



**Maria Arlete Carneiro
Ribeiro de Carvalho**

**Cimentos de fosfato de magnésio: consolidação e
caracterização**



**Maria Arlete Carneiro
Ribeiro de Carvalho**

**Cimentos de fosfato de magnésio: consolidação e
caracterização**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Ana Maria Bastos Costa Segadães, Professora Associada com Agregação do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

o júri

presidente

Professora Doutora Celeste de Oliveira Alves Coelho
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

Doutora Ana Maria Bastos da Costa Segadães
Professora Associada com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutor João António Labrincha Batista
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutora Regina da Conceição Corredeira Monteiro
Professora Associada da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
Nova de Lisboa

Doutor João Carlos de Castro Abrantes
Professor Adjunto da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto
Politécnico de Viana do Castelo

agradecimentos

Quero agradecer à Dr^a Ana Segadães pelo apoio prestado durante os quatro anos e por ter apostado, desde o início, no sucesso deste trabalho.

Ao Dr. Celso Gomes pelo auxílio na interpretação da quantificação de fases e pelo esclarecimento acerca da nomenclatura de fases cristalinas e mineralógicas a adotar.

Ao Instituto Politécnico de Viana do Castelo, pelo suporte financeiro e pelas facilidades concedidas na elaboração dos horários, tendo em conta a redução de carga letiva inerente à concessão da bolsa PROTEC, permitindo a conciliação com os trabalhos efetuados na Universidade de Aveiro.

Aos meus colegas António Labrincha, Carlos Rodrigues, Eduarda Lima, João Abrantes, Manuel Ribeiro, Rosa Venâncio e Manuel Rivas pelo incentivo e compreensão em todos os momentos.

Ao Nuno Vitorino pela preciosa ajuda nos ensaios laboratoriais de espectroscopia de impedâncias, evolução da temperatura e algum MEV/EDS.

Ao Miguel Veiga pela disponibilidade demonstrada na leitura e revisão dos temas de estatística.

A todos os funcionários e técnicos do departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro que, de alguma forma, contribuíram para a execução do trabalho.

Às empresas Kiwi Ibérica – Sociedade Agrícola SA, Fundipor – Produtos para Fundição, Lda, e Esmalglass Portugal – Produtos Cerâmicos SA (em especial à Manuela Simões) pela cedência de amostras que permitiram a execução do trabalho experimental.

À Olga Carneiro e Manuela Pinho pela pré-revisão deste documento.

palavras-chave

Fosfato de magnésio, cimento, reação de hidratação, superfície de resposta.

resumo

A reação entre o óxido de magnésio (MgO) e o fosfato de monoamônio (MAP), à temperatura ambiente, origina os cimentos de fosfato de magnésio, materiais caracterizados pela sua presa rápida e pelas excelentes propriedades mecânicas adquiridas precocemente.

As propriedades finais são dependentes, essencialmente, da composição do cimento (razão molar magnésia:fosfato e utilização de retardantes de presa) mas também são influenciadas pela reatividade da magnésia utilizada. Neste trabalho, a reação foi caracterizada através do estudo da influência da razão molar MgO:MAP (variando de 1:1 até 8:1), da presença e teor de aditivos retardantes (ácido bórico, ácido cítrico e tripolifosfato de sódio) e da variação da área superficial específica da magnésia (conseguida por calcinação do óxido), no tempo de presa, na temperatura máxima atingida e nas fases cristalinas finais formadas.

A reação de presa pode ser comparada à hidratação do cimento Portland, com a existência de 4 estágios (reação inicial, indução, aceleração e desaceleração), com a diferença que estes estágios ocorrem a velocidade muito mais alta nos cimentos de fosfato de magnésio. Este estudo foi realizado utilizando a espectroscopia de impedâncias, acompanhada pela monitorização da evolução de temperatura ao longo do tempo de reação e, por paragem de reação, identificando as fases cristalinas formadas. A investigação do mecanismo de reação foi complementada com a observação da microestrutura dos cimentos formados e permitiu concluir que a origem da magnésia usada não afeta a reação nem as propriedades do cimento final.

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para o estudo e otimização das características finais do produto, tendo-se mostrado um método muito eficaz.

Para o estudo da variação da área superficial específica da magnésia com as condições de calcinação (temperatura e tempo de patamar) usou-se o planeamento fatorial de experiências tendo sido obtido um modelo matemático que relaciona a resposta da área superficial específica da magnésia com as condições de calcinação.

As propriedades finais dos cimentos (resistência mecânica à compressão e absorção de água) foram estudadas utilizando o planeamento simplex de experiências, que permitiu encontrar modelos que relacionam a propriedade em estudo com os valores das variáveis (razão molar MgO:MAP, área superficial específica da magnésia e quantidade de ácido bórico). Estes modelos podem ser usados para formular composições e produzir cimentos com propriedades finais específicas.

keywords

Magnesium phosphate, cement, hydration reaction, response surface.

abstract

The reaction between magnesium oxide (MgO) and mono-ammonium phosphate (MAP), at room temperature, produces magnesium phosphate cements, which are characterized by rapid setting and excellent early mechanical properties.

The final properties depend, essentially, on the cement composition (magnesia:phosphate molar ratio and use of set retardants) but are also affected by the reactivity of the used magnesia. In this work, the reaction was characterized by studying the effect of the MgO:MAP molar ratio (varied between 1:1 and 8:1), the presence and content of retarding additives (boric acid, citric acid and sodium tripoliphosphate) and the changes in the magnesia specific surface area (carried out by calcination of the oxide), on the setting time, maximum temperature reached and developed crystalline phases.

The setting reaction can be compared to the hydration of Portland cement, with four stages (initial reaction, induction period, acceleration and deceleration), but these stages are much faster in magnesium phosphate cements. This study was carried out by impedance spectroscopy, while monitoring the temperature changes during the reaction and, by arresting the reaction, the crystalline phases formed. The investigation of the reaction mechanism was complemented with the observation of the hardened cements microstructure and led to the conclusion that the origin of the magnesia used does not affect the reaction nor the final cement properties.

The response surface methodology was used to study and optimize the final product characteristics, and found to be a very efficient method.

To study the changes of the magnesia specific surface area with the calcination conditions (temperature and soaking time), a factorial design of experiments was used, which enabled the calculation of a mathematical model relating the magnesia specific surface area with the calcination parameters.

The cement final properties (compressive strength and water absorption) were studied using a simplex design of experiments, which enabled the calculation of models relating the particular property with the values of the variables (MgO:MAP molar ratio, magnesia specific surface area and boric acid content). Such models can be used to formulate the composition most adequate to produce a cement with specified properties.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Objetivo do trabalho.....	3
1.2. Referências bibliográficas.....	5
2. Revisão bibliográfica.....	7
2.1. Cimentos de fosfato.....	7
2.1.1. Aplicações dos cimentos de fosfato.....	9
2.1.1.1. Reparações rápidas de estruturas em betão.....	9
2.1.1.2. Refratários.....	10
2.1.1.3. Tratamento de resíduos.....	10
2.1.1.4. Biomateriais.....	11
2.2. Matérias-primas dos cimentos de fosfato.....	13
2.2.1. Compostos de fosfato.....	13
2.2.2. Óxidos de metais.....	15
2.3. Cimentos de fosfato de magnésio (CFM).....	17
2.3.1. Mecanismo de reação e fases formadas.....	17
2.3.2. Fatores que influenciam as propriedades dos CFM's.....	25
2.3.2.1. Razão molar.....	26
2.3.2.2. Quantidade de água.....	28
2.3.2.3. Temperatura de cura.....	29
2.3.2.4. Características do MgO.....	30
2.3.2.5. Aditivos.....	32
2.3.2.5.1. Retardantes.....	32
2.3.2.5.2. Agregados.....	35
2.3.2.5.3. Outros materiais.....	36
2.4. Referências bibliográficas.....	38
3. Realização experimental.....	43
3.1. Procedimentos e técnicas de caracterização.....	43
3.1.1. Calcinação do MgO.....	43

3.1.2. Preparação das amostras de cimentos.....	43
3.1.3. Análise química	44
3.1.4. Análise mineralógica	45
3.1.5. Análise de área superficial específica.....	49
3.1.6. Determinação da densidade de pós pelo picnômetro de hélio.....	50
3.1.7. Determinação de distribuição granulométrica.....	52
3.1.8. Análises térmicas	53
3.1.9. Análise microestrutural.....	53
3.1.10. Determinação do pH.....	54
3.1.11. Determinação da evolução da temperatura durante a reação	54
3.1.12. Determinação da resistência elétrica	55
3.1.13. Paragem da reação	60
3.1.14. Resistência mecânica à compressão	60
3.1.15. Densidade, porosidade e absorção de água de materiais consolidados	63
3.2. Superfícies de resposta.....	64
3.2.1. Planeamento fatorial	65
3.2.2. Planeamento simplex	69
3.3. Referências bibliográficas.....	74
4. Resultados e discussão	77
4.1. Caracterização de reagentes	77
4.1.1. Análise química	78
4.1.2. Identificação de fases cristalinas	79
4.1.3. Análise térmica	71
4.1.4. Área superficial específica e microestrutura de pós	86
4.1.5. Distribuição granulométrica de pós	92
4.2. Caracterização da reação.....	95
4.2.1. Influência da razão molar	98
4.2.2. Influência de aditivos	107
4.2.3. Influência da área superficial específica da magnésia.....	114
4.2.4. Comportamento térmico de cimentos consolidados.....	118
4.2.5. Conclusão parcial	124

4.3. Estudo do mecanismo de reação	127
4.3.1. Variação da resistência elétrica e da temperatura	127
4.3.2. Caracterização das fases formadas durante a reação	141
4.3.3. Conclusão parcial.....	160
4.4. Modelos de superfície de resposta	165
4.4.1. Estudo da área superficial específica da magnésia	165
4.4.1.1. Modelos ASE = f (T, t).....	166
4.4.1.2. Validação dos modelos.....	175
4.4.2. Propriedades finais.....	176
4.4.2.1. Construção do modelo experimental.....	180
4.4.2.2. Validação dos modelos.....	198
4.4.3. Conclusão parcial.....	199
4.5. Observações finais.....	200
4.5.1. Reatividade da magnésia	200
4.5.2. Modelos das propriedades finais.....	204
4.5.3. Aplicações práticas	207
4.6. Referências bibliográficas	210
5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	215
5.1. Conclusões	215
5.2. Sugestões para trabalhos futuros	217

1. Introdução

Os cimentos formados a partir da mistura entre um componente ácido e outro básico (denominados, por isso, cimentos ácido-base) são materiais cerâmicos moldáveis à temperatura ambiente, que atingem rapidamente a presa e adquirem elevada resistência mecânica precocemente. Entre eles destacam-se os cimentos de presa rápida (de segundos a horas, dependendo dos aditivos usados), formados a partir da reação química entre uma solução aquosa de fosfatos (ácidos) e o óxido de magnésio (básico).

As propriedades ligantes dos materiais à base de óxido de magnésio e fosfato são conhecidas há muito tempo, havendo registros de habitações construídas com misturas de rochas (fonte de magnésio) e dejetos de animais (fonte de fosfato). Veio a verificar-se mais tarde, como foi o caso de Chernobyl, que essas habitações são mais resistentes a radiações nucleares do que habitações mais modernas. Foram também encontrados vestígios de materiais ligantes à base de óxido de magnésio na Grande Muralha da China e em *stupas*, na Índia [1, 2], construções que ainda se mantêm ao fim de vários séculos de existência mesmo estando, algumas delas, sujeitas ao impacto de multidões de turistas.

Até ao fim do séc. XIX foram utilizados, em todo o mundo, cimentos naturais para a construção de diversas estruturas. Um dos materiais mais conhecidos e utilizados nos Estados Unidos foi o cimento Rosendale, produzido a partir de dolomite na região que lhe deu o nome. A ponte de Brooklyn e o pedestal da estátua da Liberdade, em Nova Iorque, são exemplos de construções que usaram este tipo de cimento natural [2, 3].

Com o aparecimento do cimento Portland, no início do séc. XX, todos os outros materiais ligantes entraram em desuso e passaram a fazer parte da história. O cimento Portland passou a ser uma das substâncias mais consumidas pelo Homem, sem preocupações com questões como o consumo energético, a extração e consumo de recursos não renováveis, as emissões gasosas durante a produção ou mesmo as elevadas quantidades de resíduos de construção e demolição.

As preocupações ambientais da sociedade atual começaram a ganhar relevo em 1972 com a realização da 1ª Conferência das Nações Unidas sobre o Ambiente, em Estocolmo, e a expressão “desenvolvimento sustentável” entrou definitivamente para o vocabulário. A indústria da construção, um dos setores de atividade mais ativo, consome grandes quantidades de matérias-primas e energia. A sustentabilidade do setor da construção passa pela investigação e desenvolvimento de materiais de construção mais amigos do ambiente. A produção de materiais com menor consumo de energia, com a incorporação de resíduos, maior durabilidade e reciclabilidade, podem ser soluções e contributos para a sustentabilidade dos materiais de construção.

Este desafio ambiental originou, progressivamente, a investigação e desenvolvimento de novos materiais de construção que satisfizessem os requisitos anteriores e tornassem a indústria da construção uma atividade sustentável. São conhecidos e usados, hoje em dia, materiais de construção alternativos denominados materiais ecológicos quer por proporcionarem poupança energética no fabrico e/ou utilização, quer por incorporarem diversos resíduos industriais que atenuam o consumo crescente de matérias-primas escassas.

Também por isso foram retomados os estudos acerca dos cimentos naturais, de grande importância histórica. Os conhecimentos empíricos ancestrais deixam evidente a necessidade de um maior conhecimento acerca destes materiais ligantes.

Em 2004 reiniciou-se a produção de cimento Rosendale estando a ser utilizado, essencialmente, para recuperação e restauro de monumentos [3].

Relativamente aos cimentos de fosfato de magnésio, a sua importância comercial foi reconhecida em 1947 com o registo da primeira patente [4]. O interesse crescente por novos materiais com propriedades físico-químicas especiais, obtidas por processamento à temperatura ambiente, reavivou o interesse pelos chamados *chemically bonded ceramics*, que incluem os cimentos de fosfato de magnésio.

Os estudos mais recentes têm sido no sentido de otimizar, para a aplicação final desejada, as diversas propriedades, nomeadamente a resistência mecânica, durabilidade, características de trabalhabilidade e tempo de presa (razoavelmente longo para facilitar a

moldagem, mas suficientemente curto para permitir reparações rápidas), e compatibilidade com outros materiais, aliando custos de comercialização relativamente baixos. Estes estudos procuram esclarecer o mecanismo da reação de consolidação para que se possam conhecer e controlar os fatores que influenciam as propriedades finais dos cimentos de fosfato de magnésio.

1.1. Objetivo do trabalho

Este trabalho terá por objetivo, estudar a consolidação e caracterizar os cimentos de fosfato de magnésio, contribuindo para o esclarecimento do mecanismo de consolidação que ainda permanece imperfeitamente explicado. Apesar de serem conhecidos e utilizados em várias aplicações, as relações entre propriedades e ingredientes (quantidades e características) ainda são, muitas vezes, fruto de tentativa e erro. O contributo primordial deste trabalho será a quantificação daquelas dependências por forma a poder formular composições e produzir cimentos com propriedades finais específicas.

Para tal, será estudado o efeito sobre a reação de cura (tempo de início de presa, trabalhabilidade, gases libertados, temperatura atingida), microestrutura (tipo de fases, sua morfologia e distribuição) e as características finais do cimento consolidado (resistência mecânica, absorção de água) de fatores como o tipo e as proporções dos reagentes, o tamanho de grão e a área superficial do MgO, o teor de água, a presença e o tipo de aditivos.

Atendendo à forte influência das características da magnésia, naturalmente determinadas pelo processo de obtenção do óxido a partir do precursor natural, investigou-se ainda, a possibilidade da utilização de matérias-primas alternativas, fontes de MgO, nomeadamente o carbonato de magnésio.

Nas secções que se seguem é feita uma revisão bibliográfica do tema e uma pesquisa dos fatores que influenciam as propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio (capítulo 2).

No capítulo 3 são descritos os métodos utilizados para a realização experimental do trabalho.

No capítulo 4 é feita a apresentação e discussão dos resultados obtidos e, por fim, o capítulo 5 destina-se à conclusão e propostas de trabalhos futuros.

No final de cada capítulo é apresentada a lista de referências citadas, podendo a mesma referência ser citada em vários capítulos.

1.2. Referências bibliográficas

- [1] G. Swanson, Magnesium oxide, magnesium chloride, and phosphate-based cements, <http://www.greenhomebuilding.com/pdf/MgO-GENERAL.pdf>, 21/01/13.
- [2] M. Adel El-Gammal, A. M.H. El-Alfy, N. M. Mohamed, Using magnesium oxide wallboard as an alternative building façade cladding material in modern Cairo buildings, *Journal of Applied Sciences Research* 8 (2012) 2024-2032.
- [3] <http://www.rosendalecement.net/>, 26/04/13.
- [4] D.A. Hall, R. Stevens, B. El Jazairi, Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 1550-1556.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Cimentos de fosfato

Dentro da classe de materiais cerâmicos há um grupo classificado como cimentos inorgânicos, que engloba compostos como gesso, cal hidráulica e cimento Portland. Podem ainda ser distinguidos dois tipos de cimentos: hidráulicos e não-hidráulicos. Um cimento cujo endurecimento se deve apenas à secagem é um cimento não-hidráulico, enquanto que um material cujo endurecimento se deve à hidratação dos compostos nele presentes e onde a água participa na reação química, é considerado um cimento hidráulico.

O cimento Portland é um cimento hidráulico, cuja característica principal é a formação de presa e endurecimento devido a fenômenos de hidratação dos compostos que o constituem, quando lhe é adicionado água.

Uma outra classe de cimentos é a dos cimentos formados a partir de uma reação entre um ácido e uma base (cimentos ácido-base) que, à temperatura ambiente, originam materiais com propriedades semelhantes à dos materiais cerâmicos, nomeadamente no que se refere à densidade e dureza. São exemplos: os cimentos poliméricos (policarboxilatos, polialcanoatos, etc.), os cimentos de oxissais (oxicloreto e oxissulfato), e os cimentos de fosfato.

As propriedades ligantes de materiais à base de fosfato são conhecidas há muitos anos, apresentando um vasto leque de possíveis aplicações. Inicialmente foram desenvolvidos para a obtenção de cimentos para aplicações odontológicas mas, hoje em dia, são possíveis, entre outras, as aplicações de cimentos de fosfato como materiais para construção civil [1-3], tratamento de resíduos perigosos [1, 4, 5], indústria de refratários [1, 6, 7] e biomateriais [1, 8, 9].

A Figura 2.1 é uma representação de algumas das aplicações possíveis dos cimentos de fosfato.

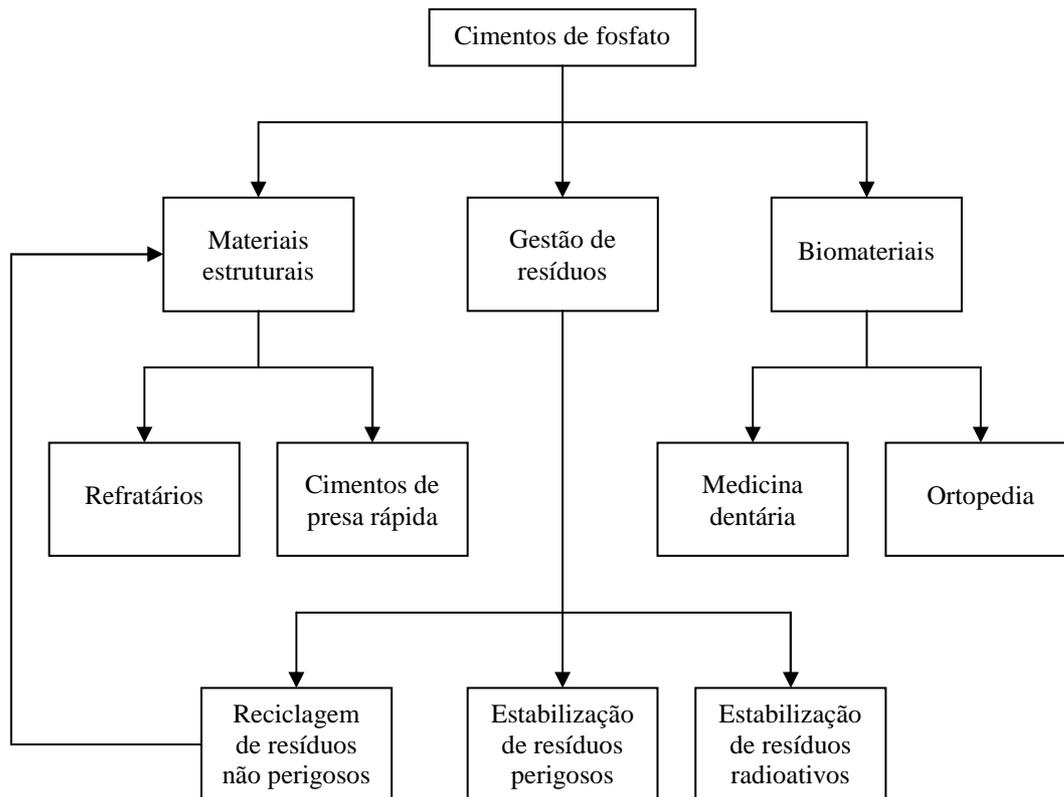


Figura 2.1 – Possíveis aplicações dos cimentos de fosfato (adaptado de [1]).

Os cimentos de fosfato são obtidos a partir de matérias-primas naturais, com pouca ou nenhuma necessidade de processamento, o que os torna mais baratos do que outros tipos de cimentos. Como são formados a partir de reações ácido-base, são neutros e estáveis numa larga gama de valores de pH. São inorgânicos e não-tóxicos [1].

Estes materiais são obtidos através de reações entre um fosfato (de potássio, amónio ou alumínio) e um óxido metálico (de magnésio, cálcio, zinco ou ferro), desenvolvendo presa à temperatura ambiente.

2.1.1. Aplicações dos cimentos de fosfato

2.1.1.1. Reparações rápidas de estruturas em betão

Muitas das estruturas de betão, como pontes e estradas, deterioram-se com a utilização e a sua recuperação é dispendiosa e provoca inúmeros problemas relacionados com a interrupção de utilização, durante longos períodos de tempo, se se usarem os materiais tradicionais para a sua reparação. Ao longo dos anos foram desenvolvidos diversos materiais com propriedades ligantes, que desenvolvem presa à temperatura ambiente, com a finalidade de efetuar reparações rápidas em estruturas de betão, mantendo elevada resistência mecânica e compatibilidade com o cimento antigo. Para as reparações rápidas de zonas degradadas de estradas, pontes, pavimentos e estruturas de betão em geral, onde a resistência mecânica elevada e o reduzido tempo de presa são os fatores principais, podem ser utilizados os cimentos de fosfato de magnésio.

A compatibilidade dos cimentos de fosfato de magnésio com o cimento Portland tradicional, é um dos parâmetros mais importantes a considerar na eficácia das reparações rápidas em construção civil.

Yang *et al.* [2, 3, 10] estudaram a resistência das ligações entre cimentos de fosfato de magnésio e cimento Portland, concluindo que as ligações e a estabilidade volúmica é bastante elevada sendo, por isso, bastante indicados para a reparação rápida de pequenas fissuras ou buracos em pavimentos e estradas, mesmo em condições climatéricas adversas onde são usados produtos químicos para impedir a formação de gelo, que aumentam drasticamente a degradação do cimento Portland.

É prática corrente a utilização de fibras para reforço, tal como nos cimentos tradicionais, com o objetivo de aumentar a tenacidade destes materiais. Estes compósitos tornam-se também mais resistentes a esforços de flexão, à fadiga e ao impacto. No entanto, a melhoria destas propriedades depende de fatores como o tipo de fibra usado, o seu tamanho, a quantidade e dispersão na matriz, além das propriedades inerentes à matriz [11].

2.1.1.2. Refratários

Na indústria de refratários os cimentos de fosfato têm particular interesse devido às elevadas temperaturas de fusão da maioria dos fosfatos.

A estabilidade dos cimentos de fosfato a temperaturas elevadas é uma das características importantes que origina o interesse na sua aplicação na indústria de refratários, já que os cimentos tradicionais não apresentam esta característica. Wagh [1] salienta ainda o facto de estes cimentos poderem ser facilmente vazados e moldados nas formas pretendidas e sinterizados a elevadas temperaturas, mantendo as características de resistência mecânica até 1300°C.

Hipedinger *et al.* [6, 7] compararam refratários de cordierite tradicionais com outros obtidos com matérias-primas que proporcionavam o desenvolvimento de ligações magnésia-fosfato. As propriedades finais estudadas indicaram que estes materiais exibem bom desempenho mecânico à flexão, quer a frio, quer a quente, tendo apresentado valores superiores aos dos refratários tradicionais, podendo também ser usados em situações adversas de choque térmico, pois revelaram excelentes valores de coeficiente de expansão térmica.

Além das características já mencionadas, Decker [12] refere ainda outras vantagens na utilização de materiais à base de fosfato, para a indústria de refratários, como sendo a capacidade de cura rápida ou em tempos extremamente curtos e a boa ligação que apresentam relativamente a outros materiais já existentes, o que possibilita a reparação rápida, reduzindo tempos de paragem de fornos. Também a resistência a ataques químicos quer de gases quer de metais fundidos é outra vantagem considerada pelo mesmo autor.

2.1.1.3. Tratamento de resíduos

Os resíduos industriais, quer sejam considerados perigosos ou não, constituem um problema ambiental e a sua recuperação/reutilização é, permanentemente, objeto de estudo.

Durante muitos anos foi usado o cimento Portland tradicional para o encapsulamento de resíduos radioativos por apresentar diversas vantagens quer económicas quer de facilidade

de produção e preparação. No entanto, foi verificado que as elevadas temperaturas atingidas durante a hidratação do cimento e o pH alcalino do produto final produzido, podem induzir reações com alguns dos resíduos encapsulados que comprometem a durabilidade e o bom desempenho do sistema [13]. Os cimentos de fosfato foram estudados como alternativa ao cimento Portland, já que originam materiais bastante resistentes à água e gelo e menos reativos, características que os tornam mais fiáveis para o tratamento de resíduos perigosos e apresentam-se como soluções eficazes para a incorporação de resíduos minerais [1, 14], metais pesados [1, 15-17] ou resíduos nucleares e radioativos [1, 4, 5, 17].

Uma técnica desenvolvida pelo Laboratório Nacional de Argonne, Estados Unidos, e patenteada há alguns anos [18], consiste no encapsulamento destes resíduos em materiais cerâmicos, a que os autores chamaram “Ceramicrete®”. Estes materiais são compostos de fosfato de potássio e magnésio ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) e de *newberyite*¹ ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) e são o resultado da mistura de MgO com KH_2PO_4 e com H_3PO_4 , respetivamente. Inicialmente o Ceramicrete® foi desenvolvido para o encapsulamento de materiais perigosos. A incorporação de diversos resíduos neste cimento, como cinzas, resíduos minerais e fibras, dá origem a materiais com diversas finalidades que encontram novas oportunidades de utilização [1, 19].

2.1.1.4. Biomateriais

Na medicina, os compostos de fosfato são conhecidos desde 1920 e o seu interesse foi aumentando ao longo do tempo com o desenvolvimento de novos materiais, abrindo perspectivas a novas utilizações, quer na ortopedia quer na medicina dentária, devido à sua excelente biocompatibilidade.

¹ A nomenclatura das fases mineralógicas adotada neste trabalho é a indicada pela IMA (*International Mineralogical Association*) de acordo com a CNMNC (*Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification*). Quando não haja tradução para português será indicado o nome da fase mineralógica em inglês.

No caso da medicina dentária os cimentos de fosfato de zinco são utilizados desde há muitos anos. Obtidos por calcinação do óxido de zinco e neutralização parcial do ácido fosfórico com hidróxido de zinco e/ou alumínio, originam um material cujo tempo de presa é suficiente para a mistura dos componentes e aplicação pelo dentista [1].

Já no caso da ortopedia, os sistemas utilizados são de cimentos de fosfato de cálcio devido à formação de hidroxiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), composto que está presente, naturalmente, no organismo humano, nomeadamente nos ossos. Os cimentos de fosfato de cálcio desenvolvem hidroxiapatite à temperatura ambiente ou à temperatura do corpo humano, tornando-os excelentes materiais para regeneração e/ou substituição de ossos, bem como sistemas de transporte e libertação controlada de fármacos [8, 9, 20].

Ginebra *et al.* [9, 20] consideram que os cimentos de fosfato de cálcio apresentam diversas vantagens relativamente aos materiais cerâmicos de fosfato de cálcio usados na forma de granulados e produzidos por sinterização, nomeadamente a facilidade de moldagem e injeção em cavidades ósseas, tornando a técnica menos agressiva e menos invasiva do que as técnicas convencionais. Além disso, o composto formado (hidroxiapatite) apresenta uma microporosidade que, aliada à baixa temperatura de reação, permite a incorporação de medicamentos como antibióticos e anti-inflamatórios, entre outros, possibilitando a administração progressiva e controlada desses medicamentos por forma a manter um nível adequado e constante no organismo, durante longos períodos de tempo.

No entanto, segundo os mesmos autores, a produção de cimentos de fosfato de cálcio com medicamentos incorporados não é uma tarefa fácil. Primeiro porque a indústria dos referidos cimentos não tem conhecimentos farmacêuticos e, vice-versa, a indústria farmacêutica não tem *know-how* acerca da produção de cimentos de fosfato de cálcio. Além disso, os autores afirmam que deveria ser o médico a escolher o medicamento necessário antes da implantação do dispositivo transportador, já que pode haver casos específicos de necessidade medicamentosa. Por isso os sistemas deveriam estar munidos com distintos medicamentos, o que também não é viável pois poder-se-ia correr o risco de degradação de propriedades dos dispositivos transportadores, por reações adversas entre alguns medicamentos e os cimentos de fosfato de cálcio [9, 20].

Pelo que foi exposto verifica-se que, apesar dos cimentos de fosfato serem conhecidos há muitos anos e utilizados em variadíssimas aplicações persiste, ainda, controvérsia sobre o mecanismo das reações que ocorrem durante a sua consolidação e os fatores que as influenciam. Na maior parte dos casos, também as composições são formuladas de forma empírica por não existir uma relação clara que traduza a dependência entre as propriedades finais desejadas e os fatores que as afetam. Daí a necessidade de aprofundar o conhecimento daquelas reações e procurar um método que permita otimizar as composições.

2.2. Matérias-primas dos cimentos de fosfato

2.2.1. Compostos de fosfato

O fósforo é um elemento químico necessário ao desenvolvimento das plantas e animais. Nos humanos é essencial para o crescimento e formação quer do esqueleto quer do sistema nervoso. O fósforo queima espontaneamente em ar e forma o pentóxido, P_2O_5 , pó extremamente higroscópico que facilmente reage com a água para formar ácido fosfórico, H_3PO_4 . Por sua vez este ácido quando reage com compostos alcalinos origina fosfatos.

Estes compostos de fosfato são estruturas poliméricas e, por policondensação (ou polimerização por condensação, que é um fenómeno de polimerização de monómeros não-vinílicos), formam longas cadeias lineares ou estruturas em anel [1, 21, 22]. São conhecidos também por fosfatos condensados por conterem mais que um átomo de fósforo e ligações P-O-P.

Na molécula de H_3PO_4 existe um grupo tetraédrico PO_4^{3-} e ligações por pontes de hidrogénio. A policondensação deste ácido, numa primeira etapa, origina o ácido pirofosfórico, $H_2P_4O_7$. Na continuação da condensação haverá repetição deste conjunto, n vezes, com a formação de uma cadeia linear cujo anião pode ser representado pela fórmula $[P_nO_{(3n+1)}]^{(n+2)-}$ [1, 22] ou a cadeia esquematizada, segundo Karpukhin *et al.* [21] conforme Figura 2.2:

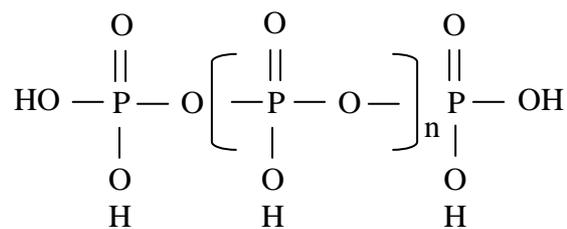


Figura 2.2 – Esquema de cadeia linear de fosfatos [21].

Estes polifosfatos podem ter ainda nomenclatura específica: quando $n = 1$ os compostos são conhecidos por ortofosfatos, quando $n = 2$ formam-se os pirofosfatos e quando $n = 3$ obtêm-se os tripolifosfatos. Com $n > 4$ as longas cadeias de compostos são designadas por metafosfatos.

Na formação de fosfatos com estruturas cíclicas ou em anel (metafosfatos cíclicos) a unidade estrutural base é representada por $[\text{PO}_3]_n^{n-}$ com $3 \leq n \leq 10$. No entanto, os compostos com $n = 3$ e 4 (Figura 2.3) são os mais comuns e mais estáveis. Para designar estes compostos durante muito tempo utilizou-se o prefixo “meta” mas a designação de ciclofosfatos é agora preferida [23].

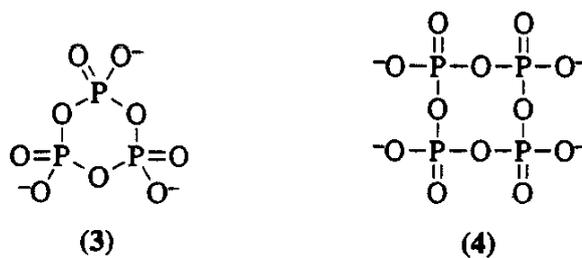


Figura 2.3 – Esquema de estruturas cíclicas de fosfatos com $n=3$ e $n=4$ [24].

Na preparação de cimentos de fosfato são normalmente utilizados os ortofosfatos e fosfatos de cadeias lineares. As soluções aquosas de fosfato apresentam como unidade base o tetraedro PO_4^{3-} que, por sua vez, forma estruturas tridimensionais diversas utilizando, essencialmente, ligações covalentes e de hidrogénio. Nos cristais formados em cimentos de

fosfato podem ainda existir ligações de van der Waals com as moléculas de hidratação do composto.

As condições para formar um cimento de fosfato estão muito dependentes da velocidade de reação entre os reagentes utilizados e quanto mais baixa for essa velocidade maior o controle que se pode ter sobre a reação. Como a velocidade de reação está diretamente relacionada com a solubilidade, quanto menor a solubilidade do fosfato menor será a velocidade de reação.

Os fosfatos são insolúveis em água com exceção dos compostos de amónio e de metais alcalinos [25]. São precisamente estes os fosfatos selecionados para a formação de cimentos e, como têm uma solubilidade relativamente elevada, não será este fator a controlar a velocidade de reação.

2.2.2. Óxidos de metais

Quando um óxido metálico é misturado a uma solução aquosa (ácida) de fosfato, dissolve-se, aumenta o pH da solução e os cátions que ficam disponíveis reagem com os aniões fosfato, formando um gel. A reação inicia-se com um arrefecimento da mistura, devido à solubilização quer do fosfato quer do óxido (reações endotérmicas) mas a continuação da mistura origina libertação de calor devido ao facto de a reação ácido-base ser exotérmica, que compensa o arrefecimento inicial.

A solubilidade do óxido é um dos fatores fundamentais no controlo da velocidade da reação de formação de cimentos de fosfato sendo, no entanto, variável: os óxidos de metais monovalentes (metais alcalinos) são solúveis em água, os óxidos divalentes são parcialmente solúveis e os trivalentes têm uma solubilidade muito reduzida. Os óxidos de valência superior a três são praticamente insolúveis, sendo difícil obter cerâmicos por dissolução [26]. Para a obtenção de cimentos de fosfato, a solubilidade dos óxidos não pode ser muito alta (como os monovalentes) pois o resultado final será um precipitado, nem muito baixa pois não haverá reação.

A solubilidade é, em muitos casos, dependente do pH, verificando-se que na presença de íões H^+ (pH ácido) a solubilidade destes óxidos é mais elevada do que em meio neutro ou quando existe predominância de íões OH^- (pH básico).

Para resolver problemas de solubilidade, foram propostos tratamentos específicos para cada óxido de forma a ajustá-la para o objetivo pretendido, quer seja por tratamento térmico quer seja por alteração do seu estado de oxidação [1, 26-28].

O óxido de magnésio origina reações muito rápidas e exotérmicas quando misturado com soluções de fosfato, à temperatura ambiente. Para reduzir a solubilidade deste óxido pode efetuar-se calcinação de forma a diminuir a reatividade podendo ainda, para a obtenção de cimentos de fosfato de magnésio, ser adicionado algum retardante à mistura [1, 26].

O óxido de zinco apresenta o mesmo tipo de reação extremamente rápida quando misturado com uma solução ácida de fosfato. Para ajustar a velocidade de reação é usual proceder à calcinação do óxido e neutralizar parcialmente a solução de fosfato, por mistura com hidróxido de zinco e/ou de alumínio [1].

A solubilidade mais elevada do grupo de óxidos divalentes é a do óxido de cálcio e a reação com soluções de fosfato é extremamente exotérmica. A utilização de sais de cálcio menos solúveis do que o óxido, por combinação com óxidos insolúveis como a sílica ou a alumina, parece ser a solução apropriada para este caso. São exemplos a volastonite ($CaSiO_3$) e o aluminato de cálcio ($CaAl_2O_4$) que, ao reagirem com fosfatos, originam cimentos de fosfato de cálcio muito utilizados em aplicações biomédicas [1].

A obtenção de cimentos de fosfato de alumínio é muito difícil pois a solubilidade da alumina é extremamente baixa à temperatura ambiente, mesmo em soluções ácidas. A solubilidade da alumina pode ser ajustada por aumento da temperatura de reação ácido-base para $150^\circ C$. A esta temperatura a alumina é parcialmente dissolvida na solução de fosfato, forma um gel de $AlH_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ que, por sua vez, reage com a alumina formando um cimento cuja fase principal é a berlinite ($AlPO_4$). Para a densificação pode ser necessário um tratamento térmico posterior ou a utilização de pressão durante o processamento, o que origina aumento de custos de produção deste tipo de materiais [1, 27].

No caso do óxido de ferro trivalente, a solubilidade é demasiado baixa para a obtenção de cimentos de fosfato. No entanto, por simples redução do estado de valência do ferro, utilizando ferro elementar ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe} = 3\text{FeO}$) conseguem obter-se as condições adequadas para a reação entre o óxido e o fosfato, formando hidrogenofosfatos de ferro. Não se trata de um processo muito caro, dado que quer a hematite (Fe_2O_3) quer o ferro metálico são abundantes na natureza. No entanto, a reação posterior com a fonte de fosfato é demasiado exotérmica, sendo necessária a utilização de retardantes de reação [1, 28].

2.3. Cimentos de fosfato de magnésio (CFM)

A importância comercial deste cimento foi reconhecida em 1947 com o registo da primeira patente [29]. Os estudos posteriores foram no sentido do desenvolvimento e melhoria das diversas propriedades, otimizando-as consoante a aplicação final desejada, nomeadamente a resistência mecânica, durabilidade, trabalhabilidade, compatibilidade com outros materiais (quer com o cimento antigo, quer com materiais de reforço, *e. g.* fibras), tempo de presa (razoavelmente longo para facilitar a moldagem, mas suficientemente curto para permitir reparações rápidas), aliadas a custos de comercialização relativamente baixos. Estes estudos basearam-se na identificação e controlo dos fatores que influenciam as propriedades e o mecanismo de reação que origina os cimentos de fosfato de magnésio.

Para uma maior utilização comercial dos cimentos de fosfato de magnésio há ainda muito trabalho a desenvolver, quer no conhecimento dos produtos de reação, quer no mecanismo que rege essa reação.

2.3.1. Mecanismo de reação e fases formadas

A reação entre o MgO e uma fonte de fosfato para a formação de cimentos de fosfato de magnésio é ácido-base, exotérmica, por vezes, com libertação de amónia e tem sido objeto de diversos estudos. Wagh *et al.* [26] consideram que estas fontes de fosfato podem ser H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (*monoammonium phosphate* – MAP), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (*diammonium phosphate* – DAP), $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ou KH_2PO_4 .

O ácido fosfórico pode ser uma das fontes de fosfato mas Wagh [1] e Finch e Sharp [30] concluem que a reação entre MgO e H₃PO₄ origina um produto que é essencialmente Mg(H₂PO₄)₂.2H₂O que, apesar de apresentar presa, é solúvel em água, o que limita a sua utilização comercial.

Apesar de se tratar de reação ácido-base, há hidrogenofosfatos básicos que reagem com a magnésia, como é o caso de (NH₄)₂HPO₄ que é um fosfato básico e que foi usado por Carvalho e Segadães [31] e por Sugama e Kukacka (num trabalho de 1983 citado por Wagh [1]) para produzir cimentos de fosfato.

Outra fonte de fosfato apontada por Kowalczyk e Palavit [32] é o amidoimidofosfato [H₂NH₄(PO₂NH₂)₂NH] que, na mistura com MgO, liberta lentamente amónia e calor, ao contrário dos fosfatos de amónio.

Na formação de cimentos de fosfato de magnésio podem obter-se diversos produtos de reação, sendo o principal a *struvite* (MgNH₄PO₄.6H₂O), tendo sido detetadas ainda, como fases minoritárias, a *dittmarite* (MgNH₄PO₄.H₂O), a *schertelite* [Mg(NH₄)₂(HPO₄)₂.4H₂O] e a *newberyite* (MgHPO₄.3H₂O) [1, 2, 29, 33-35].

Sarkar [36] e Bhuiyan *et al.* [37] consideram que estas fases se podem transformar umas nas outras, consoante a quantidade de água presente e a temperatura (Figura 2.4).

Através de análises térmicas concluem que a *struvite* é uma fase instável acima de 50°C começando gradualmente a decompor-se libertando H₂O e NH₃ a cerca de 106°C. A *dittmarite*, fase mais estável termicamente, tem a sua decomposição a cerca de 220°C. Em determinadas etapas (antes de perderem as moléculas de NH₃) estas fases podem reidratar e voltar à sua forma inicial ou transformar-se em novas fases. A continuação do aquecimento de ambos os produtos origina uma fase amorfa mas quimicamente identificada como sendo um fosfato de magnésio. A *struvite* desidratada pode reidratar e formar *newberyite*, se tiver libertado todas as moléculas de NH₃. Caso contrário, dependendo da quantidade de NH₃ que tenha sido libertado, pode voltar a formar *struvite*.

Se a *struvite* for aquecida (< 100°C) na presença de excesso de água, perde, gradualmente, amónia e pode transformar-se em *bobierrite* (Mg₃(PO₄)₂.8H₂O). Se a *struvite* tiver um tratamento térmico acima de 100°C perde alguma da sua água e forma *dittmarite*. Por seu

lado a *dittmarite* pode captar água da atmosfera ambiente e voltar a formar *struvite*. Sarkar [36] refere mesmo que a *struvite* é mais estável em água do que em ar.

A desidratação da *newberyite* ocorre a cerca de 160°C, sendo uma reação endotérmica com perda de massa [30].

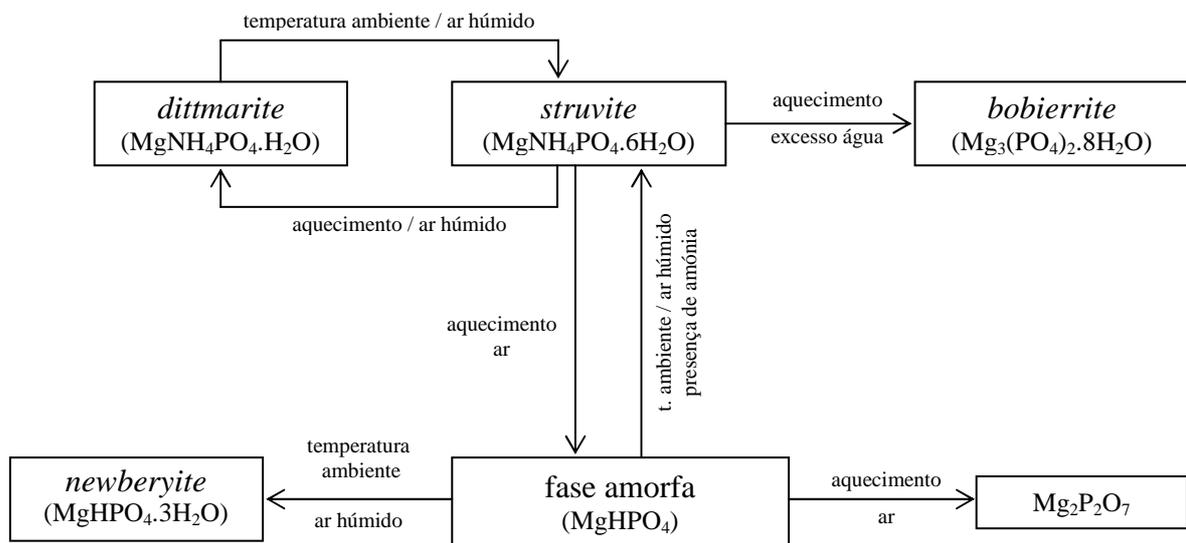


Figura 2.4 – Esquema das reações de hidratação/desidratação da *struvite* e *dittmarite*, e transições de fase (adaptado de [36, 37]).

A *struvite* e a *dittmarite* podem coexistir no produto final de um cimento de fosfato de magnésio e, segundo Sarkar [36], a diferença de composição química e de estabilidade térmica de ambas as fases está relacionada com o tipo de ligações presentes nas respetivas estruturas cristalinas. O espectro de transmissão de infravermelho obtido por este autor (Figura 2.5) mostra que as duas fases são estruturalmente similares e que a única diferença é no modo de ligação das moléculas de água de hidratação.

A *struvite* é a fase que, aparentemente, origina a forte ligação química nos cimentos de fosfato de magnésio. No entanto, a presença de outras fases, nomeadamente de fase amorfa, pode ser responsável pela resistência mecânica destes materiais. Assim, segundo Sarkar [35], o mecanismo de reação dos cimentos de fosfato de magnésio pode ser

semelhante ao da hidratação do cimento Portland, com a diferença na velocidade de reação de hidratação a qual é muito mais rápida nos sistemas de fosfato de magnésio.

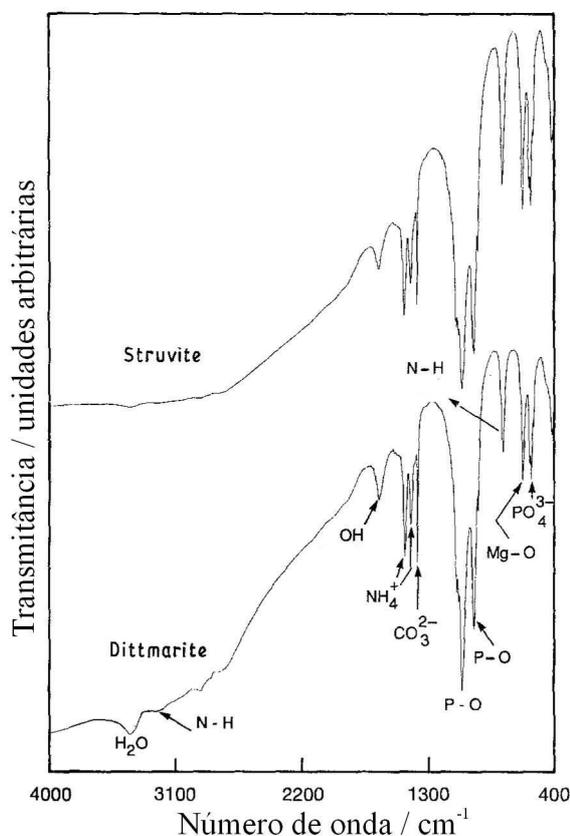


Figura 2.5 – Espectro de transmissão de infravermelho da struvite e dittmarite (adaptado de [36]).

A natureza dos produtos de reação dos cimentos de fosfato de magnésio depende de diversos fatores relacionados quer com a composição quer com o processamento e cura destes materiais. O mecanismo da reação de formação de cimentos de fosfato de magnésio é um tema que ainda não está perfeitamente esclarecido.

Sarkar [35] cita dois trabalhos desenvolvidos pelos investigadores Popovics *et al.* e Abdelrazig *et al.*. Os primeiros propuseram um mecanismo dependente da velocidade de reação: se fosse rápida a fase dominante seria a *dittmarite* e se fosse lenta obter-se-ia, como fase dominante, a *struvite*. No entanto, e independentemente da velocidade de reação, observaram que a primeira fase a ser formada é a *dittmarite*, que se transforma em *struvite*

ao fim de algum tempo se estiver em presença de água suficiente. Abdelrazig *et al.* propuseram um mecanismo onde é formada uma fase intermédia, a *schertelite*, obtendo, por fim, a *struvite*. Esta diferença foi atribuída à utilização de tripolifosfato de sódio no sistema estudado por estes investigadores.

O pH da solução aquosa de fosfato é outro fator fundamental na obtenção de cimentos de fosfato. Diversos autores [1, 26] apresentam o exemplo do ácido fosfórico que, ao dissolver-se, origina protões H^+ e iões $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} . A espécie dominante vai depender do pH da solução pois, segundo os autores:

pH < 2,15 a espécie dominante é H_3PO_4

2,15 < pH < 7,2 a espécie dominante é $H_2PO_4^-$

7,2 < pH < 12,37 a espécie dominante é HPO_4^{2-}

pH > 12,37 a espécie dominante é PO_4^{3-}

Quando se adiciona um óxido metálico à solução de ácido fosfórico vai haver libertação de iões hidróxido (OH^-) e aumento do pH da solução, originando uma reação ácido-base. Segundo esses autores [1, 26] para valores de pH < 2,15 (praticamente não há dissolução do ácido fosfórico) a espécie dominante não é iónica e não contribui para uma reação ácido-base, podendo originar uma reação demasiado violenta não se obtendo um sólido homogéneo. Também para valores de pH > 7,2 não existe reação ácido-base na mistura com um óxido alcalino, pelo que os autores consideram que o intervalo 2,15 < pH < 7,2 é o que melhor se adequa a este tipo de reações para se obterem hidrogenofosfatos que promovem a consolidação controlada de um cerâmico.

Apesar de se falar em “espécie dominante” num determinado intervalo de pH, não significa que não existam as outras espécies iónicas. Por isso, a solução de fosfato tem mais que uma espécie química e o cimento formado vai apresentar também mais do que uma fase cristalina, permanecendo sempre algum óxido metálico por reagir [1].

Soudée e Péra [33] utilizaram MAP e MgO e consideram que há, inicialmente, a dissolução rápida do MAP originando diversas espécies em solução, disponíveis para a reação, e que são:



A proporção entre as espécies H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} é dependente do pH, que vai variando ao longo da reação. Neste trabalho Soudée e Péra [33] utilizaram uma razão equimolar entre MgO e MAP o obtiveram o resultado expresso na Figura 2.6.

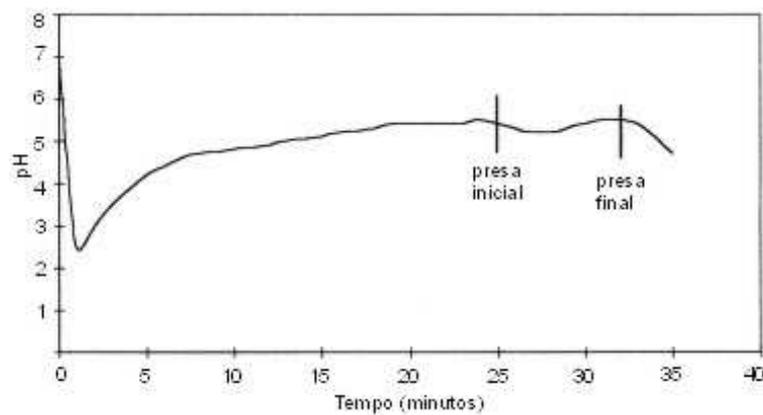


Figura 2.6 – Variação de pH ao longo de uma reação de consolidação de cimentos de fosfato de magnésio [33].

Os autores [33] propuseram, então, um mecanismo de reação onde sugerem que, após a dissolução do MAP, haverá dissociação da magnésia em água, segundo as reações (2.4) a (2.6):





A presença dos grupos OH^- explica o aumento do pH do meio da Figura 2.6 e o início da dissolução do MgO . Este mecanismo de dissolução da magnésia é também referido por Holt *et al.* [38].

Uma vez em solução, os iões Mg^{2+} formam complexos $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, os quais podem substituir moléculas de água durante a molhagem da superfície da magnésia, ficando ligados à superfície (Figura 2.7). Quando existem diversos complexos adsorvidos na superfície, surgem as condições para haver cristalização e formação da estrutura da *struvite* (Figura 2.8), com os grupos PO_4^{3-} e NH_4^+ provenientes do outro reagente e presentes na solução, ligando-se por pontes de hidrogénio.

