁽⁶⁾. Assim, este trabalho avaliou como a área superficial do MgO influenciou as reações de formação e as propriedades físico-mecânicas das pastas, considerando a variação na proporção entre os reagentes principais (Mg/P).

MATERIAIS E MÉTODOS

Óxido de magnésio (MgO)

O MgO empregado como componente básico, foi obtido a partir da sinterização do carbonato de magnésio (MgCO₃), produzido na região Nordeste do Brasil. Foram utilizados três sínteres, que diferem entre si nas características físicas. As composições químicas, em óxidos, informam a alta pureza deste material com teor de MgO de 90%, seguida por SiO₂ (3%), Fe₂O₃ (3%), CaO (2%), Al₂O₃ (0,4%) e MnO (0,2%).

Dihidrogenofosfato de amônio (ADP)

Como componente ácido, foi utilizado um fertilizante agrícola de alta pureza, rico em dihidrogenofosato de amônio ou ADP (NH₄H₂PO₄), contendo 12% de nitrogênio (N) e 61% de pentóxido de difósforo (P₂O₅), com solubilidade em água a 20°C de 270 g/l.

Reagentes retardantes

Foram utilizados como reagentes retardantes, o ácido bórico (H₃BO₃) e o tripolifosfato de sódio (STP). O ácido bórico possuía elevado grau de pureza (superior a 98%), com massa específica de 1,631 g/cm³, área superficial BET igual a 0,094 m²/g e diâmetro equivalente médio de 40 µm. O STP (Na₅P₃O₁₀) apresentou grau de pureza superior a 85%, massa específica de 2,038 g/cm³, área superficial BET de 0,321 m²/g e diâmetro médio igual a 9,2 µm.

Caracterização dos reagentes

Os materiais foram caracterizados quanto à distribuição do tamanho de partículas por meio das técnicas de peneiramento a seco e difração a laser (Anton-Paar PSA 1190), massa específica por picnometria a hélio (Micrometrics AccuPyc 1330 V2.01), área superficial BET (Micromeritics Gemini VII) e composição mineralógica (difratômetro D2 Phaser Bruker, com tubo de alvo de cobre, corrente de 10 mA e tensão de 30 KV, varredura 2θ entre 10° e 90° e incremento de 0,02°/segundo). Ademais, o MgO foi avaliado quanto à sua reatividade, a partir da medida do tempo necessário para a neutralização de uma solução ácida com uma massa conhecida de MgO (determinação do R-MgO). Usou-se a proporção mássica de 1:5 entre ácido acético [1M] e MgO, no qual um maior índice R-MgO indica uma menor reatividade química.

Dosagem, mistura e moldagem das pastas

Foram produzidas pastas de CFM com três proporções Mg/P (R1, R2 e S, sendo S a proporção estequiométrica) e teor de água em relação à massa de ligante igual a 0,35, conforme Tabela 1. As amostras de MgO de diferentes áreas superficiais foram denominadas M1, M2 e M3. Os pós secos (MgO, ADP, ácido bórico e STP) foram homogeneizados manualmente por 1 minuto e, em seguida, adicionou-se água, com mistura por mais 2 minutos. As pastas foram vertidas em moldes cúbicos (13,5 x 13,5 x 13,5 mm³ ou 25 x 25 x 25 mm³), e curadas ao ar com temperatura média de 25 °C.

Tabela 1: Composições das pastas de cimento de fosfato de magnésio utilizadas na presente pesquisa, sendo S a proporção estequiométrica.

| Composição | MgO (Mg) | ADP (P) | Mg/P | Relação água/ligante* | H ₃ BO ₃ ** | STP** |
|------------|----------|---------|------|-----------------------|-----------------------------------|-------|
| R1 | 70% | 30% | 2,33 | 0,35 | 10% | 10% |
| R2 | 55% | 45% | 1,22 | 0,35 | | |
| S | 26% | 74% | 0,35 | 0,35 | | |

* Ligante = massa de MgO + ADP. ** Em relação à massa de MgO

Caracterização das pastas

As pastas foram analisadas quanto à sua resistência à compressão axial utilizando uma máquina de ensaios universal Instron 23-10, com velocidade de carregamento igual 40 N/s e célula de carga de 10 kN. Foram utilizados 4 corpos de prova para obtenção do valor médio da resistência à compressão, após 7 dias de cura ao ar.

