Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais
06 a 10 de Novembro de 2022 | Águas de Lindóia – SP – Brasil

INFLUÊNCIA DA ÁREA SUPERFICIAL DO ÓXIDO DE MAGNÉSIO NO TEMPO DE PEGA DO CIMENTO DE FOSFATO DE MAGNÉSIO: UMA REVISÃO

Mariana P. Novaes[1*], Luiz Felipe R. Silva [2]

1 – Pós-graduação no Programa em Engenharia Civil (PPEC), Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA.
2 – Graduando em Engenharia Civil, 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) destaca-se como material cerâmico que solidifica sob temperatura ambiente por meio de reações ácido-base. Esta característica fortalece o desempenho sustentável deste material, pois a consolidação ocorre sem procedimentos de alto gasto energético, como a sinterização. Contudo, um dos reagentes principais, o óxido de Magnésio (MgO), é utilizado em sua forma menos reativa (menor área superficial) obtido após a queima sob altas temperaturas. Tal procedimento é utilizado como forma de controle das reações rápidas e com alta liberação de calor durante o endurecimento. Assim, tendo em vista a necessidade de compreensão sobre a influência da área superficial do MgO frente ao desempenho sustentável do CFM e seu tempo de endurecimento, este trabalho buscou examinar os avanços estabelecidos neste tema. A pretexto, avaliou-se a confluência das características físicas do MgO com os demais parâmetros de dosagem, designadamente a proporção entre os reagentes principais (óxido de Magnésio e o sal de fosfato ou razão Mg/P) e o teor de água em relação aos materiais secos (razão a/ms). Para tal, utilizou-se análises estatísticas de regressão, onde concluiu-se que a área superficial do MgO e a razão Mg/P afeta o tempo de endurecimento, porém a relação a/ms foi considerada não significativa.

Palavras-chave: C*imento de fosfato de magnésio, área superficial, óxido de magnésio, fosfato de amônio.*

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento dos cimentos de fosfato originou-se a partir da busca por ligantes com endurecimento rápido para a área de odontologia. Mas nos últimos anos, diversos estudos sobre o cimento de fosfato de magnésio (CFM) foram desenvolvidos, com ênfase em sua aplicação para a construção civil[(1)], buscando analisar suas principais propriedades, tais como tempo de pega e resistência mecânica[(2)]. O CFM possui elevada resistência química e mecânica, devido à predominância das ligações iônicas/covalentes, análogas às que existem nas cerâmicas convencionais, ao contrário das forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio observadas no cimento Portland[(3)].

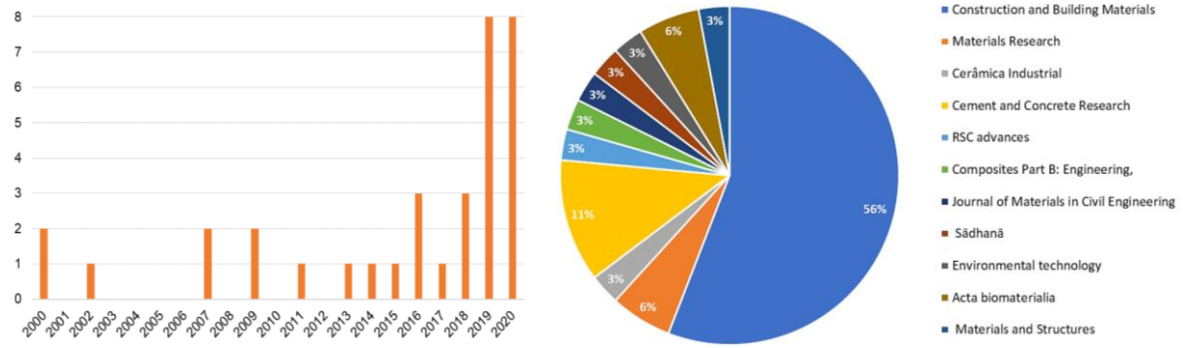
Com um potencial iônico moderado e uma basicidade fraca, o óxido de magnésio (MgO), obtido da magnésia calcinada à morte sob temperaturas acima de 1200ºC, reage de maneira satisfatória

com um sal de fosfato solúvel, a exemplo do dihidrogenofosfato de amônio (NH_4H_2PO4 ou ADP) ou diamônio [$(NH_4)_2H_2PO_4$], para formar um ligante de pega acelerada[4]. Contudo, sem a utilização de meios para retardar as reações, o endurecimento ocorre de forma rápida e com alta liberação de calor[5], podendo restringir sua aplicação no setor da construção civil.