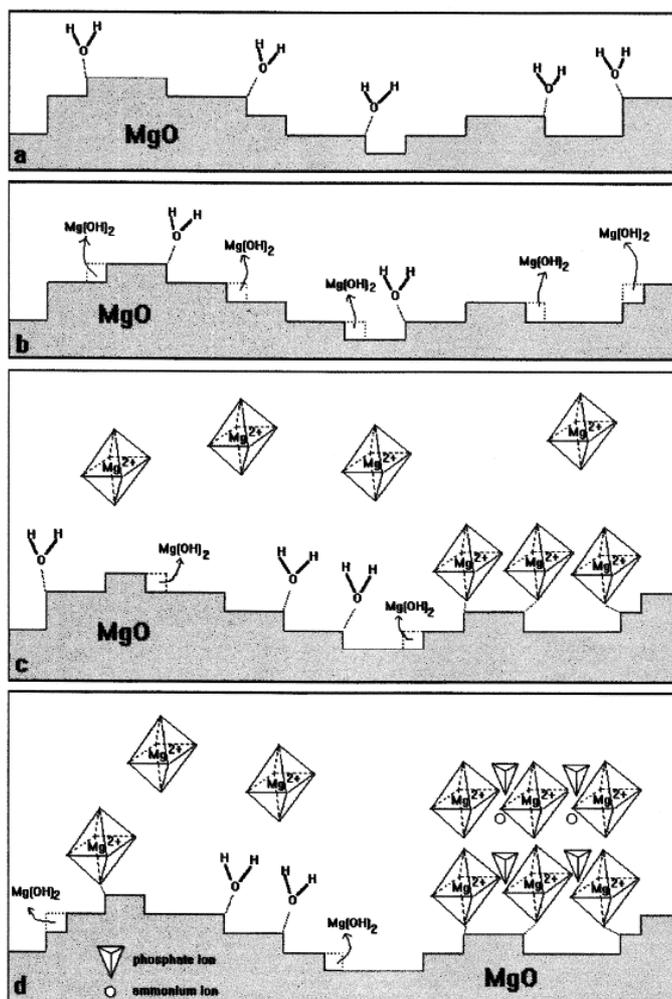


Figura 2.7 – Mecanismo de reação proposto por Soudée e Péra [33].

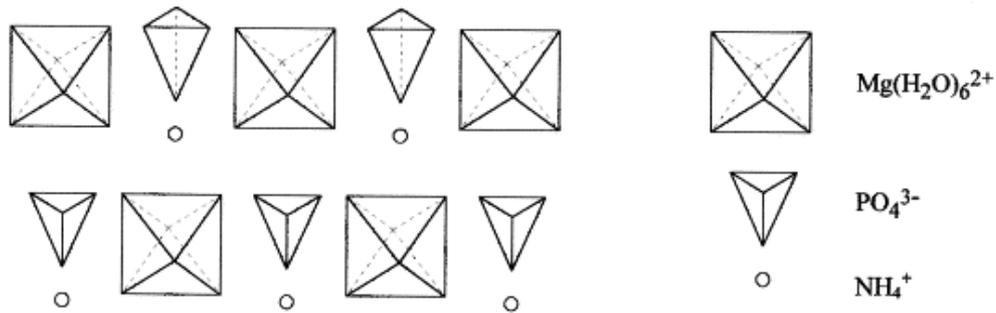


Figura 2.8 – Estrutura da struvite segundo Soudée e Péra [33].

A reação pode também ser descrita como um processo sol-gel [14, 26]. Haverá formação de íons fosfato e de prótons quando se dissolve o composto de fosfato, e a mistura de óxidos metálicos a esta solução ocorre em três etapas (Figura 2.9):

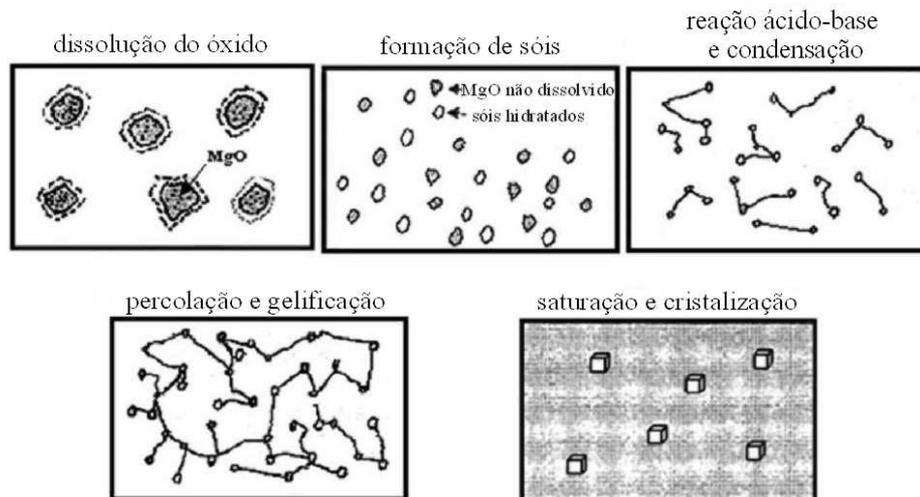


Figura 2.9 – Mecanismo de reação proposto por Wagh et al. [26].

Etapa de dissolução e hidrólise – dissolução lenta dos óxidos metálicos na solução ácida de fosfato. A reação dos cátions com a água irá formar sais hidratados $[Mg(H_2O)^{2+}]$, espécies que ficam disponíveis para a etapa seguinte. A dissolução determina quais os compostos que vão formar o produto final, e a hidrólise vai ser responsável pelo valor de pH do meio para a reação das etapas seguintes.

Etapa de reação ácido-base e gelificação – os sós hidratados reagem com os aniões fosfato, havendo formação de água pela reação entre os protões e o oxigénio. Os sais de fosfato formados originam uma rede de moléculas na solução aquosa, que vai gelificar.

Etapa de saturação e cristalização – a continuação da reação ácido-base origina saturação do gel, que inicia a cristalização à volta de grãos de óxido metálico não reagido, formando uma rede cristalina monolítica.

O grau de cristalização do produto final formado é dependente da velocidade de dissolução dos óxidos na solução e da exotermicidade da reação, pois se se atingir uma temperatura elevada, próxima do ponto de ebulição, a cristalização será interrompida. Assim, a solubilidade dos óxidos deve ser elevada para permitir a formação de um gel saturado mas, em simultâneo, deve possibilitar uma cristalização lenta para que haja formação de um cristal bem ordenado. Estas condições direcionam o estudo para as propriedades termodinâmicas de óxidos em solução de fosfato, pois se a solubilidade desses óxidos for demasiado elevada haverá a formação de um precipitado com baixo grau de cristalização, se for muito baixa os óxidos nem reagem [26].

2.3.2. Fatores que influenciam as propriedades dos CFM's

Existem diversos fatores que vão influenciar não só o mecanismo de reação dos CFM's e as fases formadas, mas também as propriedades durante o processamento e após consolidação.

A resistência mecânica de um cimento é, provavelmente, a característica mais importante para as utilizações estruturais, e todas as normas fixam valores mínimos para esta propriedade.

Em Portugal a norma em vigor para cimentos tradicionais [39] é a NP EN 197-1 (2001) [40] que divide os cimentos em classes de resistência, indicando ainda os que são de endurecimento normal (N) e rápido (R), conforme indicado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Classes de resistência mecânica de cimentos tradicionais, segundo a norma NP EN 197-1 [40].

Classes de resistência	Resistência à compressão (MPa)			
	Resistência aos primeiros dias		Resistência de referência	
	2 dias	7 dias	28 dias	
32,5N	----	$\geq 16,0$	$\geq 32,5$	$\leq 52,5$
32,5R	$\geq 10,0$	----		
42,5N	$\geq 10,0$	----	$\geq 42,5$	$\leq 62,5$
42,5R	$\geq 20,0$	----		
52,5N	$\geq 20,0$	----	$\geq 52,5$	----
52,5R	$\geq 30,0$	----		

Para que um cimento de fosfato de magnésio seja utilizado na reparação rápida de estruturas de betão, tem que ser compatível com este, nomeadamente na resistência mecânica à compressão, e são bastante importantes os valores desta propriedade em tempos curtos, até aos primeiros dias, para que o cimento possa ter a utilização e denominação corretas.

A relação magnésia/fosfato, a quantidade de água adicionada, as características da magnésia e os aditivos utilizados são algumas variáveis que influenciam o tempo de presa, a trabalhabilidade e as propriedades mecânicas do produto final.

2.3.2.1. Razão molar

A mistura equimolar entre o MgO e um fosfato de amónio, na presença de água, origina *struvite* como produto principal. No caso do MAP a reação pode ser descrita pela equação (2.7):



No entanto, Hall *et al.* [41] indicam que, em determinadas condições, pode haver a formação de uma fase intermédia, a *schertelite*, segundo a reação (2.8):



Mas na presença de mais MgO e água a *schertelite* pode transformar-se em *struvite*, segundo a reação (2.9):



No caso da utilização de outras fontes de fosfato, Wagh [1] refere que os produtos principais que se obtêm na formação de CFM's, são os determinados pelas reações (2.10) a (2.12).



Diversos estudos foram efetuados acerca da influência da razão molar entre os reagentes no comportamento das misturas quer durante o processamento quer após consolidação, nas propriedades finais dos cimentos de fosfato de magnésio. Conforme se aumenta a razão molar magnésia/fosfato, aumenta a velocidade de reação (diminui o tempo de presa), aumenta a quantidade de calor libertada e, obviamente, aumenta a quantidade de MgO por reagir [3, 30, 42].

A razão molar magnésia/fosfato também influencia as propriedades mecânicas dos cimentos consolidados. Yang e Wu [3] e Qiao *et al.* [43] concluíram que conforme se aumenta o teor em MgO, até um valor ótimo do teor desse óxido, aumenta a resistência mecânica à compressão (tanto para tempos curtos como para tempos longos). A razão apontada pelos autores é que, apesar dos fosfatos hidratados serem, à partida, responsáveis pela resistência mecânica dos cimentos e a sua quantidade diminuir com o aumento da razão molar magnésia/fosfato, a resistência mecânica aumenta desde que haja quantidade suficiente de fosfatos hidratados a envolver as partículas de MgO.

Os cimentos de fosfato de magnésio, caracterizados pela existência de partículas de MgO por reagir numa matriz de fosfatos hidratados (geralmente *struvite*) [30], normalmente resultam da utilização de excesso de MgO.

O excesso de magnésia origina um ambiente suficientemente alcalino para provocar a precipitação de *struvite*. Quanto maior a razão magnésia/fosfato menor a quantidade de produtos formados pois estando a magnésia em excesso, o fator limitante da extensão da reação é o reagente introdutor de fosfato. A razão molar ótima depende das propriedades e da qualidade da magnésia [42].

2.3.2.2. Quantidade de água

A quantidade de água adicionada aos reagentes para formar um cimento de fosfato de magnésio pode influenciar o tempo de presa, as fases desenvolvidas, a trabalhabilidade e, ainda as propriedades mecânicas do produto final, tal como no cimento Portland.

Carvalho e Segadães [31] obtiveram valores crescentes de tempo de presa com o aumento da quantidade de água em composições equimolares de MgO e DAP. No entanto, para quantidades inferiores a 37 % de água (relativamente ao peso de sólidos secos) verificaram presa instantânea, enquanto que para valores acima de 50 % de água o tempo necessário para obtenção de presa final era muito longo (muitas horas) e a peça final era muito frágil.

Hall *et al.* [29] estudaram argamassas de MgO, MAP e areia, fazendo variar os teores de água entre 5 e 12 % do peso de material seco. Concluíram, através de análise de difração de raios X (DRX), que a fase cristalina maioritariamente formada e observada era a *struvite*, mas que as composições preparadas com teores < 8 % de água apresentavam uma fase amorfa ou fracamente cristalina, com baixa hidratação. Essas composições apresentavam-se bastante densas e a única porosidade observada foi atribuída a algum ar retido durante a preparação e vazamento da mistura. As misturas com quantidades de água acima de 8 % eram mais fáceis de preparar havendo uma diminuição de viscosidade que facilitava a conformação. A observação da microestrutura por microscopia eletrónica de varrimento (MEV) e a análise de DRX indicaram a presença de fases com maior cristalinidade mas também a presença de alguma quantidade de água por reagir que, ao

evaporar lentamente, originou porosidade fina na estrutura do cimento prejudicando as propriedades mecânicas. A resistência à compressão ao fim de 7 dias variou entre 57 e 11 MPa para teores de água entre 5 e 8 %, respectivamente. A mesma tendência foi verificada com a resistência à flexão e o módulo de elasticidade.

Yang *et al.* [2] obtiveram valores de resistência à compressão de cimentos de fosfato de magnésio, ao fim de 28 dias, entre 60 e 100 MPa, verificando que a resistência mecânica diminuía com o aumento da razão água/cimento.

Ding e Li [34] estudaram também o efeito da adição de diversas proporções de água nas propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio. As proporções de água relativamente ao peso de sólidos que usaram variaram entre 16 e 21 %, e originaram a diminuição dos valores de módulo de elasticidade e de resistência à compressão, à medida que aumentava a relação água/cimento. Este enfraquecimento das propriedades mecânicas foi atribuído ao aumento de porosidade das amostras com o aumento do teor em água, observando também o aumento de cristalinidade das fases formadas.

2.3.2.3. Temperatura de cura

A temperatura de cura tem influência nas propriedades mecânicas iniciais (maior temperatura promove maior resistência à compressão), mas aparenta não ter interferência nas propriedades finais, segundo Yang *et al.* [2] que obtiveram resultados muito semelhantes para temperaturas de cura de 0°C e 40°C. Também a velocidade de reação é influenciada pela temperatura de cura: quanto maior a temperatura, menor o tempo de presa. Yang e Wu [3] obtiveram valores inferiores a 1 hora para a presa de CFM's em temperaturas de -11°C, levando-os a afirmar, em ambas as situações, que os cimentos de fosfato de magnésio podem ser utilizados para reparações de pavimentos mesmo em climas frios.

2.3.2.4. Características do MgO

À semelhança de outros materiais a área superficial específica da magnésia vai influenciar a velocidade de reação e de formação de hidratos. Quanto maior a área superficial específica maior a velocidade de reação e, conseqüentemente, menor o tempo de presa dos cimentos.

Soudée e Péra [33, 44] relacionaram a atividade e a velocidade de reação que determina a presa de cimentos de fosfato de magnésio, com a superfície do MgO. Amostras de magnésia com diferentes áreas superficiais específicas obtidas por calcinação em diversas temperaturas foram testadas tendo, de imediato, concluído que o tempo de presa diminui com o aumento da área superficial específica do MgO. Relacionaram, ainda, os valores experimentais de área superficial específica e os valores de densidade das diversas amostras, obtendo valores de área superficial por unidade de volume (m^2/cm^3). A partir dos ensaios de distribuição granulométrica das partículas de MgO, obtiveram valores teóricos de área superficial volúmica, supondo que as partículas eram esferas perfeitas.

A relação entre os valores de área superficial obtidos das duas formas (a que chamaram “razão de deformação”) foi considerada como sendo indicativa do grau de desordem superficial do MgO. Quanto maior a desordem superficial, maior a reatividade da magnésia. Este estado de superfície origina locais preferenciais de molhabilidade, favorecendo a dissociação do MgO (ver Figura 2.7). Aumenta, assim, a velocidade de formação dos complexos $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ que vão originar a estrutura da *struvite*. Uma estrutura do MgO mais organizada limita a existência destes locais e a reatividade da magnésia diminui. A calcinação provoca uma aglomeração das partículas, diminuindo os defeitos superficiais e originando uma superfície mais organizada [33, 44].

Devido à elevada solubilidade e conseqüente velocidade de dissolução dos óxidos de magnésio comerciais, Wagh *et al.* [26] calcinaram o MgO a 1300°C, observando por MEV uma redução da porosidade dos grãos individuais e um aumento do tamanho de partícula. Com a calcinação, a densidade do pó aumentou de 3,36 para 3,57 g/cm^3 e a área superficial específica diminuiu de 33,73 para 0,34 m^2/g . Para estudarem o efeito da calcinação na velocidade de dissolução da magnésia, misturaram MgO numa solução de H_3PO_4 e observaram a variação do pH da solução com o óxido calcinado e sem calcinação, tendo

verificado um aumento inicial muito rápido do valor de pH com o MgO sem calcinação, devido à elevada solubilidade e reação com fases amorfas de MgO, o que não aconteceu com o pó calcinado. A redução da velocidade de dissolução foi atribuída à cristalização do MgO amorfo durante a calcinação, facto confirmado por DRX de ambos os pós.

Yang *et al.* [2, 3] estudaram a resistência das ligações entre cimentos de fosfato de magnésio e cimento Portland, concluindo que a resistência à flexão da ligação aumenta com o aumento da área superficial específica da magnésia, especialmente para tempos curtos (menores que um dia).

Apesar de a resistência mecânica inicial depender da quantidade de retardante e da área superficial específica do MgO, estes fatores têm pouca influência na resistência mecânica final do cimento formado [3].

A calcinação da magnésia a diversas temperaturas e tempos de patamar origina valores diferentes de área superficial específica, decrescentes conforme aumentam as referidas condições de calcinação. Partindo de uma magnésia com $11,62 \text{ m}^2/\text{g}$, Carvalho e Segadães [31] procederam à calcinação do MgO a temperaturas variando entre 900°C e 1050°C e com tempos de patamar entre 30 e 60 minutos, obtendo valores de área superficial específica entre $12,51 \text{ m}^2/\text{g}$ e $1,21 \text{ m}^2/\text{g}$. Inicialmente observaram um aumento da área superficial específica da magnésia relativamente ao reagente original, que atribuíram à decomposição do hidróxido de magnésio residual. Os valores elevados de área superficial específica sugerem a existência de aglomerados porosos de pequenos grãos, compatíveis com valores de densidade menores. Com tratamentos térmicos mais longos e/ou temperaturas mais elevadas, os aglomerados desaparecem, havendo crescimento de grão e diminuição da porosidade, confirmado pelos valores mais baixos de área superficial específica e mais elevados de densidade.

A mistura equimolar das diferentes amostras de magnésia com DAP (utilizando um retardante na composição) originou materiais cujo tempo de presa aumentou com a diminuição da área superficial específica, desde 18 a 150 minutos [31].

Apesar de se conseguir diminuir a solubilidade do óxido de magnésio por calcinação, esta pode continuar a ser muito elevada devido à quantidade de calor libertada durante a reação

ácido-base, originando uma velocidade de reação incompatível com o processamento do material pretendido. Por vezes é necessária a adição de retardantes para se conseguir controlar a velocidade de reação para valores de tempo de presa desejados.

2.3.2.5. Aditivos

Podem ser adicionados outros materiais aos cimentos de fosfato de magnésio, genericamente designados por aditivos, e que podem ter diversas funções: retardantes de presa, ligantes, plastificantes, etc. O estudo cuidadoso das proporções entre os reagentes principais e os aditivos é importante de forma a controlar, modificar e/ou otimizar propriedades e características quer do cimento fresco quer do produto final.

2.3.2.5.1. Retardantes

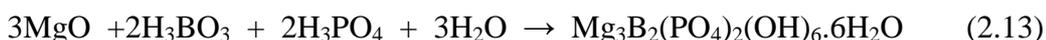
Os retardantes de presa, ou controladores de velocidade de reação, podem ser de diversos tipos e a quantidade varia de acordo com outros parâmetros influentes (área superficial específica do MgO e temperatura), podendo ajustar-se o tempo de presa desde alguns minutos até períodos mais longos da ordem de uma hora.

Yang e Wu [3] concluíram que o bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) é um retardante eficaz para os cimentos de fosfato de magnésio, demonstrando que o tempo de presa aumenta quase linearmente com o teor de bórax. Os autores propõem um mecanismo para explicar o efeito retardante do bórax, em que os iões $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ formam uma capa à superfície dos grãos de MgO, criando um filme de borato de magnésio, impedindo o contacto dos iões NH_4^+ e H_2PO_4^- e retardando a reação. Por difusão através deste filme, alguns iões fosfato hidratados chegam à superfície dos grãos de MgO, cristalizando e destruindo o filme de borato de magnésio devido à expansão volúmica, expondo os grãos de MgO à reação com NH_4^+ e H_2PO_4^- , originando finalmente a reação de presa da mistura.

Relativamente à trabalhabilidade da mistura os autores afirmam que a utilização de retardante aumenta significativamente esta propriedade. No entanto verificaram que

quantidades sucessivamente mais elevadas de retardante diminuem a resistência mecânica à compressão em tempos curtos, não tendo obtido valores muito diferentes em tempos mais longos, da ordem de 7 dias [3].

Wagh *et al.* [26] utilizaram ácido bórico (H_3BO_3) como retardante da reação entre MgO e H_3PO_4 , numa quantidade inferior a 1 % do teor de MgO. Consideram que há formação temporária de uma camada polimérica envolvendo os grãos de MgO e retardando a reação. Com o aumento progressivo do pH da solução devido à dissolução de algum MgO, esta camada vai-se decompondo lentamente, permitindo que os grãos de MgO fiquem novamente disponíveis para reação. A confirmação da existência desta camada foi efetuada por difração de raios X e por análise térmica diferencial (ATD) e identificada como sendo *lunebergite* [$\text{Mg}_3\text{B}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], resultante da reação (2.13):



A dissolução lenta da camada de *lunebergite* e a conseqüente reação da magnésia com o ácido fosfórico origina a cristalização de uma fase identificada como *newberyite* [$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$].

A adição de ácido bórico reduz assim a velocidade de reação e origina tempos de presa suficientemente longos para se efetuarem as misturas para a obtenção dos materiais cerâmicos pretendidos.

Hall *et al.* [41] estudaram o efeito destes retardantes (bórax e ácido bórico) na microestrutura e nas propriedades mecânicas de cimentos de fosfato de magnésio. O efeito retardante foi semelhante com ambos os compostos, originando aumento do tempo de presa com o aumento da quantidade de retardante. As quantidades utilizadas, relativamente à massa dos reagentes, variaram entre 0,33 e 1,67 % no caso do bórax e entre 0,17 e 0,83 % no caso do ácido bórico, conseguindo tempos de presa da ordem de 50-60 minutos. Verificaram também que a utilização de quantidades mais elevadas destes retardantes provocou uma alteração na exotermicidade da reação, diminuindo a temperatura máxima e aumentando o tempo para atingir essa temperatura (resultados obtidos por calorimetria semiadiabática). Concluíram, ainda, que a eficácia dos retardantes não é só dependente do

teor em boro, já que os dois compostos têm teores diferentes deste elemento, atribuindo o efeito retardante à presença de espécies químicas semelhantes, como o $B(OH)_3$ e $B(OH)_4^-$.

Relativamente à resistência à flexão, os autores verificaram que a adição de compostos de boro retarda o desenvolvimento de resistência mecânica precoce, tendo obtido, no entanto, valores mais elevados de resistência em tempos longos, conforme aumentavam a quantidade de retardante de presa.

Qiao *et al.* [42] estudaram o efeito do bórax e verificaram que, para uma razão molar magnésia/fosfato constante, a adição de bórax originou diminuição da quantidade de calor libertada na reação (detetada por microcalorimetria) e um aumento do tempo necessário para atingir a presa, devido ao efeito retardante do bórax. Os autores consideram que o bórax inibe a dissociação da magnésia e, conseqüentemente, retarda a reação de formação da *struvite*. A evolução do calor libertado durante a reação pode ser um indicador qualitativo da quantidade de *struvite* formada e a localização do pico exotérmico é indicativo da ocasião de presa, segundo os autores.

O efeito retardante do tripolifosfato de sódio ($Na_5P_3O_{10}$) no estudo efetuado por Hall *et al.* [41] foi considerado mais complexo. Além de serem necessárias maiores quantidades do que com compostos de boro para atingir tempos da ordem de 16 minutos (2,3 % ponderal), verificaram um decréscimo de tempo de presa com adições acima deste valor, acompanhado da perda de trabalhabilidade da mistura. Sugerem que adições de quantidades elevadas de tripolifosfato de sódio originam a formação de um fosfato hidratado de amónio e sódio, $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$, e atribuem a diminuição de trabalhabilidade à presa prematura provocada pela solubilidade do tripolifosfato de sódio na solução ácida de fosfato, que limita a ação retardante (o excesso pode originar o endurecimento antecipado da mistura).

No estudo do efeito dos aditivos em misturas equimolares de MgO e DAP, Carvalho e Segadães [31] não obtiveram ação retardante relativamente à utilização de tripolifosfato de sódio. Pelo contrário, adições crescentes de tripolifosfato de sódio provocaram decréscimo do tempo de presa e diminuição das condições de trabalhabilidade, originando o endurecimento antecipado referido anteriormente. Já a adição de ácido bórico permitiu

quer o aumento do tempo de presa quer a redução da quantidade de água necessária à mistura.

Outros retardantes também utilizados, referidos por Sarkar [35] são o cloreto de sódio, fluoretos e silicofluoretos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, e outros derivados de ácido bórico e boratos.

2.3.2.5.2. Agregados

As areias são os agregados tipicamente usados nos cimentos tradicionais por serem abundantes e de baixo custo. Quando utilizadas em cimentos de fosfato de magnésio, não participam na reação por não serem solúveis. São um ótimo material de enchimento podendo, inclusive, melhorar as propriedades mecânicas do produto final.

Ding e Li [34] estudaram o efeito da adição de agregados nas propriedades dos cimentos de fosfato de magnésio, utilizando diversos tipos de areias (com composições e tamanhos de partículas distintos), e verificaram que a resistência à compressão diminuiu com o aumento do teor de agregados finos, provavelmente por deixar de existir fase ligante suficiente e provocar ligações fracas entre o cimento e o agregado. Os valores mais elevados de resistência à compressão foram obtidos para a relação ponderal agregado/cimento de 1:1, de 60 e 70 MPa ao fim de 7 e 28 dias, respetivamente. O aumento da quantidade de areia origina a diminuição dos valores de resistência à compressão pois deixa de haver cimento suficiente para se obterem ligações fortes.

Yang *et al.* [2] utilizaram diversos tipos de agregados para verificar a sua influência nas propriedades finais de cimentos de fosfato de magnésio. Obtiveram valores crescentes de resistência mecânica conforme usaram areia de rio, granito e areia siliciosa. No entanto, referem que a utilização de agregados com minerais ricos em cálcio (calcário e escórias calcárias) não é apropriada para a mistura com cimentos de fosfato de magnésio pois o CaCO_3 ou o Ca^{2+} dos minerais reage mais rapidamente do que o MgO na presença de fosfato de monoamónio (MAP), originando fosfatos de cálcio hidratados em detrimento de fosfatos de magnésio, reduzindo a resistência mecânica final. Se os materiais de

enchimento tiverem cálcio este vai competir com o magnésio na formação do CFM, obtendo-se um produto final diferente do pretendido.

2.3.2.5.3. Outros materiais

As fibras de vidro, poliéster, polipropileno, poliamida e metálicas podem ser bons exemplos de reforço de cimentos de fosfato de magnésio. No entanto, as fibras de vidro tipo E (vidro borossilicato com baixo teor em alcalinos, com boas propriedades elétricas e mecânicas e elevada resistência química) e de poliéster são destruídas por reação química com o cimento Portland, mas são compatíveis com os cimentos de fosfato de magnésio em que o pH da mistura é de 7-8 [45].

Péra e Ambroise [45] compararam o comportamento mecânico de compósitos, com a adição de diversos tipos de fibras ao cimento Portland e ao cimento de fosfato de magnésio. Concluíram que as propriedades mecânicas desenvolvidas ao fim de 3 horas pelos cimentos de fosfato de magnésio eram semelhantes às desenvolvidas pelo mesmo tipo de mistura com o cimento Portland, ao fim de 28 dias.

Apesar de todos os benefícios apontados para a utilização de fibras de reforço, a reologia da mistura e, conseqüentemente, a trabalhabilidade, são bastante prejudicadas, podendo limitar a quantidade de fibras a adicionar [11].

Ribeiro e Morelli [46] estudaram a influência da adição de resíduos provenientes da indústria automóvel a uma matriz de cimento de fosfato de magnésio. Esses resíduos, classificados como perigosos essencialmente devido à presença, em quantidades excessivas, de chumbo, cianetos e fenóis, entre outros, foram adicionados em quantidades de 10, 20, 30 e 40 %. Os autores obtiveram resultados muito satisfatórios quanto à inertização do resíduo, para a adição de 10 %. A adição de quantidades superiores provocou um aumento da velocidade de reação e da temperatura máxima atingida. Verificaram também uma diminuição progressiva da porosidade e aumento da resistência mecânica, que atribuíram ao encapsulamento do resíduo que preencheu grande parte dos poros nos cimentos consolidados.

Yang *et al.* [2, 3] adicionaram cinzas volantes ao cimento de fosfato de magnésio, como carga de enchimento, de forma a reduzir custos e aproximar a cor do cimento de fosfato da cor do cimento Portland, verificando que esta adição permitiu a redução da quantidade de água necessária à mistura. O aumento do teor em cinzas volantes aumentou a fluidez da mistura, não provocando variações significativas nas propriedades mecânicas finais. Os autores referem mesmo que a redução de resistência mecânica devida à adição de água é maior do que a provocada pela substituição desta por cinzas volantes.

2.4. Referências bibliográficas

- [1] A.S. Wagh, *Chemically Bonded Phosphate Ceramics – 21st Century Materials with Diverse Applications*, Elsevier, 2004.
- [2] Q. Yang, B. Zhu, S. Zhang, X. Wu, Properties and applications of magnesia-phosphate cement mortar for rapid repair of concrete, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 1807-1813.
- [3] Q. Yang, X. Wu, Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 389-396.
- [4] A.S. Wagh, R. Strain, S.Y. Jeong, D. Reed, T. Krause, D. Singh, Stabilization of Rocky Flats Pu-contaminated ash within chemically bonded phosphate ceramics, *Journal of Nuclear Materials* 265 (1999) 295-307.
- [5] D. Singh, V.R. Mandalika, S.J. Parulekar, A.S. Wagh, Magnesium potassium phosphate ceramic for ⁹⁹Tc immobilization, *Journal of Nuclear Materials* 348 (2006) 272-282.
- [6] N.E. Hipedinger, A.N. Scian, E.F. Aglietti, Magnesia-phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 675-682.
- [7] N.E. Hipedinger, A.N. Scian, E.F. Aglietti, Magnesia-ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: Phase evolution on heating and mechanical properties, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 157-164.
- [8] M. Bohner, Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements, *Injury* 31 (2000) D37-D47.
- [9] M.-P. Ginebra, T. Traykova, J.A. Planell, Calcium phosphate cements: Competitive drug carriers for the musculoskeletal system?, *Biomaterials* 27 (2006) 2171-2177.

- [10] Q. Yang, S. Zhang, X. Wu, Deicer-scaling resistance of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 165-168.
- [11] K.G. Kuder, N. Ozyurt, E.B. Mu, S.P. Shah, Rheology of fiber-reinforced cementitious materials, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 191-199.
- [12] J. Decker, Advantages of liquid phosphate bonded refractories, *Refractories Worldforum* 2 (2010) 89-92.
- [13] N.B. Milestone, Reactions in cement encapsulated nuclear wastes: need for toolbox of different cement types, *Advances in Applied Ceramics* 105 (2006) 13-20.
- [14] A.K. Duarte, P.R.G. Brandão, Ceramic encapsulation of refractory and mineral residues based on potassium and magnesium phosphate, *Minerals Engineering* 21 (2008) 302-309.
- [15] I. Buj, J. Torras, D. Casellas, M. Rovira, J. de Pablo, Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements, *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 345-350.
- [16] I. Buj, J. Torras, M. Rovira, J. de Pablo, Leaching behaviour of magnesium phosphate cements containing high quantities of heavy metals, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 789-794.
- [17] Z. Liu, G. Qian, J. Zhou, C. Li, Y. Xu, Z. Qin, Improvement of ground granulated blast furnace slag on stabilization/solidification of simulated mercury-doped wastes in chemically bonded phosphate ceramics, *Journal of Hazardous Materials* 157 (2008) 146-153.
- [18] A.S. Wagh, S.Y. Jeong, D. Lohan, A. Elisabeth, Chemically bonded phospho-silicate ceramics, University of Chicago (2003) Patente US 6,518,212.
- [19] P.K. Donahue, M.D. Aro, Durable phosphate-bonded natural fiber composite products, *Construction and Building Materials* 24 (2010) 215-219.

- [20] M.P. Ginebra, T. Traykova, J.A. Planell, Calcium phosphate cements as bone drug delivery systems: A review, *Journal of Controlled Release* 113 (2006) 102-110.
- [21] I.A. Karpukhin, V.S. Vladimirov, S.E. Moizis, A mechanism for phosphate hardening and prospects for the use of metal, phosphate materials (a review). Part I. The nature of hydrogen bonding and its function in the mechanism of phosphate hardening, *Refractories and Industrial Ceramics* 46 (2005) 180-186.
- [22] R.B. King, *Inorganic Chemistry of Main Group Elements*, Wiley-VCH, New York, USA, 1995.
- [23] A. Durif, The development of cyclophosphate crystal chemistry, *Solid State Sciences* 7 (2005) 760-766.
- [24] R.B. King, *Encyclopedia of inorganic chemistry*, vol. 6, John Wiley and Sons, 1995.
- [25] R. Chang, *Química*, McGraw-Hill de Portugal, Lda, 5ª ed., 1995.
- [26] A.S. Wagh, S.Y. Jeong, Chemically bonded phosphate ceramics: I, A dissolution model of formation, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1838-1844.
- [27] A.S. Wagh, S. Grover, S.Y. Jeong, Chemically bonded phosphate ceramics: II, warm-temperature process for alumina ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1845-1849.
- [28] A.S. Wagh, S.Y. Jeong, Chemically bonded phosphate ceramics: III, reduction mechanism and its application to iron phosphate ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1850-1855.
- [29] D.A. Hall, R. Stevens, B. El Jazairi, Effect of water content on the structure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 1550-1556.

- [30] T. Finch, J.H. Sharp, Chemical-reactions between magnesia and aluminum ortho-phosphate to form magnesia phosphate cements, *Journal of Materials Science* 24 (1989) 4379-4386.
- [31] M.A. Carvalho, A.M. Segadães, The hydration of magnesium phosphate cements: effect of powder characteristics on the reaction kinetics, *Materials Science Forum* 591-593 (2008) 833-838.
- [32] K. Kowalczyk, G. Palavit, Chemical-composition of mortars made from the magnesia amidoimidophosphates system, *Journal of Materials Science Letters* 12 (1993) 1276-1278.
- [33] E. Soudée, J. Péra, Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 315-321.
- [34] Z. Ding, Z. Li, Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement, *Cement and Concrete Composites* 27 (2005) 11-18.
- [35] A.K. Sarkar, Phosphate cement-based fast-setting binders, *American Ceramic Society Bulletin* 69 (1990) 234-238.
- [36] A.K. Sarkar, Hydration dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 2514-2518.
- [37] M.I.H. Bhuiyan, D.S. Mavinic, F.A. Koch, Thermal decomposition of struvite and its phase transition, *Chemosphere* 70 (2008) 1347-1356.
- [38] S.A. Holt, C.F. Jones, G.S. Watson, A. Crossley, C. Johnston, C.J. Sofield, S. Myhra, Surface modification of MgO substrates from aqueous exposure: An atomic force microscopy study, *Thin Solid Films* 292 (1997) 96-102.
- [39] Instituto Português da Qualidade, IPQ, Orgânica e Atribuições, <http://www.ipq.pt/>, 28/10/10.

- [40] NP EN 197-1: 2001, Cimento. Parte 1: Composição, especificações e critérios de conformidade para cimentos correntes., IPQ, Instituto Português da Qualidade.
- [41] D.A. Hall, R. Stevens, B. El-Jazairi, The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 455-465.
- [42] F. Qiao, C.K. Chau, Z.J. Li, Calorimetric study of magnesium potassium phosphate cement, *Materials and Structures* 45 (2012) 447-456.
- [43] F. Qiao, C.K. Chau, Z. Li, Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material, *Construction and Building Materials* 24 (2010) 695-700.
- [44] E. Soudée, J. Péra, Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 153-157.
- [45] J. Péra, J. Ambroise, Fiber-reinforced magnesia-phosphate cement composites for rapid repair, *Cement and Concrete Composites* 20 (1998) 31-39.
- [46] D.V. Ribeiro, M.R. Morelli, Influence of the addition of grinding dust to a magnesium phosphate cement matrix, *Construction and Building Materials* 23 (2009) 3094-3102.

3. Realização experimental

3.1. Procedimentos e técnicas de caracterização

3.1.1. Calcinação do MgO

Para a obtenção de diferentes valores de área superficial específica da magnésia, foram efetuadas calcinações em mufla elétrica de laboratório, Termolab (1700°C), com velocidade de aquecimento de 5°C/min, quer para o MgO quer para o carbonato de magnésio, em diferentes condições de temperatura máxima e patamares.

3.1.2. Preparação das amostras de cimentos

Os reagentes necessários à preparação das amostras das diversas composições pretendidas foram considerados como sendo reagentes base [óxido de magnésio (MgO) e fosfato de monoamónio (MAP)] e aditivos (ácido bórico, ácido cítrico, tripolifosfato de sódio) todos na forma de pós. A quantidade de reagentes base foi calculada de acordo com a razão molar MgO:MAP pretendida (composição base) e a quantidade de aditivos foi calculada como sendo a proporção, em massa, relativamente à composição base, seca. A quantidade de água a adicionar foi determinada relativamente à massa total de sólidos secos.

Os reagentes em pó foram pesados em balança Sartorius Quintix 3102-1S (precisão de 0,01 g). A água foi medida com uma seringa com 10 cm³ de capacidade.

Foi estudado o efeito da sequência de adição dos reagentes, no tempo de presa. Para este estudo foram testadas diversas hipóteses:

- a mistura em simultâneo dos reagentes e da água;
- a mistura de MAP com água e, posteriormente, a introdução da magnésia e do ácido bórico;

- a mistura da magnésia com a água e, após cerca de 2 minutos, a introdução de MAP e do ácido bórico.

Verificou-se que a mistura separada de um dos componentes com a água reduziu, em todos os casos, o tempo de presa do cimento mas originou as mesmas fases cristalinas no produto final. Apesar destas constatações, verificou-se ser mais fácil adicionar a água à mistura de pós e optou-se por realizar todos os ensaios, neste trabalho, misturando primeiro os reagentes e, no fim, a água. Os resultados indicados são, tipicamente, a média de 8 medidas.

Assim, as misturas dos diversos reagentes em proporções distintas foram efetuadas em recipientes de plástico e com agitação manual. A medida do tempo decorrido desde a adição de água à mistura até ao início de presa foi efetuada com o auxílio de um cronómetro.

3.1.3. Análise química

A caracterização química dos reagentes principais (realizada nos laboratórios de Acme Analytical Laboratories Ltd, Vancouver, Canadá) foi efetuada por ICP (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*, ICP-OES), técnica que utiliza uma fonte de energia (plasma) produzida por indução eletromagnética para ionizar a amostra. Os átomos e iões excitados pelo plasma emitem radiação característica na região visível e ultravioleta do espectro. Através de um sistema ótico de deteção, e por comparação com padrões, é possível quantificar praticamente todos os elementos químicos da tabela periódica presentes na amostra, mesmo em quantidades residuais. Os resultados são expressos na forma de óxidos.

Foi utilizada uma massa de 0,2 g de amostra, fundida numa mistura de tetraborato de lítio e metaborato de lítio, seguida de digestão em ácido nítrico diluído. A perda ao rubro (PR) foi determinada pela diferença de massa após calcinação a 1000°C.

Os teores em carbono e enxofre foram determinados por combustão e deteção por infravermelhos.

3.1.4. Análise mineralógica

A determinação das fases mineralógicas presentes nos reagentes, e nas misturas ensaiadas, foi efetuada por difração de raios X (DRX) de pó não orientado. As amostras foram moídas em almofariz e passadas em peneiro de 63 μm para a obtenção do pó para análise.

As amostras em pó foram levemente compactadas numa lâmina de vidro e analisadas num difractor Rigaku Geigerflex D/max – C series, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre (comprimento de onda $\lambda = 1,541 \times 10^{-10}$ m), 40 kV / 30 mA, com uma velocidade de varrimento entre 4 e 80° 2θ de 3°/min. Foram feitas análises consecutivas às amostras pertencentes a “conjuntos” a serem estudados comparativamente, para minimizar a possível introdução de erros de equipamento.

Nos ensaios de DRX acompanhados com subida de temperatura foi usado um difractor Philips X'Pert MPD equipado com câmara de alta temperatura Anton Paar HTK-16, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre, 40 kV / 50 mA, com subida de temperatura de cerca de 1°C/min, varrimento a cada 25°C de subida de temperatura e velocidade de varrimento entre 4 e 80° 2θ de 0,9°/s.

Neste trabalho surgiu, frequentemente, a necessidade de comparar os espectros de DRX (difratogramas) de diversas amostras, o que fica particularmente claro com a sobreposição gráfica. Nestas construções não faz sentido incluir o eixo das intensidades das linhas de difração, pelo que se optou pela sua omissão em todos os difratogramas.

A quantificação de fases cristalinas presentes nas amostras foi efetuada utilizando o método da razão de intensidades RIR (*reference intensity ratio*) que é baseado no método tradicional de padrão interno. Enquanto que o método de padrão interno consiste em comparar a área do pico de maior intensidade de difração de uma fase presente na amostra a analisar, com a área de um pico de uma substância padrão, adicionada à amostra em quantidades conhecidas, o método RIR permite esta comparação entre intensidades (em vez de área) não sendo necessária a utilização dos picos de intensidade máxima, resolvendo os problemas de sobreposição de linhas de difração.

Segundo Jenkis e Snyder [1] a definição mais generalizada da razão de intensidades RIR entre duas fases A e B é dada pela equação (3.1):

$$RIR_{A,B} = \left(\frac{I_{(hkl)A}}{I_{(hkl)B}} \right) \left(\frac{I_{(hkl)'B}^{rel}}{I_{(hkl)'A}^{rel}} \right) \left(\frac{W_B}{W_A} \right) \quad (3.1)$$

sendo W_A e W_B os termos correspondentes às quantidades ponderais das fases A e B, respetivamente, I_A e I_B as intensidades das fases A e B.

Os termos I^{rel} são as intensidades relativas dos picos usados na análise. Se forem usados os dois picos de 100 %, a razão é 1.

Quando a fase padrão (fase B) é o corindo (Al_2O_3) numa mistura ponderal de 50 % com a fase A e usando os parâmetros hkl das linhas de 100 % de intensidade, a relação $I/I_{corindo}$ (ou I/I_C) passou a ser considerada como uma constante do material e publicada nos ficheiros PDF (*Powder Diffraction File*) com os dados referentes às fases cristalinas [1]. Os valores de I/I_C são valores RIR onde a fase B é o corindo.

Os valores de RIR devem ser experimentalmente determinados para cada fase usando um material de referência. Fases cristalinas como *struvite*, *dittmarite* ou *schertelite*, não são fáceis de isolar não sendo fácil, por isso, calcular experimentalmente os valores de RIR. Dado que essas fases são as que surgem nos produtos finais em estudo neste trabalho, optou-se por efetuar experimentalmente o cálculo do valor RIR para o conjunto ($MgO+Al_2O_3$) comparando com o valor RIR (I/I_C) da ficha PDF da periclase e, caso fossem considerados aproximados, usar-se-iam os valores tabelados de I/I_C para efetuar os cálculos seguintes.

A Figura 3.1 mostra o difratograma de raios X correspondente à mistura ponderal 50 % $MgO + 50 \% Al_2O_3$. Estão identificadas apenas as linhas de 100 % de intensidade de cada fase (corindo com máximo de difração ou pico principal a $\sim 35,2^\circ 2\theta$ e periclase com pico principal a $\sim 43^\circ 2\theta$).

A relação de intensidades obtida experimentalmente pelo difratograma da Figura 3.1 é $I/I_C = 3,17$. O valor de I/I_C retirado da ficha PDF da periclase é 3,28.

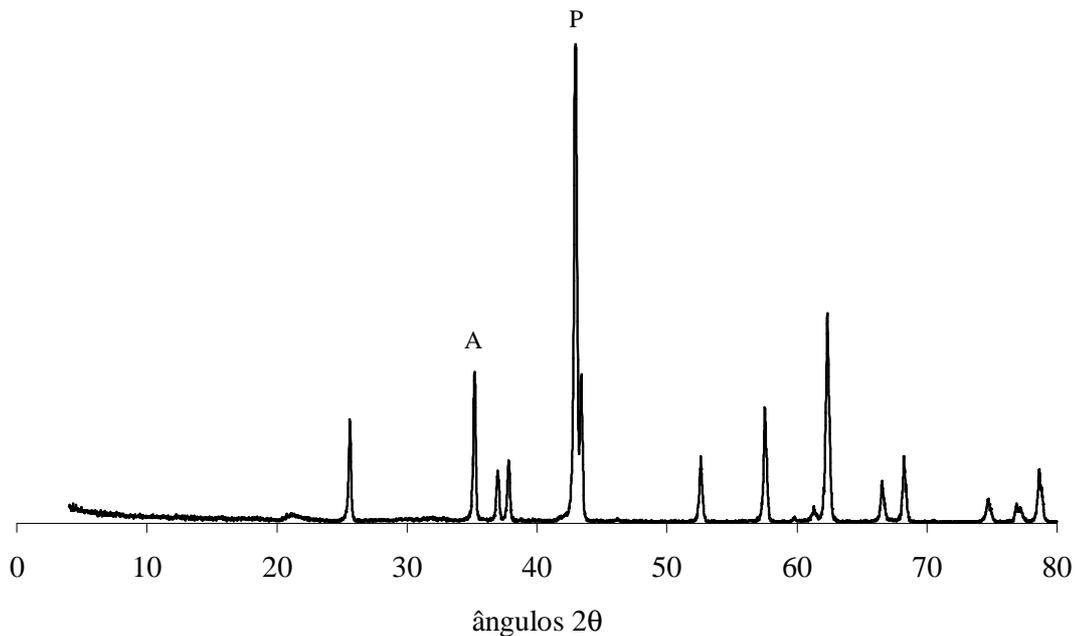


Figura 3.1 – Difratograma correspondente à mistura de 50 % MgO + 50 % Al₂O₃, mostrando os picos principais das fases identificadas: P – periclase; A – corindo.

Como os valores podem ser considerados próximos, nos cálculos posteriores de quantificação de fases foram usados os valores tabelados de I/I_C , apesar da utilização dos valores publicados de I/I_C poder originar alguns problemas e erros relacionados com a orientação preferencial dos cristalitos, com a falta de homogeneidade da mistura ou com cristalinidade variável [1].

A Figura 3.2 é a representação dos diferentes difratogramas obtidos experimentalmente para composições de diferentes razões molares MgO:MAP de cimentos com 10 % em peso de Al₂O₃, como padrão interno. As fichas PDF da *dittmarite* e da *schertelite* não apresentam os valores de I/I_C (RIR) e, por isso, foram apenas analisadas as linhas de difração correspondentes à *struvite* e à periclase. No caso da *struvite* o pico principal (~ 21° 2θ) coincide e sobrepõe-se a um pico da *dittmarite* (quando esta fase está presente). Assim sendo, a análise foi efetuada considerando o 2º pico mais intenso (~ 16° 2θ correspondente a 60 % de intensidade).

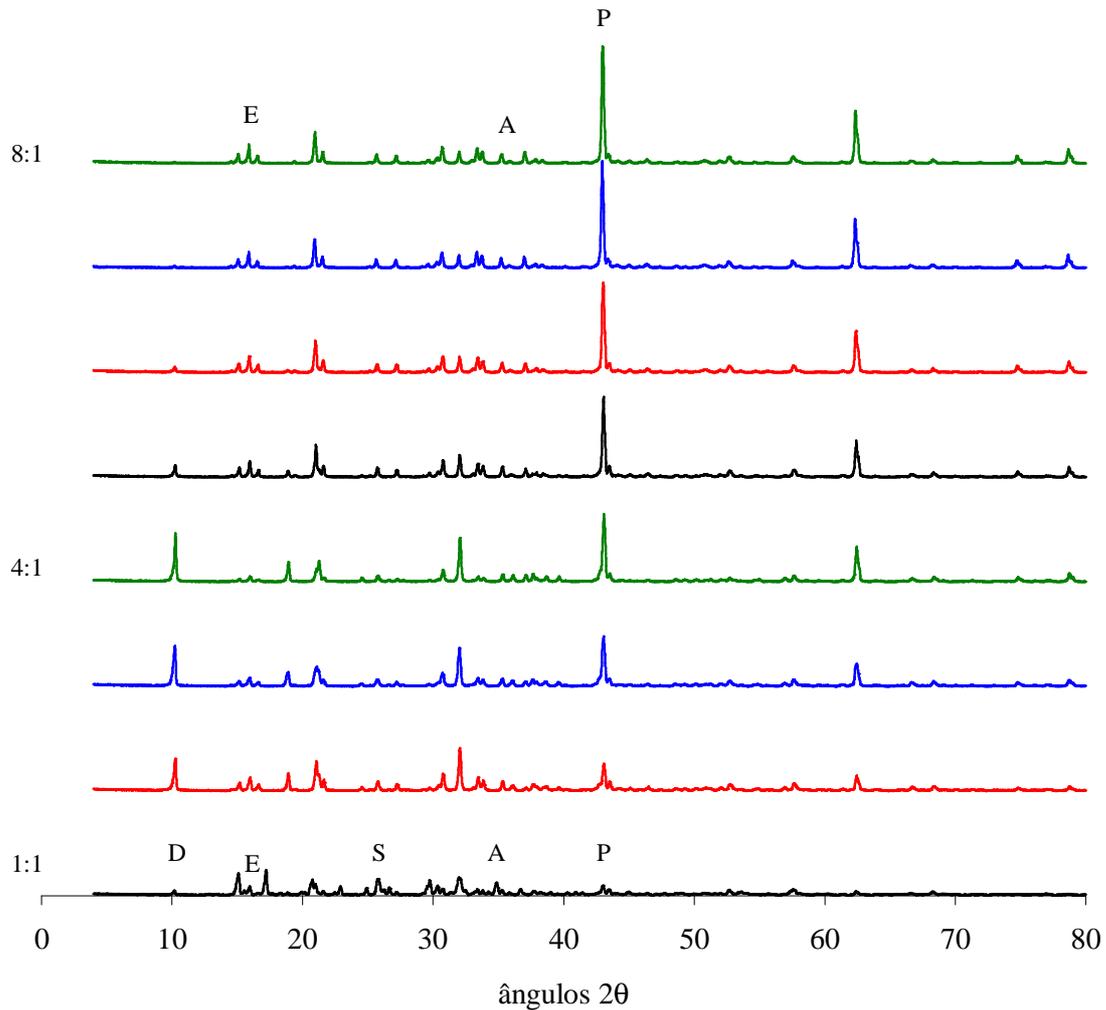


Figura 3.2 – Representação dos difratogramas de raios X das amostras de cimentos com diversas razões molares MgO:MAP quando misturadas com 10 % em peso de Al_2O_3 como padrão interno (A – corindon; D – dittmarite; E – struvite; P – periclase; S – schertelite).

A partir da equação (3.1) e utilizando os valores I/I_C das fichas PDF das fases cristalinas em estudo e os valores de intensidade de picos de difração correspondentes da Figura 3.2, foram calculados os valores de W_A das fases *struvite* e *periclase*.

Os valores tabelados utilizados foram os seguintes:

periclase – PDF 01-071-1176 I/I_C (RIR) = 3,28

struvite – PDF 77-2303

$$I/I_C (\text{RIR}) = 0,91$$

Exemplo para o caso da *struvite* correspondente à composição de razão molar MgO:MAP de 1:1 da Figura 3.2:

$$W_A = \left(\frac{I_{(hkl)A}}{I_{(hkl)B}} \right) \left(\frac{I_{(hkl)'B}^{\text{rel}}}{I_{(hkl)'A}^{\text{rel}}} \right) \left(\frac{W_B}{\text{RIR}_{A,B}} \right) \Leftrightarrow W_A = \left(\frac{923}{510} \right) \left(\frac{100}{60} \right) \left(\frac{10}{0,91} \right) \quad (3.2)$$

Como não são consideradas para o estudo efetuado todas as fases cristalinas presentes nas diversas amostras de cimento, o erro na quantificação pode ser elevado, devendo ser sempre considerado como semi-quantitativo. Para minimizar o erro de análise, considerou-se a relação ponderal entre as fases em estudo (*struvite* e periclase) para a apresentação dos resultados.

3.1.5. Análise de área superficial específica

O método BET (Brunauer – Emmett – Teller, 1938) permite determinar a área superficial específica de uma amostra usando a técnica de adsorção isotérmica de um gás, quando um fluxo de uma mistura gás adsorvível + gás não adsorvível (de arrasto) passa sobre a amostra.

Os processos de adsorção e de desorção são determinados pelas medidas de variação da condutividade térmica da mistura do gás.

A adsorção inicia-se por imersão da célula contendo a amostra, num banho refrigerante apropriado. Normalmente usa-se azoto líquido como refrigerante quando o azoto é usado como gás adsorvido e hélio como gás de arrasto, e utiliza-se gelo como refrigerante quando a mistura gasosa é butano-hélio.

A adsorção origina uma variação de condutividade térmica da mistura de gás, como resultado de uma diminuição na concentração de gás adsorvível, devido à adsorção deste na superfície da amostra. Quando não existe diferença de condutividade térmica entre o gás de entrada e o de saída da célula porta-amostra, considera-se que o processo terminou.

Existem duas possibilidades:

- medida de 7 pontos do gráfico de volume adsorvido vs. pressão relativa, obtendo-se o valor de área superficial em m^2/g .
- medida completa da curva de volume adsorvido vs. pressão relativa (49 pontos). Obtém-se a área superficial (m^2/g), a área de microporos (m^2/g), o volume de microporos (cm^3/g) e o diâmetro médio de poros (Å).

Para a determinação da área superficial específica foi utilizado um aparelho Micromeritics – Gemini, que utiliza o método multipoint (medida de 7 pontos), com desgaseificação da amostra a 200°C durante 2 horas e arrefecimento até à temperatura ambiente. O método utilizado é o das isotérmicas de adsorção, usando azoto como gás adsorvido e hélio como gás de arrasto. O equipamento tem capacidade de análise de áreas superficiais específicas superiores a $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Efetuaram-se ensaios a amostras de MgO como reagente conforme recebido do fornecedor e após as várias calcinações realizadas, utilizando-se $\sim 1 \text{ g}$ de amostra.