Para determinação da porosidade aparente das pastas utilizou-se o Princípio de Arquimedes, no qual os corpos-de-prova (curados por 7 dias ao ar) foram submersos em água por 24 horas, medindo-se a massa imersa M_i (amostra dentro da água) e a massa úmida M_u (amostra com superfície seca). A massa seca (M_s) foi obtida após secagem em estufa, a 40°C por 48 horas. A porosidade aparente (PA) em % foi obtida por meio da equação (A), sendo ρ_L a densidade da água igual a 1,0 g/cm³. Os valores médios foram obtidos com o uso de 3 corpos de prova de repetição.

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos reagentes principais MgO e ADP

As características físicas do MgO e ADP são apresentadas na Tabela 2. As amostras M1, M2 e M3 apresentaram valores crescentes de D_{50} , já que o aumento do tamanho das partículas leva à diminuição da área superficial. O índice R-MgO constatou a maior reatividade química do MgO M1, de maior AS_{BET} , seguido pelo MgO M2, com R-MgO de valor intermediário. O MgO M3 (menor AS_{BET}) não neutralizou a solução ácida durante a realização do experimento, confirmando sua menor reatividade. O difratograma do ADP permitiu a identificação das fases *biphosphammite* (NH₄H₂PO₄) e (NH₄)₂H₂PO₄ (Figura 1b). A composição mineralógica das amostras M1, M2 e M3 (Figura 1a) consiste majoritariamente da fase periclásio (MgO), além da fase forsterita (Mg₂SiO₄).

Tabela 2. Caracterização física dos sínteres magnesianos (M1, M2 e M3) e do fosfato de amônio (P) e avaliação da reatividade química do MgO com base no método de dissolução em ácido acético (R-MgO).

| Identificação | Massa específica (g/cm ³) | Área superficial BET (m ² /g) | Diâmetro equivalente mediano (D_{50} , mm) | R-MgO (min) |
|---------------|---------------------------------------|--|---|---------------|
| MgO 1 (M1) | 3,430 | 1,294 | 0,030 | 11,386 |
| MgO 2 (M2) | 3,399 | 0,903 | 0,100 | 17,316 |
| MgO 3 (M3) | 3,534 | 0,135 | 0,300 | Indeterminado |
| ADP (P) | 1,819 | 0,074 | 0,280 | - |

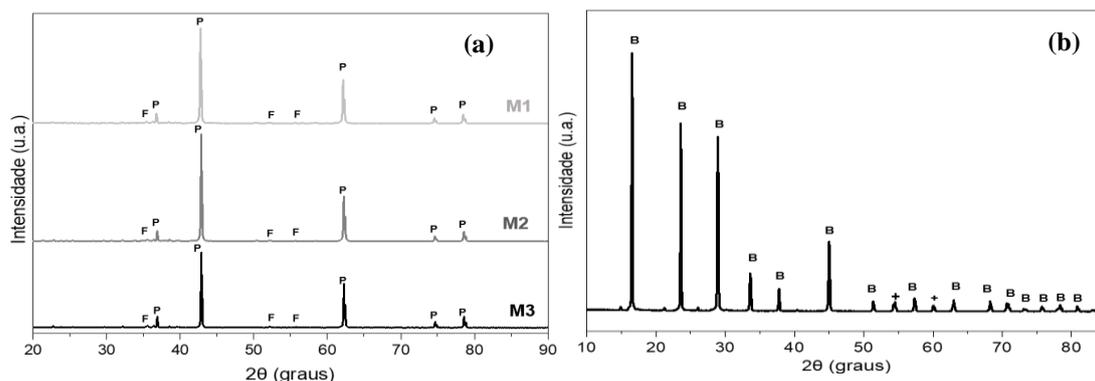


Figura 1. Difratomogramas de raios-X das amostras de (a) MgO (M1, M2 e M3) e (b) ADP. Fases – P: Periclásio (MgO), F: Forsterita (Mg_2SiO_4), B: Biphosphammite ($NH_4H_2PO_4$) e +: $[(NH_4)_2H_2PO_4]$.

Resistência à compressão axial

As pastas preparadas com os traços R1 e R2 apresentaram maiores valores de resistência à compressão, com destaque para o traço R2 (Figura 2). Quando o MgO se encontra em excesso em relação ao fosfato, tem-se uma maior quantidade de fases ligantes precipitadas⁽⁸⁾. Com o desenvolvimento das fases ligantes, há a união dos grãos anidros de MgO, formando uma rede cristalina capaz de conferir resistência mecânica à matriz⁽⁹⁾. Assim, as pastas de menores resistências foram produzidas com traço S, devido à menor presença de hidratos, que não foram suficientes em fornecer coesão à matriz.

