

NOVAES; Mariana da Penha¹, SILVA; Luiz Felipe²

RESUMO

1. Resumo

O cimento de fosfato de magnésio (CFM) faz parte do grupo de materiais denominados “Chemically Bonded Ceramics”, que se consolidam através de reações ácido-base em temperatura ambiente. Esta característica é uma vantagem, em relação ao desempenho deste material como ecologicamente sustentável, uma vez que evita procedimentos de alto gasto energético e emissão de CO₂, como a sinterização, comuns aos demais materiais cerâmicos. O cimento de fosfato de magnésio possui alta resistência inicial, elevada resistência à abrasão, alta resistência química além de aceitar diferentes tipos de materiais incorporados à sua matriz. Diante disso, nos últimos anos, pesquisas estão sendo desenvolvidas de modo a melhorar o comportamento deste material frente à questões ambientais utilizando resíduos industriais, como também, para solucionar algumas desvantagens ainda associadas ao CFM, notadamente, a baixa estabilidade do material a água e o rápido endurecimento, restringindo sua utilização como material de construção civil. Isto posto, este trabalho buscou apresentar os avanços a respeito dos principais materiais já incorporados ao CFM, bem como as implicações nas propriedades físico-mecânicas do CFM. Os materiais de destaque são a cinza volante e metacaulim por mostrarem-se eficazes em melhorar o desempenho deste cimento, principalmente aqueles ricos em alumina, que podem ser capazes de evitar a perda de resistência mecânica quando o material encontra-se submerso em água. Todavia, mesmo diante do caráter inovador e fundamental do tema, o número de pesquisas ainda é escassa e demasiadamente recente.

2. Abstract

Magnesium phosphate cement (MPC) is part of the group of materials called “Chemically Bonded Ceramics”, which are consolidated through acid-base reactions at room temperature. This characteristic is an advantage, in relation to the performance of this material as ecologically sustainable, since it avoids procedures of high energy expenditure and CO₂ emission, such as sintering, common to other ceramic materials. The magnesium phosphate cement has high initial resistance, high abrasion resistance, high chemical resistance, in addition to accepting different types of materials incorporated into its matrix. In light of this, in recent years, research has been carried out in order to improve the behavior of this material in the face of environmental issues using industrial waste, as well as to solve some disadvantages still associated with MPC, notably, the low stability of the material to water and the rapid hardening, restricting its use as civil construction material. That said, this work sought to present the advances regarding the main materials already incorporated into the MPC, as well as the implications on the physical and mechanical properties of the MPC. The prominent materials are fly ash, metakaolin and slag from the steel industry because they are effective in improving the performance of this cement, especially those rich in alumina, which may be able to prevent the loss of mechanical strength when the material is found. submerged in water. However, despite the innovative and fundamental nature of the theme, the number of studies is still scarce and too recent.

3. Introdução

O cimento de fosfato de magnésio (CFM) faz parte do grupo de materiais denominados “Chemically Bonded Ceramics”, no qual estão incluídos os sólidos

¹ UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, mariana.penha.novaes@hotmail.com

² UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, luiz9424@gmail.com

inorgânicos que são consolidados e endurecem através de reações químicas em temperatura ambiente (WAGH, 2004; JIA et al., 2019). As reações químicas, que levam ao endurecimento deste cimento, são do tipo ácido-base, não existindo etapa de clinquerização, como no cimento Portland (GARDNER et al., 2015).

Desta maneira, este cimento é considerado ecologicamente sustentável, por emitir menor quantidade de CO₂ e demandar menor gasto energético durante sua fabricação, quando comparado ao cimento Portland convencional (WANG et al., 2019). Segundo Wagh (2004), a geração de CO₂ oriundo do processo de fabricação do CFM é 40% inferior ao emitido durante a produção do cimento Portland.

Os cimentos de fosfato de magnésio possuem diversas vantagens técnicas sobre o cimento Portland convencional, como tempo de endurecimento rápido mesmo sob temperaturas negativas, alta resistência inicial, pouca retração por secagem e melhor resistência à abrasão. Essas propriedades, permitem o uso do CFM em vários tipos de obras de engenharia, especialmente em reparos de emergência de rodovias e pistas de aeroportos.

As desvantagens associadas ao CFM, são principalmente devido a diminuição da resistência mecânica quando em contato com água, rápida reação de hidratação, restringindo o tempo para sua aplicação in situ sob temperatura ambiente, liberação excessiva de calor, além do alto custo ainda associado a produção deste cimento.