3.1.6. Determinação da densidade de pós pelo picnómetro de hélio

Para a medida da densidade de pós foi utilizado um equipamento Multipycnometer Quantachrome, que efetua a medida do volume ocupado por uma determinada quantidade de material sólido. A técnica utiliza o princípio de Arquimedes, onde o fluido deslocado é um gás que deve poder penetrar em todos os poros e canais, para garantir uma maior fiabilidade de resultados. É recomendado hélio, devido ao seu comportamento como gás ideal, e pelo facto de ter um tamanho atómico pequeno, que assegura a penetração em poros com dimensões $\sim 1 \text{ Å}$ (10^{-10} m).

Quando se coloca a amostra no equipamento, e mantendo o sistema à pressão atmosférica, P_a , pode definir-se o estado da amostra e porta-amostras pela expressão:

$$P_a (V_c - V_p) = n_a RT_a \quad (3.3)$$

sendo n_a o número de moles de gás que ocupam o volume disponível da célula porta-amostras ($V_c - V_p$), onde V_c é o volume do porta-amostras e V_p é o do pó, R é a constante dos gases perfeitos e T_a é a temperatura ambiente.

O equipamento determina a densidade real de amostras sólidas ou de pós, através da medida da diferença de pressão, quando um determinado volume de hélio, volume de referência (V_r), passa através do porta-amostras contendo o pó.

Quando o volume de referência (V_r) é pressurizado até ~ 15 psi (~ 103 kPa) acima da pressão atmosférica, pode dizer-se que:

$$P_1 V_r = n_1 R T_a \quad (3.4)$$

onde P_1 é a pressão acima de P_a e n_1 é o número total de moles de gás que ocupam o volume V_r .

Deixando passar esse volume de gás através da amostra, a pressão diminui para um valor P_2 acima de P_a , que é dado por:

$$P_2 (V_c - V_p + V_r) = n_a R T_a + n_1 R T_a \quad (3.5)$$

Substituindo as equações (3.3) e (3.4) em (3.5), obtém-se:

$$P_2 (V_c - V_p + V_r) = P_a (V_c - V_p) + P_1 V_r \quad (3.6)$$

ou seja:

$$(P_2 - P_a)(V_c - V_p) = (P_1 - P_2) V_r \quad (3.7)$$

ou ainda:

$$V_c - V_p = \frac{(P_1 - P_2)}{(P_2 - P_a)} V_r \quad (3.8)$$

Se todas as medidas forem efetuadas relativamente à pressão atmosférica, isto é, ajustando no equipamento o valor zero para P_a , obtém-se:

$$V_c - V_p = \frac{P_1 - P_2}{P_2} V_r$$

ou:

$$V_p = V_c - V_r \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad (3.9)$$

A expressão (3.9) é utilizada para calcular o volume real ocupado por uma determinada massa de pó (m), onde P_1 e P_2 são os valores de pressão lidos diretamente no equipamento, V_c e V_r são obtidos por calibração do equipamento.

Finalmente a densidade do pó ($\rho_{pó}$) é obtida pela expressão (3.10):

$$\rho_{pó} = \frac{m}{V_p} \quad (3.10)$$

Foi efetuada a determinação da densidade do MgO sem calcinação e a amostras de MgO calcinadas a várias temperaturas e diferentes tempos de patamar.

3.1.7. Determinação de distribuição granulométrica

Foram efetuados ensaios de distribuição granulométrica a amostras de MgO como reagente conforme recebido do fornecedor e após as várias calcinações realizadas. Para tal, colocou-se uma pequena quantidade de pó em água e a suspensão foi desfloculada com algumas gotas de Reotan.

O equipamento utilizado foi o Coulter LS 230 que, através de um feixe de laser com 750 nm de comprimento de onda, permite a detecção de partículas com tamanho na gama 0,04 a 2000 μm . A radiação passa através de um filtro e de um conjunto de lentes de projeção para formar um feixe de luz. Este feixe é difratado ao passar na amostra a analisar, onde as partículas estão suspensas num eletrólito, originando padrões de difração característicos que dependem do tamanho das partículas. A detecção da intensidade da luz difratada é efetuada num conjunto de lentes óticas e detetores colocados em diversos ângulos do eixo

ótico principal (Módulo Ótico), enviando os resultados para um computador com um *software* de tratamento dos dados recebidos do Módulo Ótico.

3.1.8. Análises térmicas

As análises térmicas diferencial e gravimétrica (ATD/TG) foram realizadas em equipamento Netzsch STA 409 EP, utilizando cadinhos de alumina quer para a amostra quer para a referência (a referência usada foi alumina). Os ensaios decorreram em ar, com uma velocidade de aquecimento de 10°C/min até 1300°C.

As análises dilatométricas foram efetuadas em equipamento Netzsch 402 EP com suporte em alumina, utilizando uma velocidade de aquecimento de 10°C/min até 1150°C, em ar.

3.1.9. Análise microestrutural

A observação de microestruturas de pós e de superfície de fratura de amostras consolidadas foi efetuada em microscópios eletrônicos de varrimento (MEV) Hitachi SU-70 e Hitachi SU1510, após deposição de carbono, e a análise química quantitativa das fases observadas foi efetuada por espectroscopia de EDS, Bruker Quantax 200.

Os fragmentos de amostras para observação de superfície de fratura foram colados com cola de carbono num porta-amostras de alumínio. Os pós foram colocados em fita adesiva de carbono (dupla face) no porta-amostras de alumínio.

Os espectros de EDS serão representados sem o eixo das ordenadas pois, à semelhança do que sucede com os difratogramas, as unidades são arbitrárias. Neste caso não se irá efetuar sobreposição gráfica, mas apenas se pretende localizar os elementos em estudo e a sua quantificação. O equipamento de EDS determina as quantidades (em % ponderal e % atômica) dos elementos detetados, incluindo o carbono referente ao filme depositado para tornar a amostra condutora. A quantificação final apresentada é a correspondente apenas aos elementos da amostra.

3.1.10. Determinação do pH

Determinou-se a evolução do pH durante a dissolução dos reagentes, separadamente (MAP e MgO) colocando água num recipiente de vidro com agitadores magnéticos e nela mergulhando um medidor de pH e um termopar de cromel-alumel. Em seguida colocou-se uma quantidade de reagente suficiente para a saturação da solução e efetuaram-se medidas discretas de pH ao longo dos primeiros minutos. Em simultâneo estava a ser medida, em contínuo, a evolução da temperatura pelo método descrito no ponto seguinte (3.1.11).

A determinação da evolução do pH ao longo da reação de consolidação dos cimentos não foi possível por este método, para não danificar nem os ímãs nem o medidor de pH por cimentação. Neste caso das reações de consolidação introduziu-se uma tira de papel indicador universal em algumas amostras, quando a suspensão ainda se encontrava fluida. Este método fornece valores apenas aproximados.

3.1.11. Determinação da evolução da temperatura durante a reação

Para a determinação da variação da temperatura ao longo da reação de consolidação dos cimentos, colocou-se um termopar de cromel-alumel dentro da amostra contida num recipiente de plástico e as temperaturas foram registadas, em contínuo, através de um multímetro Keithley 2700, durante a reação e até estabilização (Figura 3.3).

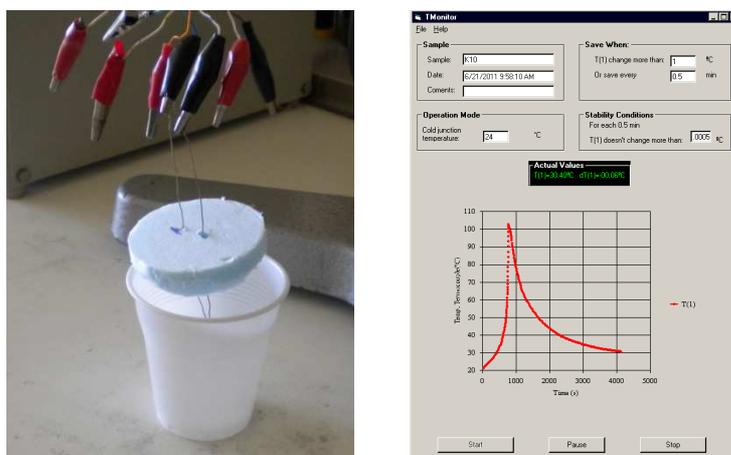


Figura 3.3 – Determinação da evolução da temperatura durante a reação de presa dos cimentos.

A introdução do termopar foi efetuada o mais rapidamente possível após a mistura dos reagentes com a água, tentando-se sempre não ultrapassar 1 minuto de mistura, para que o desfasamento entre o início da reação e o início do registo de temperatura fosse minimizado. Os ensaios decorreram em condições controladas de temperatura ambiente (22-24°C).

3.1.12. Determinação da resistência elétrica

As medidas de condutividade elétrica efetuadas em corrente contínua (c. c.) dão o valor total de condutividade do material em estudo, incluindo o contributo dos elétrodos, não sendo possível, assim, separar a contribuição dos fenómenos que ocorrem nos elétrodos do valor de condutividade medido. As medidas em corrente alternada (c. a.) permitem separar as contribuições dos vários processos de transporte de carga do grão, fronteiras de grão e interface entre a amostra e os elétrodos.

As medidas elétricas para estudo do processo de hidratação dos cimentos e avaliação da presa foram, por isso, efetuadas por espectroscopia de impedâncias, método que se baseia na aplicação de uma tensão alternada numa determinada gama de frequências.

No estudo da condutividade elétrica, cada sistema, envolvendo vários processos de transporte de carga, pode ser representado por um circuito elétrico equivalente. Cada processo de transporte de carga geralmente é representado por um circuito resistivo-capacitivo (R-C) em paralelo, e a totalidade dos processos de transporte pode, por sua vez, ser representada por sucessivos conjuntos R-C em série. A impedância de um elemento resistivo, Z_R , e a impedância de um elemento capacitivo, Z_C , são definidas pelas expressões (3.11) e (3.12), respetivamente:

$$Z_R = R \quad (3.11)$$

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (3.12)$$

onde R é a resistência, C a capacitância e ω a frequência angular.

A soma das duas componentes, resistiva e capacitiva, resulta numa grandeza complexa composta por uma parte real e uma parte imaginária, dependentes da frequência, que pode ser representada por (3.13):

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + i Z''(\omega) \quad (3.13)$$

onde $Z^*(\omega)$ é a impedância, e $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ são as componentes real (resistiva) e imaginária (capacitiva), respetivamente, medidas a uma determinada frequência angular ω .

A frequência f (medida em Hz) está relacionada com a frequência angular pela expressão (3.14):

$$\omega = 2 \pi f \quad (3.14)$$

No varrimento de frequências no intervalo de interesse, se se representar graficamente a componente real da impedância no eixo das abcissas e a componente imaginária no eixo das ordenadas obtém-se um diagrama de Nyquist, como exemplificado na Figura 3.4. Como na maioria dos materiais os circuitos equivalentes são capacitivos, a componente imaginária é negativa e, por isso, a representação gráfica apenas mostra o semicírculo correspondente aos valores negativos.

No espectro assim obtido, a resistência da amostra corresponde ao valor de Z' na frequência onde a componente imaginária é nula (intersecção do semicírculo com o eixo das abcissas).

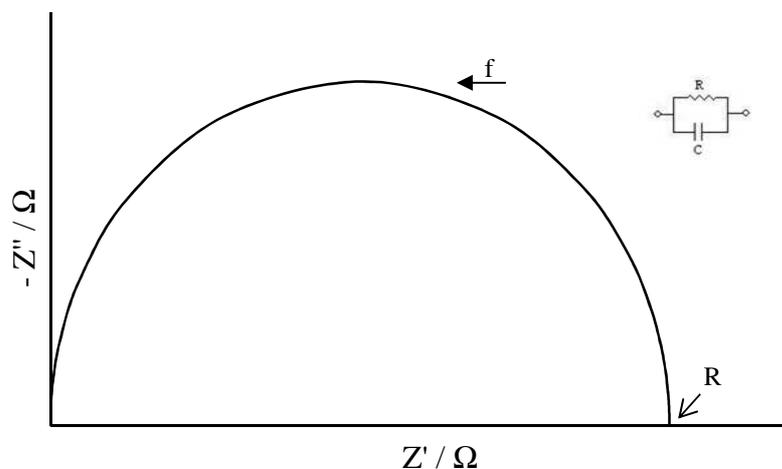


Figura 3.4 – Diagrama de Nyquist de um circuito genérico R-C.

No estudo da condutividade elétrica de um material policristalino podem encontrar-se diversos arcos correspondentes ao movimento das espécies condutoras pelos grãos e pelas fronteiras de grão, e outros correspondentes aos fenômenos de transferência de carga que ocorrem na interface entre a amostra e os elétrodos. A representação destes diversos processos encontra-se na Figura 3.5 e a resistência associada a cada contribuição e a respetiva frequência são obtidas pela interseção de cada semicírculo com o eixo das abcissas. Em frequências baixas ocorrem fenômenos de transporte de carga na interface amostra-elétrodo. Os dois arcos seguintes no sentido das frequências mais elevadas, regra geral, correspondem aos processos de transporte nas fronteiras de grão e nos grãos, respetivamente.

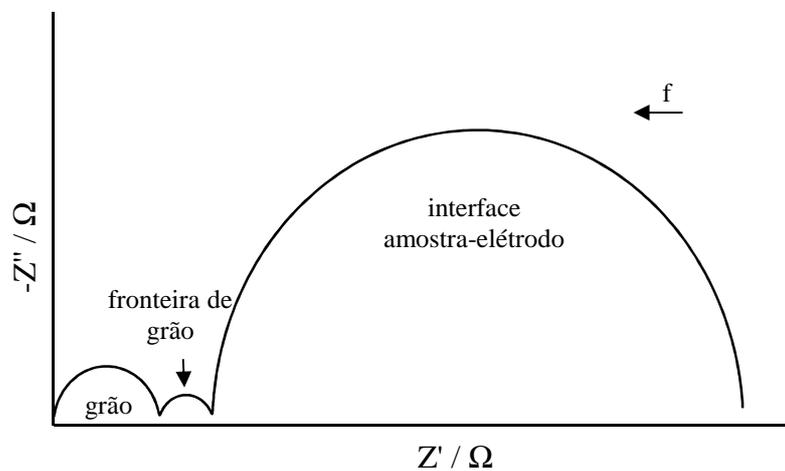


Figura 3.5 – Diagrama de Nyquist de um material com diferentes contribuições para a condutividade elétrica.

Os espectros de impedância obtidos no estudo da hidratação das pastas de cimentos tradicionais são semelhantes à representação da Figura 3.6, onde são dominantes os efeitos da interface cimento-elétrodo, podendo aparecer uma fração de arco a frequências mais elevadas, correspondente a fenômenos de transporte de carga por espécies iónicas na pasta de cimento, dependente de diversos fatores, nomeadamente, da fração de sólidos existente na amostra. A interseção desse arco com o eixo das abcissas fornece o valor da resistência (R) da amostra naquele espectro [2-4].

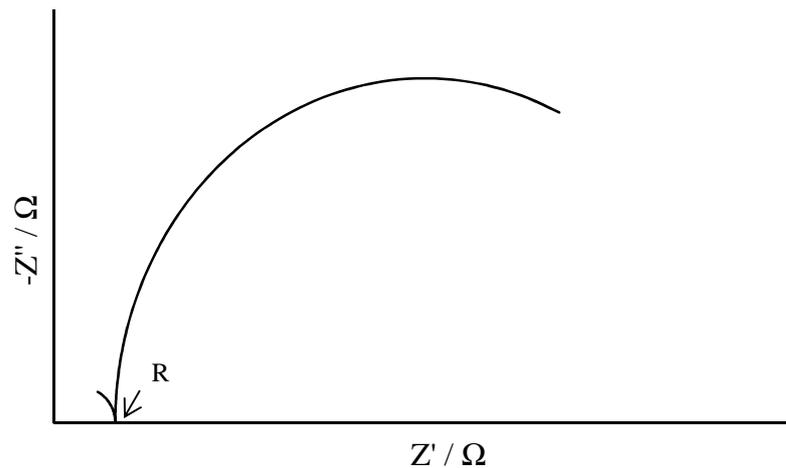


Figura 3.6 – Diagrama de Nyquist típico do estudo da hidratação de pastas de cimento.

Neste trabalho, as amostras de cimento foram vertidas, no estado fluido, para uma cavidade num suporte em silicone, formando corpos de prova com dimensões aproximadas de $18 \times 9 \times 9 \text{ mm}^3$. Como eléctrodos usaram-se tiras polidas em cobre em cada extremidade da barra de teste (Figura 3.7). Os ensaios decorreram em condições controladas de temperatura ambiente ($22\text{-}24^\circ\text{C}$).

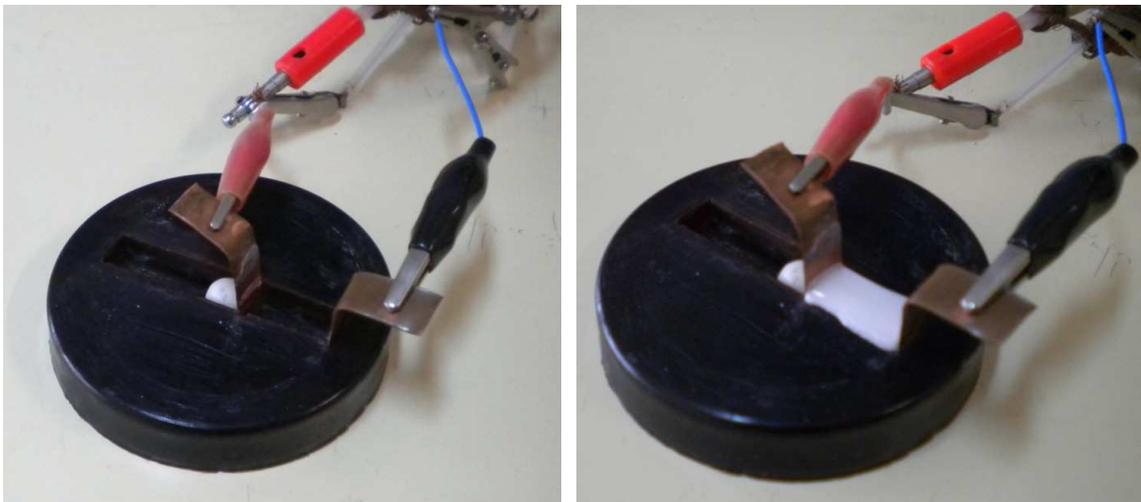


Figura 3.7 – Sistema utilizado para a determinação da variação da resistência elétrica das amostras de cimentos durante a reação de presa.

As medidas de espectroscopia de impedâncias foram realizadas utilizando uma ponte de impedâncias Hewlett-Packard 4284A num intervalo de frequência entre 10^3 a 10^6 Hz e os dados foram adquiridos ao longo do tempo utilizando um programa informático específico [5].

Para se obter o valor da resistência efetuaram-se diversas leituras manuais dos espectros de impedância obtidos, e concluiu-se que até ao fim da reação de presa (tempos curtos), a frequência à qual a componente imaginária é nula é próxima de 100 kHz. Para tempos longos a frequência correspondente à interseção com o eixo das abcissas era variável, mas verificou-se que a variação do R correspondente é pouco significativa.

Para avaliar o erro introduzido pela substituição da leitura manual dos valores de R em sucessivos espectros, pelos valores lidos automaticamente à frequência de 100 kHz, observa-se, pela Figura 3.8, que as diferenças são desprezáveis. Assim, optou-se por efetuar as leituras extraindo automaticamente os valores de impedância dos espectros, à frequência constante de 100 kHz.

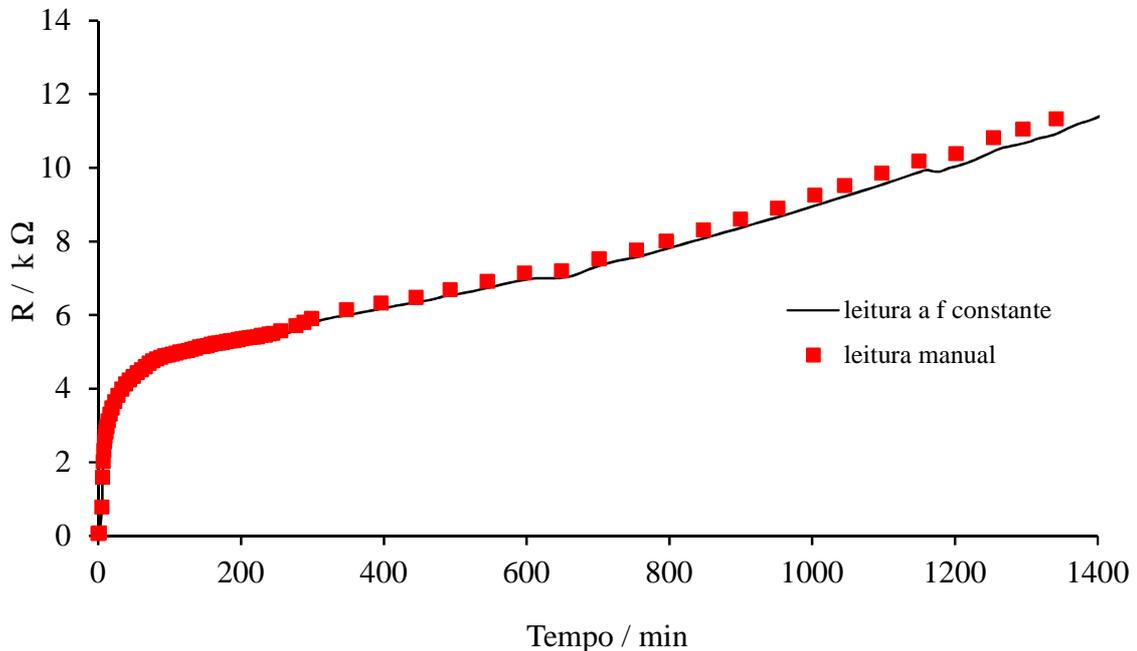


Figura 3.8 – Variação da resistência elétrica de uma amostra com o tempo, comparando as leituras efetuadas manualmente e à frequência constante de 100 kHz.

Devido à grande amplitude de valores de resistência observada, e porque não se pretende discutir os valores absolutos da resistência de diferentes amostras, optou-se por representar graficamente ($\log R$) em função do tempo de reação tornando-se, assim, mais perceptível a localização dos fenômenos em estudo.

3.1.13. Paragem da reação

Existem diversas técnicas para efetuar a paragem de reação de cimentos, consideradas na literatura [6, 7]. Neste trabalho foi utilizada a substituição de solvente, provocando a paragem da reação com acetona.

Nos tempos pré-determinados em ensaios de espectroscopia de impedâncias, a mistura fluida (antes da presa) foi vertida para uma caixa de Petri contendo acetona. Para a paragem da reação, após consolidação, a amostra foi completamente mergulhada em acetona, em recipiente de vidro.

Após secagem em estufa a 110°C, as amostras foram desagregadas manualmente em almofariz, passadas em peneiro de 63 μm e analisadas por DRX para identificação de fases. Algumas destas amostras em pó foram também analisadas em MEV para caracterização microestrutural.

3.1.14. Resistência mecânica à compressão

No ensaio de resistência à compressão é avaliado o desempenho das amostras quando colocadas entre dois pratos paralelos e submetidas a uma determinada força (a velocidade específica).

Para cada composição os reagentes foram misturados manualmente com a água e a mistura foi vazada, antes de atingir a presa, para moldes em silicone, previamente untados com vaselina para facilitar a desmoldagem. Em seguida, por corte em serra de diamante, prepararam-se amostras paralelepípedicas com dimensões aproximadas de 1x1x2 cm^3 .

Foram feitas 8 amostras para cada ensaio de resistência à compressão, efetuados ao fim de 1, 2, 7 e 28 dias após a consolidação das amostras.

A velocidade de aplicação da força nos ensaios de resistência à compressão é um fator importante a considerar. A literatura consultada é bastante diversificada quanto à velocidade de aplicação da força no ensaio, referindo “um método comum” [8] ou indicando valores de 0,375 MPa/s [9], 20-40 MPa/s [10] ou 3 kN/s [11]. No entanto estas indicações referem-se a ensaios de argamassas. A norma NP EN 196-1 [12] indica (também para ensaios de argamassas) um valor de 2400 ± 200 N/s.

O equipamento usado para os ensaios de resistência à compressão, neste trabalho, foi a Máquina de Ensaio Mecânicos Lloyd LR30K que controla a velocidade de deslocamento dos pratos de suporte da amostra e não a velocidade de aplicação de força. Para se determinar a velocidade de deslocamento (e, conseqüentemente, a velocidade de aplicação da força) efetuaram-se alguns ensaios preliminares.

Uma vez que o regime de deformação destes materiais é elástico, aplica-se a lei de Hooke, expressa pela equação (3.15):

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (3.15)$$

onde:

σ – tensão nominal (Pa)

E – módulo de elasticidade (módulo de Young) do material (Pa)

ε – deformação produzida (mm/mm)

Admitindo um valor de módulo de elasticidade de 20 GPa [13], com os valores de velocidade de aplicação da força indicados na norma NP EN 196-1 e para as dimensões das amostras a serem utilizadas, foi calculada a velocidade usando a equação (3.16):

$$\frac{F}{A} = E \frac{\Delta L}{L_0} \Rightarrow \Delta L = \frac{F \times L_0}{A \times E} \quad (3.16)$$

$$\Delta L = \frac{F \times L_0}{A \times E} \Rightarrow \Delta L = \frac{2400 \times 20 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-6} \times 20 \times 10^9} = 0,000024 \text{ m/s}$$

$$\Delta L = 1,44 \text{ mm/min}$$

sendo:

F – velocidade de aplicação da força (N/s)

A – área da secção da amostra (m²)

E – módulo de elasticidade (módulo de Young) do material (Pa)

ΔL – deslocamento (m)

L_0 – comprimento inicial da amostra (m)

Utilizando os valores da norma a velocidade de aplicação de força deveria estar compreendida entre 1,32 e 1,56 mm/min. No entanto, verificou-se que a aplicação de uma velocidade aproximada de 1 mm/min era demasiado baixa não se conseguindo detetar o momento exato de rutura, pois as amostras começavam a apresentar ligeiras fissuras exibindo fratura progressiva.

Fizeram-se ensaios com velocidades superiores, utilizando 5, 10, 15, 20 e 25 mm/min, e usaram-se, deliberadamente, diversas composições de cimentos de fosfato de magnésio, para que os ensaios servissem apenas para verificar o efeito da velocidade de aplicação de carga sobre estes materiais, independentemente da composição escolhida.

A representação das curvas tensão-deformação de alguns destes ensaios encontra-se na Figura 3.9.

Verifica-se que para as velocidades de 1 e 10 mm/min a amostra fissa mas há um “reajuste” do material (é como se houvesse uma “acomodação” do material e uma mudança de regime). Para as velocidades mais rápidas (15 e 20 mm/min) o comportamento do cimento já se assemelha ao comportamento típico de um material frágil, apresentando apenas um máximo de tensão de rutura.

Com os resultados da Figura 3.9 calculou-se o módulo de elasticidade para estes cimentos (utilizando a parte reta de subida de cada curva) e obtiveram-se valores da ordem de 1,5

GPa em vez do anteriormente admitido. Assim, recalculando a velocidade por aplicação da equação (3.16), obteve-se o valor de 19,2 mm/min.

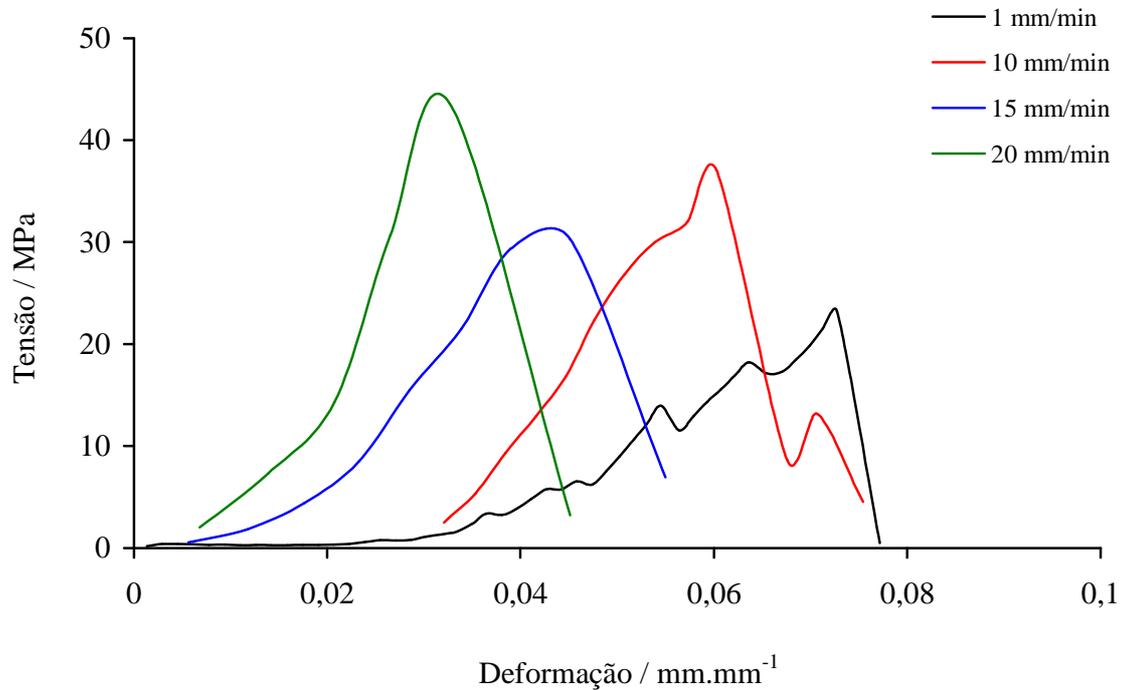


Figura 3.9 – Representação das curvas tensão-deformação de ensaios de resistência à compressão de amostras de cimentos de fosfato de magnésio utilizando velocidades de 1, 10, 15 e 20 mm/min.

A partir destes cálculos, por análise da Figura 3.9 e por observação do comportamento dos cimentos ao longo dos ensaios de resistência mecânica à compressão, optou-se pelo valor de 20 mm/min como velocidade de aplicação da força.

3.1.15. Densidade, porosidade e absorção de água de materiais consolidados

Com fragmentos de amostras consolidadas ao fim de 28 dias, utilizou-se o método de Arquimedes para calcular a densidade aparente, a % de absorção de água e a porosidade aparente, com resultados obtidos nos ensaios de pelo menos três amostras.

Utilizando uma balança Sartorius BP 221 S com capacidade máxima de 210 g e precisão de 0,0001 g, determinou-se a massa das amostras secas (M_{seca}), imersas em água (M_{imersa}) e após saturação ($M_{saturada}$), seguindo a norma EN 1015-10.

A densidade aparente de uma amostra é o quociente entre a massa da amostra seca e o seu volume aparente. Assim, o volume aparente (V_{ap}) e a densidade aparente (ρ_{ap}) das amostras são calculados pelas expressões:

$$V_{ap} = \frac{m_{H_2O} \text{ deslocada}}{\rho_{H_2O}} = \frac{M_{seca} - M_{imersa}}{\rho_{H_2O}} \quad (3.17)$$

$$\rho_{ap} = \frac{M_{seca}}{V_{ap}} = \frac{M_{seca} \times \rho_{H_2O}}{M_{seca} - M_{imersa}} \quad (3.18)$$

onde ρ_{H_2O} é a densidade da água.

A porosidade aparente (% PA) é definida como sendo a relação entre o volume de poros abertos e o volume total aparente da amostra (% volúmica):

$$\% PA = \frac{\text{volume poros abertos}}{\text{volume total aparente amostra}} = \frac{M_{saturada} - M_{seca}}{M_{saturada} - M_{imersa}} \times 100 \quad (3.19)$$

A % de absorção de água (% AA) é dada por (% ponderal):

$$\% AA = \frac{M_{saturada} - M_{seca}}{M_{seca}} \times 100 \quad (3.20)$$

3.2. Superfícies de resposta

A metodologia de superfície de resposta representa um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nas características finais de um produto ou processo. É muito utilizada na indústria, sendo particularmente útil no desenvolvimento e/ou otimização de processos, bem como na investigação e formulação de novos produtos.

Para o estudo da variação da área superficial específica da magnésia com as condições de calcinação (temperatura e tempo de patamar) recorreu-se ao planeamento fatorial de experiências que, por definição, estuda a resposta de uma determinada propriedade ao efeito da variação de dois ou mais fatores, testando todas as combinações possíveis de uma série de valores ou níveis de cada fator.

Para o estudo de propriedades finais dos cimentos optou-se pela construção de modelos simplex, onde a resposta é apenas dependente da quantidade relativa de cada componente de uma mistura e não da quantidade total da mistura [14, 15].

3.2.1. Planeamento fatorial

Em estatística o planeamento fatorial é um estudo que permite conhecer o efeito de determinados fatores na variável de resposta. Denomina-se fatorial completo ao projeto em que são utilizadas todas as combinações possíveis dos níveis para o estudo dos efeitos e interações dos fatores na variável final.

Para um projeto em que existam dois fatores e dois níveis haverá quatro combinações possíveis e o planeamento fatorial é denominado 2^2 . O planeamento fatorial 3^2 , onde são consideradas todas as combinações de 2 fatores em 3 níveis, apresenta nove combinações possíveis para o estudo do efeito dos fatores na variável final.

Quando há muitos fatores envolvidos são necessárias muitas experiências práticas, e o projeto pode vir a ser inoportuno devido a custos elevados ou recursos insuficientes, tornando-se menos atrativa a aplicação do fatorial completo. Nestes casos pode usar-se um projeto fatorial fracionado, em que pelo menos metade das experiências são omitidas.

A relação entre a variável final y e os fatores x_1, x_2, \dots, x_k é representada por um modelo matemático, isto é, por um polinómio que relaciona a variável dependente com as variáveis independentes. Na grande maioria dos casos podem ser usados polinómios de primeira ordem ou de segunda ordem mas, segundo Myers e Montgomery [16] o modelo de segunda ordem (equação (3.21)) é preferível pois apresenta soluções bastante aproximadas na resolução de problemas reais de superfície de resposta, através da utilização do método

dos mínimos quadrados. Para o caso de dois fatores x_1 e x_2 , o modelo de segunda ordem é dado por:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (3.21)$$

onde β_i são os coeficientes de regressão e ε é a componente de erro aleatório [16]. O y representa a resposta da variável final aos fatores x_1 e x_2 e o termo $x_1 x_2$ é a possibilidade de um efeito de interação entre os dois fatores. A constante β_0 é a resposta de y quando ambos os fatores são 0.

Para estudar os modelos de um planeamento fatorial pode usar-se a análise de variância ANOVA (*analysis of variance*). Um dos pressupostos de um modelo de regressão linear é que os erros ε_i do modelo tenham distribuição normal com média zero e variância σ^2 constante.

Para determinar se existe relação entre a variável dependente y e as variáveis independentes x_1, x_2, \dots, x_k tem que se fazer o teste de significância de regressão. Para isso formulam-se duas hipóteses (H_0 e H_1) e testa-se a hipótese nula. A hipótese nula (H_0) é uma hipótese sobre um parâmetro populacional. A rejeição da hipótese nula significa que pelo menos uma das variáveis contribui significativamente para o modelo.

As hipóteses são dadas por:

$$\left\{ \begin{array}{l} H_0 : \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0 \\ vs. \\ H_1 : \beta_i \neq 0, \text{ pelo menos para um } i \end{array} \right. \quad (3.22)$$

A análise de variância, através do método dos mínimos quadrados, testa a hipótese nula utilizando o cálculo da soma dos quadrados correspondentes ao modelo ou regressão (*sum of squares due to regression, SS_R*), da soma dos quadrados correspondentes ao resíduo ou erro (*sum of squares due to error, SS_E*) e da soma total dos quadrados (*total sum of squares, SS_T*), de forma que:

$$SS_T = SS_R + SS_E \quad (3.23)$$

SS_T indica a variabilidade total das observações e é dada pela soma dos quadrados das diferenças entre cada observação e a média global.

Se y_i for o valor medido, \hat{y}_i o valor previsto, \bar{y} a média das medidas e n o número de observações obtém-se:

$$SS_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (3.24)$$

$$SS_R = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (3.25)$$

$$SS_E = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (3.26)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (3.27)$$

A soma dos quadrados devidos ao erro, SS_E , é uma medida da variabilidade do modelo. Quanto menor for SS_E melhor é o modelo.

As médias dos quadrados são obtidas dividindo as somas dos quadrados pelos respectivos graus de liberdade, onde k é o número de variáveis e n a dimensão da amostra. Assim, a média dos quadrados devido à regressão, MS_R , é dada por:

$$MS_R = \frac{SS_R}{k} \quad (3.28)$$

e dos quadrados devido ao erro, MS_E , é dada por:

$$MS_E = \frac{SS_E}{n - k - 1} \quad (3.29)$$

MS_R e MS_E terão valores muito próximos se a hipótese H_0 for verdadeira e, conseqüentemente, a razão $F_0 = \frac{MS_R}{MS_E}$ terá um valor próximo de 1. Se H_0 não for

verdadeira o valor de MS_R será significativamente superior ao de MS_E . A hipótese H_0 é rejeitada para valores elevados de F_0 . Esta razão é a estatística de teste que será comparada com o valor da distribuição F-Snedecor para um determinado nível de significância.

Em geral, utiliza-se uma medida quantitativa para verificar se a hipótese nula é rejeitada, chamada valor-p, que é dado por:

$$\text{valor-p} = P(F \geq F_0) \quad (3.30)$$

onde F é o valor obtido pela distribuição F-Snedecor para um nível de significância α (indica a probabilidade de erro; normalmente $\alpha = 5\%$). Diz-se que há significância estatística quando o valor-p é menor que o nível de significância adotado.

Normalmente os resultados apresentam-se na forma de uma tabela do tipo da Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Tabela ANOVA para regressão.

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F_0	p
Regressão	SS_R	k	MS_R	MS_R/MS_E	
Resíduos (erros)	SS_E	n-k-1	MS_E		
Total	SS_T	n-1			

O coeficiente de determinação R^2 mede o ajustamento do modelo, e é dado por:

$$R^2 = \frac{SS_R}{SS_T} = 1 - \frac{SS_E}{SS_T} \quad (3.31)$$

$R^2 \approx 1$ indica um bom ajuste do modelo aos dados. No entanto deve ser usado com cuidado pois tende a ser influenciado pela dimensão da amostra e pela dispersão nos dados, sendo considerado uma medida otimista da qualidade do ajustamento. Quando no modelo existem duas ou mais variáveis independentes deve usar-se um R^2 ajustado, R_{aj}^2 , definido por (3.32) [16]:

$$R_{aj}^2 = 1 - \frac{\frac{SS_E}{(n-k-1)}}{\frac{SS_T}{(n-1)}} = 1 - \frac{n-1}{n-k-1} (1-R^2) \quad (3.32)$$

Depois de obter o modelo deve fazer-se um diagnóstico. Para isso é importante fazer uma análise dos resíduos de forma a poder identificar *outliers*. Para isso podem observar-se as relações entre os resíduos e os valores estimados de y e/ou o papel de probabilidade da normal para os resíduos.

Convém validar o modelo encontrado fazendo diversas réplicas dos ensaios e efetuar um teste da falta de ajuste (*lack of fit – LOF*) ao modelo de regressão. O procedimento deste teste envolve a divisão da soma dos quadrados do erro em duas partes: o erro puro (PE) e a falta de ajuste (LOF).

$$SS_E = SS_{PE} + SS_{LOF} \quad (3.33)$$

Neste caso do teste da falta de ajuste, o valor-p deve ser superior ao nível de significância, caso contrário não há evidência de que o modelo explique adequadamente a variação da resposta.

Para este trabalho foram utilizados 2 fatores (temperatura de calcinação e tempo de patamar) e 3 níveis (baixo, intermédio e alto) para estudar a variação da área superficial específica da magnésia (variável final). A análise de variância, os testes de hipóteses e a verificação da adequação do modelo foram efetuados utilizando o programa informático *Statistica 8 – Statsoft, Inc.*

3.2.2. Planeamento simplex

Scheffé (1958 e 1963) introduziu o conceito de rede simplex e de simplex-centróide, respetivamente, para experiências com misturas de q componentes. A proposta deste planeamento era a previsão empírica da resposta de cada mistura de componentes quando essa resposta é apenas dependente das proporções dos componentes [14, 17].

Para uma mistura com q componentes, se x_i for a proporção do i -ésimo componente na mistura, existe uma condição restritiva para a utilização do modelo, que é dada pela equação (3.34):

$$x_i \geq 0 \quad (i = 1, 2, \dots, q), \quad \sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (3.34)$$

Devido à restrição imposta pela equação (3.34) a forma da função de regressão que se ajusta aos dados é diferente de um polinómio tradicional, sendo normalmente designada por equação canónica (ou polinómio canónico).

Assim, as denominadas equações de Scheffé [14-18] podem ser escritas nas formas linear, quadrática, cúbica especial e cúbica completa, conforme equações (3.35) a (3.38):

Linear:
$$f = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (3.35)$$

Quadrática:
$$f = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.36)$$

Cúbica especial:
$$f = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{k=1}^q \sum_{j < k}^q \sum_{i < j}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (3.37)$$

Cúbica completa:
$$f = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^q \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^q \sum_{i < j}^q \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{k=1}^q \sum_{j < k}^q \sum_{i < j}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (3.38)$$

Os parâmetros β e δ das equações de Scheffé são os coeficientes de regressão dos termos considerados.

Um sistema simplex de q componentes descrito por um polinómio de grau m (designado por $\{q, m\}$) consiste numa malha cujos pontos estão igualmente espaçados uns dos outros de $(m+1)$ entre 0 e 1, cujas coordenadas satisfazem a condição (3.39), e todas as combinações possíveis (misturas) podem ser usadas.

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad \text{para } i = 1, 2, \dots, q \quad (3.39)$$

Por exemplo, se $q = 3$ e $m = 2$ haverá 6 pontos definidos pela equação (3.39), isto é, $x_i = 0, \frac{1}{2}, 1$ e respectivas combinações:

$$(x_1, x_2, x_3) = (1, 0, 0), (0, 1, 0), (0, 0, 1), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) \quad (3.40)$$

As redes simplex padrão distribuem estes pontos nas fronteiras. Quando há necessidade de mais pontos para aumentar o grau de confiança do sistema coloca-se apenas um ponto no interior da malha (simplex-centróide), ou aumentam-se ainda mais colocando pontos axiais entre o centróide e os vértices, sempre respeitando a regra do espaçamento igual entre pontos (Figura 3.10).

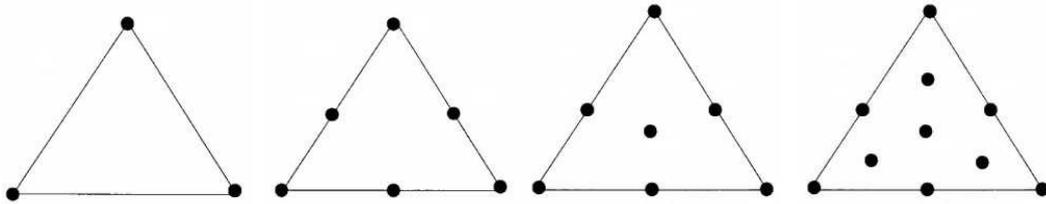


Figura 3.10 – Distribuição de pontos da rede simplex para um sistema de três componentes: pontos em fronteiras, centróide e pontos axiais.

Por vezes as misturas dos componentes estão sujeitas a restrições adicionais como, p. ex., a limitação da proporção dos componentes. Nestes casos a rede simplex fica limitada a um determinado espaço incluso na malha principal (Figura 3.11).

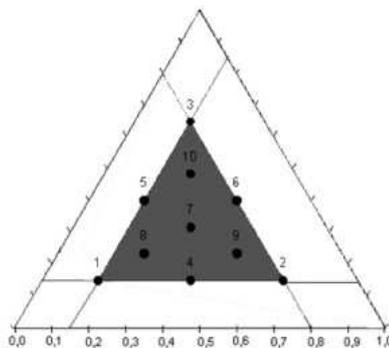


Figura 3.11 – Exemplo da distribuição de pontos da rede simplex para um modelo de pseudo componentes.

Como a nova região é igualmente uma rede simplex, define-se uma nova série de componentes, chamados pseudo componentes (X_i), usando a expressão:

$$X_i = \frac{x_i - L_i}{1 - L} \quad (3.41)$$

onde $L = \sum_{i=1}^q L_i < 1$ é a soma das novas fronteiras, sendo L_i o limite inferior do componente i . Para converter para os componentes originais resolve-se a expressão (3.41) em ordem a x_i .

Para o estudo das propriedades finais dos cimentos de fosfato de magnésio (resistência mecânica à compressão e absorção de água) utilizou-se uma rede simplex para definir as misturas de 3 componentes/variáveis, pela metodologia do planeamento de experiências com misturas, até agora exposto.

A forma mais comum de representar as proporções das misturas referentes a composições com 3 componentes é através de gráficos triangulares (ou ternários), onde cada ponto pode ser identificado por um conjunto de coordenadas cuja soma é sempre 1 e, por isso, os valores são interpretados como proporções dos componentes na mistura.

Os vértices do triângulo indicam composições puras desse componente e as coordenadas desse ponto são: 1 (ou 100 %) para esse componente e zero para os outros componentes. Traçando uma linha para o lado oposto desse vértice obtém-se a escala para o respetivo componente. O ponto no lado oposto ao vértice terá de coordenadas: zero para esse componente e 0,5 para os outros componentes (Figura 3.12).

Através do programa informático *Statistica 8* analisaram-se os resultados obtidos por forma a encontrar um modelo que relacionasse a resposta da variável dependente com as variáveis independentes, testando todas as hipóteses de modelos (linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo), traduzidos pelas equações de Scheffé. Foram ainda analisados os erros e representadas as superfícies de resposta para os casos em estudo.

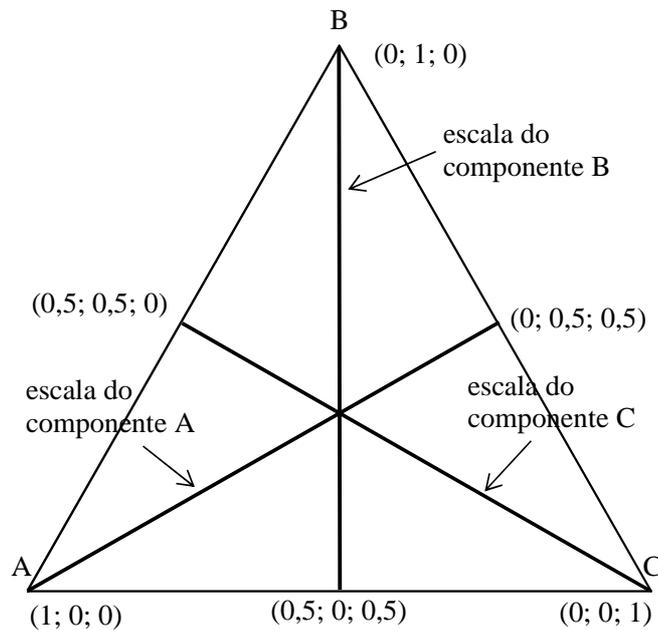


Figura 3.12 – Representação do gráfico ternário ABC com indicação das respectivas escalas (adaptado de [18]).

Foram também construídos gráficos de linhas que auxiliam na interpretação dos gráficos ternários de superfícies de resposta, permitindo visualizar mais facilmente o efeito de cada componente na propriedade estudada. Estes gráficos são cortes verticais do prisma que representa espacialmente a propriedade. O corte passa pela aresta vertical que representa a variável cujo efeito se pretende analisar e intersecta a face oposta, ou seja, em todo o plano do corte mantêm-se constantes as proporções entre as outras duas variáveis.

Escolhendo uma mistura de referência em que se fixa a quantidade de dois dos componentes estuda-se a estimativa de resposta para diversos valores do 3º componente. Por exemplo, se se fixar uma proporção igual dos componentes A e B de 1:1 obtém-se a resposta do componente C ao longo da linha que une o vértice C ao lado oposto, conforme representação da Figura 3.12.

3.3. Referências bibliográficas

- [1] R. Jenkis, R.L. Snyder, Introduction to X-ray powder diffractometry, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [2] W.J. McCarter, The application of impedance spectroscopy to cementitious systems, Solartron Analytical (1999) Technical Report n° 29.
- [3] C. Andrade, V.M. Blanco, A. Collazo, M. Keddami, X.R. Novoa, H. Takenouti, Cement paste hardening process studied by impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4313-4318.
- [4] S. Wansom, S. Janjaturaphan, Evaluation of fiber orientation in plant fiber-cement composites using AC-impedance spectroscopy, *Cement and Concrete Research* 45 (2013) 37-44.
- [5] J.C.C. Abrantes, Multisweep Data Acquisition Software Package, IPVC, 2011.
- [6] N.C. Collier, J.H. Sharp, N.B. Milestone, J. Hill, I.H. Godfrey, The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 737-744.
- [7] J. Zhang, G.W. Scherer, Comparison of methods for arresting hydration of cement, *Cement and Concrete Research* 41 (2011) 1024-1036.
- [8] Q. Yang, X. Wu, Factors influencing properties of phosphate cement-based binder for rapid repair of concrete, *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 389-396.
- [9] Z. Ding, Z. Li, Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement, *Cement and Concrete Composites* 27 (2005) 11-18.
- [10] Y. Abali, S.U. Bayca, S. Targan, Evaluation of blends tincal waste, volcanic tuff, bentonite and fly ash for use as a cement admixture, *Journal of Hazardous Materials* 131 (2006) 126-130.

- [11] F. Qiao, C.K. Chau, Z. Li, Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material, *Construction and Building Materials* 24 (2010) 695-700.
- [12] NP EN 196-1: 1996. Parte 1: Determinação das resistências mecânicas, IPQ, Instituto Português da Qualidade.
- [13] D.A. Hall, R. Stevens, B. El-Jazairi, The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 455-465.
- [14] NIST/SEMATECH, e-Handbook of Statistical Methods, Cap. 5 - Process Improvement, <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/>, 15/02/2010.
- [15] J.A. Cornell, *Experiments with mixtures: Design, models and the analysis of mixture data* (Third edition), John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [16] R.H. Myers, D.C. Montgomery, *Response surface methodology: process and product optimization using design of experiments* (Second edition), John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [17] D.P. Lambrakis, Experiments with Mixtures: An Alternative to the Simplex-Lattice Design, *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Methodological)* 31 (1969) 234-245.
- [18] Statsoft, *Electronic Statistics Textbook, Design of Experiments: Science, Industrial DOE*, <http://www.statsoft.com/textbook/experimental-design/>, 22/03/13.

4. Resultados e discussão

4.1. Caracterização de reagentes

Para a realização do trabalho experimental foram utilizados os reagentes referidos na Tabela 4.1.

Foram utilizadas duas matérias-primas fonte de MgO: o óxido de magnésio (Fundipor) e o carbonato de magnésio (Esmalglass) que, após calcinação, origina o MgO usado nos ensaios. Foi usado um reagente como fonte de fosfato, o fosfato de monoamônio (MAP), comercializado como adubo agrícola. O ácido bórico, o ácido cítrico e o tripolifosfato de sódio foram os aditivos utilizados no trabalho experimental.

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados e respectivas proveniências.

Reagente	Origem
Óxido de magnésio (MgO)	Fundipor
Carbonato de magnésio (Kerma – MgCO ₃)	Esmalglass
Fosfato de monoamônio (MAP – NH ₄ H ₂ PO ₄)	Haifa Chemicals
Ácido bórico (H ₃ BO ₃)	Quimipec
Ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇)	Sigma-Aldrich
Tripolifosfato de sódio (Na ₅ P ₃ O ₁₀)	Prayon

Os dados técnicos recebidos dos fornecedores destes reagentes principais encontram-se na Tabela 4.2.

Para caracterização dos reagentes principais foi efetuada análise química por ICP e identificação de fases cristalinas por DRX ao MgO, carbonato de magnésio e MAP. Foram também realizadas ao MgO e MgCO₃ fornecido e após calcinação em diferentes condições: análises térmicas, caracterização de área superficial específica, determinação da densidade de pós, distribuição granulométrica e análise microestrutural.

Tabela 4.2 – Dados técnicos obtidos dos fornecedores de reagentes.

Reagente	Característica	Valor
Óxido de magnésio (MgO)	<u>Composição Química</u>	
	MgO	94 %
	CaO	2,5 % máx.
	SiO ₂	2,75 % máx.
	Fe ₂ O ₃	0,2 % máx.
	Al ₂ O ₃	0,15 % máx.
	Perdas por calcinação	0,2 %
	Densidade	3,3 g/cm ³
Carbonato de magnésio (Kerma – MgCO ₃)	<u>Composição Química</u>	
	MgCO ₃	94,50 % min.
	MgO	45,00 % min.
	SiO ₂	3,50 % máx.
	CaO	1,50 % máx.
	Fe ₂ O ₃	0,07 % máx.
	Al ₂ O ₃	0,13 % máx.
	<u>Granulometria</u>	0 – 100 µm 97 %
Fosfato de monoamónio (MAP – NH ₄ H ₂ PO ₄)	<u>Composição Química</u>	
	N	12 %
	P ₂ O ₅	61 %
	Grau de solubilidade	99,6 %

4.1.1. Análise química

A análise química efetuada por ICP aos reagentes principais (Tabela 4.3) revela algumas discrepâncias relativamente aos dados dos fornecedores, principalmente no caso do óxido de magnésio. O teor em MgO avaliado na análise química de 82,83 % é consideravelmente inferior ao indicado pelo fornecedor (94 %) mas, como este reagente se revelou bastante higroscópico, é afetado pela perda ao rubro, mais elevada do que a indicada pelo

fornecedor. A presença de $Mg(OH)_2$ pode explicar estes valores. Os elementos menores não têm diferenças significativas a assinalar.