Assim, a queima do MgO adequa-se como estratégia para o controle das reações, pois, sob altas temperaturas, há a coalescência das partículas, que se unem em partículas maiores, com consequente redução da área de superfície disponível[6]. Por sua vez, estas partículas dissolvem-se em água mais lentamente, liberando de forma gradual os cátions necessários à formação das fases cristalinas[7,6]. Dessa forma, para o pleno desenvolvimento da resistência mecânica, como também para o controle no tempo de endurecimento, altos valores de área superficial das partículas não são indicadas. No entanto, a literatura carece de análises mais profundas sobre a influência da área superficial do MgO nas propriedades do CFM. Em vista disso, o presente trabalho fez um levantamento dos dados disponíveis na literatura a respeito dos avanços sobre o tema, com o intuito de entender os fatores relacionados ao tempo de pega do CFM, bem como a influência da área superficial do MgO.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foi desenvolvida investigação exploratória com base em artigos publicados a partir do ano de 2000 até junho de 2020, através dos bancos de dados *Web of Science* e *ScienceDirect* com as palavras-chaves: *cement magnesium phosphate*, *ammonium phosphate*, *magnesium oxide*. Visou-se identificar os trabalhos onde foram empregados como matéria-prima o óxido de magnésio (MgO) e o fosfato de amônio (ADP). Essa busca gerou um total de 34 artigos. Os resultados do mapeamento bibliográfico permitiram um melhor entendimento sobre o perfil das publicações. A Figura 1a apresenta as publicações vinculados ao tema, em que se observa um aumento a partir de 2019. Na Figura 1b, as produções científicas relativas ao tema foram classificadas conforme veículo de publicação, percebendo-se que parcela significativa dos artigos publicados (56%), estão vinculados à *Construction and Building Materials*, seguida pela *Cement and Concrete Research* (11%), evidenciando o caráter inovador do tema e seu reconhecimento.



(a) (b)

Figura 1. Mapeamento bibliográfico sobre o número de publicações relacionados ao tema (a) e distribuição das pesquisas avaliadas por periódicos indexados (b).

A Figura 2 exibe os países com maior número de contribuições ao tema, tendo a China o maior número de publicações sobre o tema, seguida pelo Brasil, com 5 trabalhos científicos, desenvolvidos por pesquisadores da Universidade Federal de São Carlos e Universidade Federal da Bahia. Os demais países com pesquisas desenvolvidas sobre o tema são Espanha (2), França (2), Paquistão (2) e Reino Unido (1).

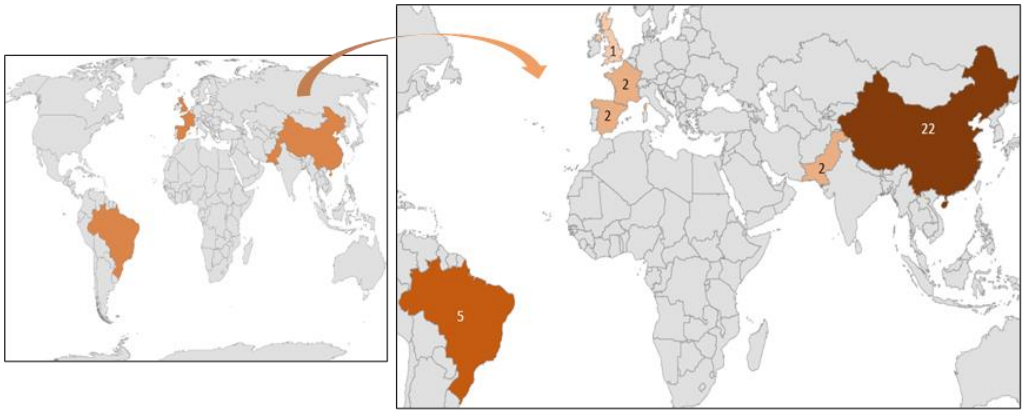


Figura 2. Distribuição geográfica das pesquisas desenvolvidas a respeito do cimento de fosfato de magnésio produzidos com MgO e ADP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização geral dos dados analisados