No entanto, existem aspectos únicos, como pH neutro (igual a 7) do CFM em sua forma solidificada, que em comparação ao cimento Portland com matriz alcalina (aproximadamente pH igual 12), amplia a escolha dos tipos de materiais a serem incorporados, não apenas como material de enchimento para redução do custo, mas também como adições para aprimorar suas propriedades (KINNUNEN et al., 2018). Este cimento também é amplamente utilizado para a inertização de materiais perigosos (LI et al., 2018).

Nos últimos anos, de modo a tornar este material mais sustentável do ponto de vista econômico e ambiental, muitos autores incorporaram resíduos oriundos de processos industriais em substituição ao óxido de MgO ou ainda como adição à mistura, especialmente os materiais cimentícios suplementares, já utilizados em processos de fabricação do cimento Portland, a exemplo da cinza volante e metacaulim. Em vista disso, este trabalho tem como objetivo principal explorar os principais tipos de materiais incorporados ao cimento de fosfato de magnésio, bem como, a implicações resultantes nas propriedades deste cimento.

4. Adições minerais

Os estudos mencionados a seguir mostraram que a incorporação de novos materiais à mistura, alteram o desempenho do CFM, contudo, estas modificações dependem das propriedades físicas e químicas destes materiais adicionados (JIA et al., 2019).

4.1 Cinza volante

A cinza volante, gerada durante a combustão do carvão para produção de energia, é um subproduto industrial reconhecido como poluente ambiental. No Brasil, o uso de termelétricas pela queima do carvão mineral possui relevância na região Sul, região que se encontram as reservas de carvão do país, com destaque para o estado do Rio Grande do Sul, com 89% das reservas nacionais (ROHDE e MACHADO, 2016).

As cinzas volantes são constituídas por partículas finas e pulverulentas, esféricas, sólidas ou oca, predominantemente vítreas (amorfa). A composição química das cinzas volantes compreende alta porcentagem de sílica (60-65%), alumina (25-30%) e óxido de Ferro III (Fe₂O₃), contudo, podem ser influenciadas pelas propriedades do carvão queimado e pelas técnicas usadas para manuseio e armazenamento (AHMARUZZAMAN, 2010).

A cinza volante (CV) adicionada ao CFM age como enchimento, sendo também capaz de alterar a estética do CFM assemelhando-o ao cimento Portland convencional, por sua cor variar de cinza a preto, dependendo da quantidade de carbono nas cinzas.

Jianming et al. (2019), concluíram que as partículas de CV, devido ao efeito de variação na distribuição granulométrica, diminuem a perda de resistência mecânica,

quando as pastas são submersas em água, assim como, aumentam a resistência química a ambientes sulfatados, uma vez que, os poros são preenchidos, aumentando a densidade da matriz, e dificultando a passagem de água.

Em amostras de cimento, que não entraram em contato com água depois do endurecimento, as partículas de CV preencheram os poros da matriz e levaram ao aumento da resistência à compressão axial (DING et al. 2019). Segundo Chang et al. (2013), as partículas de CV, além de preencherem os vazios, se ligam fortemente aos hidratos de fosfato da matriz endurecida, explicando o aumento da resistência mecânica não somente por fenômenos físicos, mas também por interação química. Os autores relataram, que durante um estudo prévio, o valor máximo da resistência à compressão axial foi encontrado em amostras com 40% em massa de CV, em relação ao total de materiais secos.

Em conformidade com os autores supracitados, Gardner et al. (2015), verificaram uma zona de transição, onde as cenosferas de CV, rodeavam os grandes cristais de struvita, fase ligante principal no CFM, indicando interação química entre os componentes. Adicionalmente, estes autores informaram que a fração vítrea de aluminossilicato proveniente da CV, pode reagir em ambiente inicialmente ácido, formando uma fase secundária que pode melhorar a densificação geral e aumentar a durabilidade do CFMP.

Todavia, Qin et al. (2019) destacaram que, apesar destes estudos revelarem uma possível dissolução dos minerais vítreos nas cinzas volantes em meios ácidos, o mecanismo de reação e seus produtos, ainda não foram totalmente esclarecidos. Com referência à microestrutura, Jianming et al. (2019), descreveram maior presença da fase struvita em pastas produzidas com 10% em massa de cinza volante (CV) em relação ao MgO, quando comparado ao CFM produzido sem CV. Chang et al. (2013) e Gardner et al. (2015), em pastas produzidas com 30% a 50% em massa de CV, narraram presença significativa de fases amorfas na matriz endurecida.