Relativamente aos outros dois reagentes, quer no caso do carbonato de magnésio quer no caso do fosfato de monoamónio, a análise química confirmou os dados recebidos dos fornecedores, verificando-se apenas uma ligeira diferença quanto ao teor em P_2O_5 do MAP.

Tabela 4.3 – Análise química dos reagentes principais (P.R. = perda ao rubro).

	% (massa)		
	Óxido de magnésio	Carbonato de magnésio	Fosfato de monoamónio
SiO ₂	0,10	3,01	< 0,01
Al ₂ O ₃	0,03	0,04	< 0,01
Fe ₂ O ₃	< 0,04	< 0,04	0,05
MgO	82,83	45,75	0,05
CaO	0,09	0,86	< 0,01
Na ₂ O	< 0,01	0,09	< 0,01
K ₂ O	< 0,01	0,02	0,06
TiO ₂	< 0,01	< 0,01	< 0,01
P ₂ O ₅	0,01	< 0,01	59,50
MnO	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cr ₂ O ₃	0,003	0,003	< 0,002
C	1,07	14,01	< 0,02
S	0,10	< 0,02	< 0,02
P.R.	15,5	49,4	96,2

4.1.2. Identificação de fases cristalinas

As análises de DRX do MgO, carbonato de magnésio e MAP confirmaram as fases cristalinas principais, de acordo com as respetivas especificações técnicas. Os resultados encontram-se na Tabela 4.4 e na Figura 4.1.

O MgO fornecido apresenta periclase como fase maioritária, identificando-se também algum hidróxido de magnésio (que confirma a existência deste composto na amostra analisada por ICP) e vestígios de cloreto de magnésio* (não visível no gráfico da Figura 4.1A e que será, provavelmente, aditivo de produção do MgO). Os restantes óxidos residuais detetados na análise química, não foram identificados por DRX.

O carbonato de magnésio tem como fase principal a magnesite, como seria de esperar, conseguindo identificar-se sílica nas formas de quartzo (~ 26° 2θ) e cristobalite (~ 30° 2θ).

O fosfato de monoamónio apresentou como fase única a *biphosphammite*.

Tabela 4.4 – Fases cristalinas principais dos reagentes, identificadas por DRX.

	Fases principais
MgO	periclase – MgO brucite – Mg(OH) ₂ cloreto de magnésio* – MgCl ₂
MgCO ₃	magnesite – MgCO ₃ cristobalite – SiO ₂ quartzo – SiO ₂
MAP	<i>biphosphammite</i> – NH ₄ H ₂ PO ₄

* A fase mineralógica correspondente ao cloreto de magnésio é *chloromagnesite*. No entanto esta designação não é aprovada pela IMA (*International Mineralogical Association*) pelo que foi preferida a utilização da designação química, neste caso.

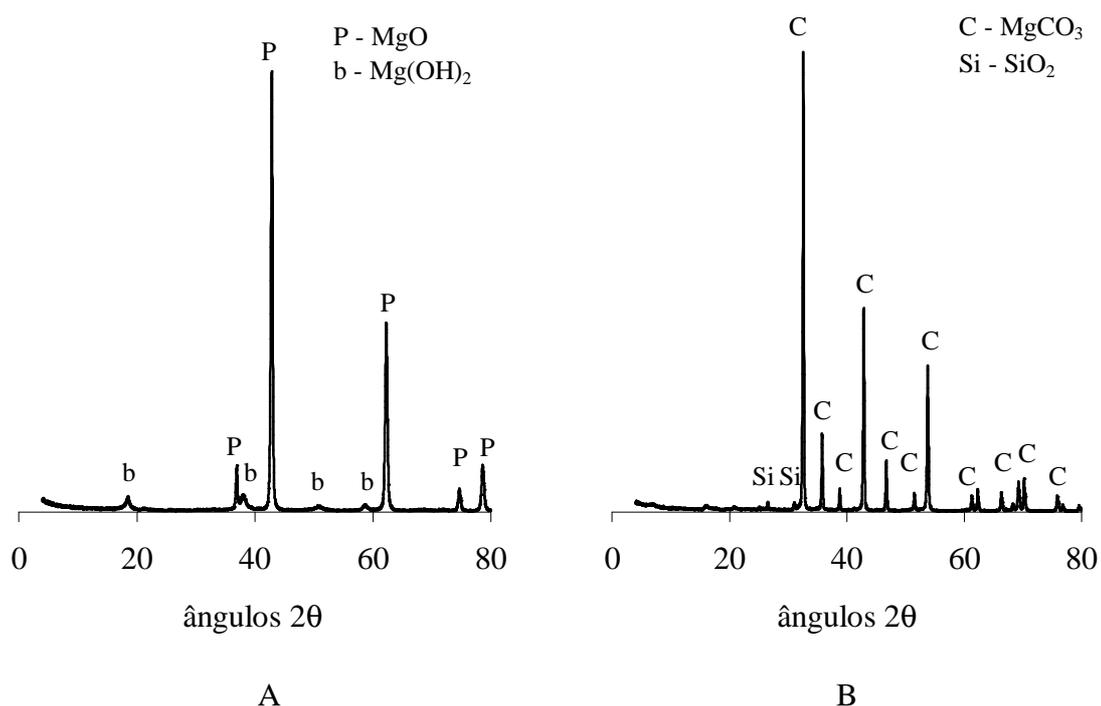


Figura 4.1 – Identificação por DRX das fases cristalinas presentes nos reagentes principais: A) MgO; B) MgCO₃; P – periclase; b – brucite; C – magnesite; Si – sílica (quartzo e cristobalite).

4.1.3. Análise térmica

Óxido de magnésio

A caracterização das reações de decomposição foi efetuada por análise térmica diferencial e gravimétrica (ATD/TG). A Figura 4.2 é a representação da análise térmica efetuada ao MgO, verificando-se uma primeira reação exotérmica com perda de massa da ordem de 4 % até cerca de 300°C, que corresponde à queima de algum aditivo orgânico (não identificado em DRX) associado ao MgO fornecido. A seguir surge uma reação endotérmica com perda de massa da ordem de 8 %, correspondente à libertação dos grupos hidroxilo do Mg(OH)₂, seguida de um pequeno pico endotérmico com perda de massa da ordem de 1 % a cerca de 520°C, que corresponde à decomposição do cloreto de magnésio.

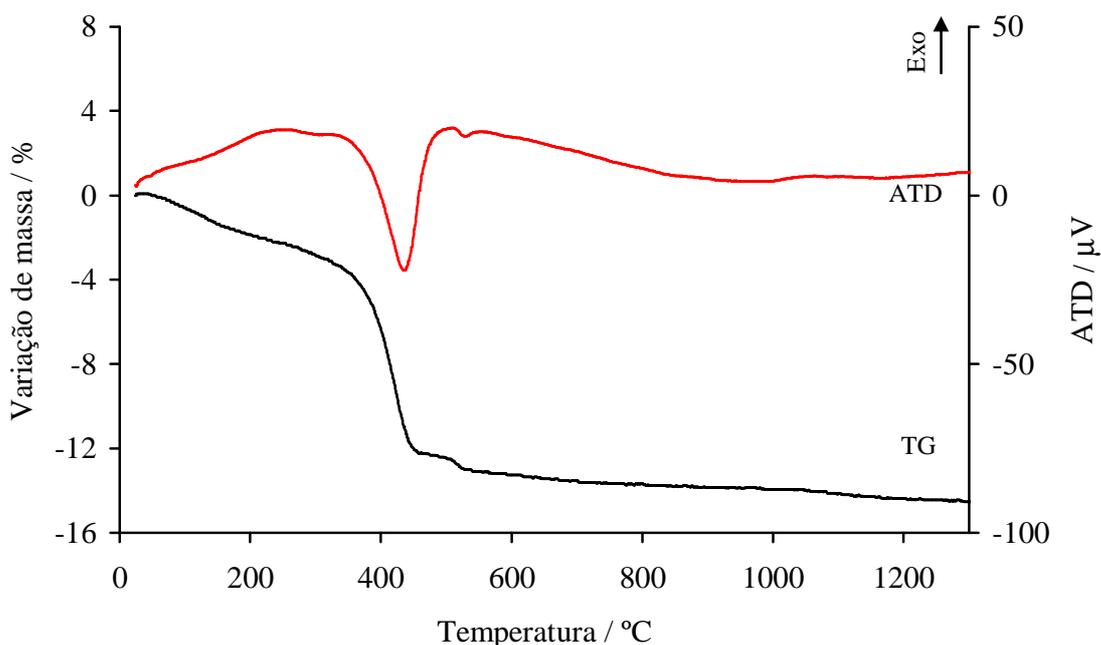


Figura 4.2 – Análise térmica diferencial e gravimétrica do MgO.

Foi efetuada a identificação das fases cristalinas do MgO, por DRX, desde a temperatura ambiente até 900°C, com varrimento a cada 25°C para confirmação das reações detetadas por ATD/TG. Na Figura 4.3 e na Tabela 4.5 encontram-se representadas as temperaturas onde se verificaram alterações de fases cristalinas.

Partindo do reagente original à temperatura ambiente, onde são identificadas as fases periclase, brucite e cloreto de magnésio, verifica-se que o MgCl_2 é identificável até 200°C (a 225°C já não é detetado como fase cristalina), mas o seu pico, a $\sim 32^\circ 2\theta$, não é visível na representação da Figura 4.3. No entanto só se decompõe totalmente a 520°C (conforme verificado na Figura 4.2).

O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ é identificado como fase cristalina até 275°C, iniciando a sua decomposição (o hidróxido de magnésio decompõe-se tipicamente entre 350-450°C numa única reação endotérmica [1]). A partir de 300°C já só se deteta periclase (MgO) como fase cristalina.

Os picos de platina identificados na Figura 4.3 são referentes ao porta-amostras do equipamento de DRX.

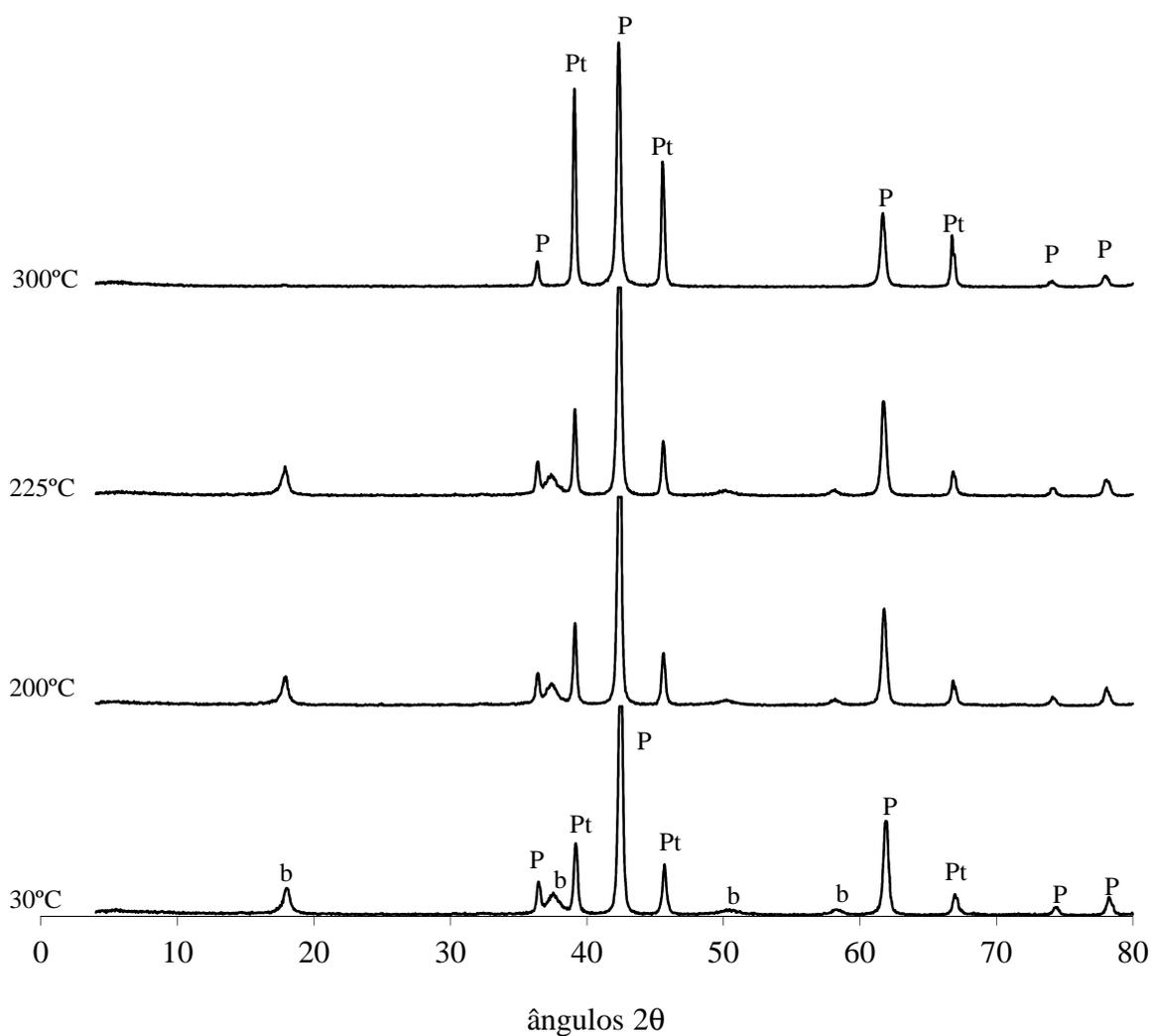


Figura 4.3 – Identificação por DRX das fases cristalinas existentes no MgO nas temperaturas de 30, 200, 225 e 300°C; P – periclase; b – brucite; Pt – platina.

Tabela 4.5 – Fases cristalinas identificadas por DRX do MgO em diversas temperaturas.

Temperatura	Fases identificadas	Fórmula química
30°C	periclase	MgO
	brucite	Mg(OH) ₂
	cloreto de magnésio	MgCl ₂
225°C	periclase	MgO
	brucite	Mg(OH) ₂
A partir de 300°C	periclase	MgO

Carbonato de magnésio

Na caracterização das reações de decomposição do MgCO_3 (Figura 4.4) verifica-se uma reação endotérmica entre 600 e 700°C com perda de massa da ordem de 61 %, correspondente à decomposição do carbonato de magnésio com libertação de CO_2 , seguida de uma pequena reação endotérmica com perda de massa da ordem de 1 % a cerca de 780°C, que poderá corresponder à decomposição de carbonato de cálcio (é muito comum ocorrer dolomite (carbonato de cálcio e magnésio) associada à magnesite).

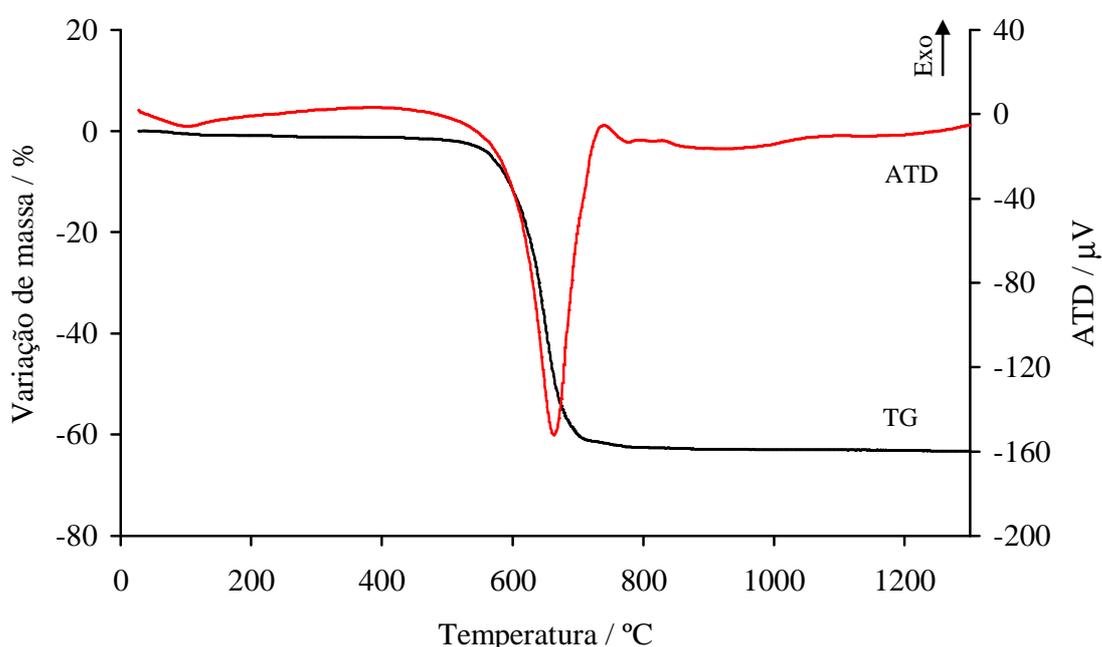


Figura 4.4 – Análise térmica diferencial e gravimétrica do carbonato de magnésio.

Esta análise foi complementada com identificação das fases cristalinas por DRX a diversas temperaturas, desde a temperatura ambiente até 1100°C (Figura 4.5 e Tabela 4.6). Confirmou-se que, inicialmente, o reagente apresenta, como fases cristalinas, magnesite e sílica, nas formas de quartzo ($\sim 26^\circ 2\theta$) e cristobalite ($\sim 30^\circ 2\theta$). Estes picos não são muito perceptíveis no gráfico da Figura 4.5, no entanto foram identificados na análise efetuada. A cristobalite desaparece a 700°C e toda a sílica sofre transformações alotrópicas ao longo do processo de aquecimento surgindo, a partir de 725°C e até ao final do tratamento térmico, uma forma de quartzo de alta temperatura (apesar de não ser visível na figura).

A magnesite inicia a sua decomposição a cerca de 500°C, pois começa a detetar-se periclase a cerca de 43° 2θ (sobreposição com o pico principal de MgCO₃). A partir de 650°C já não se deteta nenhum vestígio de carbonato, confirmando-se a reação de decomposição verificada na análise térmica.

Entre 975 e 1000°C a calcinação promove a cristalização de um novo produto entre a sílica e a magnésia, a *forsterite* (Mg₂SiO₄). A partir desta temperatura são identificadas, como fases cristalinas, periclase, *forsterite* e quartzo.

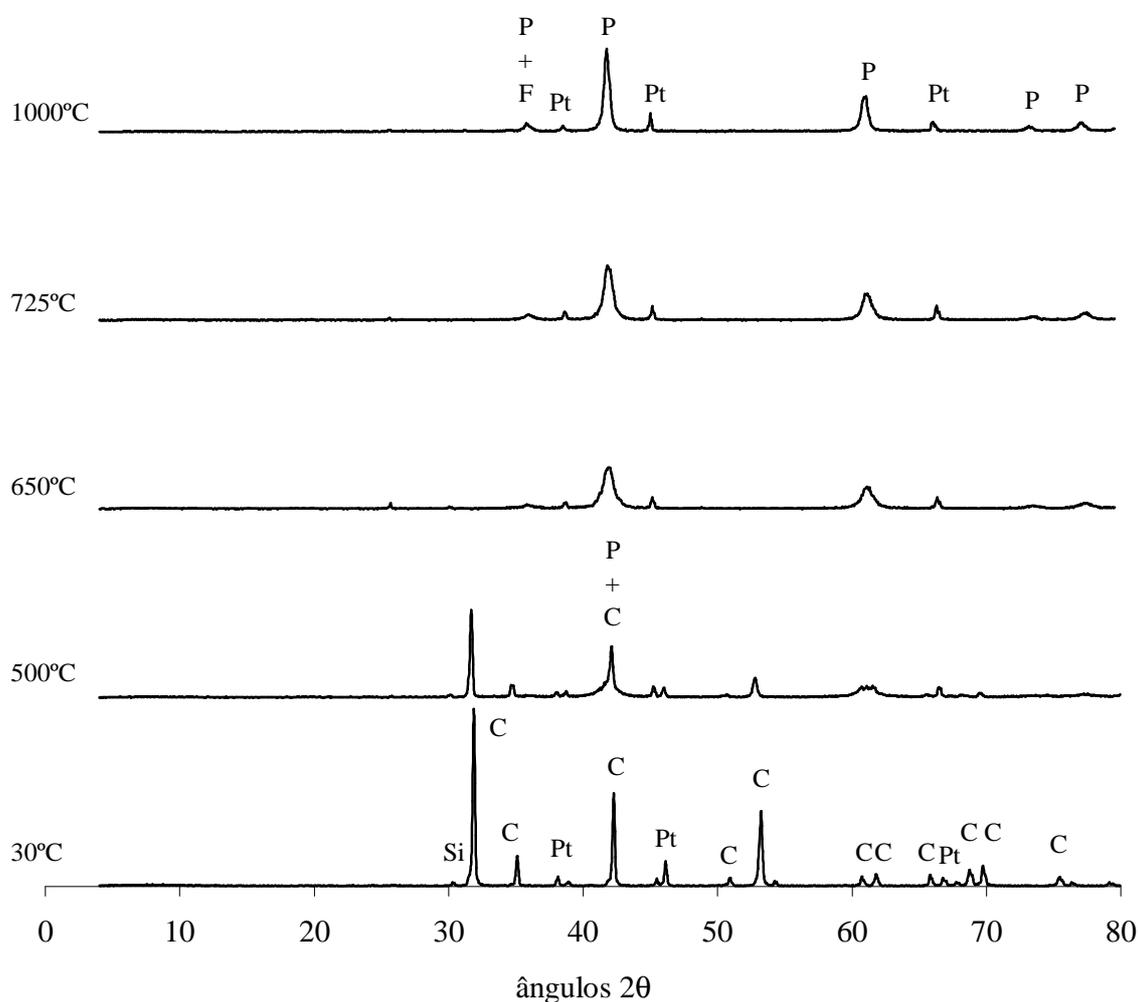


Figura 4.5 – Identificação por DRX das fases cristalinas existentes no carbonato de magnésio Kerma nas temperaturas de 30, 500°C, 650°C, 725, e 1000°C; P – periclase; C – magnesite; Si – sílica; F – forsterite; Pt – platina.

Tabela 4.6 – Fases cristalinas identificadas por DRX do carbonato de magnésio em diversas temperaturas.

Temperatura	Fases identificadas	Fórmula química
30°C	magnesite quartzo + cristobalite	MgCO ₃ SiO ₂
500°C	magnesite periclase quartzo + cristobalite	MgCO ₃ MgO SiO ₂
650°C	periclase quartzo + cristobalite	MgO SiO ₂
725°C	periclase quartzo	MgO SiO ₂
A partir de 1000°C	periclase <i>forsterite</i> quartzo alta temperatura	MgO Mg ₂ SiO ₄ SiO ₂

4.1.4. Área superficial específica e microestrutura de pós

Para se obterem diferentes valores de área superficial específica (ASE) da magnésia, para posterior caracterização da reação e comportamento de misturas relativamente às variáveis estudadas, efetuaram-se diversas calcinações do óxido de magnésio e do carbonato de magnésio. Os diferentes pós foram caracterizados quanto à sua área superficial específica, densidade e microestrutura.

Óxido de magnésio

As condições de calcinação e os valores de ASE e de densidade do MgO determinados para cada uma das amostras, antes e após calcinação, encontram-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Condições de calcinação e propriedades físicas do MgO.

Condições de calcinação (T _{máx} – patamar)	ASE / m ² .g ⁻¹	Densidade / g.cm ⁻³
Sem calcinação	11,6193	3,23
600°C – 30 min	21,8068	3,88
900°C – 30 min	12,4489	3,75
1000°C – 30 min	2,9191	3,88
1300°C – 30 min	< 0,1	3,69

O aumento inicial da área superficial específica da magnésia, no caso da calcinação a 600°C e a 900°C é devido à decomposição do hidróxido de magnésio remanescente no reagente original. Os valores elevados de área superficial específica sugerem a existência de aglomerados porosos de pequenos grãos. Com tratamentos térmicos de temperaturas mais elevadas, os aglomerados desaparecem, havendo crescimento de grão e diminuição da porosidade, verificado pelos valores mais baixos de área superficial específica. A densidade aproxima-se dos valores teóricos (3,76 g/cm³ [2]).

A calcinação a 1300°C originou uma área superficial específica demasiado baixa, não mensurável no equipamento, considerando-se que esta temperatura cria as condições semelhantes às denominadas “calcinação à morte” (*dead burning*).

A análise microestrutural por microscopia eletrônica de varrimento (MEV) destes pós confirmou estes resultados. Na observação da microestrutura do MgO sem calcinação verifica-se a existência de dois tipos de morfologia distintos: grãos do tipo placas hexagonais e aglomerados prismáticos com uma espécie de “véu” envolvendo alguns grãos (Figura 4.6). Este véu é atribuído à presença de hidróxido de magnésio já que desaparece com a calcinação, como será referido mais adiante.

A análise mais pormenorizada dos grãos compridos, apresentada na Figura 4.7, evidencia uma estrutura na forma de conjuntos de “palitos” com pequenos grãos ligados uns aos outros formando um aglomerado.

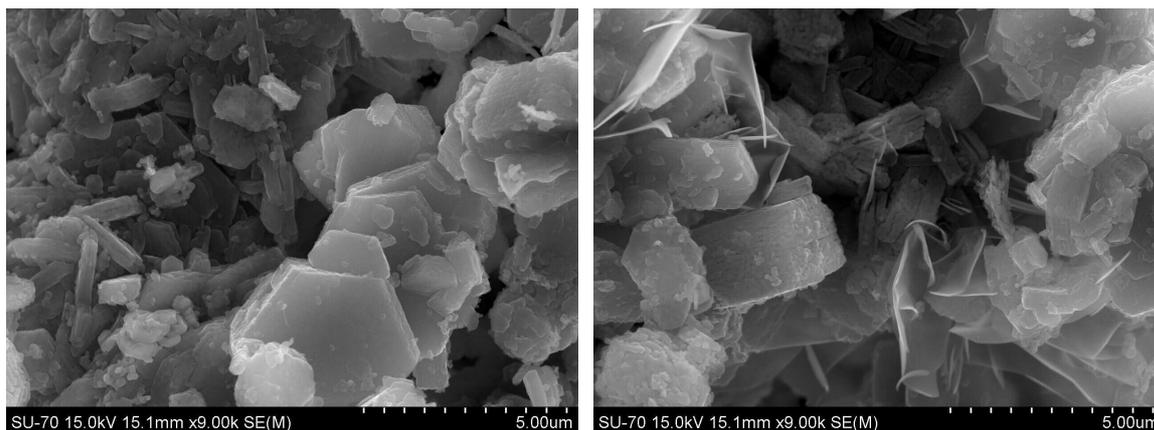


Figura 4.6 – Microestrutura das amostras de MgO sem calcinação.

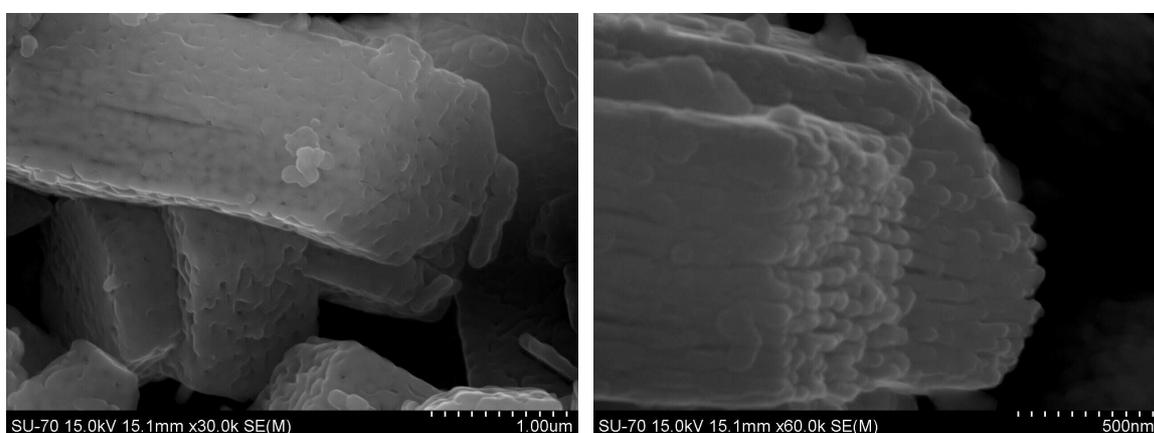


Figura 4.7 – Microestrutura das amostras de MgO sem calcinação, evidenciando os grãos compridos da Figura 4.6.

No pó calcinado a 900°C (Figura 4.8) observa-se uma microestrutura muito semelhante à do MgO sem calcinação, composta por grãos compridos prismáticos e outros do tipo placas hexagonais, sem se verificar a existência do “véu” envolvendo os grãos.

No entanto, a calcinação vai destruindo os aglomerados que se apresentavam na forma prismática e os grãos que os constituem vão-se individualizando e adquirindo curvatura (afundamento de fronteiras). A 1000°C (Figura 4.9) já se observa a tendência para arredondamento dos grãos, verificando-se algum crescimento por comparação de imagens com a mesma ampliação. Verifica-se também que a continuação de tratamento térmico origina o crescimento de grão, pois a microestrutura da amostra calcinada a 1300°C

apresenta-se completamente distinta, sendo homogênea e composta de grãos com forma aproximadamente esférica (Figura 4.10).

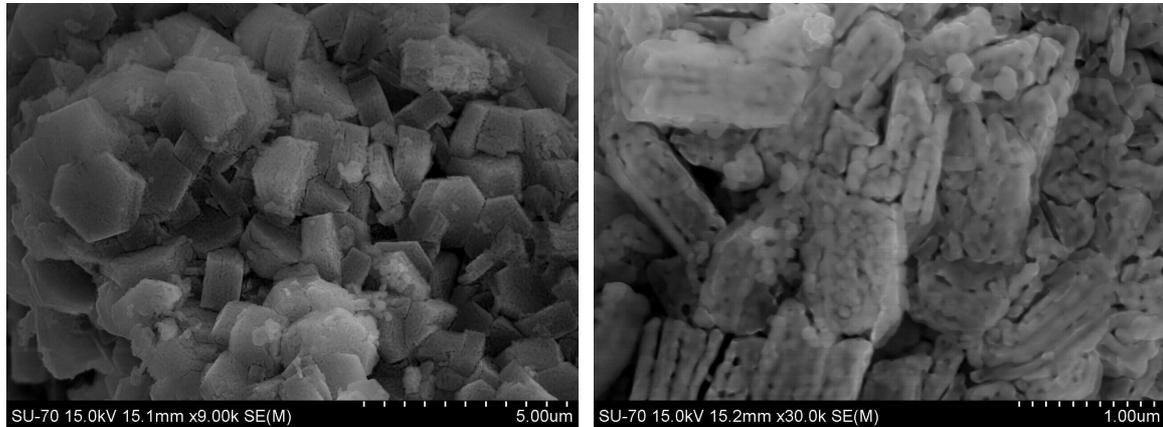


Figura 4.8 – Microestrutura das amostras de MgO calcinado a 900°C.

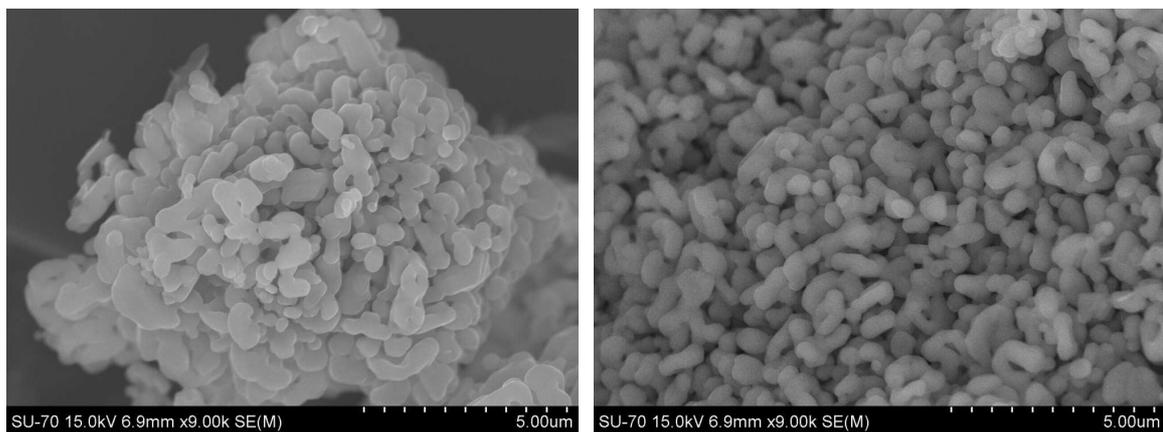


Figura 4.9 – Microestrutura das amostras de MgO calcinado a 1000°C.

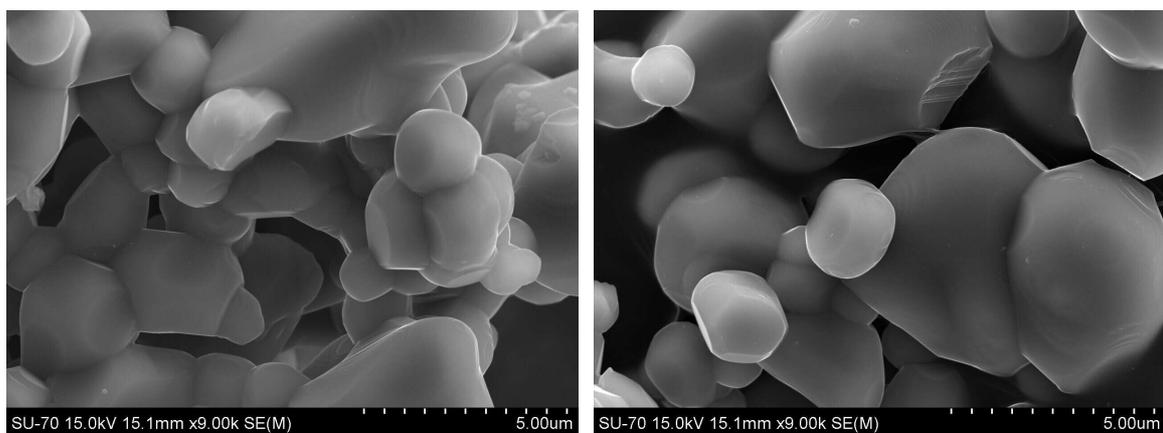


Figura 4.10 – Microestrutura das amostras de MgO calcinado a 1300°C.

Pode, então, dizer-se que a calcinação vai destruindo os aglomerados originando uma estrutura mais homogênea e menos densa, e origina o crescimento de grão provocando uma diminuição da área superficial específica, conforme resultados da Tabela 4.7.

Carbonato de magnésio

Para o carbonato de magnésio Kerma, as condições de calcinação, os valores de área superficial específica e de densidade determinados para cada uma das amostras, antes e após calcinação, encontram-se na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Condições de calcinação e propriedades físicas do carbonato de magnésio.

Condições de calcinação (T_{máx} – patamar)	ASE / m².g⁻¹	Densidade / g.cm⁻³
Sem calcinação	12,2907	2,94
1000°C – 30 min	42,6718	3,80
1100°C – 30 min	33,4823	3,54
1200°C – 30 min	13,3489	3,62
1300°C – 30 min	0,4206	3,49
1400°C – 30 min	< 0,1	3,43

O valor inicial de densidade está dentro dos valores teóricos encontrados na literatura para o carbonato de magnésio (2,98 g/cm³ [3]). Com a calcinação o carbonato decompõe-se passando a existir, maioritariamente, MgO, e os valores de densidade aumentam ficando, no entanto, um pouco afastados dos valores teóricos (3,76 g/cm³ [2]). A área superficial específica aumenta no início da calcinação do carbonato devido às reações de decomposição, e após tratamentos térmicos mais longos obtêm-se valores de ASE sucessivamente mais baixos, como seria de esperar. A diminuição de ASE com as condições de calcinação é diferente da observada para o óxido de magnésio (Tabela 4.7) já que este se apresenta mais puro e, provavelmente, já teria sido sujeito a tratamentos térmicos anteriores ao seu fornecimento. No caso da calcinação do carbonato de magnésio, a presença de sílica e *forsterite* deverá ser responsável pelas diferenças quer de ASE quer de densidade dos pós calcinados (cada uma das fases tem valores teóricos de densidade

inferiores aos do MgO: quartzo – 2,62 g/cm³ [4]; *forsterite* – 3,27 g/cm³ [5]). As condições semelhantes à denominada “calcinação à morte” (*dead burned*) foram atingidas na calcinação a 1400°C.

A observação da microestrutura do carbonato de magnésio, Figura 4.11, revela a existência de aglomerados de cristais lamelares.

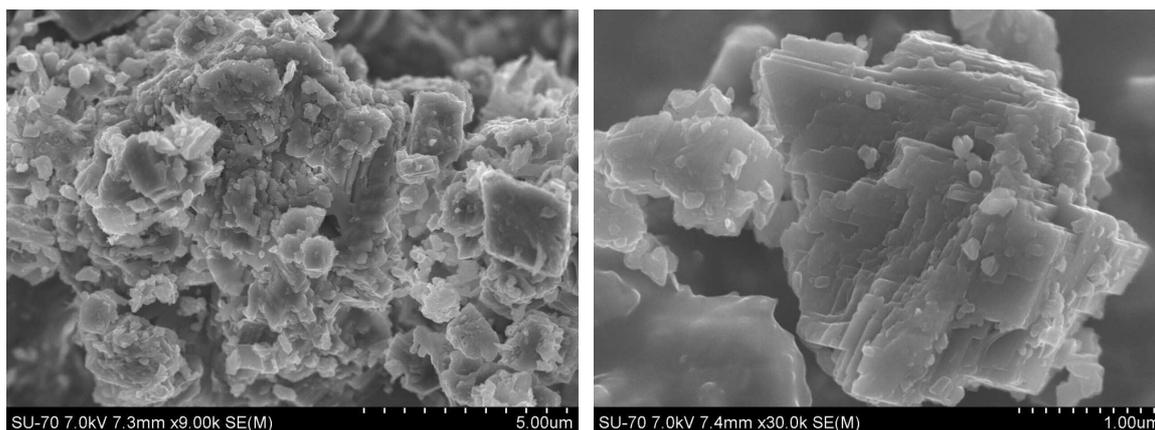


Figura 4.11 – Microestrutura das amostras de carbonato de magnésio Kerma.

A Figura 4.12 que representa imagens de MEV de amostras de Kerma calcinado a 1000°C, revela uma estrutura de grãos que aparentam ser arredondados, envoltos por uma espécie de filme como se se tivesse formado uma fase vítrea a envolvê-los. Esse filme de envolvimento apresenta fissuras em determinados locais típicas de arrefecimento de fase vítrea. Não foi possível identificar por EDS qual a composição deste filme mas é provável que se trate de Mg₂SiO₄, dado que foi identificada a formação de *forsterite* entre 975°C e 1000°C e de uma fase de quartzo de alta temperatura.

A calcinação de Kerma a 1400°C deveria originar um crescimento de grão mas não é essa a observação que se pode fazer da Figura 4.13. Aparentemente os grãos são de tamanho similar aos anteriores mas os aglomerados formados pelos grãos e fase vítrea envolvente são maiores e as fissuras entre a fase vítrea surgem com maior abundância. Este conjunto de situações é responsável pela diminuição de ASE observada (aglomerados grandes) e pela densidade abaixo da teórica (além da presença de impurezas como quartzo e

forsterite) já que a calcinação não promoveu a homogeneidade da estrutura de grãos de MgO.

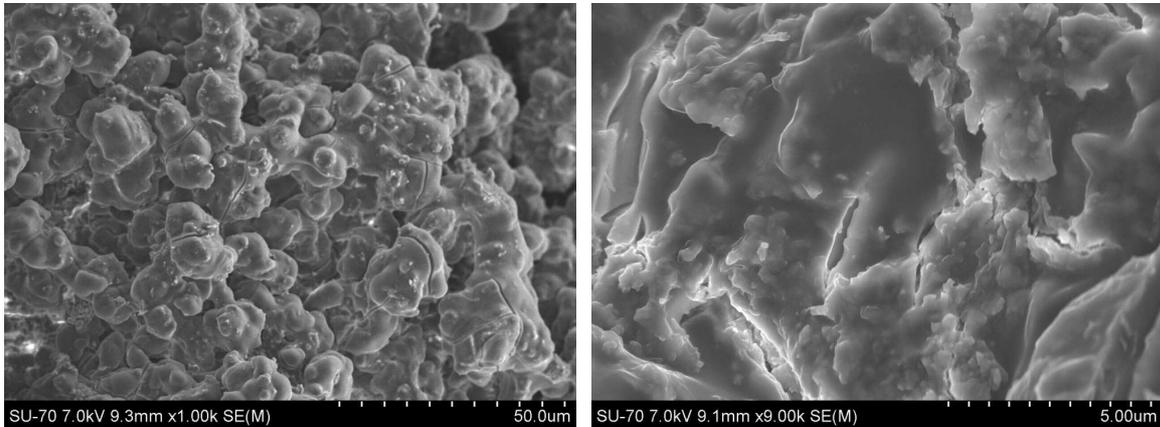


Figura 4.12 – Microestrutura das amostras de Kerma calcinado a 1000°C.

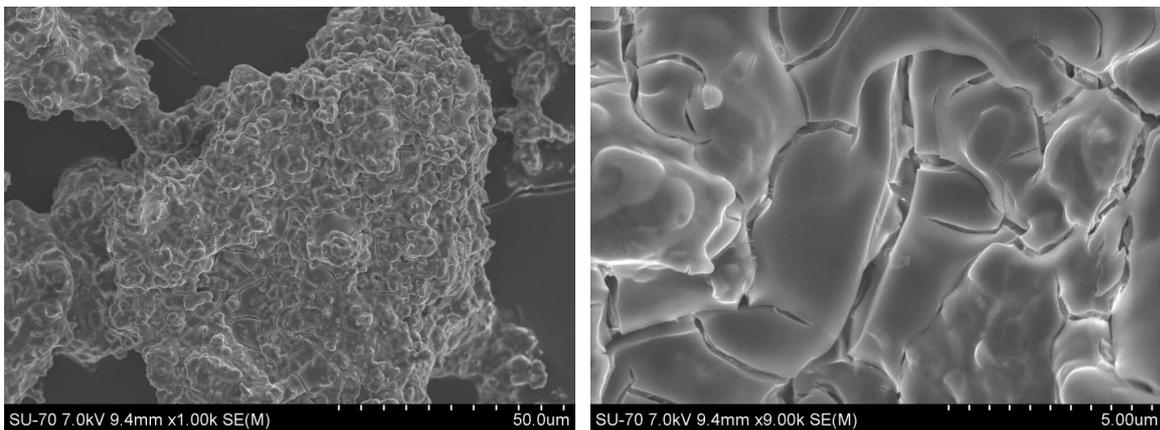


Figura 4.13 – Microestrutura das amostras de Kerma calcinado a 1400°C.

4.1.5. Distribuição granulométrica de pós

Óxido de magnésio

Foi determinada a distribuição granulométrica do MgO antes e após calcinação em diferentes condições. Os resultados encontram-se representados na Figura 4.14.

Antes de calcinar, a magnésia apresenta uma distribuição granulométrica unimodal com o pico a cerca de 4,6 μm de diâmetro de partícula. A calcinação a 600°C origina um pico em diâmetros mais elevados (da ordem de 5,6 μm) mas poderá haver a formação de alguns

aglomerados pois a curva mostra uma espécie de segunda moda em diâmetros de partícula da ordem de 20 μm , que desaparece com as calcinações a temperaturas superiores. A 1000°C verifica-se o início da formação de uma segunda moda havendo um aumento da quantidade de partículas finas que correspondem à eliminação dos aglomerados e diminuição da área superficial específica. A curva correspondente à calcinação a 1300°C é bimodal, apresentando o pico principal a cerca de 10,8 μm com um volume de partículas superior aos anteriores (e tamanho também mais elevado que os anteriores) e a outra moda surge para partículas finas, entre 0,04 e 2 μm .

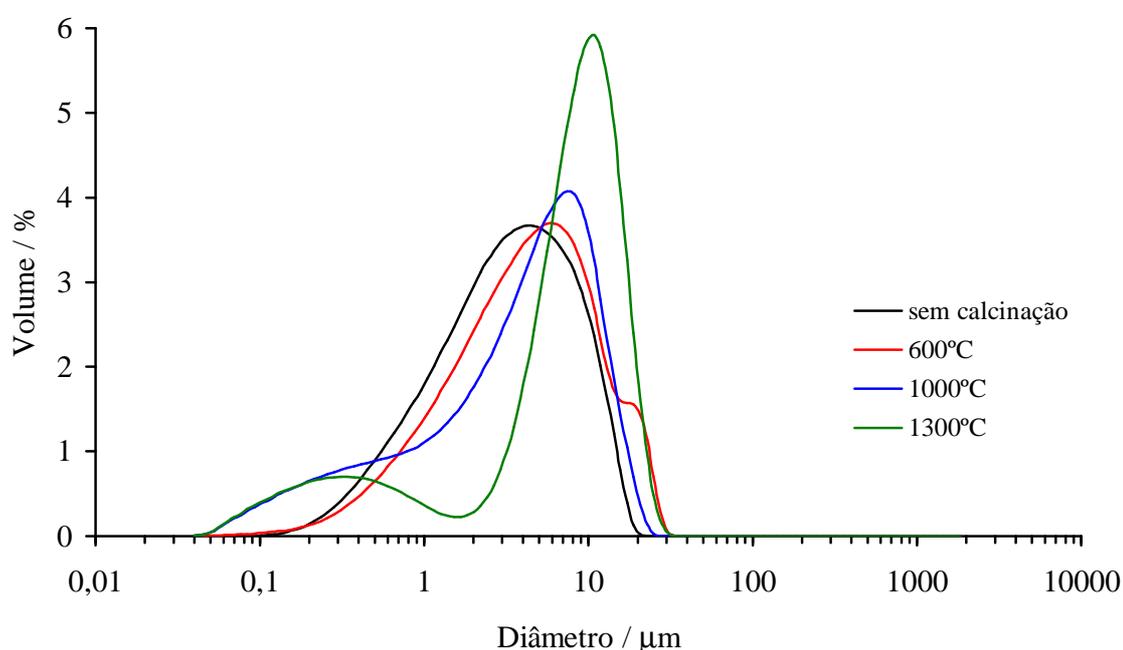


Figura 4.14 – Distribuição granulométrica de MgO antes de calcinação e com calcinação a 600°C, 1000°C e 1300°C, representando o volume relativo de partículas de um determinado diâmetro.

Estas curvas granulométricas vêm reforçar o observado anteriormente na análise microestrutural: formação de aglomerados no início da calcinação, destruição desses aglomerados (a ~ 1000°C) e crescimento de grão a 1300°C.

Carbonato de magnésio

Foi também determinada a distribuição granulométrica do carbonato de magnésio (Figura 4.15) e dos pós obtidos após calcinação (Figura 4.16).

O carbonato de magnésio apresenta uma distribuição granulométrica multimodal com o pico principal a cerca de 5,6 μm , o pico secundário a cerca de 30 μm , existindo cerca de 25 % de partículas finas na região entre 0,04 e 1 μm de diâmetro.

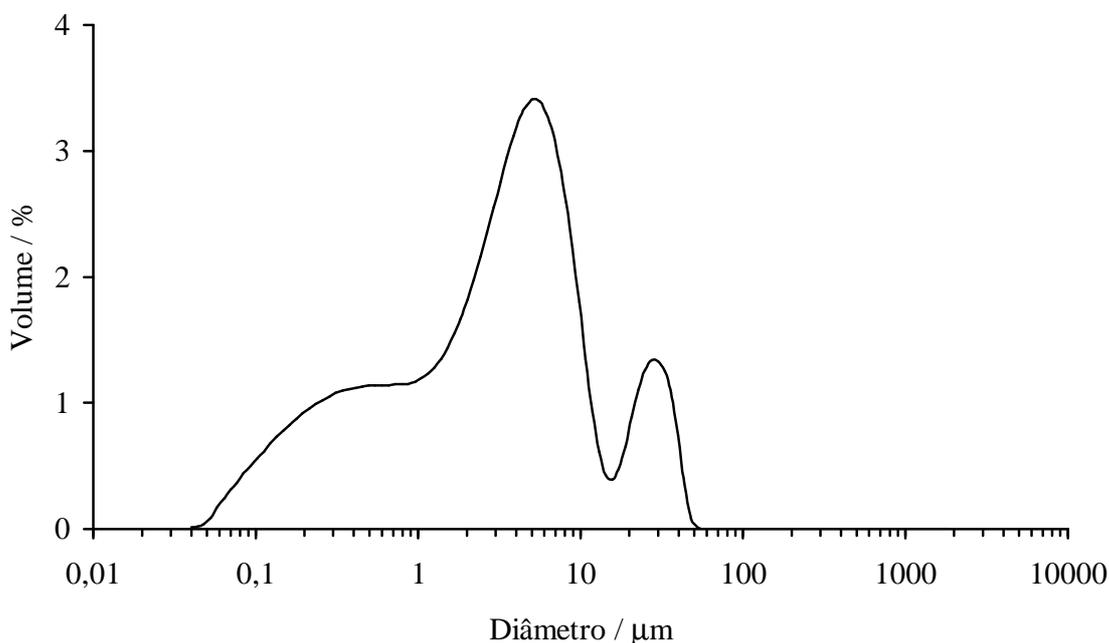


Figura 4.15 – Distribuição granulométrica do carbonato de magnésio Kerma, representando o volume relativo de partículas de um determinado diâmetro.

A calcinação do carbonato de magnésio a 1000°C origina uma distribuição de partículas de forma bimodal (Figura 4.16) com o pico principal a cerca de 3,8 μm e o pico secundário a cerca de 27 μm . Quando se aumenta a temperatura de calcinação a tendência das curvas é para distribuições multimodais, apresentando três modas. A calcinação a 1200°C apresenta o pico principal a 3,8 μm mas com menor volume de partículas, observando-se um aumento da quantidade de agregados de partículas na região de cerca de 30 μm e o início de uma terceira moda na região entre 0,04 e 1 μm . No caso da calcinação a 1400°C o pico

principal está centrado a cerca de 5,6 μm , o segundo a cerca de 27 μm , havendo um ligeiro aumento da quantidade de partículas na região entre 0,04 e 1 μm .

Tal como referido anteriormente, a diminuição de ASE poderá resultar de algum crescimento de grão devido à calcinação (deslocação do pico principal da calcinação a 1400°C para valores mais elevados) mas também do aumento da segunda moda de partículas na região de 30 μm atribuída à formação de agregados de partículas envolvidas pelo filme vítreo observado na Figura 4.13.

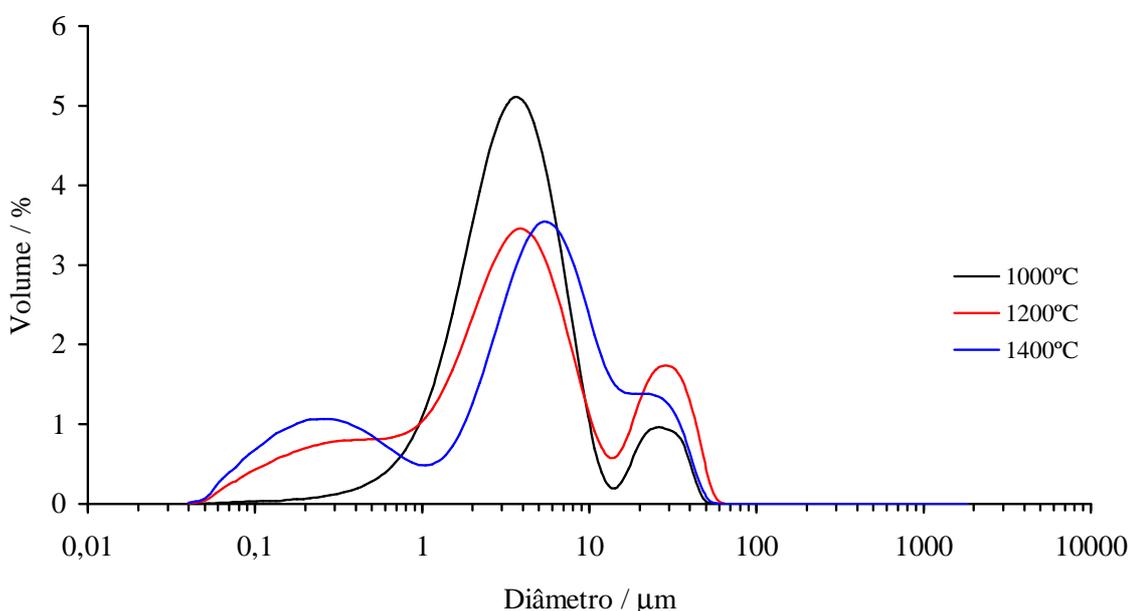


Figura 4.16 – Distribuição granulométrica de Kerma após calcinação a 1000°C, 1200°C e 1400°C, representando o volume relativo de partículas de um determinado diâmetro.

4.2. Caracterização da reação

Na fase inicial do trabalho experimental realizaram-se alguns ensaios preliminares para avaliar o comportamento dos reagentes selecionados quando misturados para formar cimentos de fosfato de magnésio, não só em termos de tempo de presa mas também

relativamente à facilidade de homogeneização e posterior vazamento em molde final, às fases cristalinas formadas e a algumas características finais dos cimentos conformados.

Será usado o termo MgO para fazer referência ao reagente fornecido na forma de óxido de magnésio e o termo Kerma para indicar o MgO obtido da calcinação do carbonato de magnésio e/ou os cimentos obtidos com este reagente.