As pastas preparadas com M2 (AS_{BET} intermediária) apresentaram as maiores resistências em todos os traços, sugerindo a forte relação entre AS_{BET} do MgO e a resistência à compressão. A AS_{BET} do MgO afeta a resistência, pois interfere no desenvolvimento e crescimento dos cristais de estruvita^(4,6). Com reatividade química intermediária entre os óxidos avaliados, o MgO M2 é capaz de aumentar o pH para valores próximos a 9 (ideal para precipitação da estruvita)⁽⁸⁾ e fornecer os cátions Mg^{2+} de forma lenta e gradual, favorecendo o desenvolvimento ordenado dos cristais. Quando utilizado o MgO M1 (MgO mais reativo), aumentar o teor de ADP pode aumentar o desempenho mecânico das pastas, incluindo o traço estequiométrico (S). A pasta M1P-R2 (maior AS_{BET}) apresentou a maior resistência para este óxido, pois o aumento do teor de ADP pode atenuar a intensidade das reações exotérmicas provocadas pela maior reatividade do MgO, uma vez que seu processo de dissolução é endotérmico.

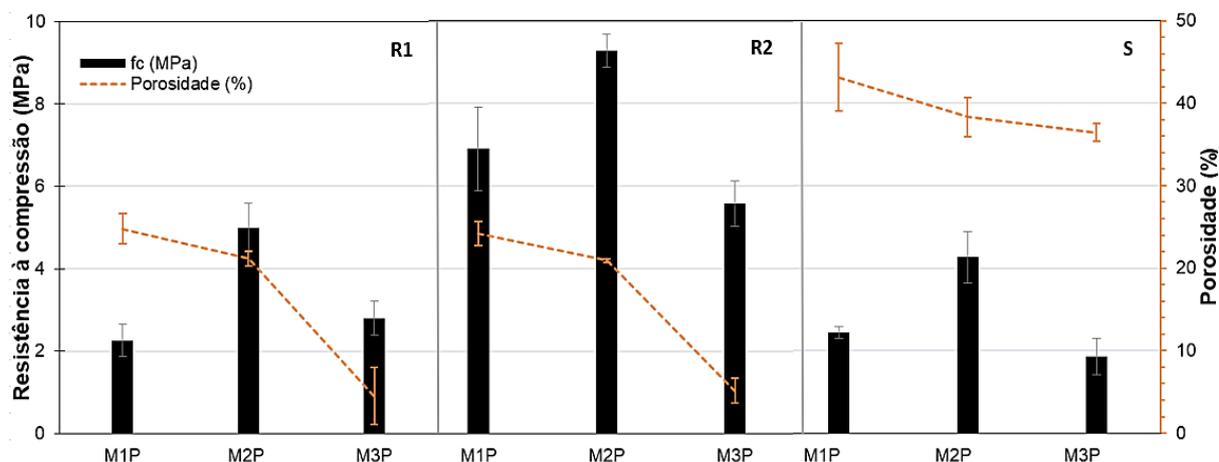


Figura 2: Resistência à compressão axial e porosidade aparente das pastas de CFM com 7 dias de cura de acordo a proporção Mg/P e área superficial BET do MgO.

Para o MgO M3, a menor AS_{BET} atuou como um fator limitante para as reações de formação das fases cristalinas, evitando o aumento da resistência à compressão até os 7 dias iniciais de cura. Sabe-se que a deformação na superfície do MgO atua como sítios de nucleação para o desenvolvimento das fases cristalinas ⁽⁴⁾. A maior resistência à compressão das pastas preparadas com M3 foi encontrada para o traço R2 (M3P-R2), no qual o aumento no teor de ADP colaborou para a dissolução do óxido, mesmo com baixa reatividade química, devido à manutenção do pH ácido. Apesar de sofrer influência da porosidade, constatou-se que a resistência à compressão das pastas apresentou maior relação com a AS_{BET} do MgO, razão Mg/P e com as fases formadas.

Porosidade aparente

A relação Mg/P e a área superficial do MgO influenciaram na porosidade das pastas (Figura 2 e Tabela 3). As pastas preparadas com o traço S apresentaram maior porosidade que aquelas preparadas com traços R1 e R2, devido à maior presença do ADP não reagido, não sendo possível descartar a possibilidade de o processo de imersão em água ter afetado a porosidade devido à dissolução do ADP.