De acordo com Gardner et al. (2015), a adição de cinzas volantes, melhora a fluidez da pasta fresca devido o formato esférico das suas partículas, o que está de acordo com o proposto por Jianming et al. (2019), no qual complementaram, que o aumento da fluidez melhora a dispersão das partículas do pó de MgO calcinado, ampliando a possibilidade de contato entre as superfícies dos componentes alcalinos e ácidos, diminuindo assim, a quantidade de partículas não reagidas nas pastas endurecidas.

O aumento da fluidez, entretanto, está relacionado ao teor ideal de CV, em relação a quantidade de MgO, pois ao ultrapassá-lo há redução no escoamento das pastas. Ding et al. (2019) produziram pastas com 80% de CV, sem afetar negativamente a trabalhabilidade e atribuiu a melhora na fluidez, aos grãos pequenos e esféricos da CV, que ajudam no escoamento das pastas, mesmo com baixo teor de água. No entanto, com adição excessiva de CV, em relação ao teor de MgO, as pastas podem não atender a trabalhabilidade mesmo com acréscimo de água.

Adições minerais, como a cinza volante (CV), influenciam na estabilidade dimensional do CFMP, sendo que em pastas frescas produzidas com CV, há maior expansão em seu volume, em comparação as pastas sem CV (JIANMING et al., 2019). Contudo, Chang et al. (2013) ressaltaram que a fase fosfato de cálcio, formada devido aos íons cálcio presentes na CV, como também o SiO₂, são capazes de preencher os poros capilares, diminuindo a possibilidade de retração em pastas endurecidas de CFMP.

Jiang et al. (2017), relataram que a presença de cloreto de potássio, assim como um aumento no teor de CV entre 0 a 20%, provocaram expansão no CFMP durante o endurecimento. Contudo, ao utilizarem 20% de CV ultrafina, com área superficial específica igual a 15,2 m²/g, houve diminuição das microfissuras e menor variação dimensional do CFM mesmo com a presença de cloreto de potássio.

Chang et al. (2013), informaram que a incorporação de cinza volante não retarda a reação, porém diminui o calor total, proveniente das reações endotérmicas e exotérmicas. Apesar disso, Weng et al. (2019) ao analisarem materiais de

endurecimento rápido para impressão 3D, concluíram que a substituição de 60% do MgO por cinza volante foi eficiente ao aumentar o tempo disponível para o manuseio do CFMP, de 2,98 para 19,4 min devido a menor taxa de reação entre a cinza volante e o KDP, em comparação ao MgO.

4.2 Metacaulim

O metacaulim é tradicionalmente fabricado a partir da calcinação de argilas cauliniticas em temperaturas entre 600 °C a 900 °C, promovendo sua desidroxilação. Contudo, este material também pode ser obtido por meio da moagem e calcinação de argilas especiais (caulim de alta pureza), em baixas temperaturas. Quanto à composição química, estes materiais têm, geralmente, proporções semelhantes de SiO₂ e Al₂O₃, em massa, em torno de 50% e 40%, respectivamente (DO CARMO e PORTELA, 2008; QIN et al., 2019).

O metacaulim adicionado ao CFM, pode aumentar a resistência mecânica, prolongar o tempo de pega e melhorar sua estabilidade quando exposto em água, possivelmente devido ao elevado teor da fase alumina (QIN et al., 2019). Em consonância, Mo et al. (2018), Lv et al. (2019) e Qin et al. (2019), observaram a presença significativa de Al e Si nos produtos hidratados da matriz endurecida, atribuídos à presença do metacaulim, além da presença de aluminossilicatos amorfos e hidratos de fosfato de alumina.

A adição de metacaulim, quando comparada a cinza volante, é mais reativa (MO et al., 2018) e de maior eficácia ao evitar a perda da resistência mecânica do CFM submerso em água por longos períodos (acima de 28 dias) (LV et al., 2019). De modo complementar, Qin et al. (2019), informaram que a incorporação de metacaulim é mais eficiente em manter a resistência à compressão axial em comparação a resistência à tração, quando as amostras de CFM são submersas em água.