Utilizou-se, em todos os ensaios, uma quantidade de água de 40 % relativamente à massa de sólidos secos, por se ter verificado que, em certos casos, quantidades inferiores não permitiam a mistura e homogeneização perfeita dos reagentes tendo em conta o objetivo de preparar misturas fluidas e aptas para vazamento em moldes. Também se verificou, posteriormente, a existência de água em excesso em algumas composições, situação que pode comprometer determinadas propriedades quer no processamento quer nos cimentos consolidados, conforme referido anteriormente (v. 2.3.2.2.). No entanto, a opção de manter constante a razão água/sólidos foi uma situação de compromisso para processar todas as misturas, não introduzindo uma variável adicional nos estudos realizados.

Li e Chau [6] afirmam que a quantidade de água necessária varia com a reatividade da magnésia e aconselham o valor de 40 % de água em relação aos sólidos secos como ponto de partida para a utilização de cimentos Sorel (oxicloreto de magnésio) com posteriores ajustes da quantidade, dependendo da trabalhabilidade desejada.

Verificou-se que, após a adição de água às misturas de MgO e MAP, há um arrefecimento inicial que é perceptível quando se procede à mistura manual. Esse arrefecimento é devido à dissolução dos reagentes (processo endotérmico) e é seguido de aquecimento devido à reação ácido-base.

Começou por estudar-se a dissolução separada dos reagentes e o efeito sobre o pH e a temperatura da solução. Durante a dissolução do MAP forma-se uma solução ácida de fosfato e a temperatura diminui rapidamente (Figura 4.17). Relativamente à dissolução da magnésia, representada na Figura 4.18, verifica-se o aumento de pH devido à passagem de iões Mg^{2+} para a solução e formação de grupos OH^- mas não se verifica variação da temperatura da solução.

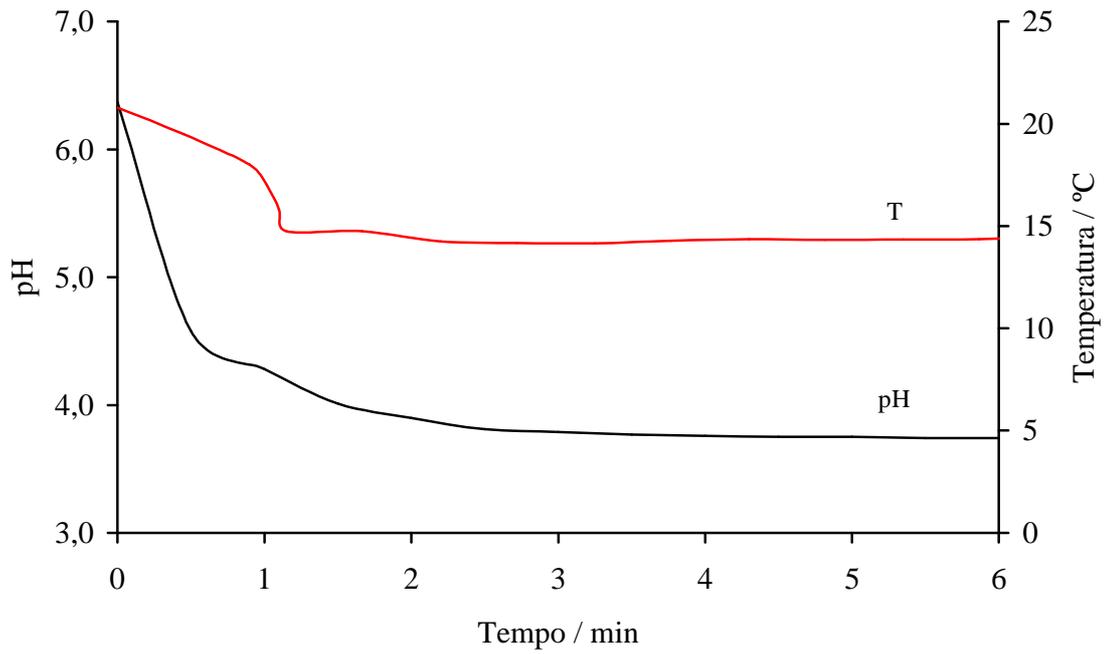


Figura 4.17 – Variação de pH e de temperatura durante a dissolução de MAP.

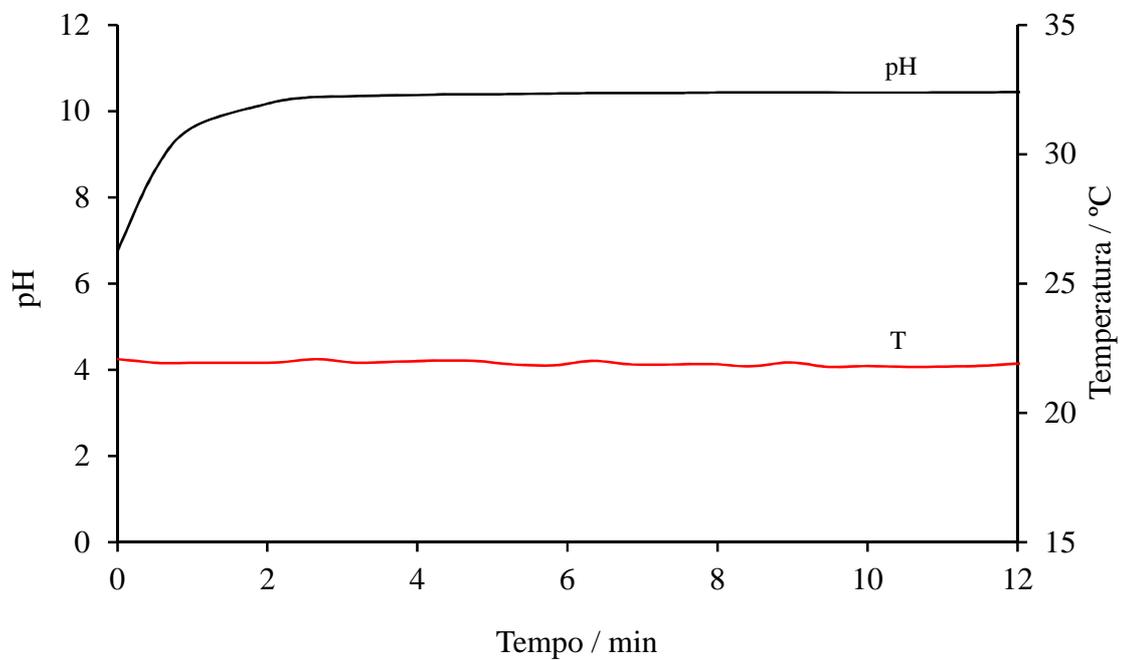


Figura 4.18 – Variação de pH e de temperatura durante a dissolução da magnésia.

Foi observado que a preparação dos cimentos por adição do segundo reagente à mistura do primeiro com água não resultava em alterações significativas das características do cimento final. Por este motivo e por ser mais fácil adicionar a água à mistura completa dos pós, adotou-se este procedimento em todos os ensaios subsequentes.

Numa fase inicial do trabalho experimental estudou-se a influência, no tempo de presa dos cimentos de fosfato de magnésio, dos principais fatores referidos na literatura, nomeadamente, a relação molar dos principais constituintes, a introdução de aditivos e a área superficial específica da magnésia.

4.2.1. Influência da razão molar

Em qualquer reação química a proporção entre os reagentes vai determinar o produto final obtido. Nesta fase inicial de estudo da reação, optou-se por estudar uma gama abrangente de razões molares MgO:MAP desde 1:1 até 8:1.

MgO

Com o MgO original (área superficial específica 11,62 m²/g) e MAP começou por se verificar qual a influência da razão molar entre os dois compostos no tempo de presa. No entanto, todas as reações foram demasiado rápidas pelo que se optou por diminuir a reatividade da magnésia por calcinação utilizando o pó obtido após tratamento térmico a 1300°C (ASE < 0,1 m²/g, tamanho de grão mais frequente de ~ 10,8 µm).

Os resultados do tempo de presa para diversas razões molares MgO:MAP encontram-se na Figura 4.19. Foram também efetuadas medidas de temperatura durante a reação de presa para algumas das amostras. Os resultados encontram-se na Figura 4.20, onde se pode verificar que, com o aumento da razão molar MgO:MAP, o tempo de presa diminui mas a temperatura máxima atingida na reação aumenta, conforme referido na literatura [7], podendo ser relacionada com a presa pois os dois fenómenos ocorrem sensivelmente em simultâneo. Nestes ensaios não se deteta a diminuição inicial de temperatura, conforme

verificado na Figura 4.17 porque o registo de evolução de temperatura foi sempre iniciado cerca de 1 minuto após a mistura e homogeneização dos reagentes.

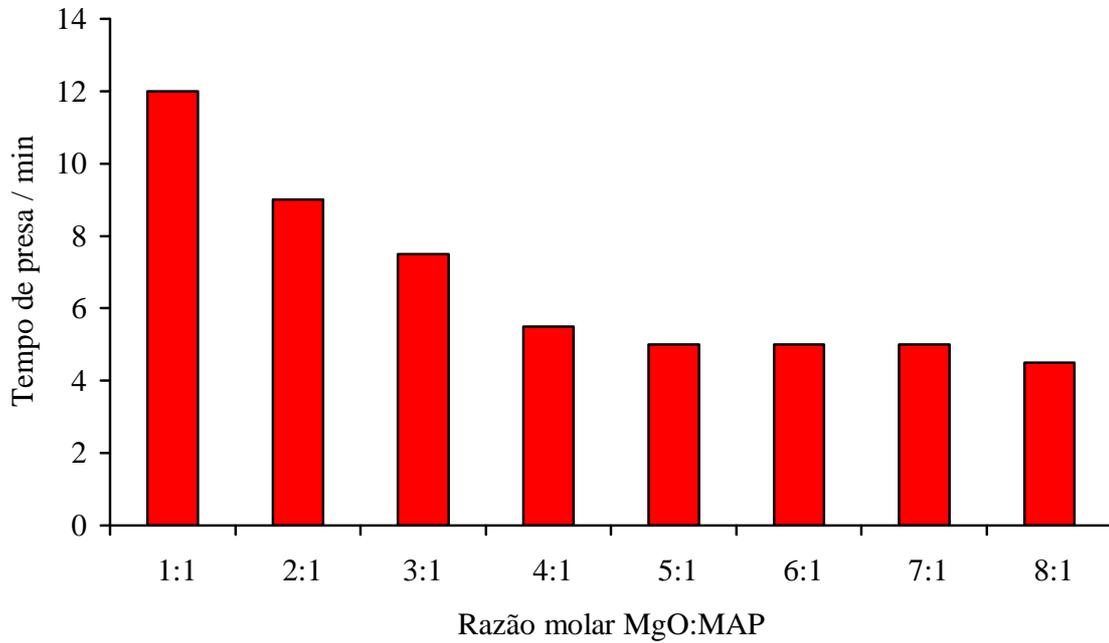


Figura 4.19 – Variação do tempo de presa dos cimentos de MgO em função da razão molar MgO:MAP ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 10,8 \mu\text{m}$).

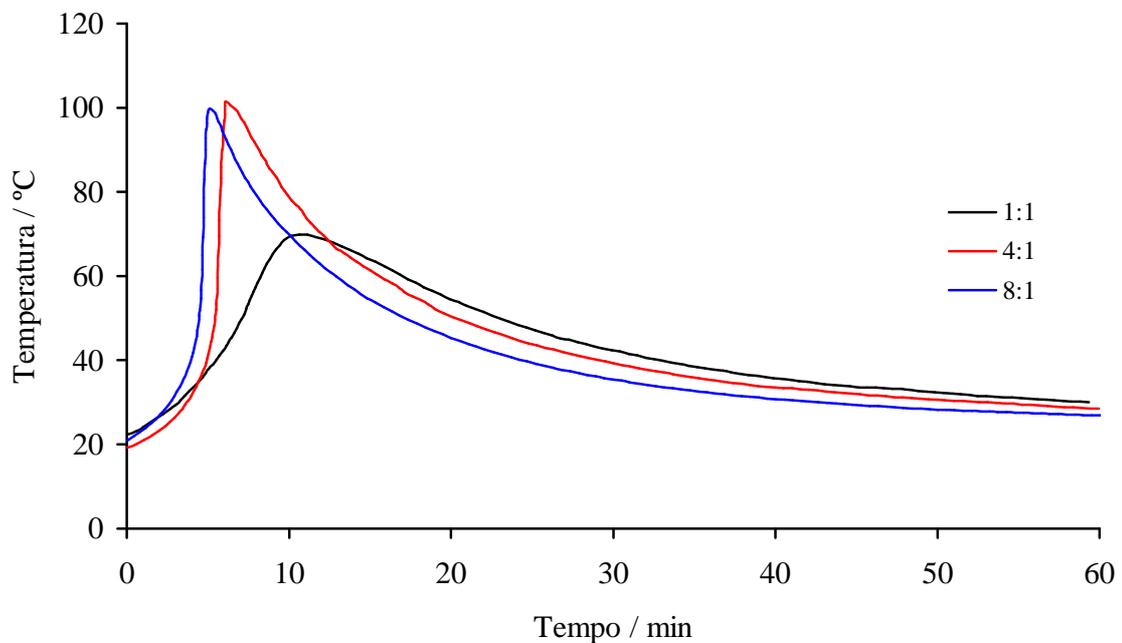


Figura 4.20 – Variação da temperatura da reação dos cimentos de MgO com razão molar MgO:MAP de 1:1, 4:1 e 8:1 ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 10,8 \mu\text{m}$).

O tempo para atingir a presa variou entre cerca de 12 e 5 minutos, diminuindo à medida que se aumenta a razão molar entre os reagentes. No entanto, os cimentos com razão molar MgO:MAP de 1:1 exibiram sinais de presa inicial relativamente cedo mas ficaram com água sobrenadante durante bastante tempo. O cimento final ficou com um aspeto leitoso, translúcido e friável, condições pouco favoráveis para a utilização desta composição como cimento. Apesar disso optou-se por continuar a caracterização dos cimentos com esta composição para efetuar comparação de propriedades nesta fase preliminar do trabalho.

Para cada amostra foram identificadas, por DRX, as fases cristalinas formadas ao fim de 7 dias de consolidação. Os resultados obtidos estão expressos na Figura 4.21. Estes cimentos apresentam fases cristalinas distintas conforme as quantidades relativas dos reagentes utilizados.

Para a razão molar MgO:MAP de 1:1 verifica-se a presença de *struvite* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), *dittmarite* ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), *schertelite* ($\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e ainda periclase (MgO) e *biphosphammite* ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) por reagir, que permanecem no produto final. Para as amostras com razão molar de 2:1 a *schertelite* (pico principal a $\sim 15^\circ 2\theta$) desaparece começando a ter bastante importância a presença de *dittmarite* (pico principal a $\sim 10^\circ 2\theta$). Esta fase desaparece a partir das amostras com razão 6:1, ficando apenas *struvite* (pico principal a $\sim 21^\circ 2\theta$) e periclase (pico principal a $\sim 43^\circ 2\theta$). Como seria de esperar, a periclase surge com maior evidência nas amostras com maior quantidade de magnésia como reagente que permanece inalterada nos produtos de reação. O pico principal da *struvite* surge sobreposto com um de *dittmarite*, caso esta fase esteja presente; neste caso é necessário analisar o 2º pico da *struvite* (a cerca de $16^\circ 2\theta$).

Apesar desta análise comparativa de difratogramas não ser quantitativa, consegue-se determinar a influência da proporção de reagentes nas fases formadas. Assim, analisando a *dittmarite* (pico a $\sim 10^\circ 2\theta$), verifica-se a formação desta fase cristalina com importância crescente até à razão molar de 4:1, diminuindo a partir daqui a sua relevância. Por outro lado, a *struvite* (considerando o pico a $\sim 16^\circ 2\theta$) e a periclase (pico a $\sim 43^\circ 2\theta$) passam a ser as fases predominantes nas amostras com razão molar MgO:MAP mais elevada.

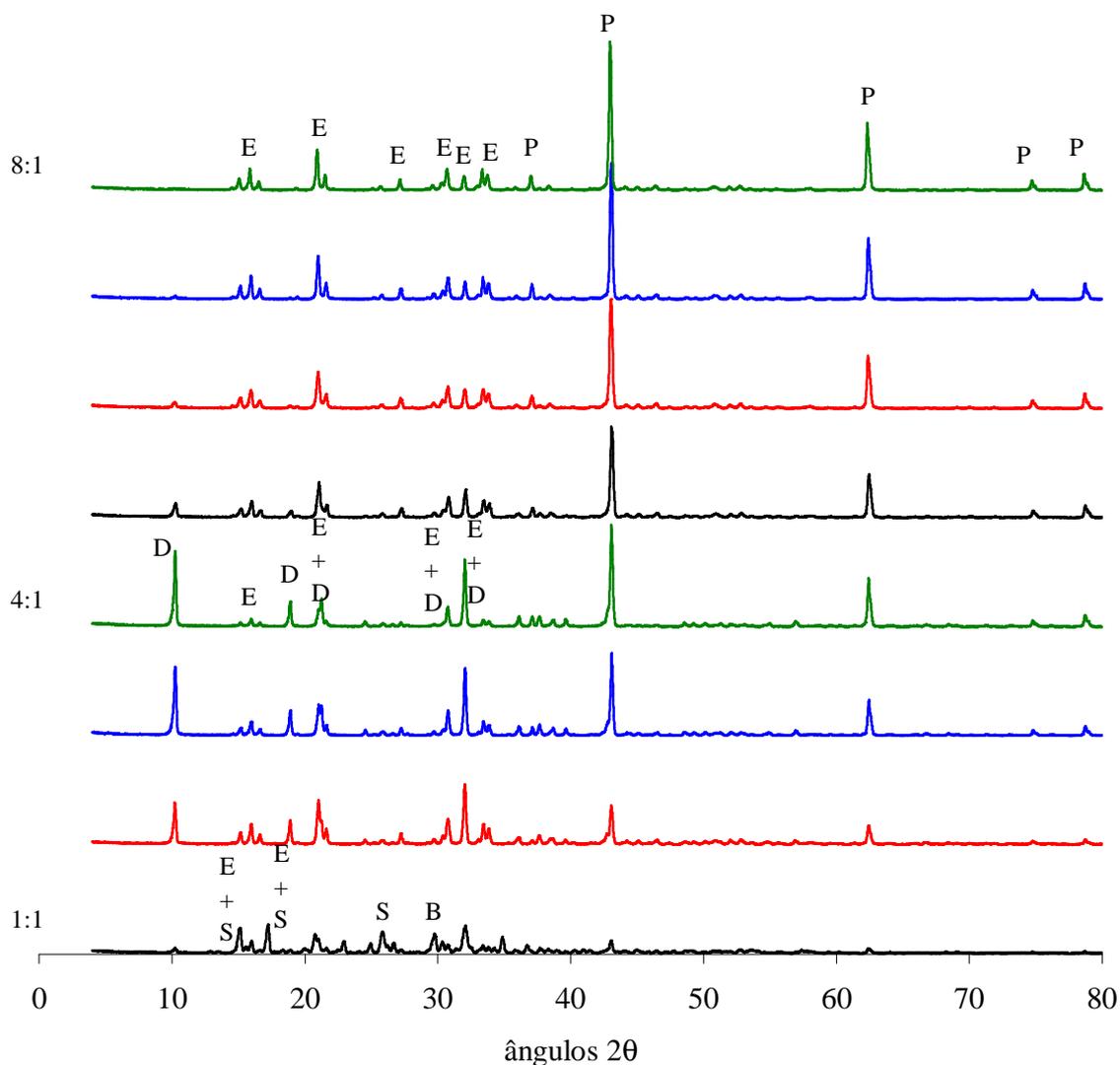


Figura 4.21 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas nos cimentos de MgO com diversas razões molares MgO:MAP ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 10,8 \mu\text{m}$). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; S – schertelite; B – biphosphammite.

Para se obter uma semi-quantificação das fases cristalinas presentes nas diversas amostras utilizou-se o método da razão de intensidades RIR (*reference intensity ratio*) que é baseado no método tradicional de padrão interno. Trata-se de uma análise semi-quantitativa pois os erros associados podem ser significativos, como abordado na secção 3.1.4.

Foram apenas analisadas as linhas de difração correspondentes à *struvite* e à periclase e a representação da variação da relação ponderal entre estas fases cristalinas presentes nos cimentos com diversas razões molares MgO:MAP, encontra-se na Figura 4.22.

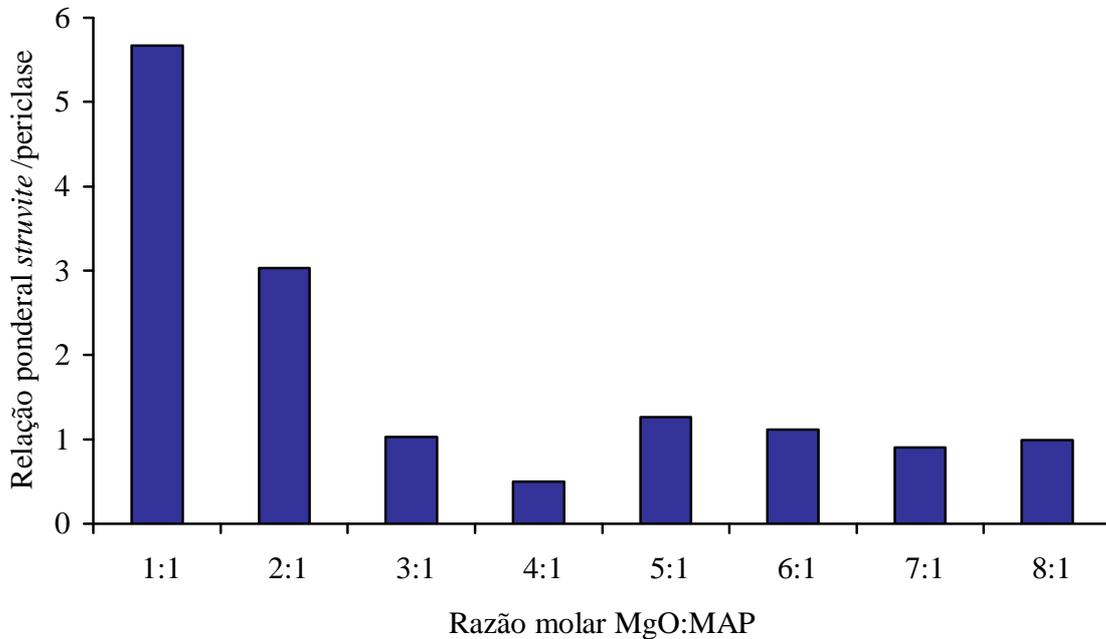


Figura 4.22 – Variação da relação ponderal *struvite*/periclase com a razão molar MgO:MAP, nos cimentos de MgO ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 10,8 \mu\text{m}$).

A relação ponderal *struvite*/periclase diminui inicialmente porque a quantidade de magnésia aumenta. No entanto, isso só acontece até à razão molar MgO:MAP de 4:1 e, a partir daí, apresenta um ligeiro aumento e aparente estabilização para valores ≈ 1 (quantidade idêntica das duas fases). Em relação à *struvite* a sua formação é favorecida por razões molares mais altas pois a presença de *dittmarite* e *schertelite*, cuja formação é detetada nas razões molares mais baixas, prejudica a sua cristalização.

Assim, pode dizer-se que a relação molar entre os constituintes principais dos cimentos de fosfato de magnésio, nas composições estudadas, influencia o tipo e quantidade das fases cristalinas formadas no produto final.

Kerma

Resultados semelhantes relativamente à influência da razão molar MgO:MAP no tempo de presa e na evolução de temperatura ao longo da reação foram obtidos com a utilização de Kerma. Os resultados podem ser observados na Figura 4.23 e Figura 4.24 ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente de $\sim 5,6 \mu\text{m}$).

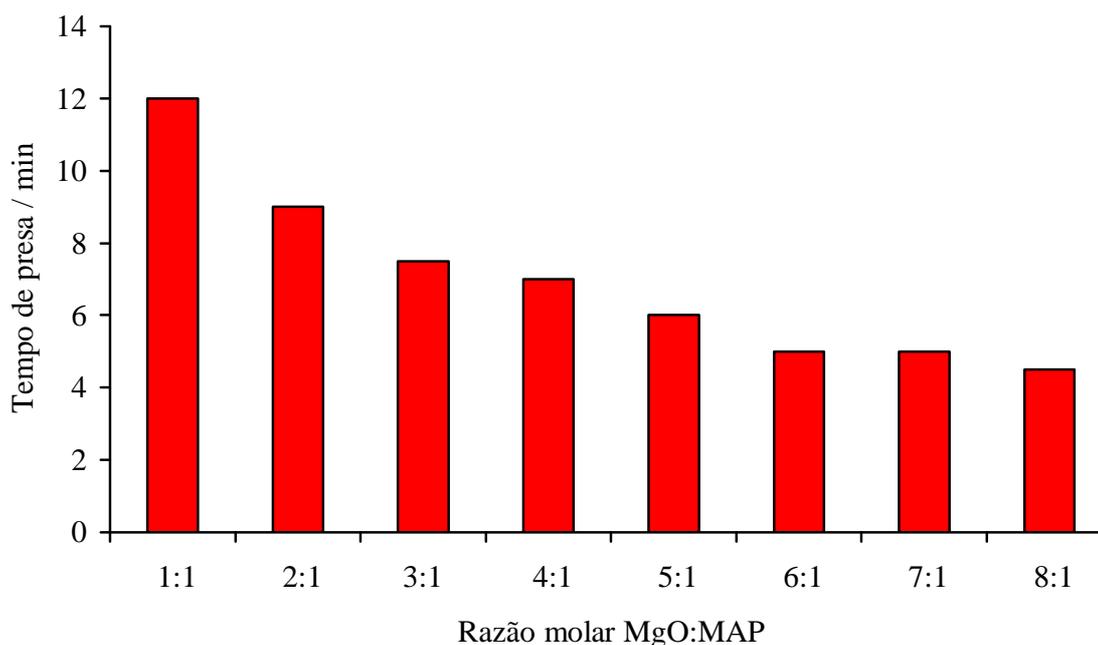


Figura 4.23 – Variação do tempo de presa de cimentos Kerma em função da razão molar MgO:MAP ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 5,6 \mu\text{m}$).

Nestes ensaios observou-se o mesmo comportamento para os cimentos com razão molar MgO:MAP de 1:1, referida anteriormente, ou seja, presa inicial rápida mas permanência de água sobrenadante durante bastante tempo e friabilidade do produto final.

As fases cristalinas identificadas nos cimentos Kerma consolidados ao fim de 7 dias (Figura 4.25) são semelhantes às dos cimentos obtidos com MgO (Figura 4.21). No cimento Kerma de razão molar 1:1 deteta-se MgO e MAP sem reagir (na forma de periclase e *biphosphammite*). No entanto, não se detetou a presença de *schertelite* tendo os picos da *dittmarite* e *struvite* uma maior definição do que nos ensaios descritos

anteriormente. Com o Kerma deteta-se, em todos os cimentos preparados, as fases *forsterite* e quartzo (pico principal a $36,5^\circ 2\theta$ e $\sim 26^\circ 2\theta$, respetivamente), que estão presentes no reagente, apesar de nem sempre serem visíveis nas figuras.

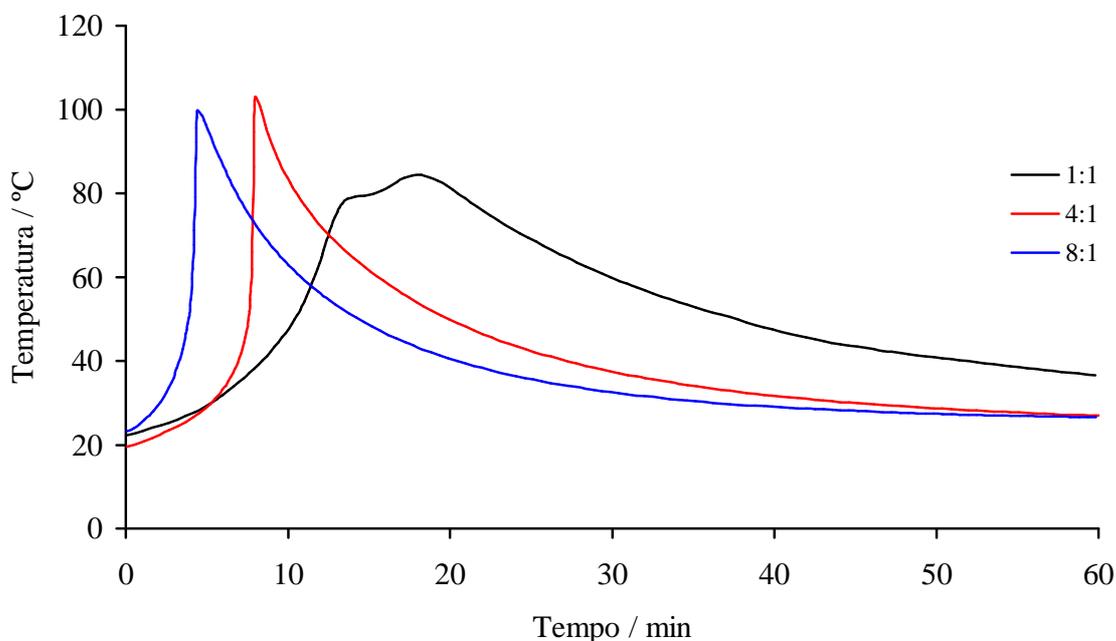


Figura 4.24 – Variação da temperatura da reação para cimentos Kerma com razão molar MgO:MAP de 1:1, 4:1 e 8:1 ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 5,6 \mu\text{m}$).

A *dittmarite* surge como fase bem definida até à razão molar MgO:MAP de 4:1, notando-se progressivamente uma diminuição e o desaparecimento na composição de razão molar 8:1. Em contrapartida a *struvite* surge com importância crescente a partir da razão molar MgO:MAP de 4:1.

Como seria de esperar a periclase permanece no cimento final com evidência crescente conforme se aumenta a razão molar MgO:MAP, por estar em excesso nas composições.

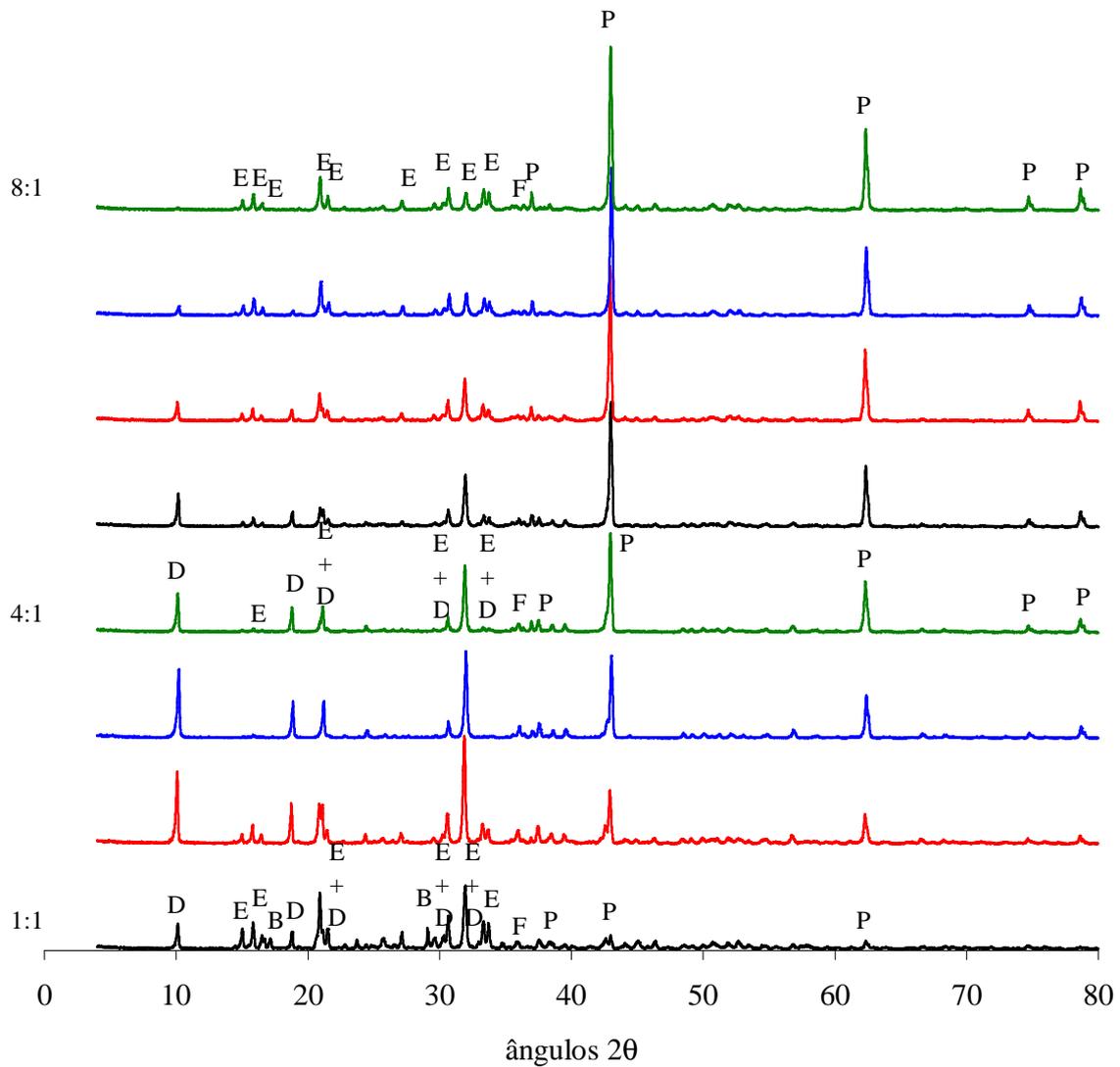


Figura 4.25 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas nos cimentos Kerma com diversas razões molares MgO:MAP ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 5,6 \mu\text{m}$). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; B – biphosphammite; F – forsterite.

Foi também efetuada a semi-quantificação de fases cristalinas presentes nos cimentos Kerma com diversas razões molares e avaliada a relação entre as fases cristalinas *struvite* e *periclase* para cada um dos cimentos preparados. O resultado encontra-se representado na Figura 4.26.

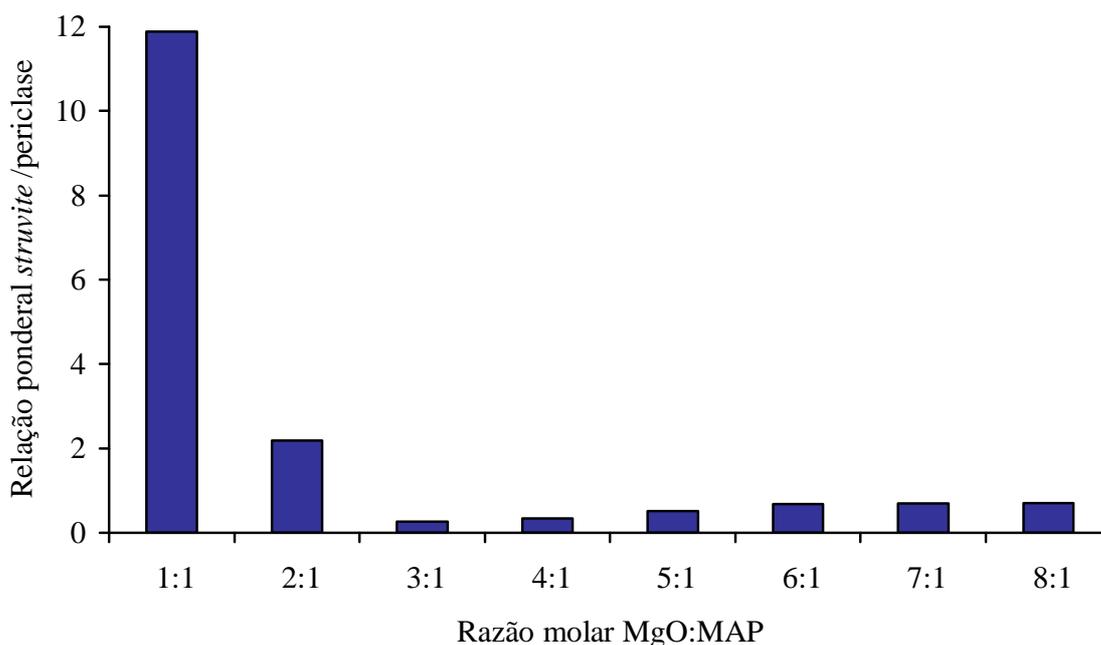


Figura 4.26 – Variação da relação ponderal struvite/periclase com a razão molar MgO:MAP, nos cimentos Kerma ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 5,6 \mu\text{m}$).

Analisando a evolução da relação de fases, e pela própria observação dos difratogramas da Figura 4.25, verifica-se que a quantidade da periclase aumenta conforme se aumenta a razão molar MgO:MAP. Mas na razão molar 1:1 existe uma relação ponderal *struvite*/periclase maior do que no caso dos cimentos com MgO (Figura 4.22) devido à presença de maior quantidade de *struvite*. Para as razões molares 2:1 e 3:1 há uma diminuição da relação ponderal de fases devido ao efeito do aumento da quantidade de periclase. Na Figura 4.25 praticamente são imperceptíveis os picos de *struvite* correspondentes à razão molar 3:1 e, por isso, a relação *struvite*/periclase atinge um mínimo no gráfico da Figura 4.26. Para as razões molares 4:1 e seguintes observa-se um ligeiro aumento e estabilização da relação ponderal entre as fases em estudo para valores da ordem de 0,5-0,7 indicativa do aumento da quantidade das duas fases cristalinas, mas com maior quantidade de periclase relativamente à *struvite*.

4.2.2. Influência de aditivos

Para o estudo da influência de aditivos fixou-se uma razão molar entre os reagentes principais de entre as anteriormente estudadas, e $ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, para apenas fazer variar o aditivo e/ou a sua quantidade. Usou-se a razão molar MgO:MAP de 4:1 que, além de ser intermédia no intervalo estudado, originou cimentos com tempos de presa relativamente baixos (5 – 6 minutos), com reação bastante exotérmica e com *struvite*, *dittmarite* e periclase como fases cristalinas finais, o que permitiu verificar qual o efeito dos aditivos nesses fatores.

Utilizaram-se ácido bórico, ácido cítrico e tripolifosfato de sódio como aditivos e a quantidade foi calculada como % ponderal relativamente à massa da composição base (MgO + MAP). A quantidade de água foi de cerca de 40 % relativamente ao peso dos sólidos secos.

MgO

Os resultados do tempo de presa para o estudo efetuado com MgO ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente de $\sim 10,8 \mu\text{m}$) encontram-se na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Efeito da quantidade de ácido bórico, ácido cítrico e tripolifosfato de sódio no tempo de presa (MgO com $ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 10,8 \mu\text{m}$, razão molar MgO:MAP de 4:1).

Quantidade adicionada / %	Ácido bórico	Ácido cítrico	Tripolifosfato de sódio
0	5 – 6 min	5 – 6 min	5 – 6 min
1	11 – 13 min	5 – 6 min	10 – 11 min
2	13 – 16 min	5 – 6 min	10 – 11 min
3	25 – 27 min	5 – 6 min	10 – 11 min
4	26 – 28 min	5 – 6 min	10 – 11 min
5	27 – 29 min	5 – 6 min	10 – 11 min

Enquanto que o ácido bórico tem um efeito retardante notório, o ácido cítrico não parece ter qualquer efeito no tempo de presa destes materiais, ao contrário do que foi referido por alguns autores [8] que o colocam como aditivo retardante. Já o tripolifosfato de sódio, que na literatura aparece como sendo retardante e fluidificante [9], apresentou um ligeiro efeito retardante.

Foi então testado o efeito simultâneo dos aditivos, no tempo de presa dos cimentos de MgO. Os resultados encontram-se na Tabela 4.10 e na Tabela 4.11.

Tabela 4.10 – Efeito conjunto de tripolifosfato de sódio com ácido bórico ou ácido cítrico no tempo de presa de cimentos de MgO (ASE < 0,1 m²/g, tamanho de grão mais frequente ~ 10,8 μm, razão molar MgO:MAP de 4:1).

	Com 1 % ácido bórico	Com 1 % ácido cítrico
Tripolifosfato de sódio / %	Tempo de presa / min	Tempo de presa / min
0	11 – 13	5 – 6
1	11 – 13	5 – 6
2	11 – 13	5 – 6
3	11 – 13	5 – 6
4	11 – 13	5 – 6
5	11 – 13	5 – 6

Tabela 4.11 – Efeito conjunto de ácido bórico e ácido cítrico no tempo de presa de cimentos de MgO (ASE < 0,1 m²/g, tamanho de grão mais frequente ~ 10,8 μm, razão molar MgO:MAP de 4:1).

	Com 1 % ácido bórico
Ácido cítrico / %	Tempo de presa / min
0	11 – 13
1	6 – 8
2	6 – 8
3	4 – 5
4	4 – 5
5	4 – 5

Pode verificar-se (Tabela 4.10) que o aumento da quantidade de tripolifosfato de sódio não altera o tempo de presa já observado quer com o ácido bórico quer com o ácido cítrico. Nos resultados do efeito conjunto do ácido cítrico com o ácido bórico (Tabela 4.11) verifica-se que o ácido cítrico aparenta ter efeito acelerador quando adicionado a misturas contendo ácido bórico.

Com estes resultados conclui-se que o único aditivo testado e que apresentou características de retardante foi o ácido bórico.

Estudou-se o efeito da quantidade de retardante na evolução da temperatura e na temperatura máxima atingida efetuando ensaios com 0, 2, 5 e 10 % de ácido bórico (Figura 4.27). Os cimentos com 10 % de retardante apresentaram uma reação pouco exotérmica e, por isso, não houve evaporação de água de imediato tendo permanecido água sobrenadante durante bastante tempo. Conclui-se, por isso, que este teor de aditivo poderá ser exagerado.

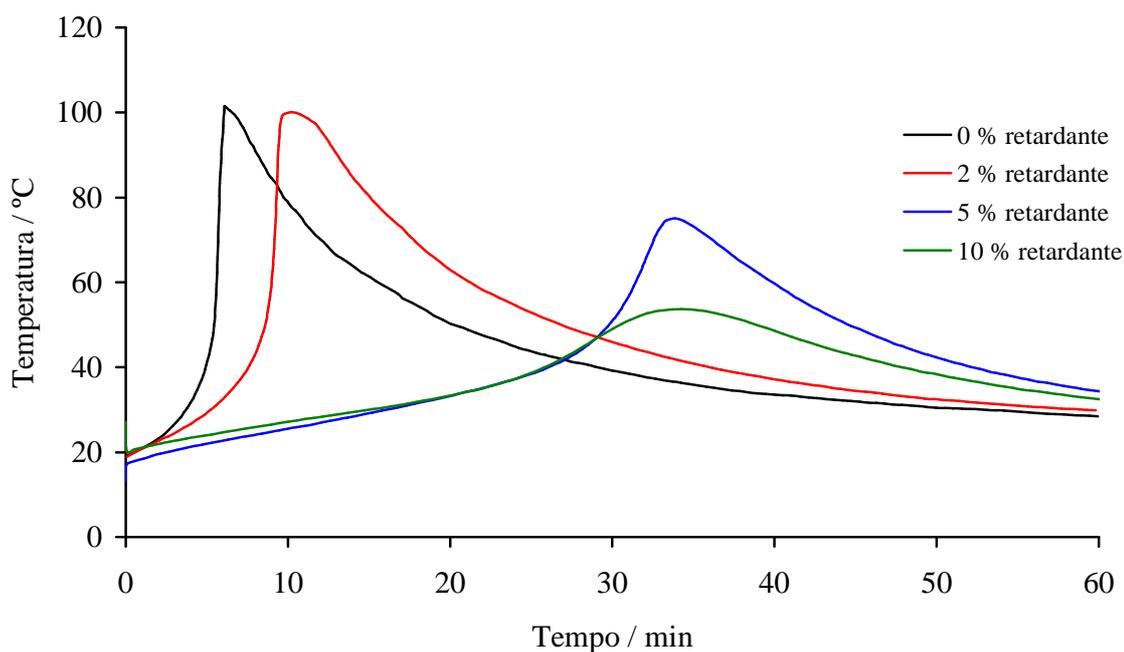


Figura 4.27 – Influência da quantidade de retardante no tempo de presa e na temperatura atingida nos cimentos de MgO com razão molar MgO:MAP de 4:1 ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 10,8 \mu\text{m}$).

O ácido bórico influencia a temperatura máxima atingida na reação principalmente acima de 5 % de adição. Para 2 % de retardante o efeito ainda não é notado pois a temperatura máxima foi próxima de 100°C, tal como sem adição de ácido bórico. Para os cimentos com 5 % de ácido bórico a temperatura máxima atingida foi da ordem de 75°C mas com 10 % de retardante apenas se registou 55°C como temperatura máxima.

Na Figura 4.27 também se consegue distinguir facilmente o efeito do retardante no tempo de presa dos cimentos. Associando o pico de máximo de temperatura à ocasião de presa pode verificar-se o deslocamento para tempos mais elevados (e temperaturas mais baixas), ou seja, o retardante aumenta o tempo necessário para atingir a presa e quanto menor a velocidade de reação mais tempo haverá para dissipação gradual de calor.

Com os cimentos de 0, 2, 5 e 10 % de ácido bórico analisaram-se as fases cristalinas formadas nos cimentos consolidados. Os resultados encontram-se na Figura 4.28.

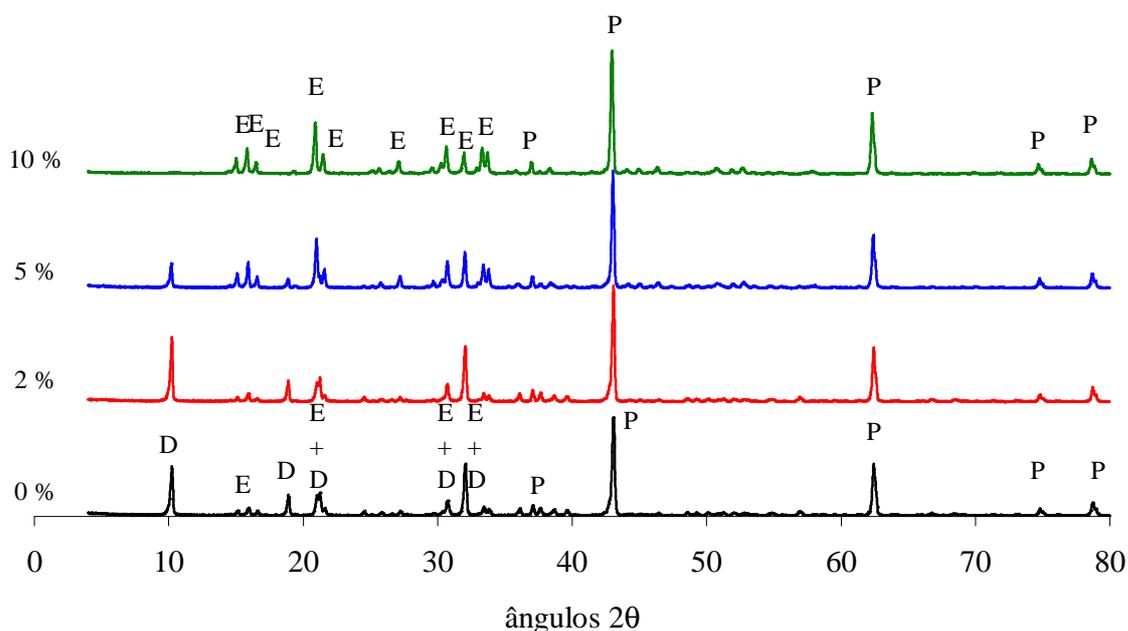


Figura 4.28 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas em cimentos de MgO com razão molar MgO:MAP de 4:1 e com 0, 2, 5 e 10 % de retardante ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 10,8 \mu\text{m}$): P – periclase; E – struvite; D – dittmarite.

Com o aumento da quantidade de retardante verifica-se que há diminuição de *dittmarite* e aumento de definição do pico da *struvite*. Devido ao longo tempo de reação e à água remanescente, as fases cristalinas no produto final dos cimentos com 10 % de retardante são *struvite* e periclase, ou seja, toda a *dittmarite* que eventualmente se formou, transformou-se em *struvite* por haver tempo suficiente para a reação de hidratação. Já nos cimentos com quantidades menores de retardante permanecem, no produto final, *dittmarite*, *struvite* e periclase.

Estes resultados confirmam o referido por Sarkar [10], citando outros investigadores que propuseram que o mecanismo de formação de fases seria dependente da velocidade de reação. Para reações rápidas a fase dominante seria *dittmarite*, para reações lentas a fase dominante seria *struvite*, quando se analisa apenas o efeito de retardantes.

Kerma

Foi efetuada a mesma análise com o Kerma ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente de $\sim 5,6 \mu\text{m}$), estudando o efeito dos aditivos em separado, ácido bórico, ácido cítrico e tripolifosfato de sódio (Tabela 4.12), o efeito conjunto de tripolifosfato de sódio com ácido bórico ou ácido cítrico (Tabela 4.13) e o efeito conjunto do ácido bórico com ácido cítrico (Tabela 4.14).

Tabela 4.12 – Efeito da quantidade de ácido bórico, ácido cítrico e tripolifosfato de sódio no tempo de presa de cimentos Kerma ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 5,6 \mu\text{m}$, razão molar MgO:MAP de 4:1).

Quantidade adicionada / %	Ácido bórico	Ácido cítrico	Tripolifosfato de sódio
0	6 – 8 min	6 – 8 min	6 – 8 min
1	8 – 10 min	6 – 8 min	6 – 8 min
2	13 – 15 min	6 – 8 min	6 – 8 min
3	18 – 20 min	6 – 8 min	6 – 8 min
4	22 – 24 min	6 – 8 min	6 – 8 min
5	25 – 28 min	6 – 8 min	6 – 8 min

Tabela 4.13 – Efeito conjunto de tripolifosfato de sódio com ácido bórico ou ácido cítrico no tempo de presa de cimentos Kerma ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 5,6 \mu\text{m}$, razão molar MgO:MAP de 4:1).

	Com 1 % ácido bórico	Com 1 % ácido cítrico
Tripolifosfato de sódio / %	Tempo de presa / min	Tempo de presa / min
0	8 – 10	6 – 8
1	8 – 10	6 – 8
2	8 – 10	6 – 8
3	8 – 10	6 – 8
4	8 – 10	6 – 8
5	8 – 10	6 – 8

Tabela 4.14 – Efeito conjunto de ácido bórico e ácido cítrico no tempo de presa de cimentos Kerma ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 5,6 \mu\text{m}$, razão molar MgO:MAP de 4:1).

	Com 1 % ácido bórico
Ácido cítrico / %	Tempo de presa / min
0	8 – 10
1	8 – 10
2	7 – 9
3	6 – 7
4	5 – 6
5	4 – 5

As conclusões são semelhantes às anteriores, isto é, o único aditivo que apresentou características de retardante foi o ácido bórico.

Foi efetuado também o estudo da influência da quantidade de retardante na evolução do tempo de presa e na temperatura da reação (Figura 4.29). Mais uma vez se verifica que a temperatura máxima atingida na reação de formação de cimentos diminui com o aumento

de retardante na composição, para valores da ordem de 90°C quando se adiciona 2 e 5 % de retardante e para cerca de 65°C para adições de 10 % de ácido bórico. Também o tempo de presa aumenta com o aumento da quantidade de retardante e os cimentos com 10 % de retardante apresentaram tempo de presa inicial bastante longo, permanecendo água sobrenadante durante bastante tempo.

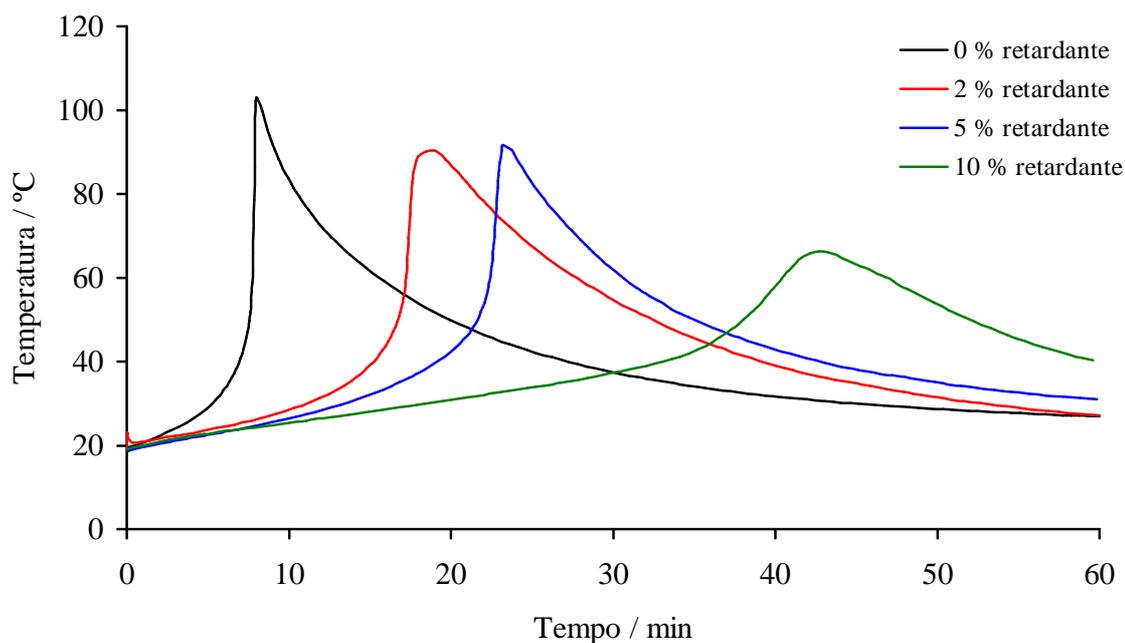


Figura 4.29 – Influência da quantidade de retardante no tempo de presa e na temperatura atingida nos cimentos Kerma com razão molar MgO:MAP de 4:1 ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 5,6 \mu\text{m}$).