As medidas de tendência central do conjunto de dados levantados, referente aos parâmetros Mg/P, relação a/ms e área superficial BET (AS_{BET}), estão organizadas na Tabela 1. Percebe-se o baixo teor de água utilizado nas pesquisas para a preparação do CFM e o alto teor de MgO em relação ao ADP. Qin *et al.*[8] destacaram que um teor mínimo de água, em relação a quantidade do sal de fosfato, deve ser utilizado, garantindo apenas a dissolução dos reagentes para formação das fases cristalinas ligantes da matriz. Um maior teor de MgO, por sua vez, está relacionado ao aumento da resistência à compressão e maior estabilidade das matrizes[9].

Tabela 1- Medidas de tendência que caracterizam os principais parâmetros de dosagem do CFM.

Parâmetros	Moda	Mediana	Máximo	Mínimo
a/ms[*1]	0,16	0,18	0,07	0,57
M/P[*2]	8,56	6,66	14,00	1,00
AS_{BET} (m^2/g)	0,62	0,65	49,43	0,11

[*1] Relação água/materiais secos [*2] Razão molar entre MgO e fosfato

Principais técnicas utilizadas para avaliação do tempo de pega do CFM

A respeito do processo de endurecimento, com o aumento da área superficial do MgO, os grãos são facilmente dissolvidos e, consequentemente, os íons Mg^{2+} são disponibilizados mais rapidamente para as reações de formação, levando ao desenvolvimento das fases cristalinas e redução no tempo de pega[8]. Entre os textos analisados, o tempo de pega foi determinado, principalmente, por meio da agulha de Vicat, considerando os critérios de início e fim de pega normalizados para o cimento Portland. As medidas de calorimetria também foram utilizadas para análise do tempo de pega, uma vez que a formação das fases no CFM é um processo exotérmico, associando o pico máximo de temperatura à ocasião da pega[3].

Os dados aqui recolhidos permitiram constatar a relação entre o tempo transcorrido para surgimento do pico exotérmico e a pega (Figura 3). Destaca-se que conforme o tempo de pega se aproxima da temperatura de decomposição (55ºC) da fase cristalina principal estruvita[10], há uma queda acentuada nos valores medidos de tempo de pega, sendo que, abaixo desse patamar, uma diminuição na temperatura de pico leva a tempos de pega sucessivamente maiores. Por

outro lado, a partir de temperaturas superiores a 60°C, há uma tendência de queda no tempo de pega. Ainda foi possível observar que, com tempos de pega menores que 20 min, atingiram-se as maiores temperaturas (aproximadamente 90ºC).