Tabela 2. Valores máximos e mínimos do conjunto de dados referente a porosidade aparente das pastas de acordo com os três traços (ou Mg/P) utilizados.

| | Porosidade aparente % (Valor Máximo) | Porosidade aparente % (Valor Mínimo) |
|-------------------------|---|---|
| R1 (Mg/P = 2,33) | 24,87 | 4,56 |
| R2 (Mg/P = 1,22) | 24,24 | 5,19 |
| S (Mg/P = 0,35) | 43,15 | 36,44 |

Para um mesmo traço, constatou-se a relação diretamente proporcional entre a AS_{BET} do MgO e a porosidade das pastas (Figura 2). As pastas contendo MgO M1 apresentaram porosidade superior à das pastas preparadas com M2, sendo o aumento igual a 3,63% para o traço R1, 3,26% para o traço R2 e 4,83% para o traço S. Para as pastas com o MgO M3 (menor AS_{BET}), observou-se uma redução significativa da porosidade. Sugere-se que a menor reatividade de M3 pode reduzir a liberação da amônia quando a pasta se encontra no estado fresco, pois o MgO menos reativo fornece as hidroxilas para a solução de forma lenta e gradual, permitindo a manutenção do pH ácido por mais tempo. Em soluções de menor pH, o íon amônio (NH_4^+) é predominante em relação ao NH_3 . Esse fenômeno pode atrasar a liberação da amônia, levando à redução da porosidade.

CONCLUSÕES

Para produção do CFM, a área superficial do MgO influenciou de forma significativa nas propriedades do material assim como a relação Mg/P. Dessa forma, foi possível concluir que:

- A reatividade química do MgO está relacionada à sua área de superfície, que afeta a quantidade de íons disponibilizados em solução. Dessa forma, a AS_{BET} do MgO afeta a cinética das reações de formação e o ganho de resistência mecânica;
- Foi possível a moldagem de pastas resistente com MgO de menor AS_{BET} indicando que as reações ocorreram mesmo para MgO pouco reativo;
- A AS_{BET} do MgO e o teor de ADP alteraram a porosidade das pastas, sendo que, a redução da AS_{BET} do MgO reduziu a porosidade;
- O aumento do teor de ADP e uma menor reatividade do MgO evitam a formação do NH_3 em detrimento dos íons NH_4^+ , reduzindo a porosidade;

- A presença do MgO com AS_{BET} de valor intermediário favoreceu o ganho de resistência à compressão, mesmo não apresentando os menores valores de porosidade;
- A resistência mecânica da matriz está associada à quantidade de fases ligantes e à área superficial do MgO.

REFERÊNCIAS

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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, 2002.
5. WAGH, A. S. *Chemically bonded phosphate ceramics: twenty-first century materials with diverse applications*. Elsevier, 2016.
6. 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.
7. RIBEIRO, D. V.; PAULA, G. R.; MORELLI, M. R. Effect of MgO/NH₄H₂PO₄ Ratio on the Properties of Magnesium Phosphate Cements. *Materials Research*, v. 23, n. 2, 2020.
8. KRISHNAMOORTHY, N.; PARAMASIVAN, B. Evolution of struvite research and the way forward in resource recovery of phosphates through scientometric analysis. *Journal of Cleaner Production*, p. 131737, 2022.
9. 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.

INFLUENCE OF MgO SURFACE AREA ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF MAGNESIUM PHOSPHATE CEMENT (MPC)

ABSTRACT

Magnesium phosphate cement (MPC) is a material with high initial strength that can be synthesized at room temperature, being traditionally formed from a mixture of calcined magnesium oxide (MgO), ammonium phosphate (ADP), and water, forming a matrix composed of phosphate hydrates surrounding MgO particles. However, to ensure good mechanical properties, controlling the rate of reactions is necessary, delaying the formation of crystalline phases. Given the gaps that still exist, we sought to evaluate how the surface area BET (SA_{BET}) of MgO and the ratio between magnesium and phosphate (Mg/P) affect the physical-mechanical properties of the matrix. It was found that intermediate values of the surface area of MgO provided an increase in compressive strength. The smaller surface area of MgO led to less porous pastes, however, it was a limiting factor for the formation of crystalline phases.

Keywords: *Magnesium phosphate cement, MgO, granulometry, BET surface area, physical-mechanical properties.*