O estudo da influência da quantidade de retardante nas fases cristalinas formadas, para os cimentos consolidados com 0, 2, 5 e 10 % de ácido bórico (Figura 4.30) revelou uma situação muito semelhante à encontrada no mesmo estudo com o MgO: com o aumento da quantidade de retardante há diminuição de *dittmarite* e aumento da definição dos picos de difração da *struvite* obtendo-se, no produto final dos cimentos com 10 % de retardante, as fases cristalinas *struvite* e periclase.

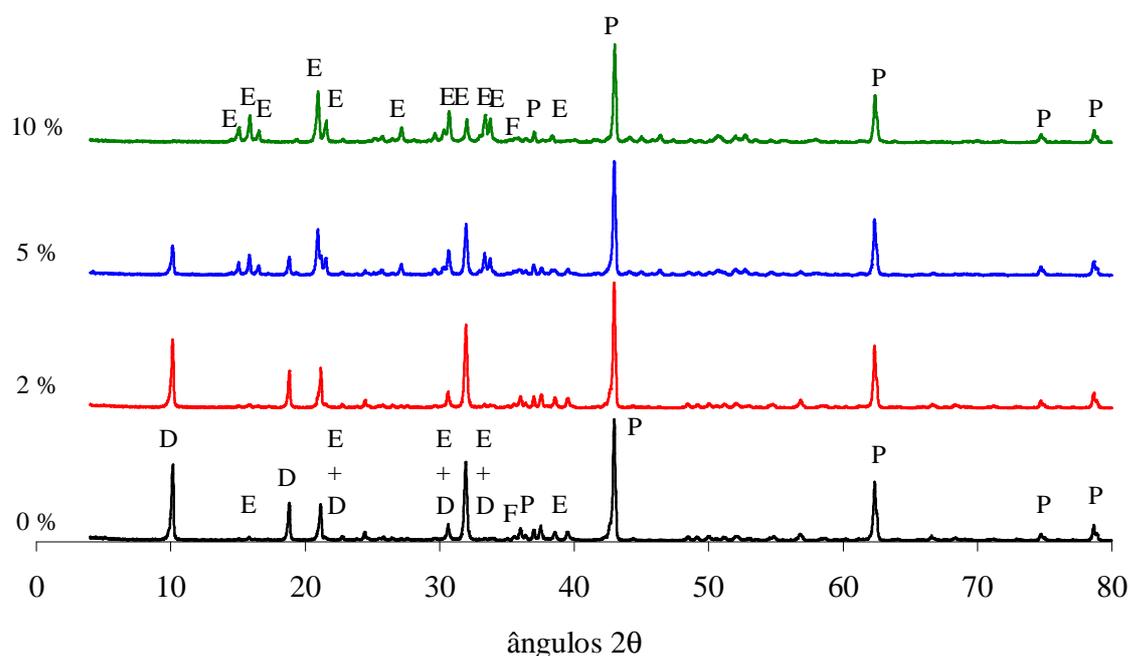


Figura 4.30 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas em cimentos Kerma com razão molar MgO:MAP de 4:1 e com 0, 2, 5 e 10 % de retardante ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente $\sim 5,6 \mu\text{m}$): P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; F – forsterite.

4.2.3. Influência da área superficial específica da magnésia

MgO

Usando uma razão molar MgO:MAP de 4:1 foram efetuados diversos ensaios com MgO calcinado em diferentes condições para verificar a influência da área superficial específica da magnésia no tempo de presa dos cimentos. Para a realização destes ensaios foi necessário utilizar retardante e, por isso, estudou-se, em simultâneo, a relação entre a quantidade de retardante (ácido bórico) e a área superficial específica da magnésia. A quantidade de água usada foi de cerca de 40 % relativamente aos sólidos secos. Nos ensaios realizados com as amostras de área superficial específica mais elevada ($> 8 \text{ m}^2/\text{g}$) as reações foram demasiado rápidas não tendo sido possível misturar convenientemente os

reagentes, tendo-se notado, também, que a quantidade de água era insuficiente, pelo que se optou por aumentá-la, tendo-se usado cerca de 50 % de água.

Os resultados do tempo de presa para cada um dos casos encontram-se na Figura 4.31, onde se verifica que o aumento da quantidade de retardante aumenta o tempo necessário para atingir a presa. Para valores de ASE $< 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$ verifica-se que a reatividade da magnésia é bastante baixa, obtendo-se valores de tempos de presa da ordem de 15-20 min para teores de retardante inferiores a 5 %. O efeito retardante tende a atenuar-se para teores de ácido bórico superiores.

No entanto, para valores elevados de área superficial específica do MgO, nem com 30 % de retardante se conseguem atingir valores de tempo de presa da ordem de 5 minutos, o que é manifestamente baixo para uma mistura e utilização convenientes. A utilização de aditivos (neste caso o ácido bórico) é uma forma de retardar a reação, mas quantidades da ordem de 30 % já não podem ser consideradas “aditivos”.

Conclui-se, assim, que a diminuição da área superficial específica da magnésia é a forma mais eficaz de controlar o tempo de presa.

Foi efetuada a identificação de fases cristalinas nos cimentos com 30 % de retardante, para se determinar qual a fase que contribui para o efeito desejado. No entanto, apenas nas amostras em que se observou maior tempo de presa (~ 10 min) foi identificado um composto com boro, a *mcallisterite* ($\text{Mg}_2\text{B}_{12}\text{O}_{20}\cdot 15\text{H}_2\text{O}$). Pensa-se que nos outros casos não houve tempo suficiente para a cristalização. Não se detetou a *lunbergite*, fase que Wagh *et al.* [11, 12] referem como sendo responsável pelo efeito retardante dos compostos de boro.

A Figura 4.32 é uma outra maneira de mostrar estes resultados e representa a evolução do tempo necessário para obtenção de presa com a variação de área superficial específica, para quantidades diferentes de ácido bórico.

A tendência é, para cada teor de ácido bórico, de diminuição do tempo de presa com o aumento da área superficial específica da magnésia, ou seja, a reatividade da magnésia é menor com a diminuição da área superficial específica, como era esperado.

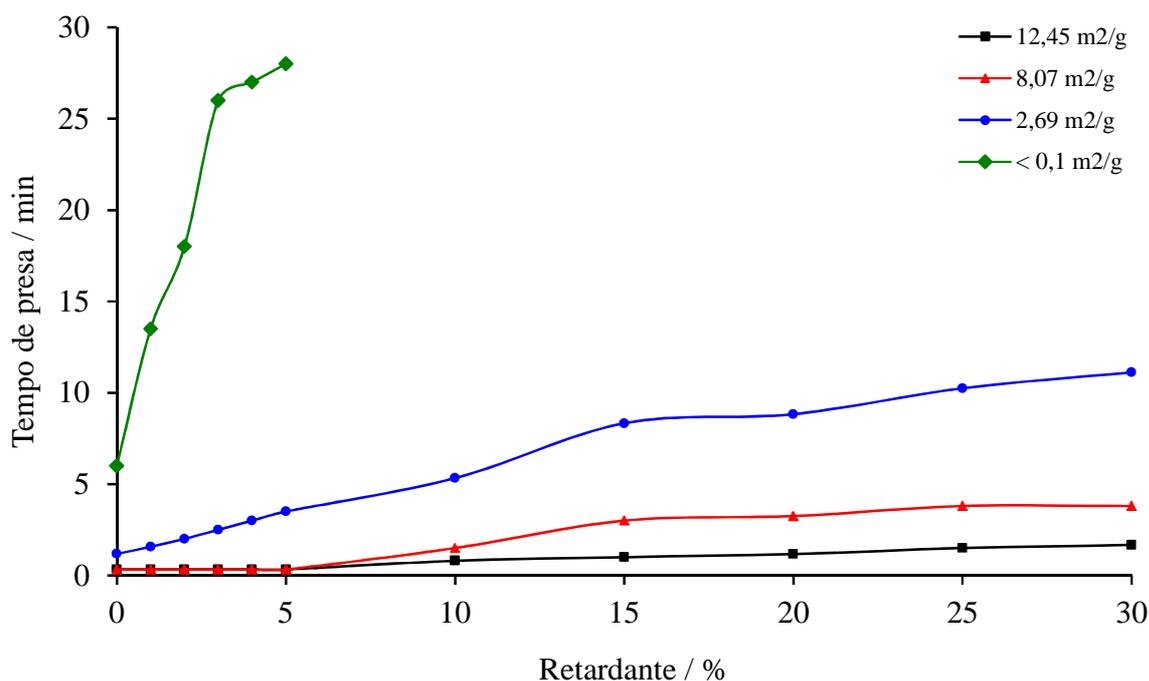


Figura 4.31 – Influência do teor de retardante (ácido bórico) no tempo de presa em cimentos de MgO com diversos valores de área superficial específica (razão molar MgO:MAP 4:1).

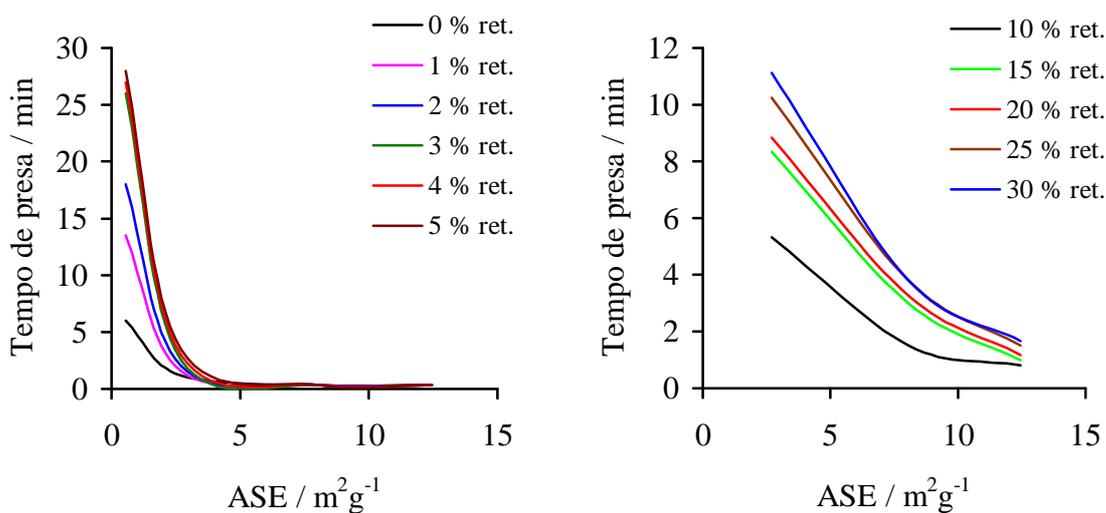


Figura 4.32 – Variação do tempo de presa com a área superficial específica (ASE) da magnésia para diversas quantidades de retardante.

A Figura 4.32 mostra, simultaneamente, que o efeito retardante só ocorre com magnésias de ASE inferiores a $\sim 4 \text{ m}^2/\text{g}$ e que esse efeito é essencialmente o mesmo quando o teor de ácido bórico ultrapassa $\sim 3 \%$. ASE mais altas exigem teores de ácido bórico dificilmente classificados como aditivos.

Kerma

O mesmo tipo de estudo com o Kerma está representado na Figura 4.33. A tendência é semelhante, ou seja, para uma determinada área superficial específica da magnésia, o aumento do teor em retardante origina tempos de presa mais elevados e a diminuição da ASE diminui a reatividade da magnésia, não sendo necessário utilizar quantidades de retardante superiores a 2-3 % para se atingirem valores de tempo de presa da ordem de 15-20 min.

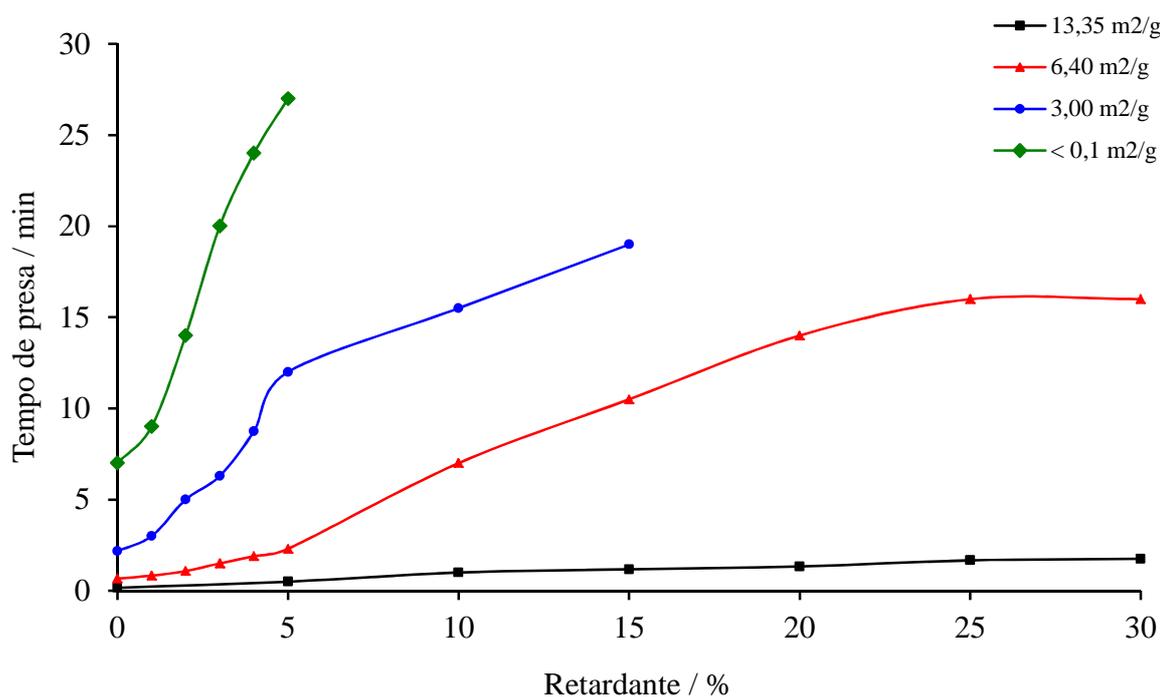


Figura 4.33 – Influência do teor de retardante (ácido bórico) no tempo de presa em cimentos Kerma com diversos valores de área superficial específica (razão molar MgO:MAP 4:1).

4.2.4. Comportamento térmico de cimentos consolidados

MgO

Foi analisado o comportamento térmico do cimento com razão molar MgO:MAP de 4:1, sem retardante, ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$, tamanho de grão mais frequente de $\sim 10,8 \mu\text{m}$) através de análise térmica diferencial e gravimétrica e de análise dilatométrica. De acordo com a DRX (Figura 4.21 e Figura 4.28) esta amostra é constituída por *dittmarite*, *struvite* e periclase. A Figura 4.34 representa a ATD/TG desta amostra podendo verificar-se uma primeira reação endotérmica com perda de massa que se inicia a cerca de 90°C com o máximo a cerca de 130°C , característico da transformação da *struvite* [13, 14]. A perda de massa é gradual, da ordem de 15 % e corresponde à libertação de H_2O e NH_3 da *struvite*.

O produto resultante da decomposição da *struvite* é amorfo e quimicamente identificado como MgHPO_4 [14, 15].

A segunda reação endotérmica corresponde à decomposição da *dittmarite* que começa por volta de 220°C e apresenta o máximo a cerca de 300°C , com perda de massa da ordem de 15 % também correspondente à libertação gradual e simultânea de H_2O e NH_3 [14].

A cerca de 400°C existe apenas, como fase cristalina, a periclase.

As reações seguintes são exotérmicas, sem variação de massa, a cerca de 700°C e 1000°C , e correspondem à formação de duas novas fases: a *farringtonite*, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, e um fosfato de magnésio, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, que se vai transformando em *farringtonite* com a subida de temperatura.

A perda total de massa é da ordem de 32 %.

A evolução das fases cristalinas, identificadas por DRX, em diversas temperaturas, é apresentada na Tabela 4.15.

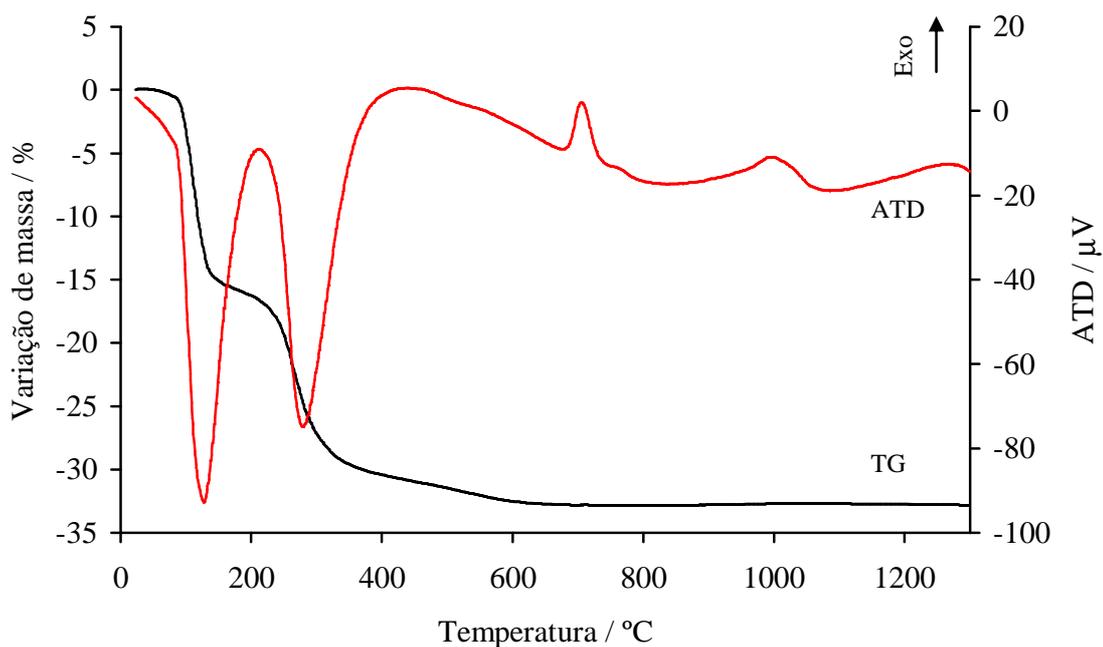


Figura 4.34 – ATD/TG do cimento de MgO, com razão molar MgO:MAP de 4:1 (ASE < 0,1 m²/g, tamanho de grão mais frequente ~ 10,8 μm).

Tabela 4.15 – Fases cristalinas identificadas por DRX do cimento correspondente à Figura 4.34.

Temperatura	Fases identificadas	Fórmula química
30°C	<i>dittmarite</i>	MgNH ₄ PO ₄ .H ₂ O
	<i>struvite</i>	MgNH ₄ PO ₄ .6H ₂ O
	periclase	MgO
175°C	<i>dittmarite</i>	MgNH ₄ PO ₄ .H ₂ O
	periclase	MgO
400°C	periclase	MgO
800°C	<i>farringtonite</i>	Mg ₃ (PO ₄) ₂
	fosfato de magnésio	Mg ₂ P ₂ O ₇
	periclase	MgO
1100°C	<i>farringtonite</i>	Mg ₃ (PO ₄) ₂
	fosfato de magnésio	Mg ₂ P ₂ O ₇
	periclase	MgO

Com estes resultados pode atualizar-se o esquema das reações de hidratação/desidratação (apresentado na Figura 2.4), inserindo a *farringtonite*, a par com o fosfato de magnésio $Mg_2P_2O_7$, como fases resultantes do aquecimento da *struvite*, após a obtenção de fase amorfa. Assim, o esquema fica como representado na Figura 4.35.

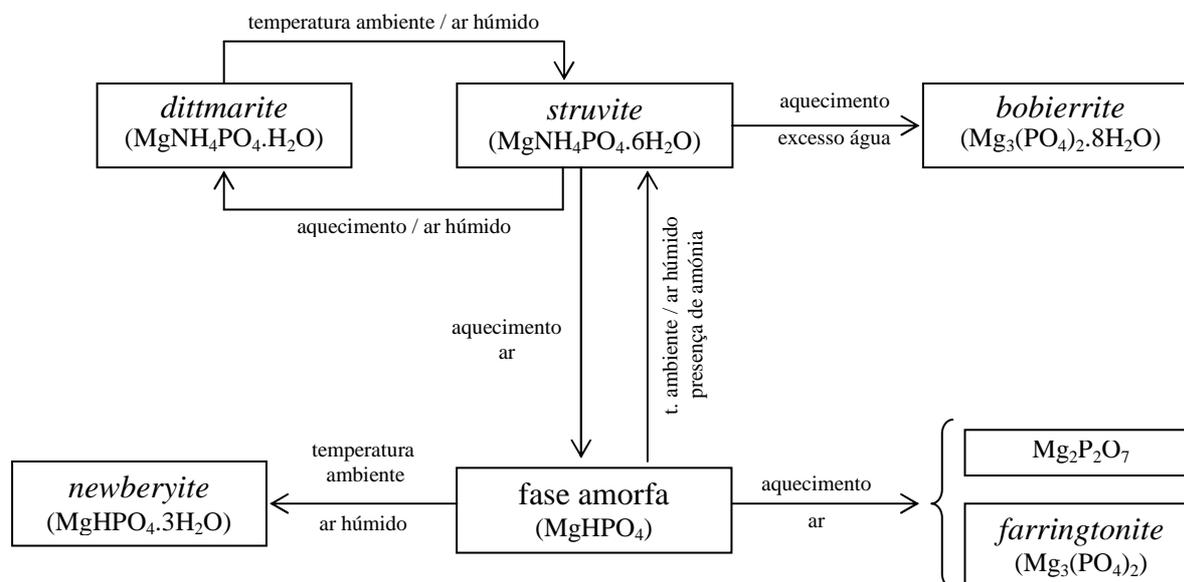


Figura 4.35 – Atualização do esquema das reações de hidratação/desidratação da *struvite* e *dittmarite* e transições de fase (adaptado de [14, 15])

A Figura 4.36 é a representação gráfica da análise dilatométrica efetuada a este cimento. Pode verificar-se que não há alteração significativa das dimensões da amostra até cerca de 250°C iniciando-se, nesta ocasião, uma retração acentuada, da ordem de 4 % coincidente com o fenómeno de perda total de massa verificada na Figura 4.34, até cerca de 600°C. Esta retração é devida, essencialmente, à decomposição de *dittmarite* já que não se deteta alguma alteração dimensional na temperatura correspondente à decomposição da *struvite*. A formação das novas fases observada anteriormente ($Mg_3(PO_4)_2$ e $Mg_2P_2O_7$) não origina variações dimensionais mas, após cerca de 950°C, verifica-se nova retração até cerca de 1150°C (novamente da ordem de 4 %) que corresponde à sinterização do cimento. Assim, nesta análise, a retração total obtida até 1150°C foi de 8,3 %.

Não parece, por isso, viável a utilização deste cimento a altas temperaturas devido à elevada perda de massa e retração observadas, a menos que seja efetuado algum tratamento térmico prévio. Hipedinger *et al.* [16, 17] obtiveram valores extremamente baixos de coeficiente de dilatação térmica de cimentos de fosfato, mas após tratamento térmico a 1350°C.

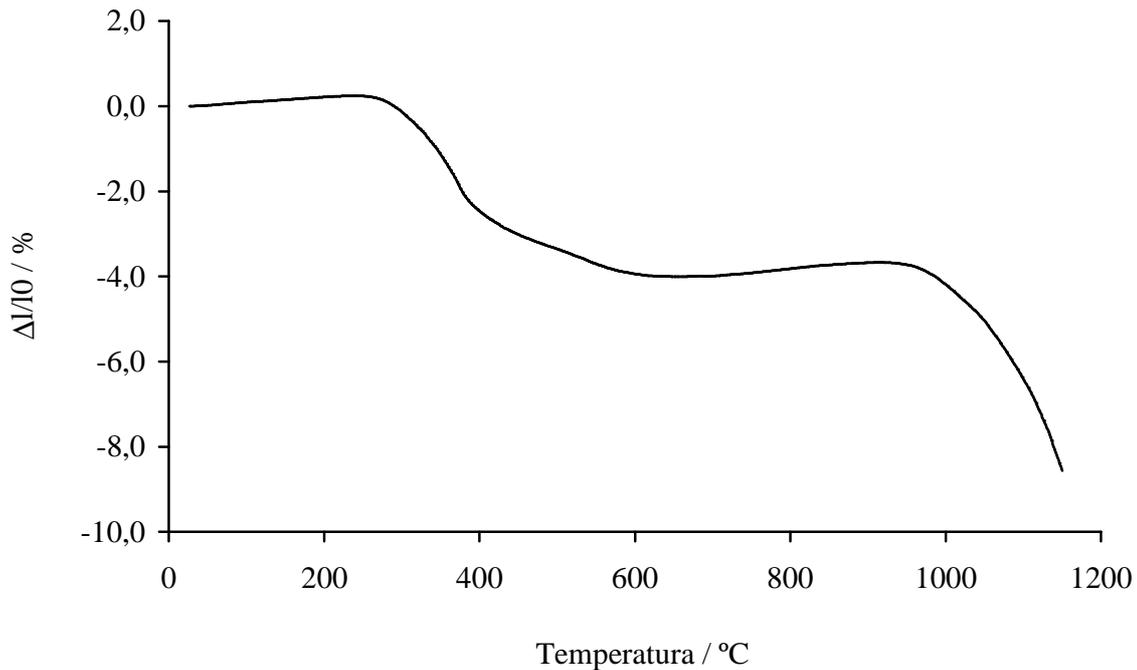


Figura 4.36 – Análise dilatométrica do cimento de MgO com razão molar MgO:MAP de 4:1 (ASE < 0,1 m²/g, tamanho de grão mais frequente ~ 10,8 μm).

Kerma

Foi efetuada a análise térmica (ATD/TG) da amostra de razão molar MgO:MAP de 4:1, sem retardante, usando Kerma com ASE < 0,1 m²/g, (tamanho de grão mais frequente de ~ 5,6 μm), cuja representação se encontra na Figura 4.37. De acordo com a DRX (Figura 4.25 e Figura 4.30) o cimento é constituído por *dittmarite*, *struvite*, *forsterite*, quartzo e periclase. Pode verificar-se uma primeira reação endotérmica, com o pico centrado a cerca de 130°C, e com perda de massa de, aproximadamente, 4 % correspondente à libertação de

H₂O e NH₃ da *struvite*. A segunda reação endotérmica é a cerca de 300°C, com perda de massa da ordem de 14 % correspondente à decomposição da *dittmarite*.

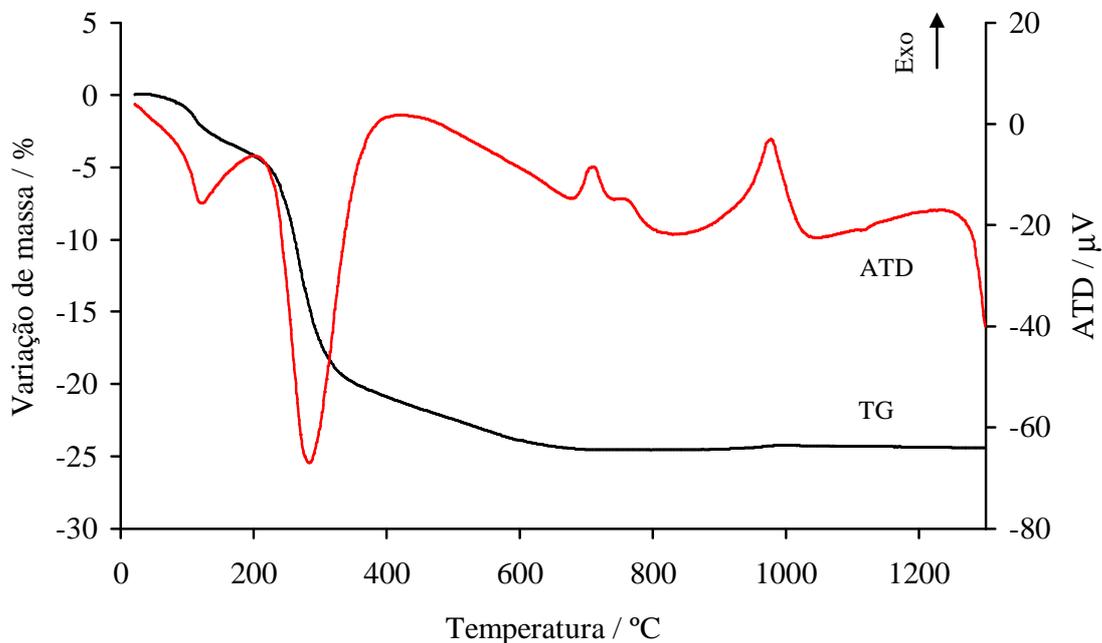


Figura 4.37 – ATD/TG do cimento Kerma com razão molar MgO:MAP de 4:1 (ASE < 0,1 m²/g, tamanho de grão mais frequente ~ 5,6 μm).

Neste caso do cimento Kerma detetaram-se outras fases cristalinas e transformações de fase distintas das observadas com o MgO, dado que o reagente original apresentava quartzo e *forsterite*. Por análise da Tabela 4.16 pode acompanhar-se a evolução das fases cristalinas, identificadas por DRX, ao longo do tratamento térmico referente à Figura 4.37. Assim, com o aquecimento inicial do cimento há decomposição da *dittmarite* e da *struvite*, como já referido.

A cerca de 700°C (correspondente ao pico exotérmico da Figura 4.37) há formação de *farringtonite* e de fosfato de magnésio na forma Mg₂P₂O₇. Também o quartzo existente reage, entretanto, com o óxido de magnésio, formando *enstatite* (Mg₂Si₂O₆). Estas fases são todas identificadas quer a 900°C quer a 1100°C.

Tabela 4.16 – Fases cristalinas identificadas por DRX do cimento Kerma correspondente à Figura 4.37.

Temperatura	Fases identificadas	Fórmula química
30°C	<i>dittmarite</i> <i>struvite</i> <i>forsterite</i> quartzo periclase	$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ Mg_2SiO_4 SiO_2 MgO
200°C	<i>dittmarite</i> <i>forsterite</i> quartzo periclase	$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ Mg_2SiO_4 SiO_2 MgO
500°C	<i>forsterite</i> quartzo periclase	Mg_2SiO_4 SiO_2 MgO
900°C	<i>forsterite</i> <i>farringtonite</i> <i>enstatite</i> fosfato magnésio periclase	Mg_2SiO_4 $Mg_3(PO_4)_2$ $Mg_2Si_2O_6$ $Mg_2P_2O_7$ MgO
1100°C	<i>forsterite</i> <i>farringtonite</i> <i>enstatite</i> fosfato magnésio periclase	Mg_2SiO_4 $Mg_3(PO_4)_2$ $Mg_2Si_2O_6$ $Mg_2P_2O_7$ MgO

A Figura 4.38 é a análise dilatométrica do cimento Kerma, onde se pode observar uma situação muito semelhante à descrita anteriormente (Figura 4.36). Neste caso obteve-se uma retração total de 5,3 % até cerca de 1100°C.

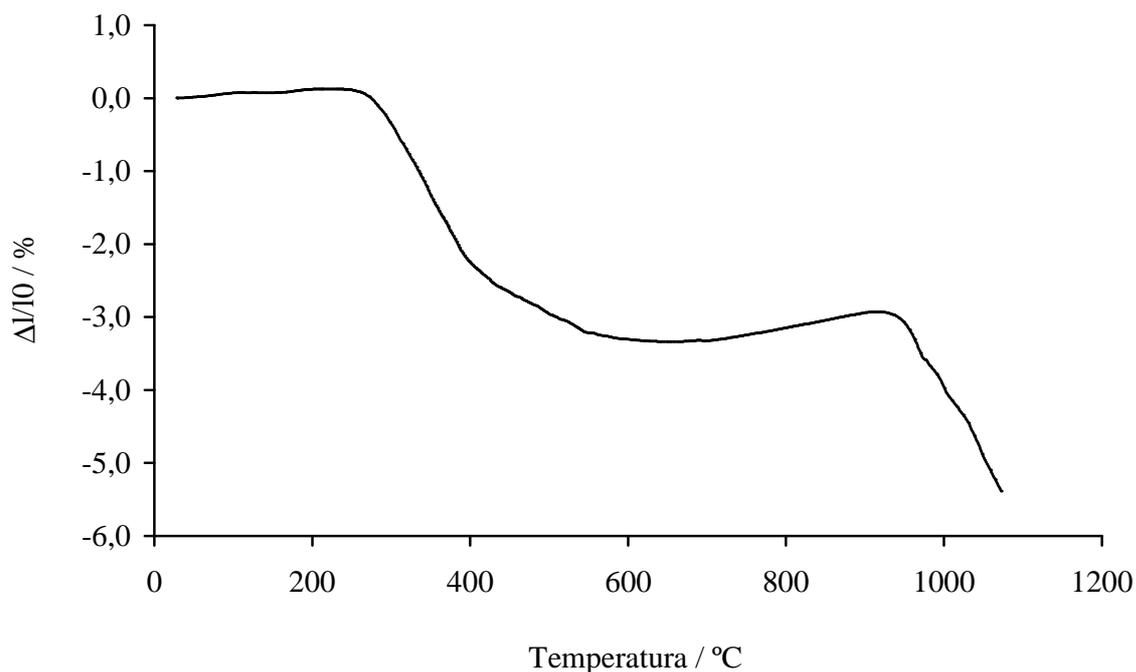


Figura 4.38 – Análise dilatométrica do cimento Kerma com razão molar MgO:MAP de 4:1 (ASE < 0,1 m²/g, tamanho de grão mais frequente ~ 5,6 μm).

4.2.5. Conclusão parcial

Estes ensaios preliminares e de caracterização da reação de presa dos cimentos de fosfato de magnésio permitiram verificar, com ambas as magnésias utilizadas, qual a influência dos diversos parâmetros estudados. A primeira constatação e conclusão que se pode retirar destes ensaios é a de que a proveniência da magnésia não tem influência direta na reação de presa dos cimentos. A área superficial específica do óxido de magnésio a utilizar como reagente é que será de primordial importância para o decorrer da reação: se a ASE for semelhante entre reagentes, a velocidade de reação será semelhante.

A razão molar MgO:MAP é um dos fatores que influencia a velocidade de reação, a temperatura máxima atingida e as fases cristalinas dos cimentos consolidados. Foram estudadas diversas razões molares, desde 1:1 até 8:1, verificando-se que o aumento da razão molar origina diminuição do tempo para atingir a presa mas aumenta a temperatura

máxima atingida. A identificação das fases cristalinas nos cimentos consolidados é bastante elucidativa acerca da influência da razão molar: na mistura de MgO e MAP em proporções iguais permanecem os dois reagentes no produto final e há formação de *struvite*, *dittmarite* e *schertelite*, fases que são o resultado da reação entre os dois reagentes. O aumento da quantidade de óxido de magnésio relativamente à de fosfato provoca o desaparecimento de *schertelite* e, progressivamente, de *dittmarite*, havendo a formação de *struvite* e periclase com aumento contínuo de definição dos picos de difração. Nos cimentos Kerma não se detetou a presença de *schertelite* na mistura equimolar, estando a *dittmarite* e a *struvite* mais evidentes que no caso anterior (de notar que, no caso do Kerma, aparece também *forsterite* por já estar presente no reagente original).

A análise semi-quantitativa de fases cristalinas formadas nos cimentos consolidados indica uma diminuição da relação ponderal *struvite*/periclase desde a razão molar MgO:MAP de 1:1 até 4:1, principalmente devido ao aumento da quantidade de periclase com a razão molar entre os reagentes. Porém, acima da razão 4:1, verifica-se que a quantidade de *struvite* volta a aumentar suavemente, já que as outras fases deixam de estar favorecidas, mas também porque a formação de *dittmarite* (e *schertelite*) inibe a cristalização de *struvite* para razões molares baixas.

Os cimentos com razão molar MgO:MAP de 1:1 ficaram com um aspeto final leitoso, translúcido e com alguma friabilidade. Mesmo posteriormente, quando se estudou o efeito de aditivos, as amostras com esta razão molar apresentaram um longo período de tempo para presa final, ficando com água sobrenadante durante muito tempo. Considerou-se que esta composição não é a mais adequada para formação de cimentos de fosfato de magnésio e não vai ser usada para os estudos de mecanismo de reação e de propriedades finais.

No estudo da influência de aditivos nalgumas características dos cimentos de fosfato de magnésio (tempo de presa, temperatura máxima atingida na reação e fases cristalinas formadas) utilizaram-se aditivos apontados na literatura como sendo retardantes de presa (ácido bórico, ácido cítrico e tripolifosfato de sódio).

Apenas o ácido bórico apresentou efeito retardante. Para as mesmas condições de ASE e razão molar MgO:MAP verificou-se que o aumento do teor de aditivo diminui a

velocidade de reação assim como a temperatura máxima atingida (o aumento do tempo necessário para atingir a presa facilita a dissipação gradual de calor).

O retardante vai determinar a presença de algumas das fases cristalinas formadas nos cimentos consolidados, em particular a *dittmarite* e *struvite*. O aumento do tempo necessário para a presa e a diminuição de temperatura de reação (não há eliminação de água por evaporação) fazem com que a *dittmarite* formada se transforme em *struvite*. Para as composições estudadas com razão molar MgO:MAP de 4:1 e ASE < 0,1 m²/g, o aumento do teor em retardante provoca a diminuição da *dittmarite* e aumento da *struvite* até que, em teores da ordem de 10 % de ácido bórico, já não é detetada nenhuma *dittmarite*.

Nestes ensaios verificou-se que o tempo de presa compreendido entre 10-15 minutos seria o “ideal” para obter condições que permitissem a correta mistura e homogeneização dos reagentes, num tempo considerado “razoável” para uma posterior conformação por vazamento. As composições com presa muito rápida (< 5 min) ficaram com deficiente homogeneização e aquelas cujos tempos de presa foram superiores a 30 minutos exibiram presa tardia e lenta, com uma grande diferença de tempo entre presa inicial e final, permanecendo água sobrenadante durante bastante tempo.

O estudo do efeito da área superficial específica da magnésia, neste trabalho, confirmou que a diminuição da ASE diminui a reatividade do óxido e aumenta o tempo de presa dos cimentos. Neste estudo foi utilizado ácido bórico com vista à análise conjunta do efeito da ASE e do retardante na velocidade de reação de consolidação de cimentos. Verificou-se que, para áreas superficiais específicas elevadas foi necessário utilizar grandes quantidades de retardante para atingir tempos de presa da ordem de 5 min. Para ASE < 0,1 m²/g (condições de “calcinação à morte”), ainda que correspondentes a diferentes tamanhos de grão, a presa ocorreu ao fim de cerca de 10-15 min com teores de retardante de 1-2 %.

Com estes resultados pode concluir-se que se consegue controlar o tempo de presa dos cimentos de fosfato de magnésio quer por utilização de retardantes quer por variação da razão molar MgO:MAP, ou da área superficial específica da magnésia. No entanto, a diminuição da ASE da magnésia é, sem dúvida, a forma mais eficaz de controlar o tempo de presa.

Relativamente ao comportamento térmico destes cimentos verificou-se que estes materiais apresentam valores bastante elevados quer de perda de massa (da ordem de 30 %) quer de retração (da ordem de 8 %). Estes valores tornam inviável uma possível utilização destes materiais a temperatura elevada quer na forma de cimentos, por exemplo, para reparações rápidas de fornos, quer como produtos conformados e consolidados.

A eventual utilização destes materiais em aplicações de alta temperatura deverá passar pela mistura com algum tipo de agregados ou tratamentos térmicos prévios, como indicado por Wagh [11] e Hipendinger *et al.* [16, 17].

4.3. Estudo do mecanismo de reação

4.3.1. Variação da resistência elétrica e da temperatura

O estudo das propriedades elétricas através da espectroscopia de impedâncias é um método amplamente utilizado para caracterizar e identificar as reações de hidratação quer dos cimentos tradicionais [18-20] quer dos cimentos de fosfato de cálcio [21, 22].

Neste trabalho foi estudada a variação da resistência elétrica do cimento de fosfato de magnésio ao longo da presa, para diversas composições de cimentos. Não se pretendeu caracterizar eletricamente estes materiais, por isso não são comparados os valores de resistência elétrica entre amostras, mas apenas registadas as variações que possam ser originadas pelas reações que ocorrem durante a presa.

Foram efetuados ensaios de variação da resistência elétrica de cimentos de fosfato de magnésio com razão molar MgO:MAP de 2:1, 4:1, 6:1 e 8:1 utilizando magnésia (MgO e Kerma) com ASE < 0,1 m²/g e 0 e 2 % de ácido bórico, como retardante.

Foi registada a variação de temperatura durante a primeira hora de reação para se detetar o início da presa por se ter concluído que a variação de temperatura pode ser relacionada com a presa, nestes cimentos que apresentam consolidação rápida e exotérmica. Esta medida, em contínuo, da variação de temperatura ao longo da reação de cura, é um método bastante fiável, podendo detetar-se o intervalo de tempo de reação que corresponde à presa.

Optou-se por apresentar os resultados da variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo de reação para tempos curtos (< 1 h) num gráfico principal e, numa representação secundária mostrar a variação de resistência elétrica com o tempo de reação para tempos longos (até 24 h) por se ter verificado que, para as composições estudadas, quer a presa quer as variações nas curvas de temperatura e de resistência elétrica ocorrem durante a primeira hora de reação. Evidencia-se, assim, a importância dos tempos curtos na análise a ser efetuada e apenas se observa a estabilização da resistência elétrica durante as 24 horas de reação por secagem completa do cimento (diminuição de condutividade elétrica).

MgO

Os resultados do estudo da variação da resistência elétrica com o tempo de reação, para cimentos com as diversas razões molares MgO:MAP, sem adição de retardante, encontram-se desde a Figura 4.39 até à Figura 4.42.

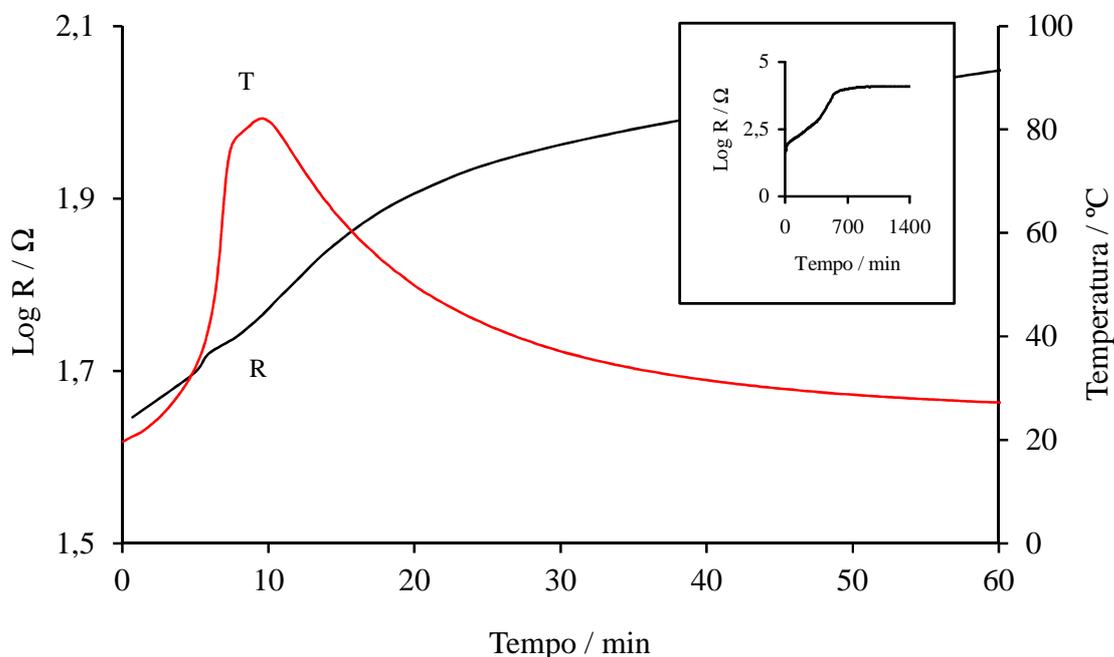


Figura 4.39 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 2:1, sem retardante, $f = 100$ kHz).

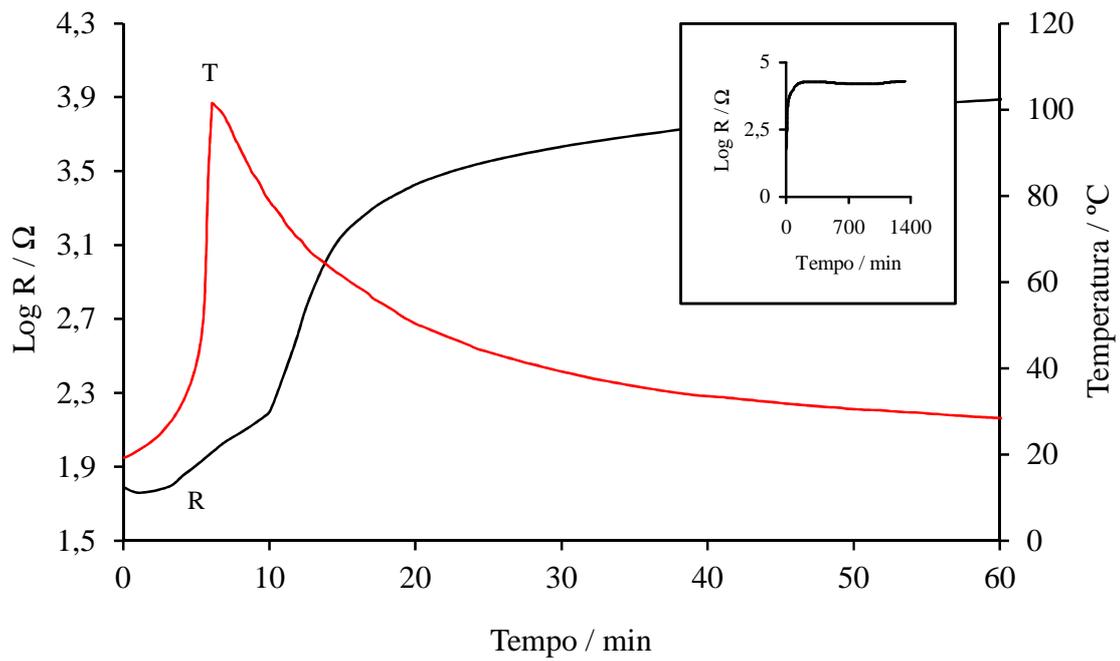


Figura 4.40 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 4:1, sem retardante, $f = 100$ kHz).

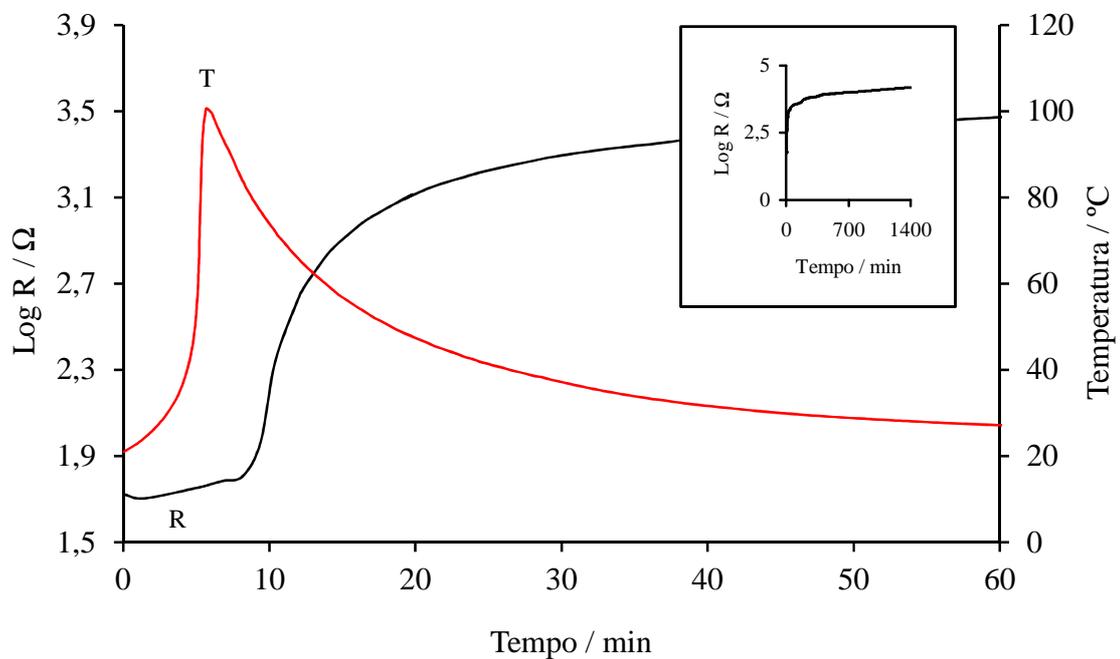


Figura 4.41 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 6:1, sem retardante, $f = 100$ kHz).

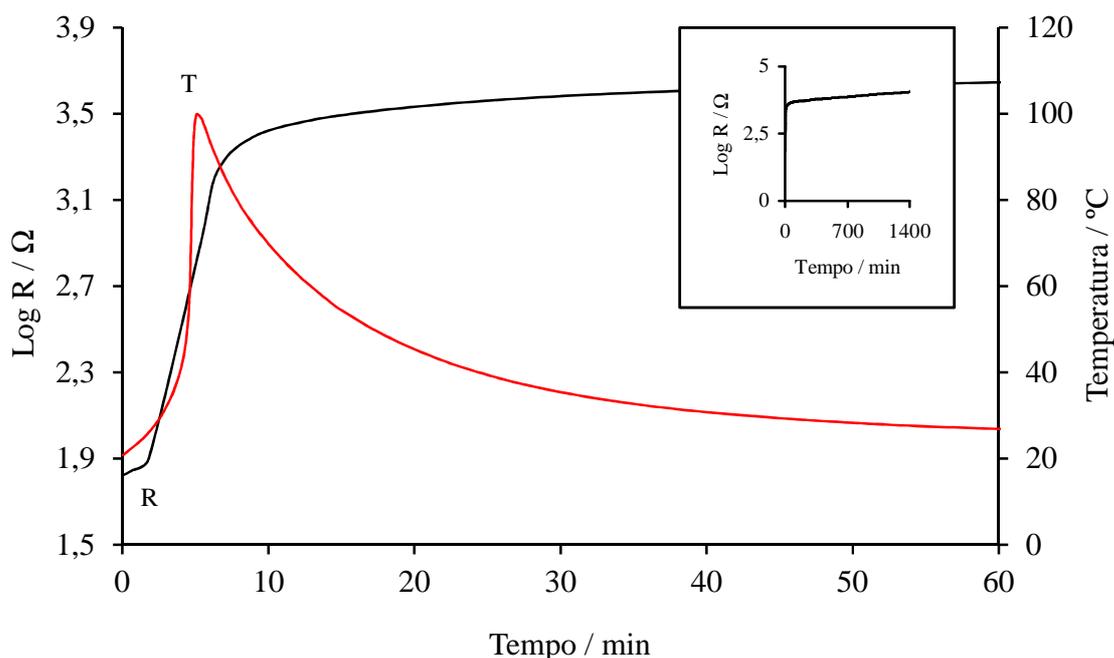


Figura 4.42 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento de MgO ($MgO:MAP = 8:1$, sem retardante, $f = 100$ kHz).

Os cimentos com razão molar MgO:MAP de 2:1 apresentam um aumento contínuo na resistência elétrica para tempos curtos havendo uma alteração de temperatura ao longo deste tempo de reação (Figura 4.39) que, a cerca de 11 minutos, apresenta um pico máximo que atinge 83°C e corresponde à presa do cimento.

Para estes cimentos, o registo da variação da resistência elétrica até 24 h de reação indica uma continuação do aumento da resistência até estabilização da curva ao fim de cerca de 10 h. Entre 400 e 600 minutos nota-se uma alteração na curva que, posteriormente (v. 4.3.2), foi atribuída à secagem da amostra, por se ter verificado a presença de água sobrenadante durante algum tempo.

Os cimentos de razão molar MgO:MAP de 4:1 (Figura 4.40) apresentam um comportamento distinto do anterior. Para tempos curtos observa-se um aumento contínuo da resistência elétrica mas com uma variação de declive entre 5 e 10 minutos de reação. Também a curva de variação de temperatura mostra uma subida mais brusca que no caso anterior, atingindo um máximo de 100°C ao fim de cerca de 7 minutos. Neste caso, na

ocasião da presa há evaporação de alguma água e, provavelmente, a formação de novas fases cristalinas hidratadas, já que a resistência elétrica não varia muito mais com a continuação da cura, podendo dizer-se que estabiliza ao fim de 3 horas.

Situação muito semelhante é a que se observa para os cimentos de razão molar MgO:MAP de 6:1 e 8:1 (Figura 4.41 e Figura 4.42) mas onde a temperatura máxima é atingida ao fim de 6 minutos de reação, ou seja, com presa mais rápida e variação de temperatura e de resistência elétrica ainda mais acentuadas (maior verticalidade nas respetivas curvas).

O estudo análogo de variação de resistência elétrica e temperatura com o tempo de reação, para cimentos preparados com adição de retardante, encontra-se representado desde a Figura 4.43 até à Figura 4.46.