Sob cura ao ar, a resistência à compressão aos 28 dias aumentou com a presença do metacaulim de área superficial específica 9,63 m²/g, e seu valor máximo ocorreu em amostras produzidas com 30% em massa de metacaulim, em substituição ao MgO, além disso, não houve alteração na resistência à compressão inicial (1 dia após a moldagem) (QIN et al., 2019). Porém, de acordo com as informações trazidas por Zhang et al. (2020), ao analisarem a adição de metacaulim para adequação do CFM como material de grauteamento, concluíram que a resistência inicial dos rejuntas endurecidos com adição de metacaulim foram menores quando comparados as amostras de referência.

Fan e Chen (2015), ao incluir alumina ao CFM, relataram diminuição no tempo de pega, provavelmente devido à baixa solubilidade deste composto no ambiente reacional do CFM. Para os mesmos autores, a presença da alumina foi associada ao aumento da resistência mecânica, mesmo quando as amostras foram curadas em água, devido à reação entre o dihidrogenofosfato de amônio e alumina, formando fases capazes de reduzir a porosidade e evitar a passagem da água pela matriz endurecida.

5. Considerações finais

As possibilidades de aplicação do cimento de fosfato de magnésio são amplas, uma vez que este material é capaz de aceitar diferentes tipos de adições, melhorando suas propriedades e diminuindo seu custo de produção. Os materiais incorporados ao CFM, como adição ou em substituição ao MgO, mostraram-se eficazes em melhorar seu desempenho, principalmente ao evitar a perda de resistência mecânica quando o material encontra-se submerso em água, destacando os materiais com quantidades significativas de alumina. A cinza volante mostrou-se uma adição viável e capaz de melhorar a trabalhabilidade do cimento, além de diminuir a porosidade da matriz. Porém, as pesquisas relacionadas ao tema, ainda são escassas e demasiadamente recentes.

6. Referências

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. Progress in energy and combustion science, v. 36, n. 3, p. 327-363, 2010.

¹ UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, mariana.penha.novaes@hotmail.com

² UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, luiz9424@gmail.com

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.

DO CARMO, J. B. M.; PORTELLA, K.F. Comparative study of mechanical performance of silica fume and metakaolin mineral admixtures in concrete structures. *Cerâmica*, v. 54, n. 331, p. 309-318, 2008.

ISMAILOV, A.; MERILAITA, N.; SOLISMAA, S.; KARHU, M.; LEVÄNER, 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.

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.

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.

JIA, L.; ZHAO, F.; GUO, J.; YAO, K. Properties and reaction mechanisms of magnesium phosphate cement mixed with ferroaluminate cement. *Materials*, v. 12, n. 16, p. 2561, 2019.

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.

JIANG, Z.; QIAN, C.; CHEN, Q. Experimental investigation on the volume stability of magnesium phosphate cement with different types of mineral admixtures. *Construction and Building Materials*, v. 157, p. 10-17, 2017.

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.

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.

LI, J.; JI, Y.; HUANG, G.; ZHANG, L. Microstructure Evolution of a Magnesium Phosphate Protective Layer on Concrete Structures in a Sulfate Environment. *Coatings*, v. 8, n. 4, p. 140, 2018.

QIN, Z.; ZHOU, S.; MA, C.; LONG, G.; XIE, Y.; CHEN, B. Roles of metakaolin in magnesium phosphate cement: Effect of the replacement ratio of magnesia by metakaolin with different particle sizes. *Construction and Building Materials*, v. 227, p. 116675, 2019.

ROHDE, G.M.; MACHADO, C.S. Quantificação das cinzas de carvão fóssil produzidas no Brasil. *Boletim Técnico, CIENTEC*, v. 36, 2016.

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.

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

WENG, Y.; RUAN, S.; LI, M.; MO, L.; UNLUER, C.; TAN, M.J.; QIAN, S. Feasibility study on sustainable magnesium potassium phosphate cement paste for 3D printing. *Construction and Building Materials*. v. 221, p.595-603, 2019.

ZHANG, Y.; WANG, S.; LI, L.; HAN, J.; ZHANG, B.; HOU, D.; WANG, J.; LIN, C. A preliminary study of the properties of potassium phosphate magnesium cement-based grouts admixed with metakaolin, sodium silicate and bentonite. *Construction and Building Materials*. v. 262, p.119893, 2020.

PALAVRAS-CHAVE: cimento de fosfato de magnésio, desempenho, adições

¹ UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, mariana.penha.novaes@hotmail.com
² UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, luiz9424@gmail.com