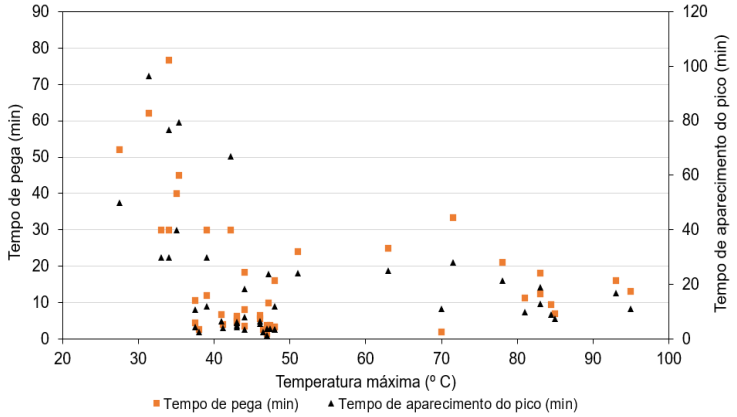


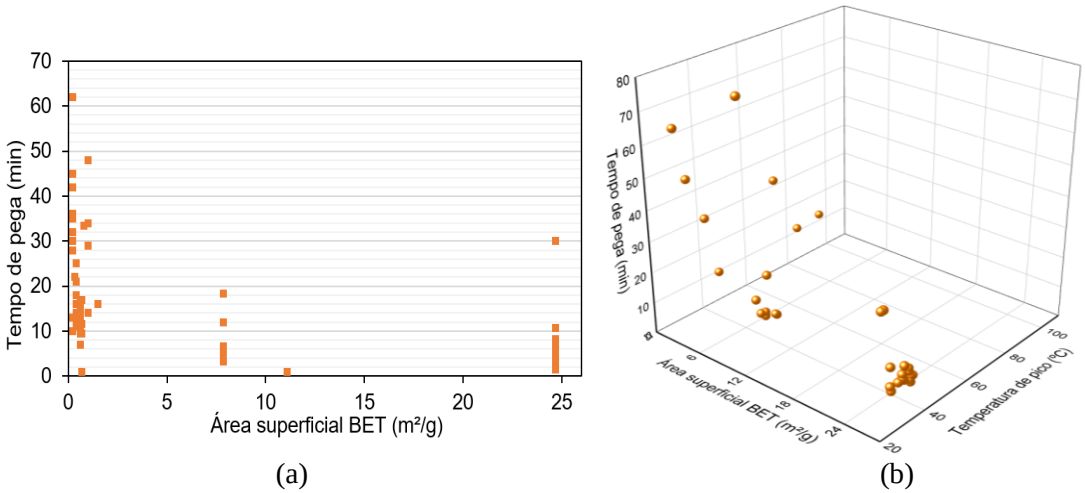
Figura 3. Relação entre o tempo de pega, a temperatura de pico exotérmico e o tempo para aparecimento deste pico no decorrer do processo de endurecimento do CFM.

Influência da área superficial BET do MgO frente ao tempo de pega do CFM

Verificou-se, com a análise de regressão, que a AS_{BET} é um parâmetro significativo para predição do tempo de pega e os coeficientes revelaram a relação inversa entre ambos (Figura 4a). O ponto com tempo de endurecimento igual a 76 min, valor distante dos demais, foi identificado como *outlier*. A organização dos dados sugeriu uma relação exponencial entre as variáveis, confirmada pelo teste de falta de ajuste F, que indicou rejeitar o modelo linear. Conjuntamente, a área superficial e a temperatura de pico exotérmico foram significativas, além dos coeficientes indicarem a relação inversa entre estes fatores e o tempo de pega (Figura 4b).

O teor de água também afeta o tempo de endurecimento, pois seu acréscimo reduz a temperatura máxima atingida durante as reações de formação, com consequente atraso no endurecimento[10]. Todavia, por meio da análise de regressão múltipla entre AS_{BET} e razão a/ms, esta última foi considerada não significativa a 5% ao prever o tempo de pega, no qual, acredita-se que os teores mínimos utilizados nas pesquisas, necessários apenas para dissolução dos reagentes, explique tal situação. Salienta-se ainda, que os coeficientes indicaram a relação inversa entre AS_{BET} e a/ms com o tempo de endurecimento, ou seja, aumentar uma destas variáveis, implica em reduzir o tempo de pega.

Ao prever o tempo de pega, a análise de regressão múltipla entre AS_{BET} e a proporção entre os reagentes Mg/P, indicaram que tais fatores são significativos, a uma significância de 5%. A relação Mg/P influencia o tempo de endurecimento, a partir de uma relação direta, ou seja, o aumento de Mg/P prolonga o tempo de endurecimento (Figura 5). Para valores de Mg/P maiores que 5, percebe-se uma tendência nos dados, no qual, aumentar a proporção Mg/P conduz ao aumento no tempo de pega. Para valores de Mg/P inferiores a 5, a dispersão dos dados foi proeminente, sem uma disposição evidente. Os relatos da literatura indicam que o aumento da quantidade de MgO, até um determinado intervalo, pode aumentar o tempo de endurecimento do CFM e diminuir o pico de temperatura durante as reações de formação[3]. Contudo, não se deve desconsiderar que o acréscimo do MgO também pode elevar o valor do pH da solução, devido a liberação de íons OH^-, e acelerar a reação ácido-base entre o óxido e o sal de fosfato[9].