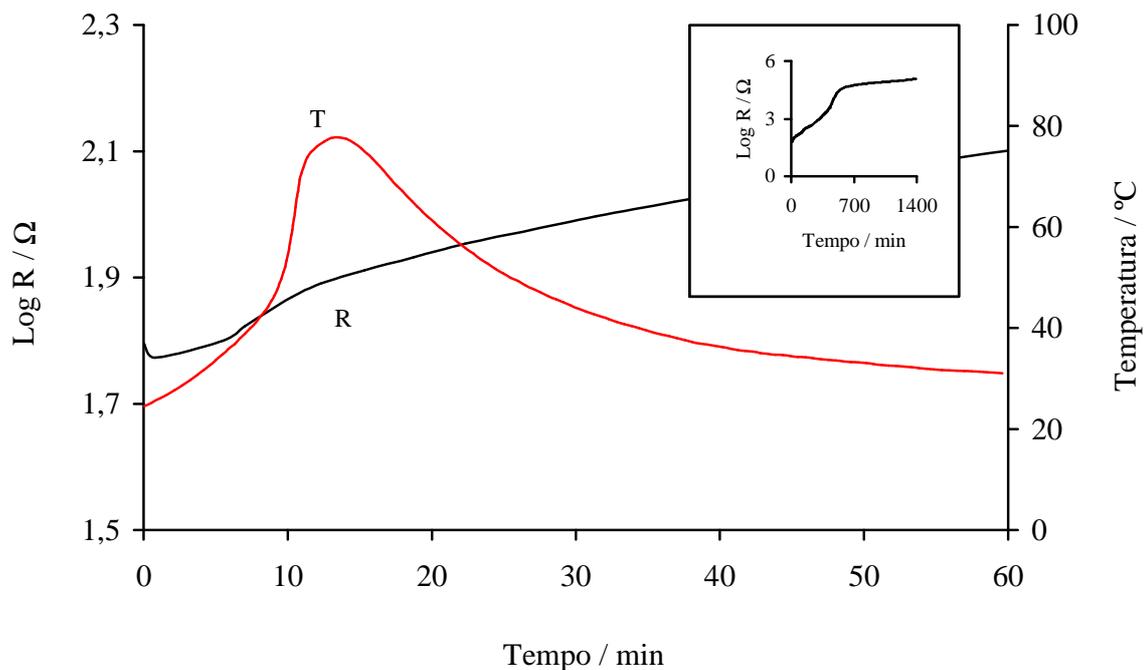


Figura 4.43 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento de MgO ($MgO:MAP = 2:1$, 2 % de retardante, $f = 100$ kHz).

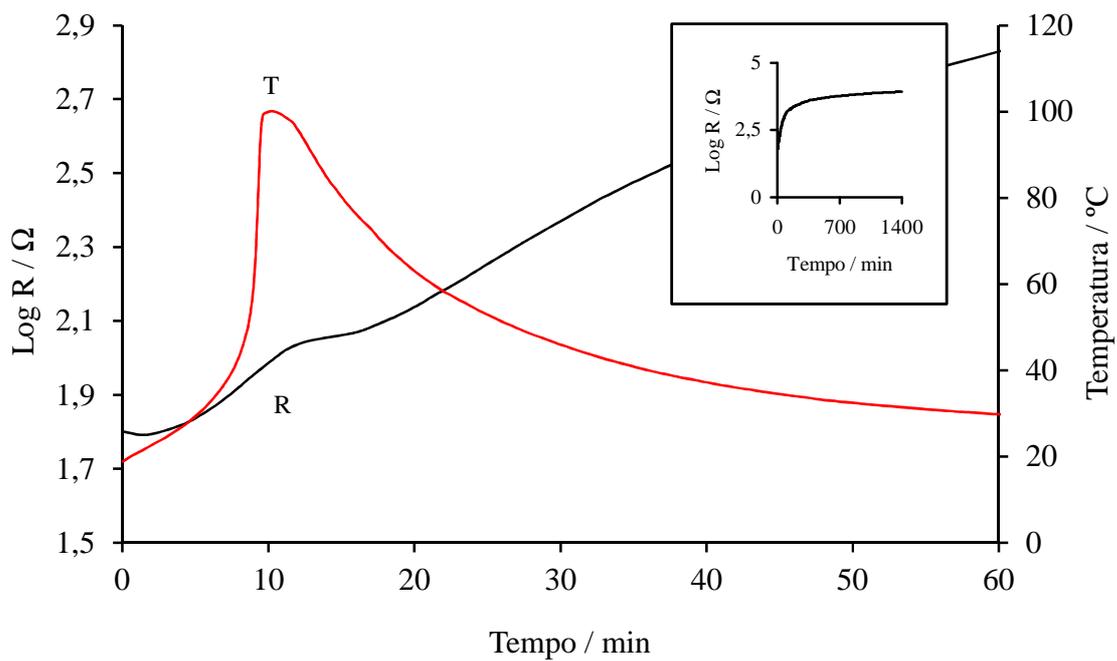


Figura 4.44 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 4:1, 2 % de retardante, $f = 100$ kHz).

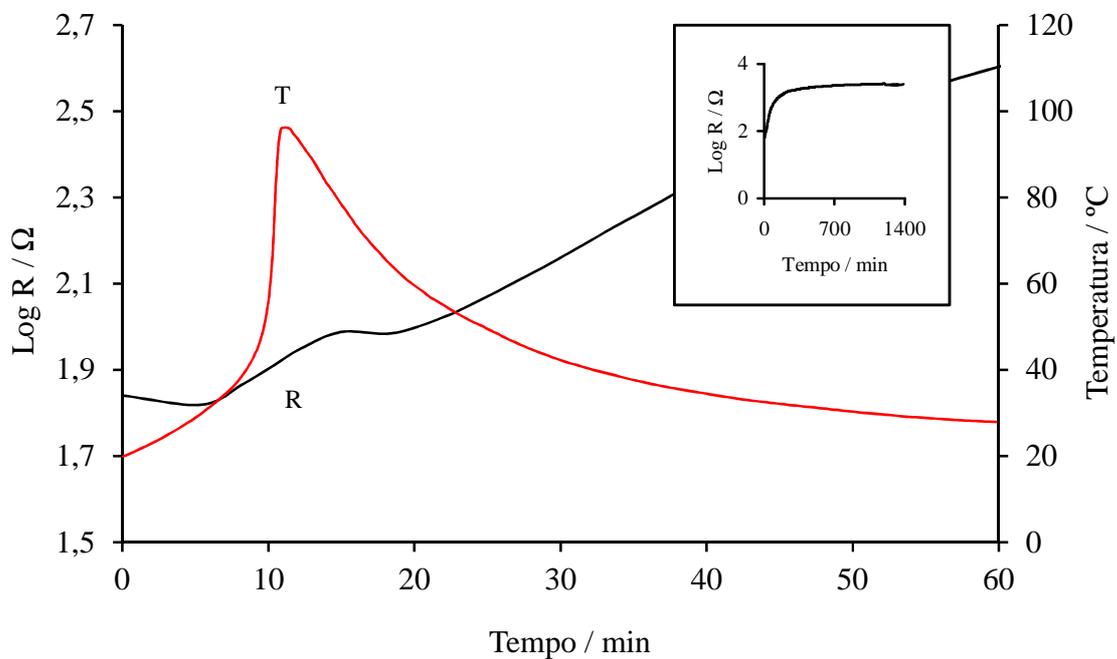


Figura 4.45 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 6:1, 2 % de retardante, $f = 100$ kHz).

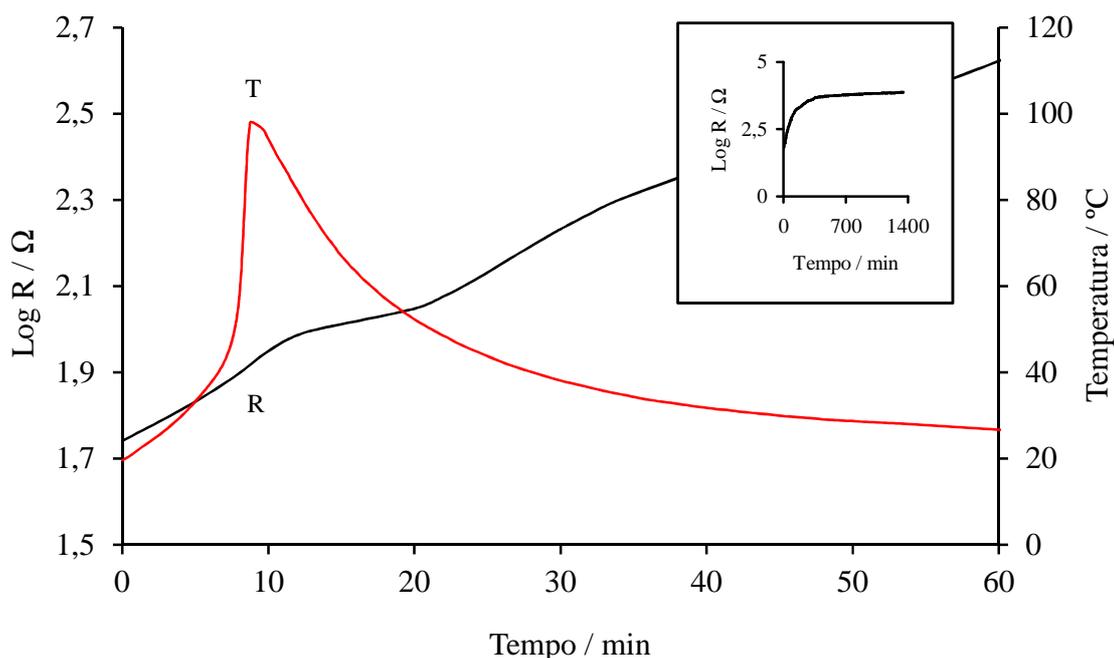


Figura 4.46 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento de MgO ($MgO:MAP = 8:1$, 2 % de retardante, $f = 100$ kHz).

Para os cimentos com razão molar MgO:MAP de 2:1 com 2 % de retardante (Figura 4.43) observa-se que a resistência elétrica vai aumentando progressivamente não se conseguindo detetar diferenças significativas deste parâmetro que indiquem a formação de alguma fase cristalina ou mesmo a ocasião de presa. A presa ocorreu ao fim de cerca de 15 minutos, indicada pelo máximo de temperatura atingida e registada ($\sim 80^{\circ}C$). Após a presa verificou-se a presença de água sobrenadante que só desapareceu ao fim de muito tempo (por evaporação) e que contribuiu para a continuação de alguma condutividade elétrica do sistema. A resistência elétrica deste cimento atingiu um valor máximo estável ao fim de cerca de 10 horas.

O comportamento dos cimentos de razão molar MgO:MAP de 4:1, 6:1 e 8:1 (Figura 4.44 até à Figura 4.46) é diferente do anterior.

Nestes cimentos verifica-se um aumento contínuo da resistência elétrica, mas com uma desaceleração que coincide com os picos máximos de temperatura registados ($\sim 100^{\circ}C$). Nos cimentos de razão molar 4:1 e 6:1 o máximo de temperatura foi registado ao fim de

cerca de 11 minutos, nos cimentos de razão molar 8:1 o máximo de temperatura foi ao fim de ~ 9 minutos de reação.

Este aumento brusco da temperatura e alteração do andamento da curva de resistência elétrica das amostras é o momento de presa e da eliminação da quase totalidade da água, quer por consumo na formação de novas fases cristalinas hidratadas quer por evaporação. A resistência elétrica dos cimentos continuou a aumentar, após este período, devido à secagem das amostras, tendo-se registado a estabilidade ao fim de, aproximadamente, 8 horas de reação.

Kerma

Com Kerma prepararam-se composições de cimentos para estudo da variação da resistência elétrica com o tempo de presa, nas mesmas condições que anteriormente descritas.

No caso das composições de cimentos Kerma sem adição de retardante as reações de presa foram muito rápidas e exotérmicas, com comportamentos diferentes dos observados nos mesmos cimentos com MgO. Observando a Figura 4.47 verifica-se que no cimento com razão molar MgO:MAP de 2:1 a resistência elétrica aumenta rapidamente quando a temperatura de reação também aumenta, atingindo o pico de máximo (~ 100°C) aos 12 minutos. Após este período de tempo a curva de resistência elétrica continua a subir com o tempo mas com uma velocidade menor, estabilizando ao fim de cerca de 4 horas.

Nos cimentos de razão molar MgO:MAP de 4:1 o comportamento ao longo da cura é semelhante mas com uma reação mais rápida: o pico de temperatura máxima e a variação de comportamento na curva de resistência elétrica são verificados ao fim de cerca de 9 minutos (Figura 4.48) observando-se uma subida muito rápida da resistência elétrica após este período. A estabilidade na curva de resistência elétrica foi atingida ao fim de cerca de 3 horas.

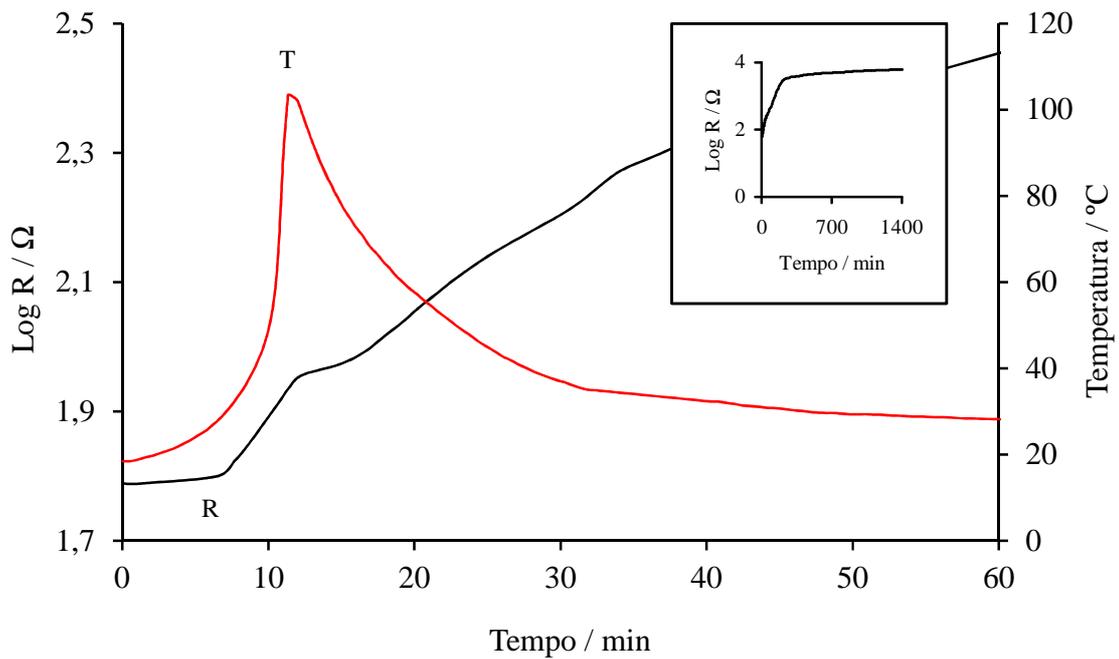


Figura 4.47 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento Kerma ($MgO:MAP = 2:1$, sem retardante, $f = 100$ kHz).

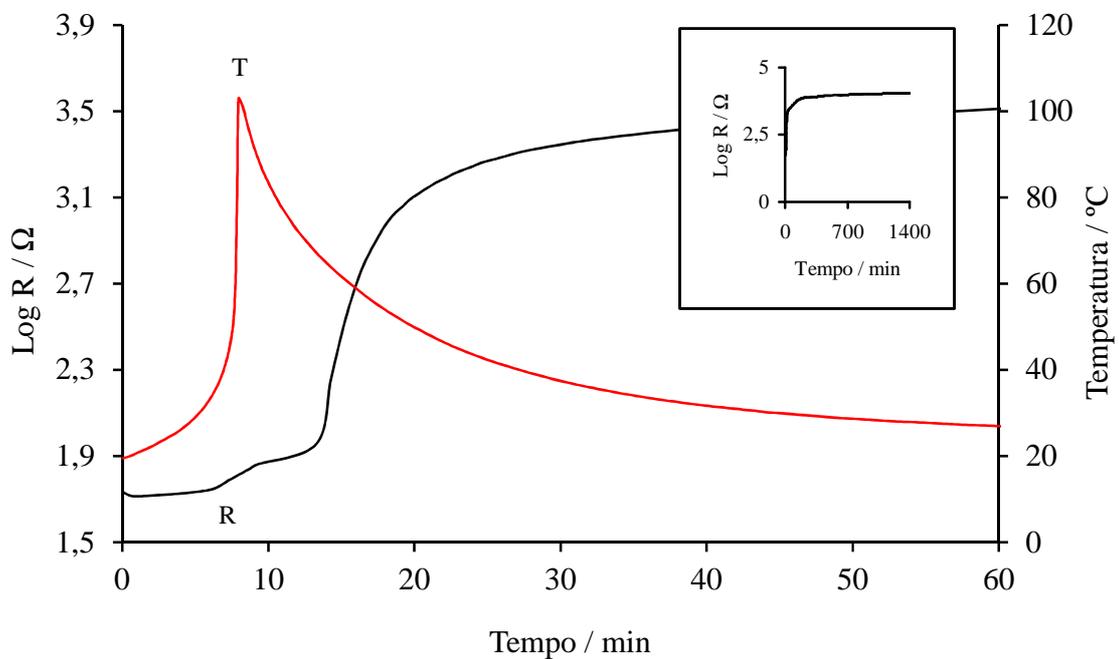


Figura 4.48 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento Kerma ($MgO:MAP = 4:1$, sem retardante, $f = 100$ kHz).

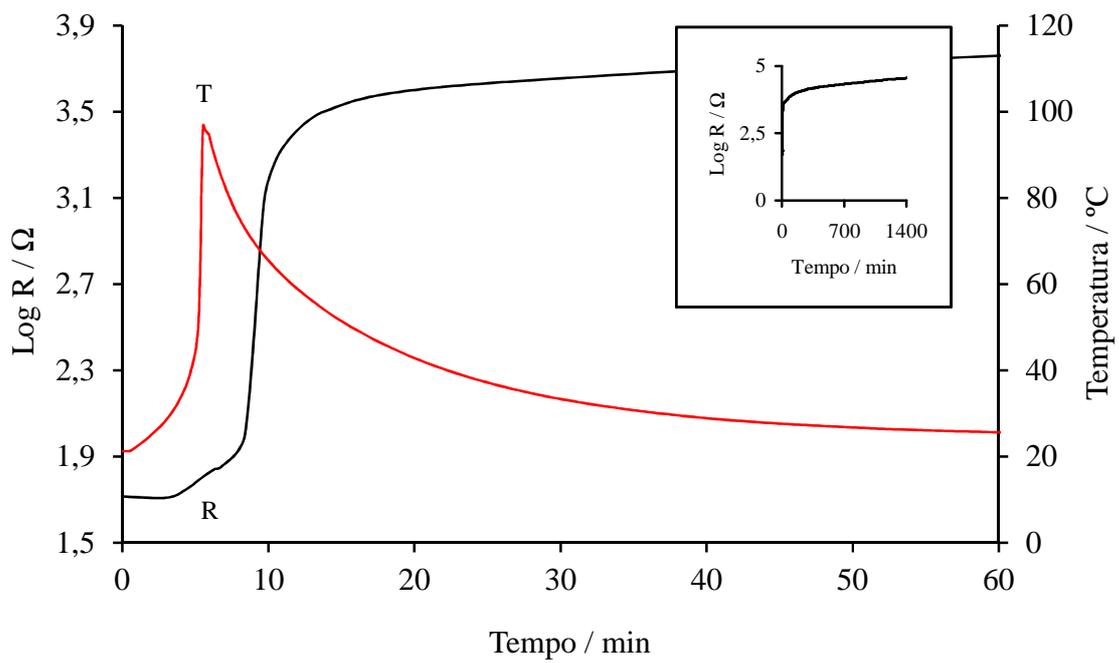


Figura 4.49 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento Kerma ($MgO:MAP = 6:1$, sem retardante, $f = 100$ kHz).

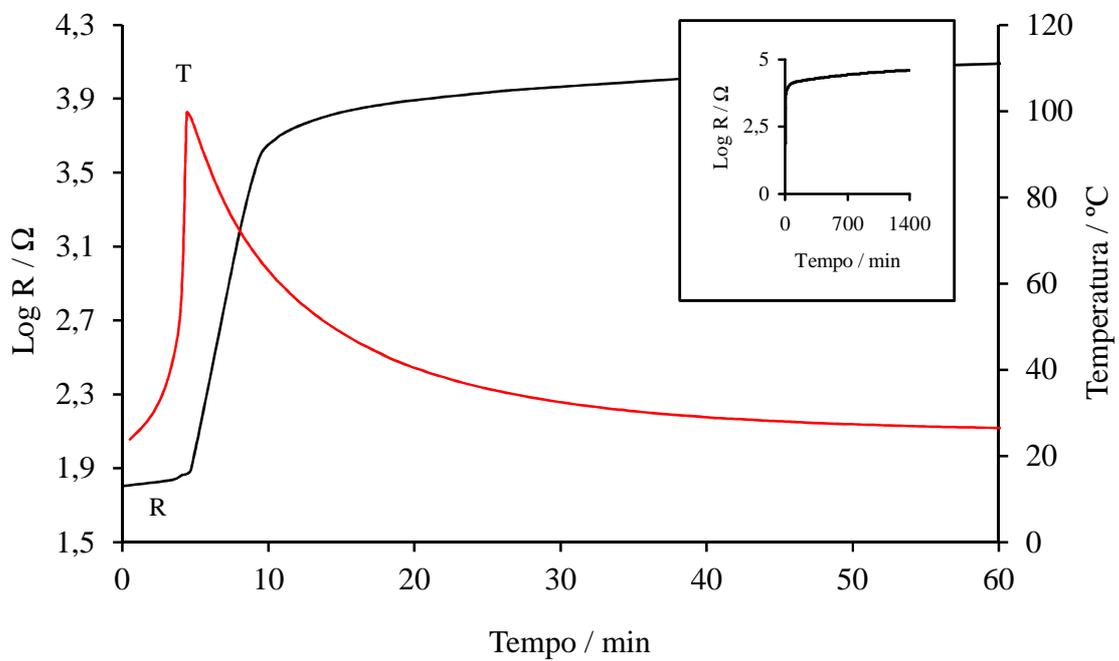


Figura 4.50 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento Kerma ($MgO:MAP = 8:1$, sem retardante, $f = 100$ kHz).

Nos cimentos de razão molar MgO:MAP de 6:1 e 8:1 verifica-se que o comportamento descrito anteriormente é ligeiramente diferente, ou seja, a ocasião de presa é tão brusca que a variação abrupta de resistência é praticamente instantânea e coincidente com o pico de máximo de temperatura, ao fim de 5-6 minutos (Figura 4.49 e Figura 4.50). Estes sistemas atingiram estabilidade na curva de resistência elétrica muito rapidamente: ao fim de cerca de 20 minutos praticamente já não existia água nos materiais que contribuiu para a condutividade elétrica.

O estudo da variação da resistência elétrica durante a reação de presa para cimentos Kerma com 2 % de retardante está representado desde a Figura 4.51 até à Figura 4.54. Nestes casos, e como seria de esperar, verificou-se que o tempo para obtenção de presa aumentou por efeito do retardante, e as reações foram menos exotérmicas do que nos casos dos cimentos com composições semelhantes mas sem retardante.

Para o cimento de razão molar MgO:MAP de 2:1 (Figura 4.51) a presa ocorreu ao fim de cerca de 20 minutos, avaliando pelo máximo de temperatura atingida (~ 85°C) apesar de não se notar nenhuma alteração significativa na curva de resistência elétrica coincidente com esta ocorrência. A resistência elétrica deste cimento aumenta continuamente ao longo da reação de cura, estabilizando ao fim de cerca de 11 horas de reação.

Na Figura 4.52, onde está representada a variação de resistência elétrica e da temperatura para um cimento de razão molar MgO:MAP de 4:1, observa-se que a presa ocorre entre 15 e 20 minutos contados desde o início da reação (o pico de temperatura encontra-se a cerca de 20 minutos, e a reação atinge uma temperatura de ~ 90°C). A resistência elétrica aumenta desde o início da reação observando-se uma variação de subida da curva na ocasião de presa indicativa de formação de fases cristalinas. Após a presa a resistência elétrica aumenta até atingir estabilidade ao fim de 10 h.

Já nos casos dos cimentos com razão molar MgO:MAP de 6:1 e 8:1 (Figura 4.53 e Figura 4.54) observa-se a coincidência entre o pico de temperatura máxima e uma variação na inclinação da curva de resistência elétrica destes materiais, ao fim de 20-25 minutos de reação, indicando a existência de alguma alteração de fase cristalina nesta fase de reação de presa. A estabilidade da resistência elétrica, nestes casos, é atingida mais rapidamente ao fim de cerca de 4 h.

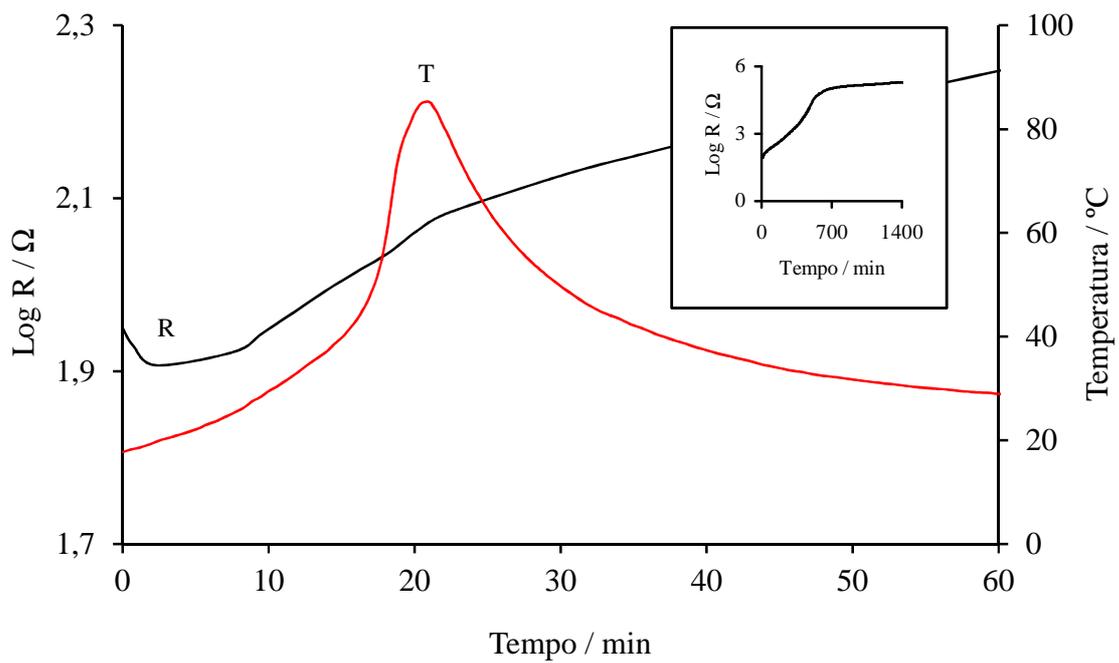


Figura 4.51 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento Kerma ($MgO:MAP = 2:1$, 2 % de retardante, $f = 100$ kHz).

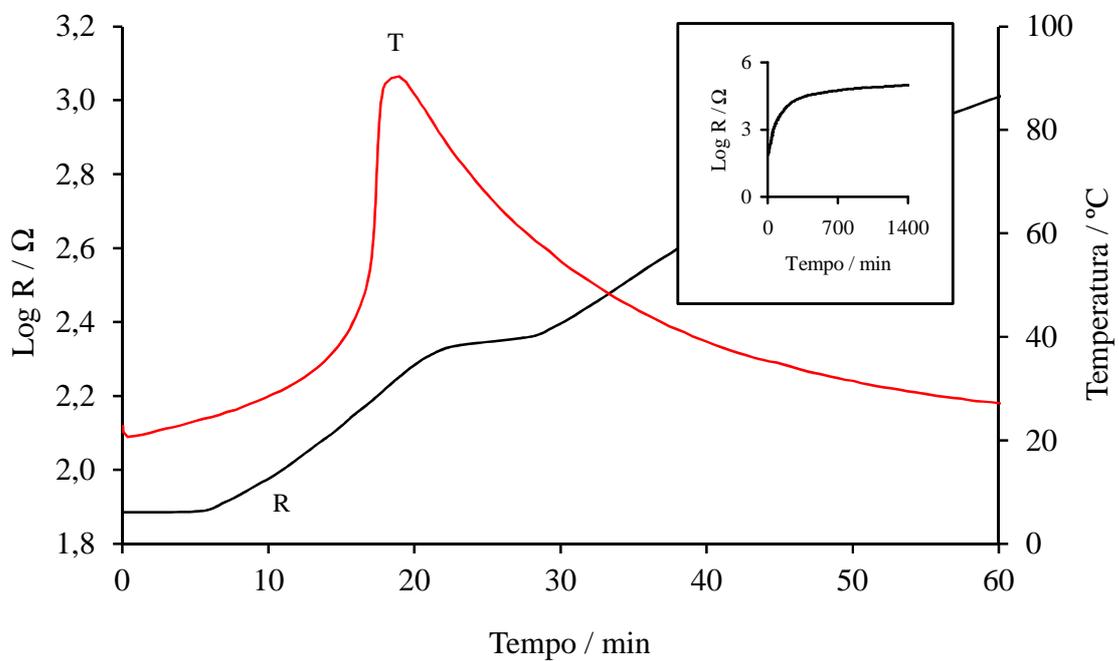


Figura 4.52 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento Kerma ($MgO:MAP = 4:1$, 2 % de retardante, $f = 100$ kHz).

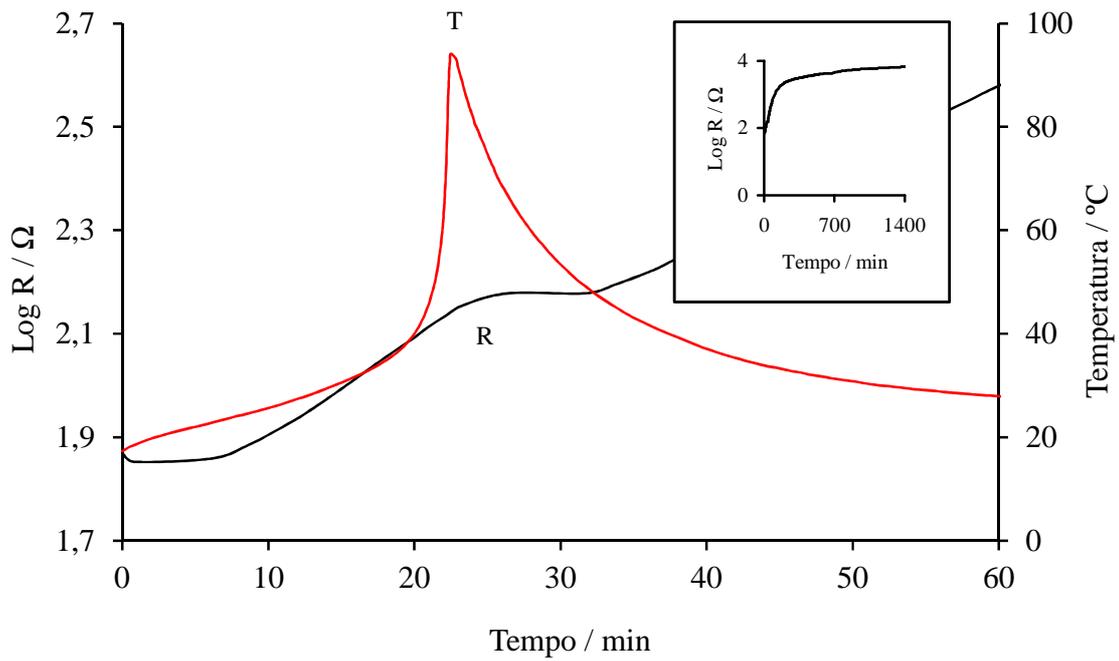


Figura 4.53 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento Kerma (MgO:MAP = 6:1, 2 % de retardante, $f = 100$ kHz).

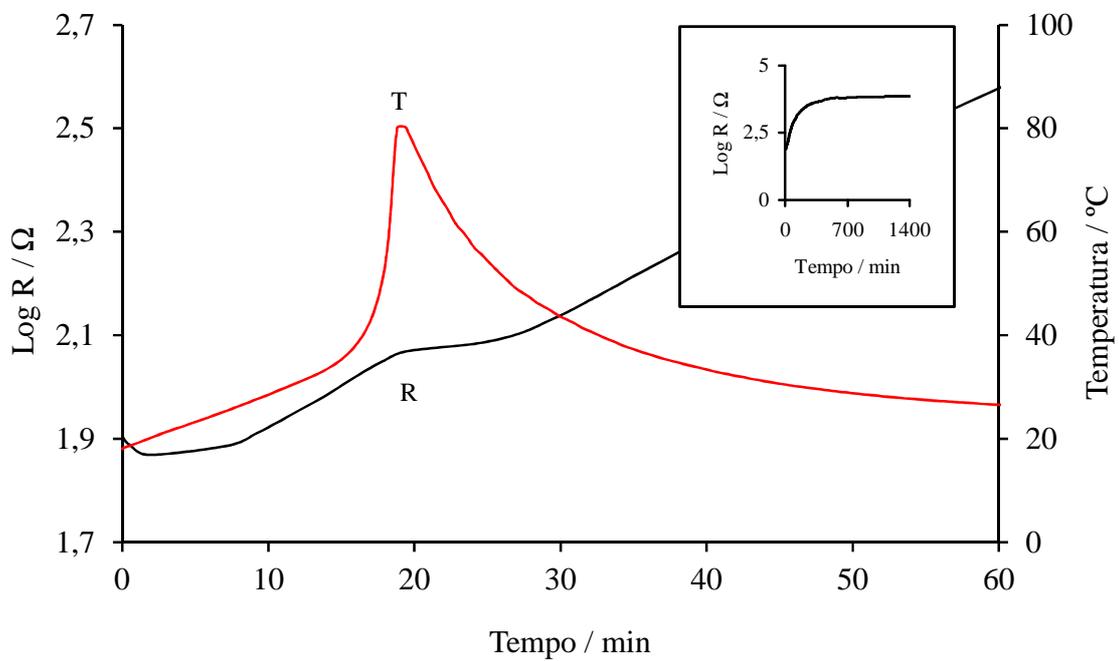


Figura 4.54 – Variação da resistência elétrica e da temperatura com o tempo durante a presa do cimento Kerma (MgO:MAP = 8:1, 2 % de retardante, $f = 100$ kHz).

Pelos resultados obtidos pode concluir-se que quando os dois reagentes (MgO e MAP) são misturados com água haverá dissolução e passagem de íões para a solução aumentando, de imediato, a condutividade elétrica. No entanto, inicia-se também a formação de algumas fases cristalinas que, em competição com o processo de dissolução, contraria o fenómeno e origina uma diminuição da condutividade elétrica (aumento da resistência). Na ocasião da presa há consumo da maior parte da água existente na mistura, quer por consumo na formação de novas fases cristalinas hidratadas quer por evaporação (atendendo às temperaturas alcançadas, dependendo da composição do cimento). Esta reação é a única que é detetada, verificando-se que a condutividade elétrica das amostras continua a diminuir até à secagem total dos cimentos, estabilizando ao fim de poucas horas (entre 3 e 10 h nos casos estudados).

Os ensaios de espectroscopia de impedâncias, com o registo em simultâneo da variação de temperatura, permitem determinar a ocasião da presa nos cimentos, utilizando uma pequena amostra de material.

Existem algumas discrepâncias entre os valores de tempo de presa de alguns destes cimentos, obtidos por este método de medida de temperatura ao longo da reação, e os tempos de presa de composições similares obtidos nos ensaios preliminares. Como os métodos de obtenção dos resultados são diferentes, assume-se que a medição da temperatura em contínuo é um procedimento mais fiável do que a avaliação manual com o auxílio de um cronómetro.

A análise da variação de resistência elétrica dos cimentos de fosfato de magnésio indica apenas uma reação de hidratação que é na ocasião de presa, nas amostras de reação rápida. Mas nos cimentos com reação mais lenta, principalmente nos de baixa razão molar MgO:MAP, não se verifica a alteração brusca dos valores de resistência elétrica, observando-se o início da presa apenas pela variação de temperatura. Por isso, para estes cimentos, pode avaliar-se a presa apenas pela variação de temperatura, medida em contínuo, ao longo da reação de cura.

4.3.2. Caracterização das fases formadas durante a reação

Com os ensaios de espectroscopia de impedâncias acompanhados com a monitorização da temperatura de reação, definiram-se pontos estratégicos para, por paragem da reação, se identificarem as fases cristalinas formadas até esse momento. No entanto, são aqui apresentados apenas os resultados de paragens de reação, em todos os casos, ao fim de 5 min, na presa e após 24 h (a ocasião de presa corresponde ao tempo de reação determinado nos ensaios de variação de temperatura).

Foram utilizadas as mesmas misturas referidas anteriormente, ou seja, cimentos com razão molar MgO:MAP de 2:1, 4:1, 6:1 e 8:1, com MgO e Kerma com ASE < 0,1 m²/g e 0 e 2 % de retardante.

MgO

As fases cristalinas identificadas ao longo da reação do cimento de razão molar MgO:MAP de 2:1, sem retardante, estão representadas na Figura 4.55. Verifica-se que, ao fim de 5 min, são detetadas as fases *dittmarite*, *struvite* e *hannayite* (Mg₃(NH₄)₂(HPO₄)₄(H₂O)₈) que resultam da reação inicial entre a magnésia e o fosfato de monoamónio, permanecendo ainda reagentes na forma de periclase e *biphosphammite*. Na ocasião da presa (a cerca de 11 min) a *biphosphammite* já reagiu totalmente e praticamente toda a *hannayite* desapareceu transformando-se em *struvite* (o pico de difração da *struvite* aumenta progressivamente). Ao fim de 24 h existem apenas *dittmarite*, *struvite* e periclase.

De notar que nestes ensaios não se detetou nenhuma alteração de fase cristalina aos 400-600 min que correspondesse à alteração registada na Figura 4.39, a qual será devida à secagem completa do cimento e não a qualquer transformação de fase.

A caracterização da microestrutura da amostra deste cimento correspondente às paragens de reação realizadas, está representada na Figura 4.56 ao fim de 5 minutos (A) e ao fim de 24 horas (B), onde se pode observar uma estrutura na forma de placas que será correspondente à cristalização da *struvite* e da *dittmarite*, não sendo possível determinar

diferenças que permitam a identificação correta de cada uma das fases. Observa-se algum crescimento e aglomeração de grãos com o tempo de cura.

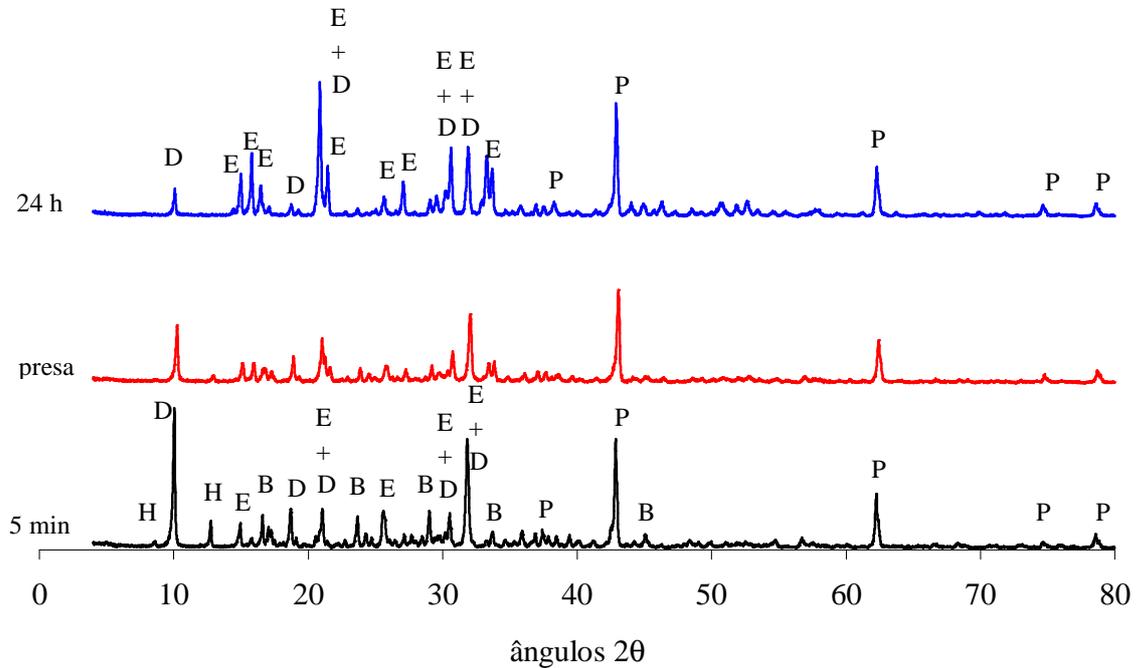


Figura 4.55 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento de MgO ($MgO:MAP = 2:1$, sem retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; H – hannayite; B – biphosphammite.

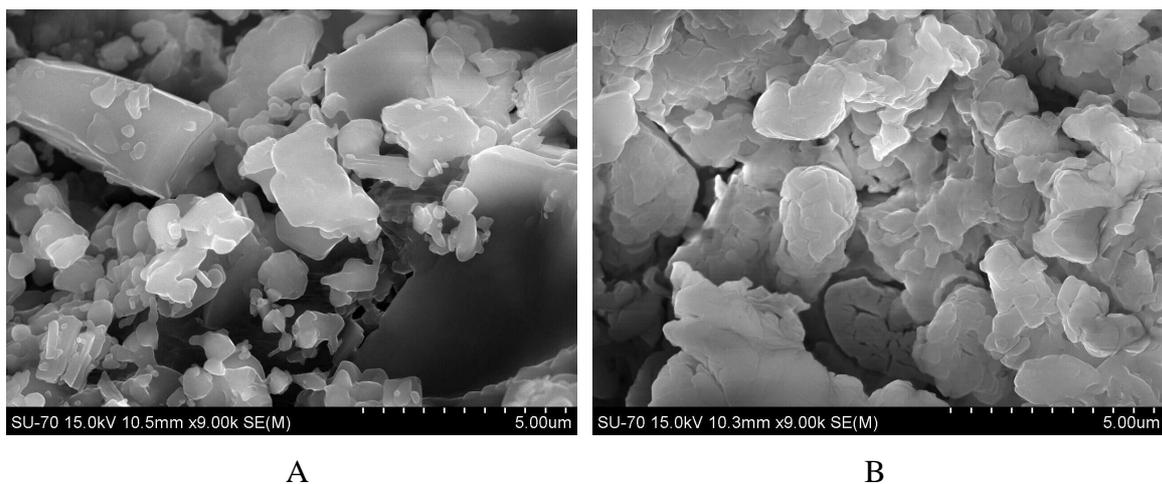


Figura 4.56 – Microestrutura do pó do cimento de MgO com razão molar $MgO:MAP$ de 2:1 ao fim de 5 min de reação (A) e ao fim de 24 horas (B), tendo sido identificadas, por DRX, as fases cristalinas principais dittmarite, struvite e periclase.

Foi analisada a microestrutura da superfície de fratura destes cimentos consolidados, que se encontra na Figura 4.57. A observação desta figura indica a existência de uma única forma de cristalização, em placas, que não se consegue relacionar com as três fases cristalinas detetadas por DRX (*dittmarite*, *struvite* e *periclase*).

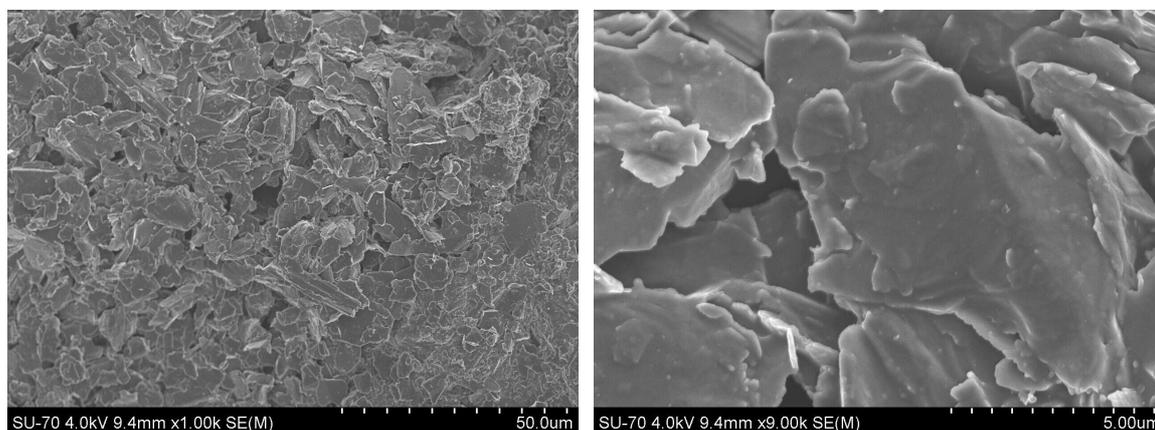
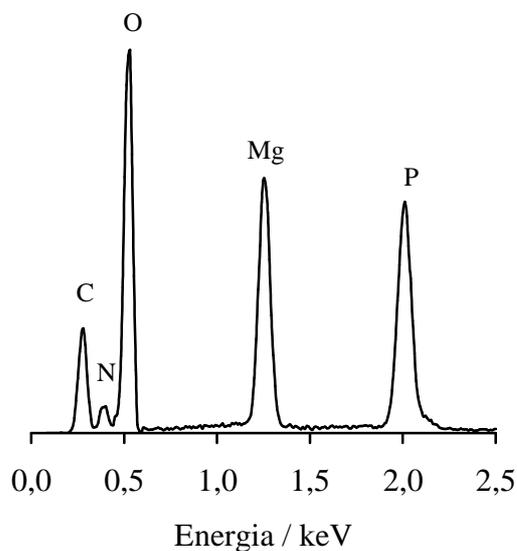


Figura 4.57 – Microestrutura da superfície de fratura do cimento de MgO com razão molar MgO:MAP de 2:1 onde foram identificadas, por DRX, as fases cristalinas principais dittmarite, struvite e periclase.

Efetuuou-se um mapeamento de um dos grãos do tipo placa e, recorrendo à análise elementar por espectroscopia de EDS obteve-se um espectro que indica a presença de magnésio (Mg), fósforo (P), azoto (N) e oxigénio (O) (Figura 4.58). O carbono (C) detetado é referente ao filme depositado sobre a amostra para a tornar condutora. A quantificação ponderal e atómica dos elementos detetados, que se encontra na tabela na Figura 4.58, foi efetuada retirando a quantidade de carbono detetada.

Considerando os valores de % atómica obtidos diretamente do EDS apresentados na Tabela da Figura 4.58, pode dizer-se que a proporção molar entre Mg:N:P é de 1,04:1:0,97. A razão molar teórica entre estes elementos quer na *struvite* quer na *dittmarite* é de 1:1:1. Ou seja, nesta amostra analisada, a razão molar entre os elementos principais está próxima da teórica destas fases cristalinas, podendo dizer-se que não há MgO presente na região analisada e que a microestrutura na forma de placas observada na Figura 4.57 é correspondente à *struvite* e *dittmarite*, não sendo possível distinguir as fases.



elemento	% ponderal	% atômica	compostos (% ponderal)
azoto	11,25	15,47	MgO - 33,62 P ₂ O ₅ - 55,14 N - 11,24
oxigênio	44,42	53,49	
magnésio	20,27	16,07	
fósforo	24,06	14,97	

Figura 4.58 – Espectro de EDS e tabela de análise química de um grão do tipo placa da Figura 4.57.

Estas duas fases são estruturalmente similares diferindo, apenas, no modo de ligação das moléculas de água de cristalização, segundo o estudo efetuado por Sarkar [14] por espectroscopia de transmissão de infravermelhos (v. Figura 2.5). Como as duas fases também têm composição química semelhante e cristalizam no sistema ortorrômbico com diferença apenas nas dimensões teóricas das células [23, 24] conclui-se que não é possível caracterizar, nem por MEV nem por EDS, as fases cristalinas *struvite* e *dittmarite* formadas ao longo da reação.

Aumentando a razão molar MgO:MAP efetuou-se o estudo da evolução de fases ao longo da reação de consolidação dos cimentos. Na Figura 4.59 encontram-se representadas as fases cristalinas identificadas por DRX ao longo da reação de cura de cimentos com razão molar MgO:MAP de 4:1 sem retardante. A situação é semelhante à descrita anteriormente: ao fim de 5 minutos identificam-se as fases *dittmarite*, *struvite* e *hannayite* e os reagentes na forma de periclase e *biphosphammite*. Na presa (a cerca de 7 min) toda a *hannayite* e *biphosphammite* desapareceram. Ao fim de 24 h existem apenas *struvite*, *dittmarite* e periclase.

As imagens da microestrutura deste cimento são muito semelhantes às anteriores apresentando a mesma estrutura de grão do tipo placa, sem ser possível identificar a diferença entre *dittmarite* e *struvite*.

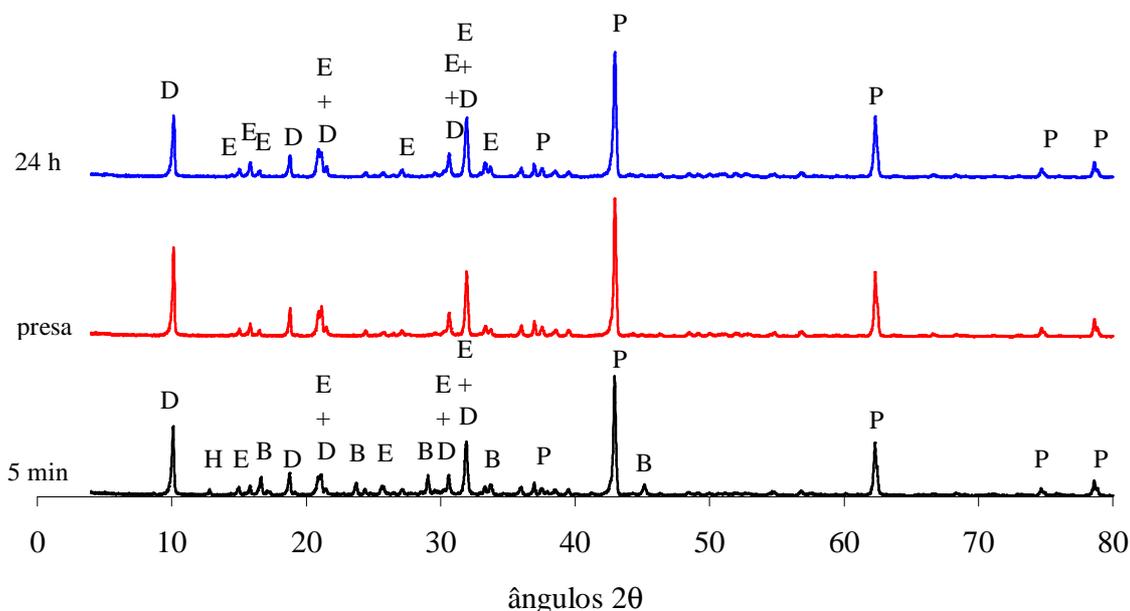


Figura 4.59 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 4:1, sem retardante). P – periclase; E – *struvite*; D – *dittmarite*; H – *hannayite*; B – *biphosphammite*.

Em relação às fases formadas durante a reação de presa dos cimentos com razão molar MgO:MAP de 6:1 (Figura 4.60) a situação é semelhante à dos cimentos anteriormente descritos, com uma diferença a assinalar: não se detetou a formação de *hannayite* no início da reação. Após a presa identificam-se as fases *dittmarite*, *struvite* e periclase.

O cimento de razão molar MgO:MAP de 8:1 (Figura 4.61) apresenta uma evolução diferente: inicialmente deteta-se a formação de *dittmarite* e *struvite* mas com a presa (que ocorreu logo de imediato, ao fim de cerca de 6 min) a *dittmarite* desapareceu, ficando apenas *struvite* e periclase no produto final, ao fim de 24 h.

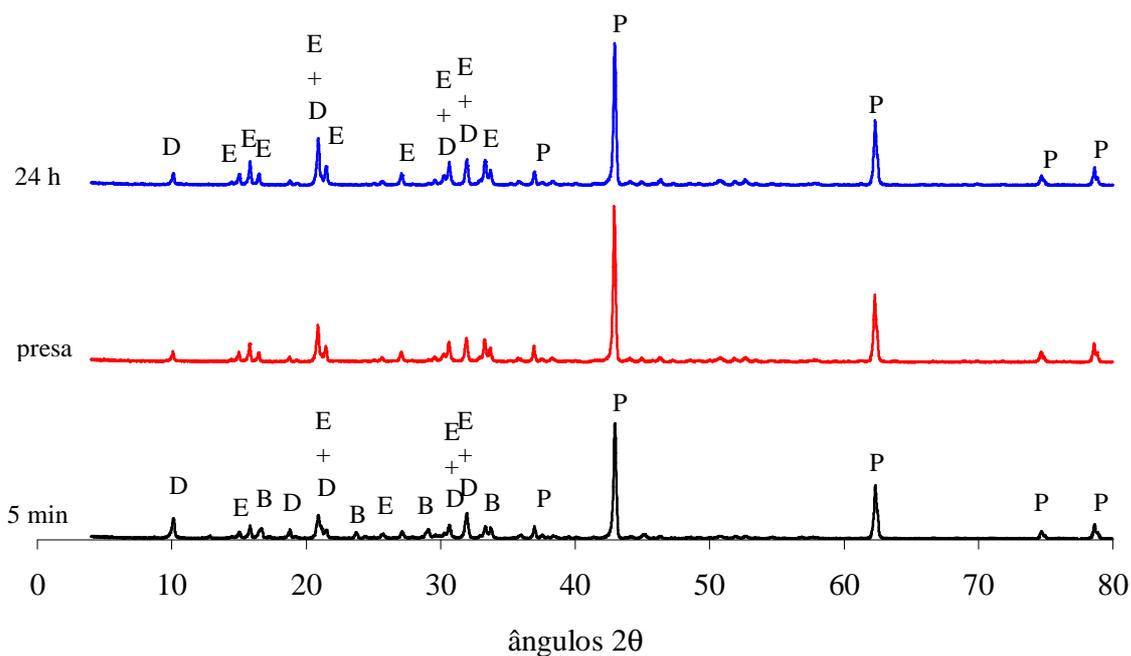


Figura 4.60 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 6:1, sem retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; B – biphosphammite.