(a) (b)

Figura 4. Relação entre a área superficial BET do MgO com o tempo de pega (a), considerando também a temperatura de pico exotérmico durante as reações de formação da matriz de CFM (b).

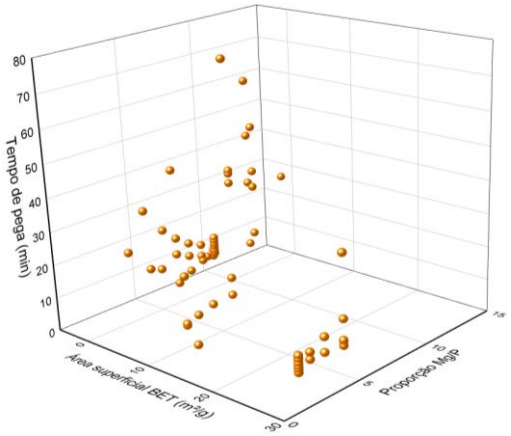


Figura 5. Relação entre a área superficial BET do MgO e a proporção Mg/P no tempo de pega do CFM.

CONCLUSÕES

O tempo de pega, medido de forma indireta por meio do tempo de aparecimento do pico exotérmico, apresentou-se como uma avaliação satisfatória, em que, observou-se que temperaturas de pico abaixo de 50ºC levam a tempos de pega sucessivamente maiores, reforçando o potencial do CFM como um material de interesse para construção civil.

O teor de água não se apresentou como um fator significativo para predição do tempo de pega, quando analisado conjuntamente com a AS_{BET} do MgO, no qual, deve-se aos teores mínimos adicionados nas pesquisas, visando apenas a dissolução dos reagentes e formação das fases ligantes. A relação água/materiais secos (a/ms) igual a 0,16 foi a mais utilizada pelos autores.

A razão Mg/P, em conjunto com AS_{BET} do MgO, mostrou-se significativo na predição do tempo pega. Para valores de Mg/P maior que 5 constatou-se a relação direta entre o aumento de Mg/P e o tempo de pega.

REFERÊNCIAS

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. LIU, Y.; QIN, Z.; CHEN, B. Experimental research on magnesium phosphate cements modified by red mud. Construction and Building Materials, v. 231, p. 117131, 2020b.
6. LI, Y.; SUN, J.; CHEN, B. Experimental study of magnesia and M/P ratio influencing properties of magnesium phosphate cement. Construction and Building Materials, v. 65, p. 177-183, 2014.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. SARKAR, A.K. Hydration/dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems. Journal of Materials Science, v. 26, p. 2514-2518, 1991.

INFLUENCE OF MAGNESIUM OXIDE SURFACE AREA ON THE SETTING TIME OF MAGNESIUM PHOSPHATE CEMENT: A REVIEW

ABSTRACT

Magnesium phosphate cement (MPC) stands out as a ceramic material that solidifies at room temperature through acid-base reactions. This feature strengthens the sustainable performance of this material, as consolidation takes place without high energy expenditure procedures, such as sintering. However, one of the main reagents, magnesium oxide (MgO), is used in its less reactive form (smaller surface area) obtained after burning at high temperatures. This procedure is used as a way of controlling fast reactions and with high heat release during hardening. Thus, in view of the need to understand the influence of the surface area of MgO on the sustainable performance of MPC and its hardening time, this work sought to examine the advances established in this topic. As a pretext, the confluence of the physical characteristics of MgO with the other dosage parameters was evaluated, namely the proportion between the main reagents (Magnesium oxide and the phosphate salt or Mg/P ratio) and the water content in relation to the dry materials (w/dm ratio). For this, statistical regression analysis was used, where it was concluded that the surface area of MgO and the Mg/P ratio affect the hardening time, but the w/ms ratio was considered not significant.

Keywords: *Magnesium phosphate cement, surface area, magnesium oxide, ammonium phosphate.*