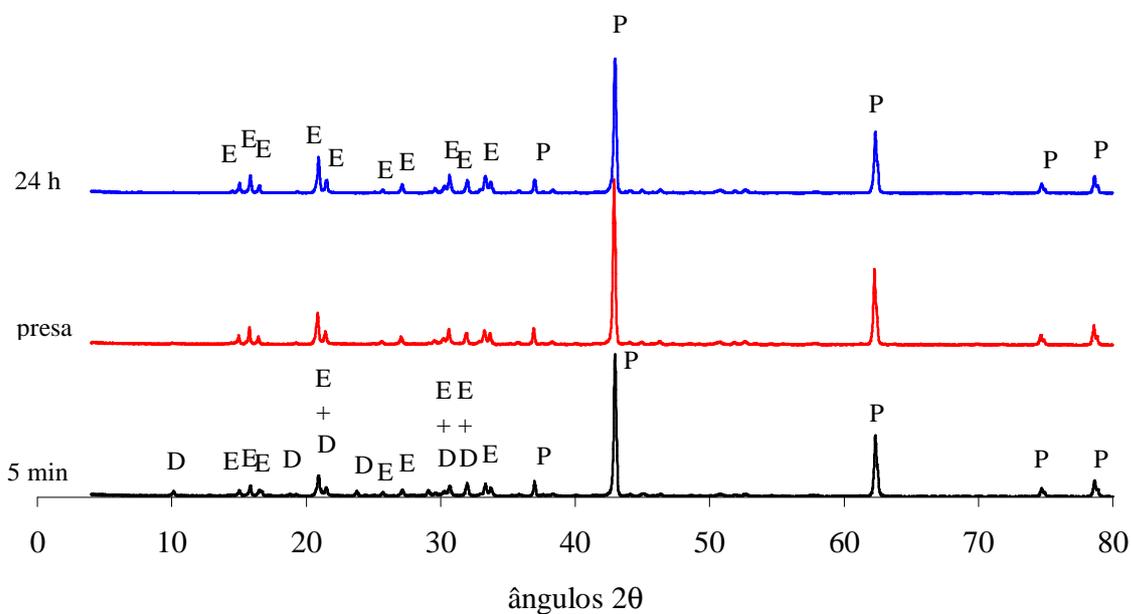


Figura 4.61 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 8:1, sem retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite.

As imagens de MEV correspondentes às paragens de reação deste cimento (Figura 4.62) mostram um grão pequeno ao fim de 5 minutos, com a forma de placas, que cresce com o tempo de cura. Ao fim de 24 horas a morfologia é do tipo placas, muito semelhantes às anteriormente encontradas.

No entanto, a observação da superfície de fratura destes cimentos (Figura 4.63) revela dois tipos de estrutura: grãos arredondados e grãos do tipo placa. A morfologia dos grãos arredondados é muito semelhante à encontrada na caracterização da evolução da microestrutura do MgO com a calcinação, mostrada na Figura 4.10, fazendo supor que os grãos arredondados são de periclase. Os grãos do tipo placa, que na imagem de MEV também podem aparecer com formato prismático, são semelhantes aos encontrados na literatura como sendo de *struvite* [25-27].

Para se determinar se as morfologias visualizadas correspondem às fases mineralógicas detetadas por DRX, escolheram-se dois pontos, um de cada morfologia (representados na Figura 4.63 por R e P, correspondentes a um grão do tipo arredondado e um grão do tipo placa, respetivamente) e efetuou-se a análise química elementar, novamente recorrendo à espectroscopia de EDS. Os resultados encontram-se na Figura 4.64 e na Figura 4.65.

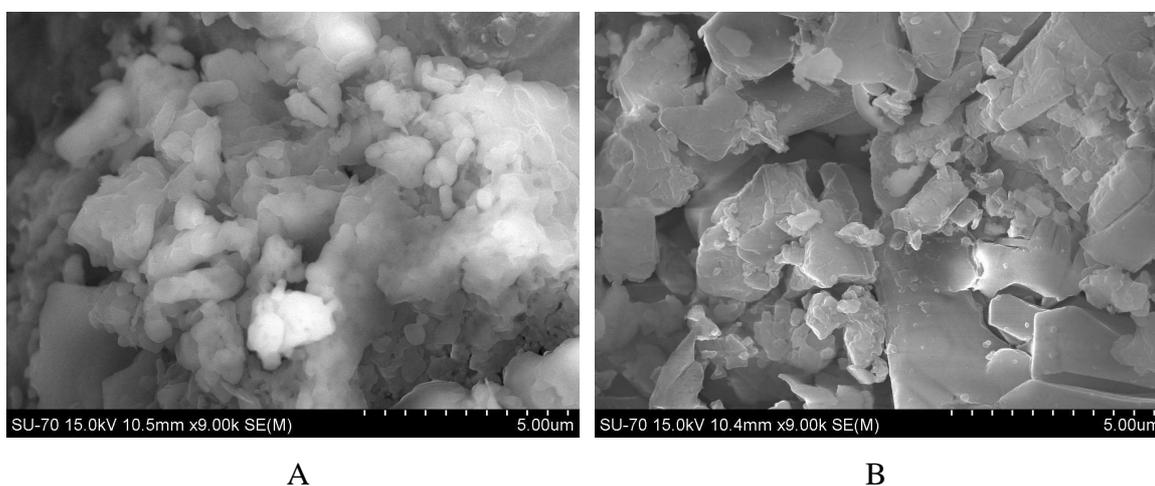


Figura 4.62 – Microestrutura do pó do cimento de MgO com razão molar MgO:MAP de 8:1 ao fim de 5 min de reação (A), tendo sido identificadas, por DRX, as fases cristalinas principais *dittmarite*, *struvite* e *periclase*, e ao fim de 24 horas (B), onde foram identificadas as fases *struvite* e *periclase*.

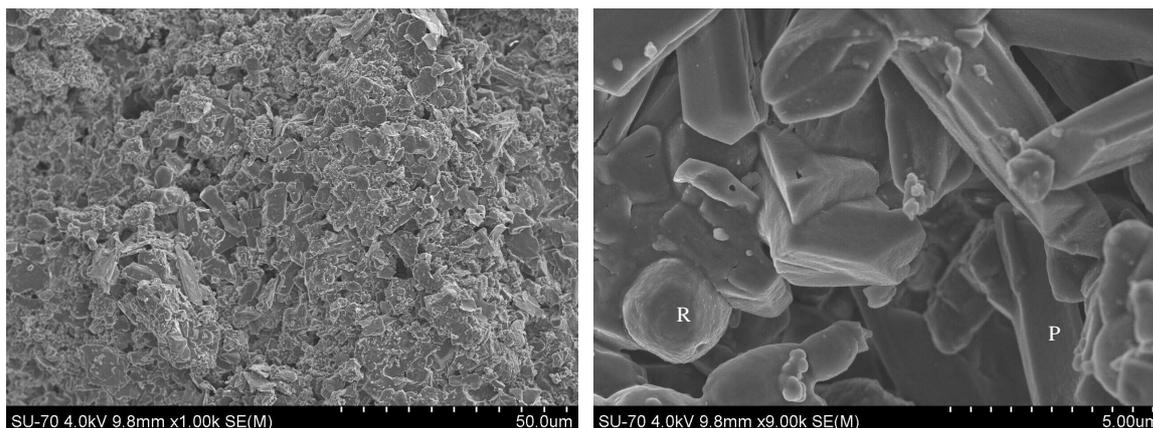
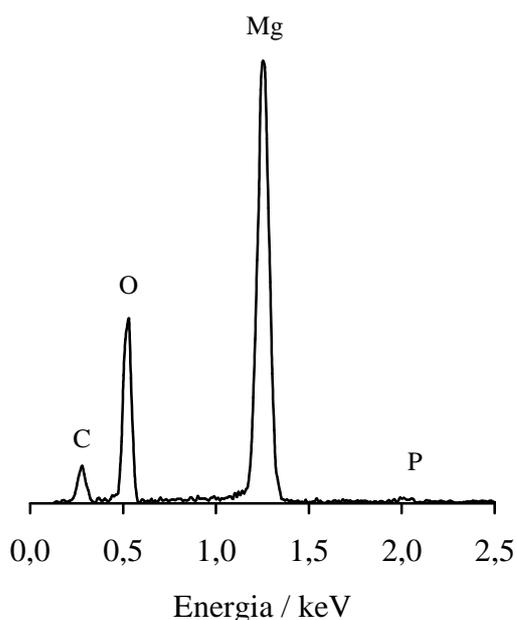


Figura 4.63 – Microestrutura da superfície de fratura do cimento de MgO com razão molar MgO:MAP de 8:1 onde foram identificadas, por DRX, as fases cristalinas principais struvite e periclase, com a indicação dos pontos R (grão) e P (placa) onde foi efetuada análise química por EDS, apresentada na Figura 4.64 e na Figura 4.65, respetivamente.



elemento	% ponderal	% atómica	compostos (% ponderal)
oxigénio	39,90	50,26	MgO - 98,78 P ₂ O ₅ - 1,22
magnésio	59,57	49,39	
fósforo	0,53	0,35	

Figura 4.64 – Espectro de EDS e tabela de análise química do ponto R marcado na Figura 4.63 e que corresponde a um grão do tipo arredondado.

A Figura 4.64 indica, claramente, a presença de magnésio e oxigénio. O fósforo detetado é numa quantidade pouco significativa, podendo dizer-se que os grãos arredondados presentes nas imagens de MEV da Figura 4.63 correspondem à periclase. Estes grãos são

visíveis, neste caso, devido à quantidade de magnésia remanescente por utilização de excesso de reagente na formulação destas composições.

Os grãos do tipo placa (identificados com P na Figura 4.63) mostram, na análise química por EDS, Mg, P, N e O (Figura 4.65) e a razão molar Mg:N:P obtida desta análise é de 1,35:1:0,97, relação próxima da proporção teórica entre estes elementos na *struvite* (havendo, no entanto, um excesso de magnésio). Assim, muito provavelmente os grãos arredondados correspondem à periclase e os grãos do tipo placa/prisma correspondem à *struvite*.

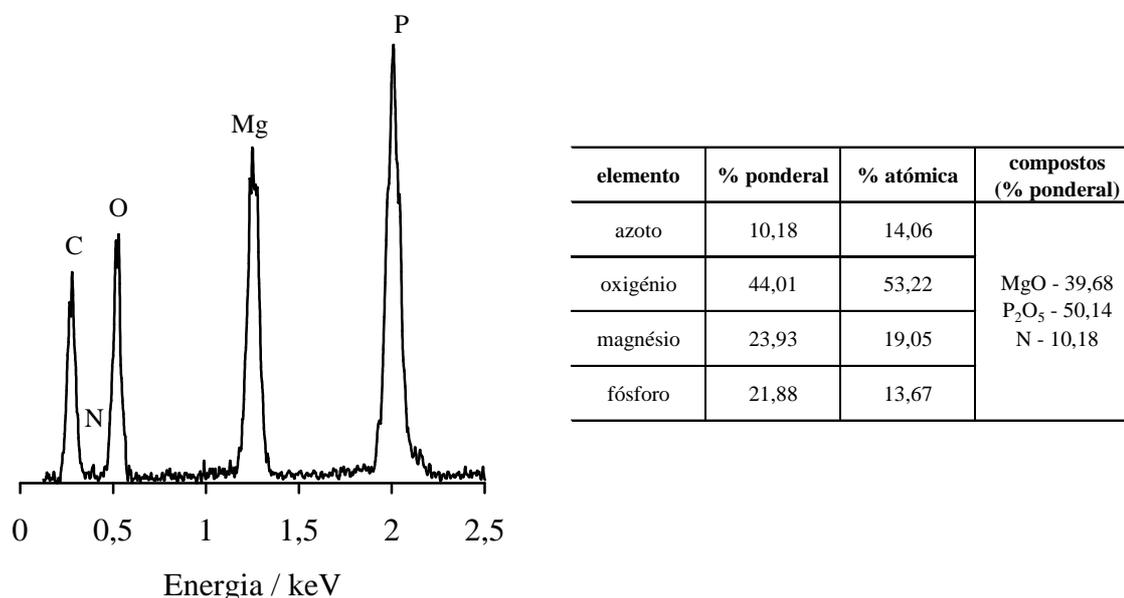


Figura 4.65 – Espectro de EDS e tabela de análise química do ponto P marcado na Figura 4.63 correspondente a um grão do tipo placa.

A adição de retardante aos cimentos de fosfato de magnésio altera significativamente o tempo de presa, mas não há alteração muito evidente das fases cristalinas formadas na consolidação.

A Figura 4.66 é a representação dos difratogramas de raios X ao longo da reação de presa dos cimentos de razão molar MgO:MAP de 2:1 com 2 % de retardante. Ao fim de 5 minutos de reação identifica-se *struvite* (apesar de os picos principais serem impercetíveis

nesta representação), *dittmarite* e ainda periclase e *biphosphammite* sem reagir. A partir do momento em que se verifica a presa (ao fim de cerca de 15 min) a *biphosphammite* desaparece (o MAP reage totalmente) e os picos de difração da *struvite* ficam visíveis. No cimento final são identificadas as fases cristalinas *dittmarite*, *struvite* e periclase.

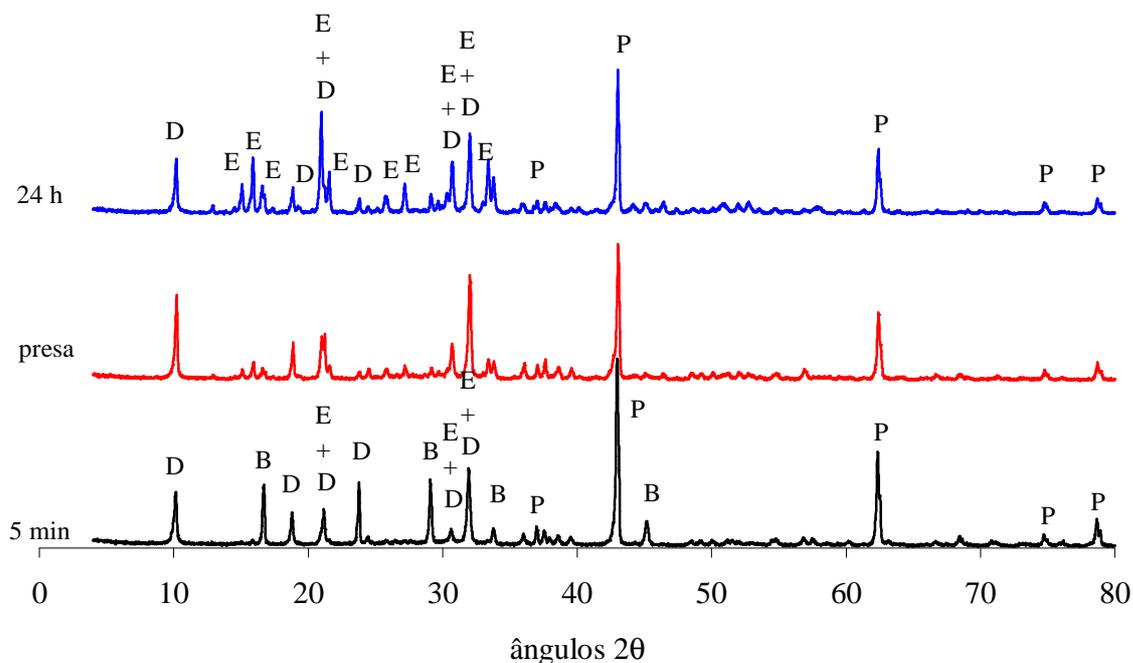


Figura 4.66 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 2:1, 2 % de retardante). P – periclase; E – *struvite*; D – *dittmarite*; B – *biphosphammite*.

A observação de superfície de fratura destes cimentos encontra-se representada na Figura 4.67 onde se pode verificar a existência de uma única forma de cristalização, tal como no caso dos cimentos com esta razão molar MgO:MAP de 2:1 mas sem retardante (Figura 4.57).

Efetuuou-se um mapeamento de um dos grãos do tipo placa e a análise química obtida por EDS (Figura 4.68) indica a presença de magnésio, fósforo, azoto e oxigénio.

Neste caso, a proporção molar entre Mg:N:P é de 0,85:1:1,18; ou seja, a razão molar entre os elementos principais está próxima da razão molar teórica da *struvite* e da *dittmarite*,

podendo admitir-se que a microestrutura na forma de placas observada na Figura 4.67 é correspondente a essas fases cristalinas mas, mais uma vez, sem ser possível distingui-las, nem por MEV nem por EDS (a única identificação possível para se seguir a evolução de fases ao longo da reação destes cimentos é por DRX).

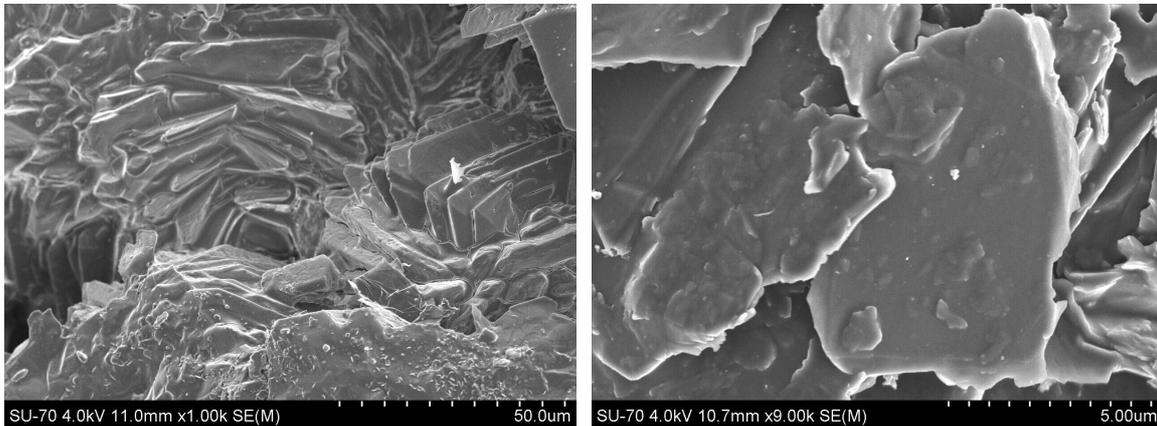
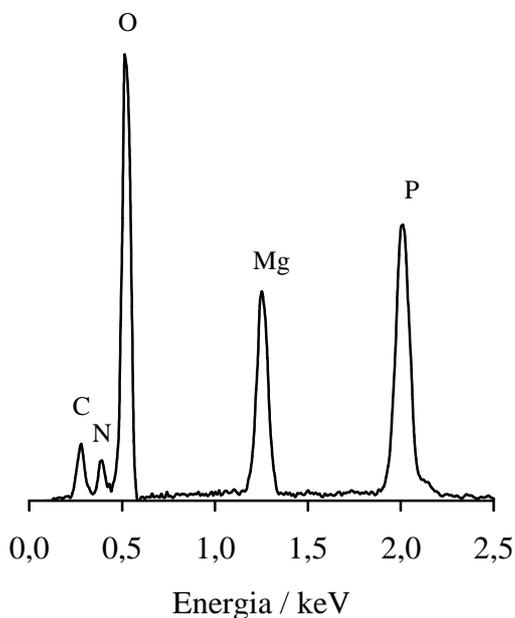


Figura 4.67 – Microestrutura da superfície de fratura do cimento de MgO com razão molar MgO:MAP de 2:1 e 2 % de retardante, onde foram identificadas, por DRX, as fases cristalinas principais dittmarite, struvite e periclase.



elemento	% ponderal	% atômica	compostos (% ponderal)
azoto	10,60	14,63	MgO - 26,00 P ₂ O ₅ - 63,40 N - 10,60
oxigênio	46,05	55,64	
magnésio	15,68	12,47	
fósforo	27,67	17,27	

Figura 4.68 – Espectro de EDS e tabela de análise química de um mapeamento efetuado à amostra de cimento correspondente à Figura 4.67.

A Figura 4.69 é a representação da evolução de fases cristalinas durante a reação de presa de cimentos com razão molar MgO:MAP de 4:1 com 2 % de retardante. Começa por se detetar a formação de *dittmarite* e *struvite* cuja cristalinidade aumenta ao longo da reação. A *biphosphammite*, presente ainda aos 5 minutos, desaparece por completo na continuação da reação. A presa ocorreu ao fim de cerca de 11 minutos e no cimento final encontram-se as fases cristalinas *dittmarite*, *struvite* e periclase.

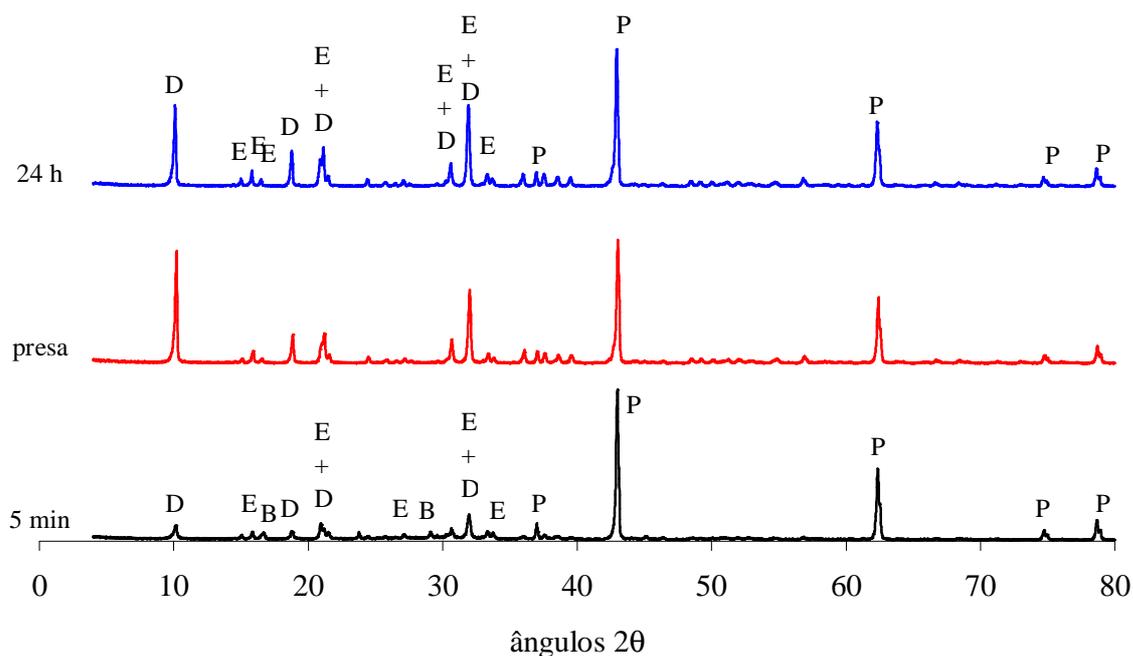


Figura 4.69 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 4:1, 2 % de retardante). P – periclase; E – *struvite*; D – *dittmarite*; B – *biphosphammite*.

Para os cimentos de razão molar MgO:MAP de 6:1 com 2 % de retardante (Figura 4.70) deteta-se, inicialmente, a formação de alguma *dittmarite* e *struvite*. Na presa já não se identifica *dittmarite* e o cimento final é composto por *struvite* e periclase.

Nos cimentos de razão molar MgO:MAP de 8:1 (Figura 4.71) não se deteta a formação de *dittmarite* inicialmente, havendo *struvite* e periclase, que permanecem até ao produto final.

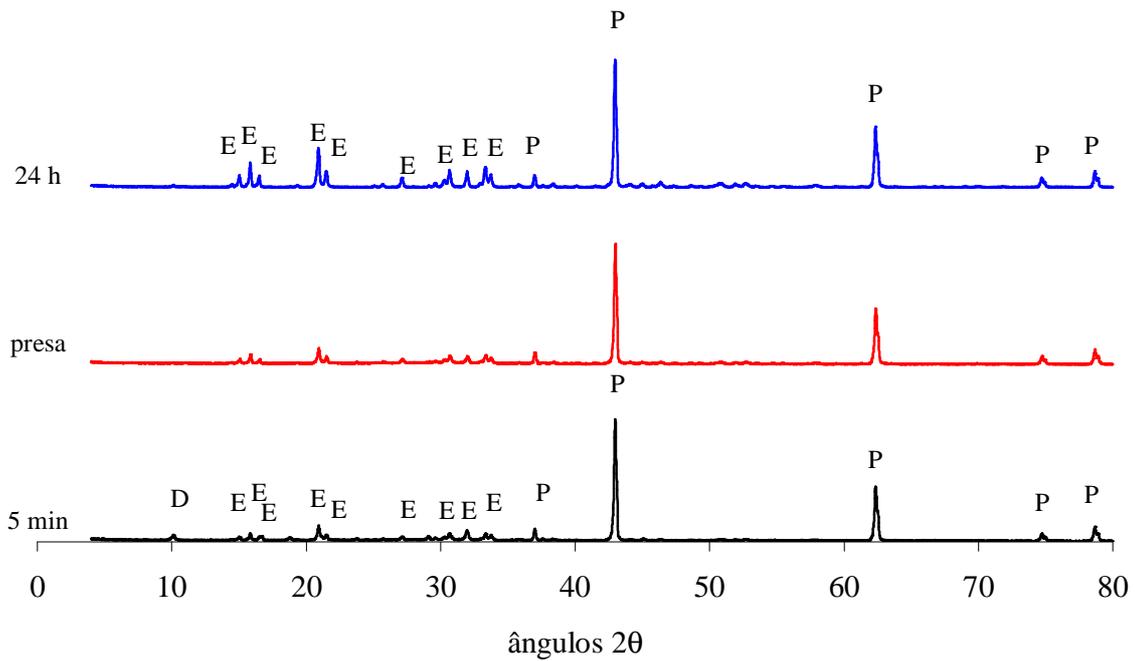


Figura 4.70 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 6:1, 2 % de retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite.

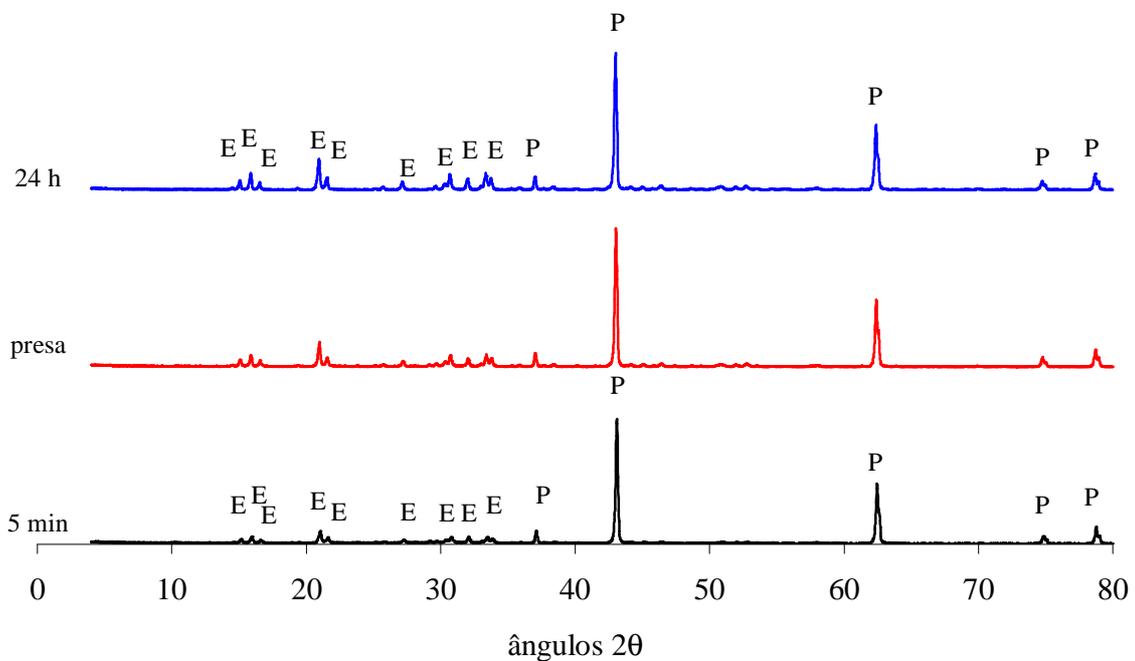


Figura 4.71 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento de MgO (MgO:MAP = 8:1, 2 % de retardante). P – periclase; E – struvite.

Para estes cimentos de razão molar MgO:MAP de 8:1, com 2 % de retardante, analisou-se a microestrutura da superfície de fratura (Figura 4.72) onde se podem observar, mais uma vez, os dois tipos de grão bem distintos: arredondados e do tipo placa.

A análise química por EDS de um grão arredondado, apresentada na Figura 4.73, indica, claramente, a presença de Mg e O numa proporção molar de 1:1, pelo que se pode afirmar que os grãos arredondados visíveis nas imagens de MEV são de periclase.

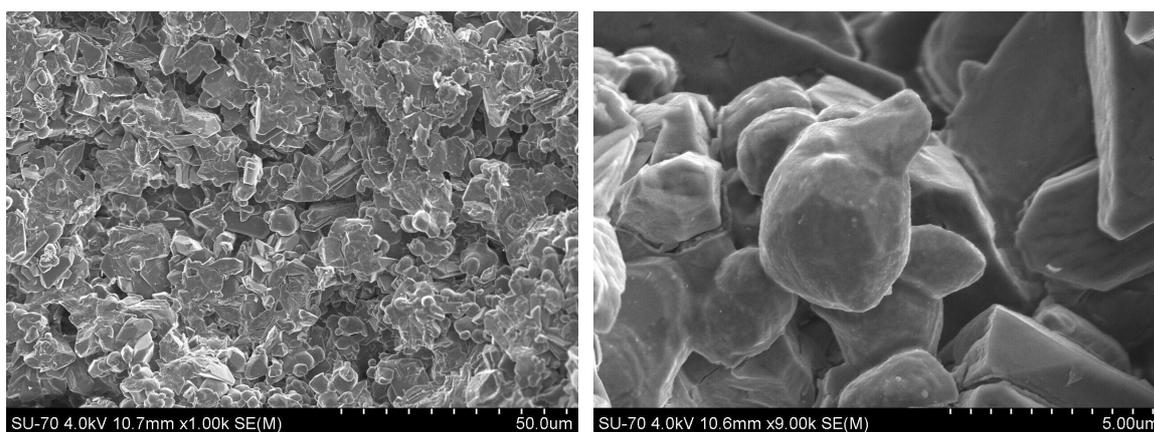
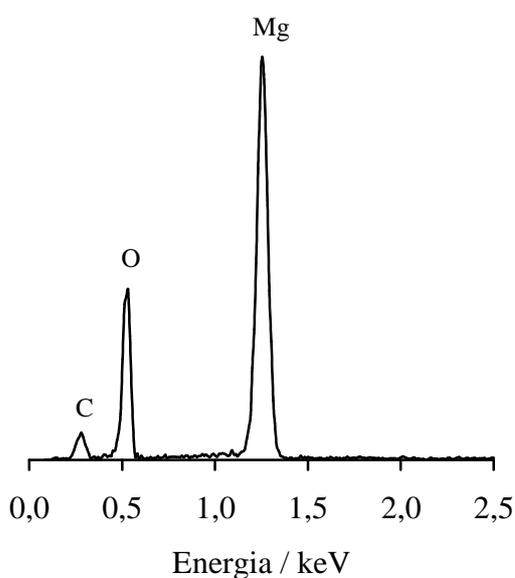


Figura 4.72 – Microestrutura da superfície de fratura do cimento de MgO com razão molar MgO:MAP de 8:1 e 2 % de retardante, onde foram identificadas, por DRX, as fases cristalinas principais struvite e periclase.

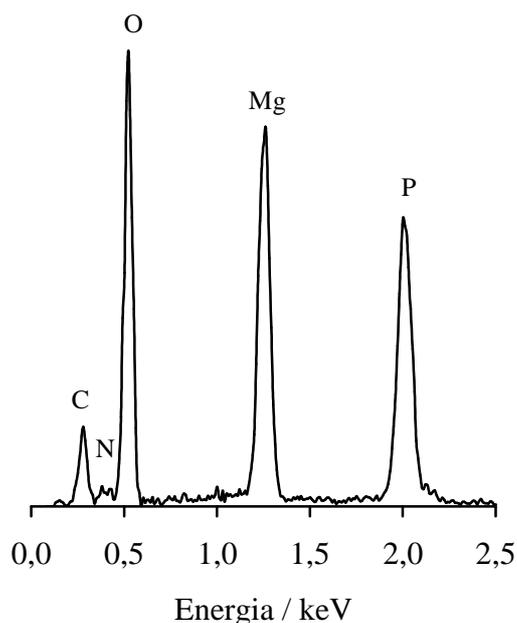


elemento	% ponderal	% atómica	compostos (% ponderal)
oxigénio	39,70	50,00	MgO
magnésio	60,30	50,00	

Figura 4.73 – Espectro de EDS e tabela de análise química correspondente a um grão do tipo arredondado da Figura 4.72.

A análise química efetuada a um grão do tipo placa, e que se encontra representada na Figura 4.74, indica a presença de azoto, oxigénio, magnésio e fósforo numa proporção molar Mg:N:P de 3,04:1:2,41, ou seja, muito diferente da relação molar teórica da *struvite*.

Neste caso é provável que a análise por EDS esteja a detetar também alguma magnésia e *struvite* de camadas adjacentes (com o grupo P_2O_5 próximo do grão analisado).



elemento	% ponderal	% atómica	compostos (% ponderal)
azoto	4,55	6,44	MgO - 39,81 P ₂ O ₅ - 55,64 N - 4,55
oxigénio	47,16	58,44	
magnésio	24,01	19,58	
fósforo	24,28	15,54	

Figura 4.74 – Espectro de EDS e tabela de análise química correspondente a um grão do tipo placa da Figura 4.72.

Kerma

A identificação de fases cristalinas formadas ao longo da reação foi também efetuada com os cimentos Kerma, e os resultados para os casos em que não houve adição de retardante encontram-se representados desde a Figura 4.75 até à Figura 4.78.

A identificação de fases cristalinas para os cimentos Kerma com adição de 2 % de retardante encontra-se desde a Figura 4.79 até à Figura 4.82.

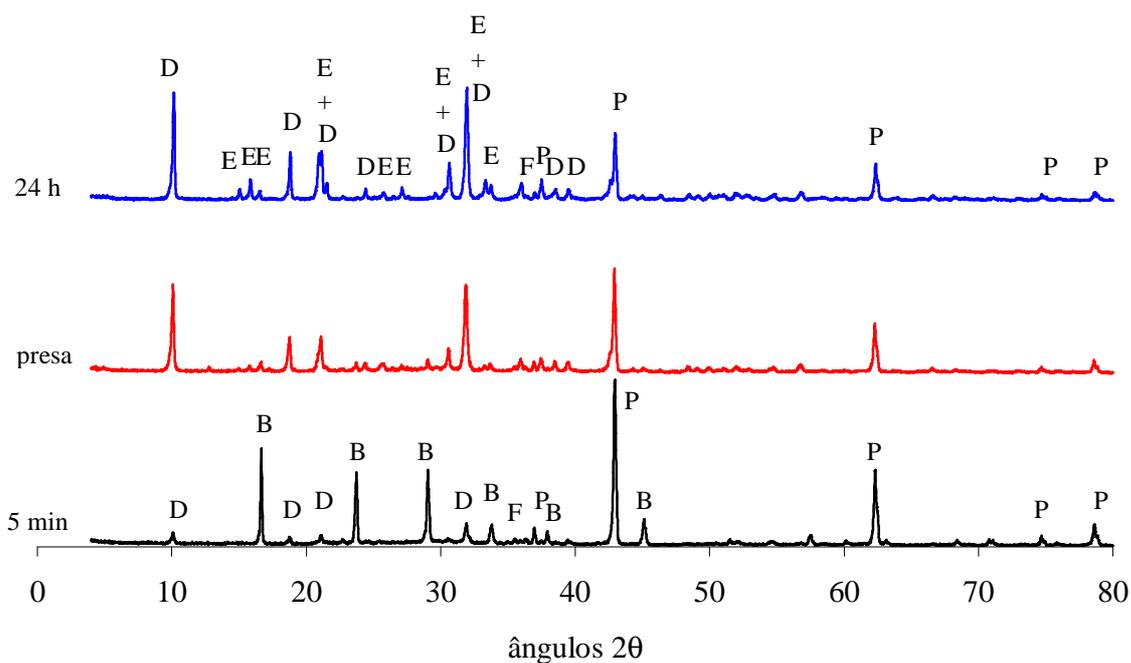


Figura 4.75 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento Kerma (MgO:MAP = 2:1, sem retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; F – forsterite; B – biphosphammite.

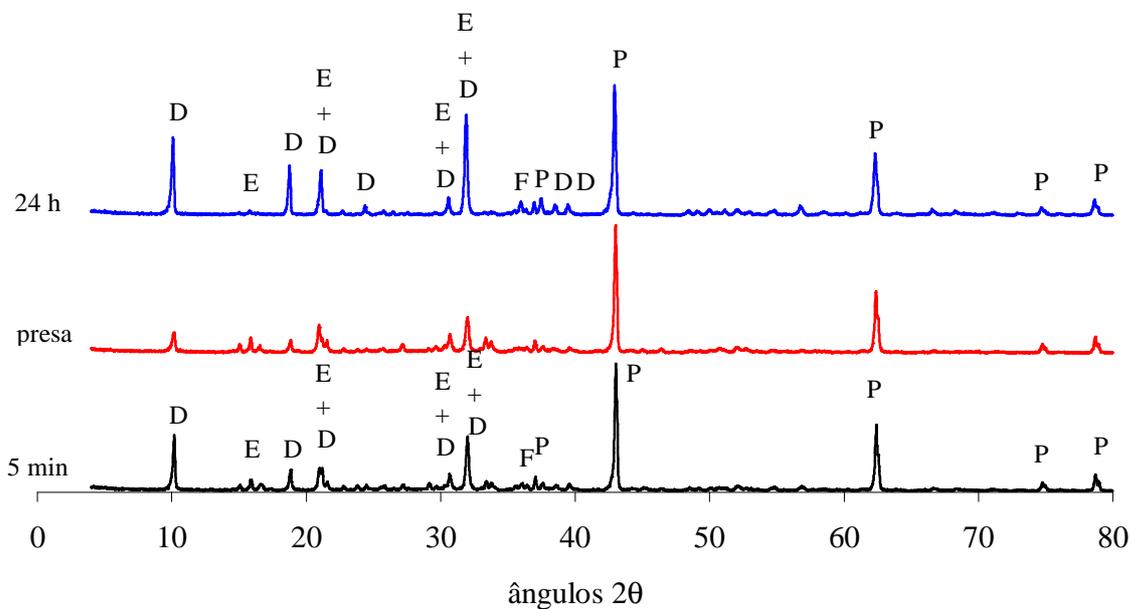


Figura 4.76 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento Kerma (MgO:MAP = 4:1, sem retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; F – forsterite.

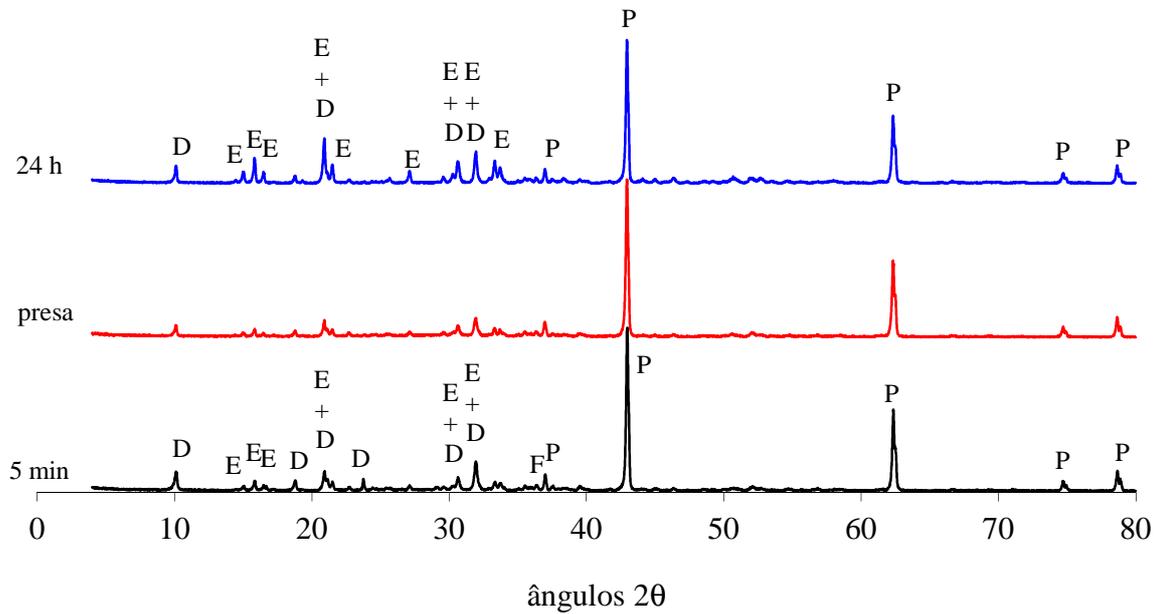


Figura 4.77 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento Kerma (MgO:MAP = 6:1, sem retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; F – forsterite.

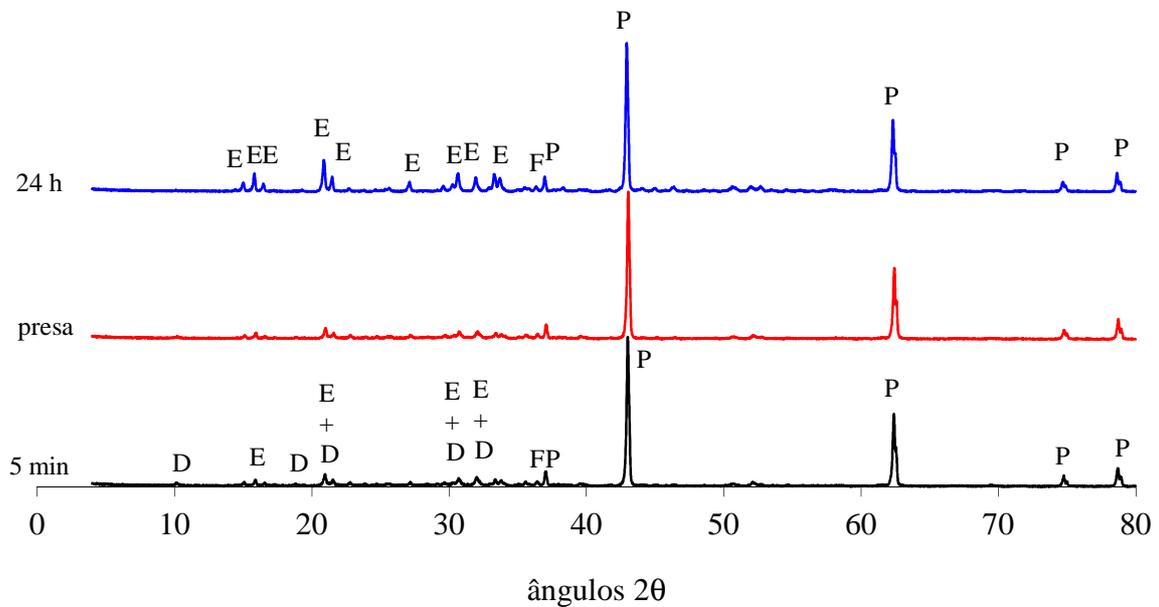


Figura 4.78 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento Kerma (MgO:MAP = 8:1, sem retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; F – forsterite.

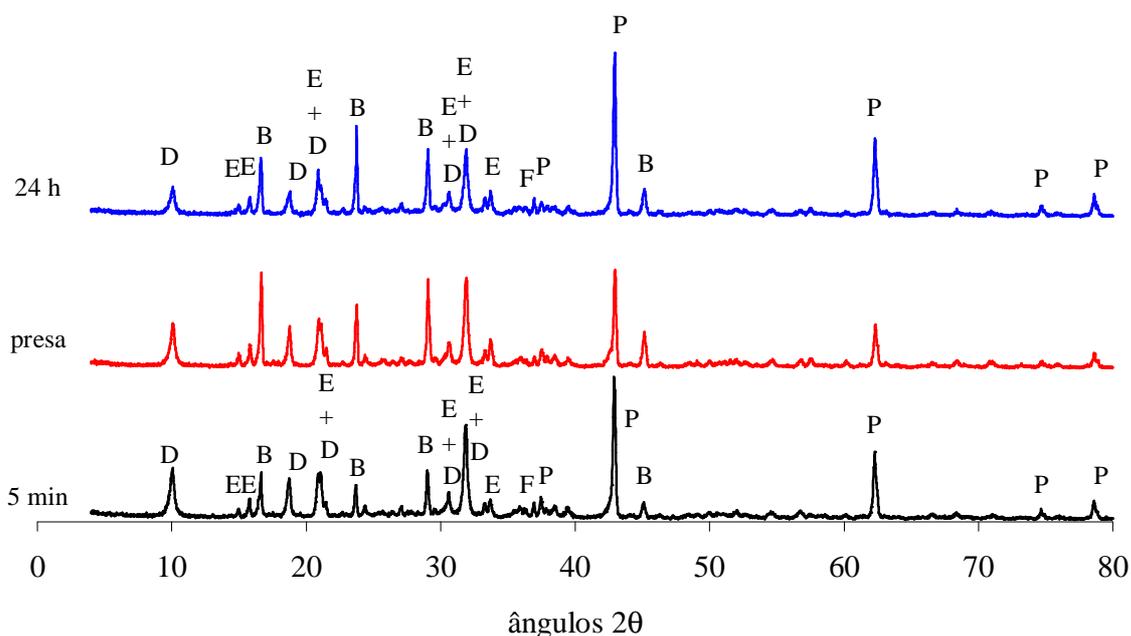


Figura 4.79 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento Kerma ($MgO:MAP = 2:1$, 2 % retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; F – forsterite; B – biphoshammite.

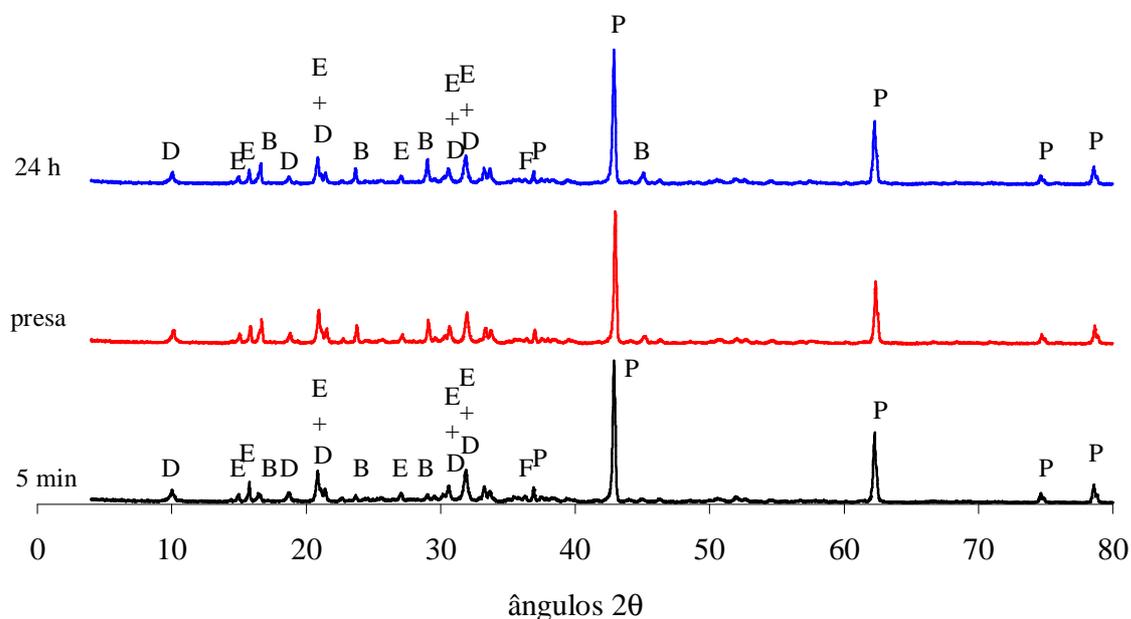


Figura 4.80 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento Kerma ($MgO:MAP = 4:1$, 2 % retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; F – forsterite; B – biphoshammite.

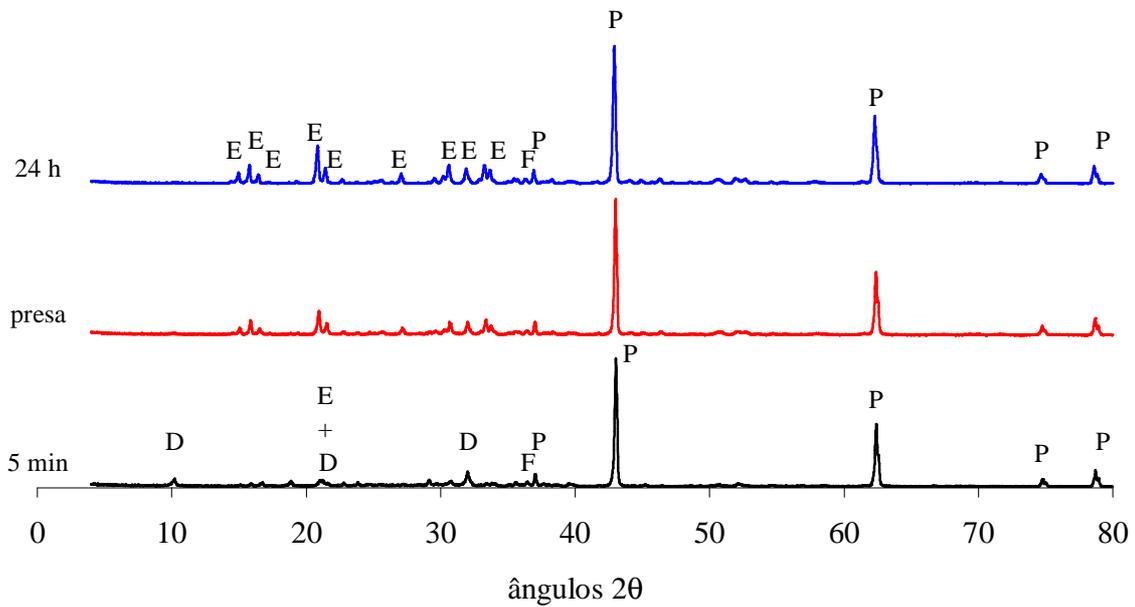


Figura 4.81 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento Kerma ($MgO:MAP = 6:1$, 2 % retardante). P – periclase; E – struvite; D – dittmarite; F – forsterite.

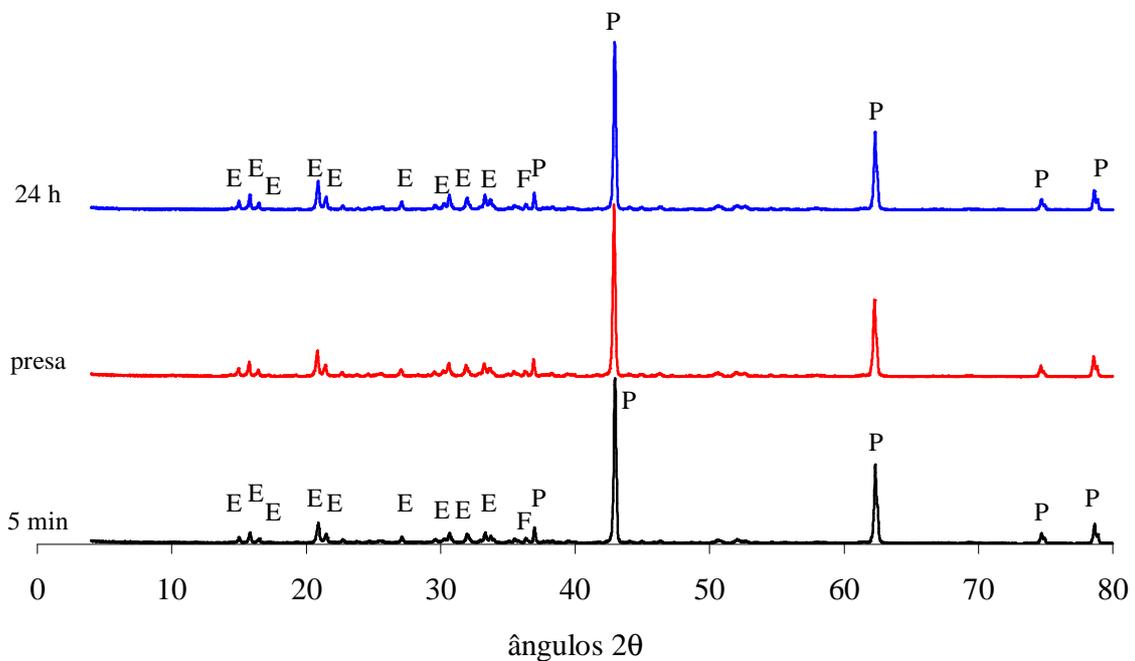


Figura 4.82 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas durante a reação de presa do cimento Kerma ($MgO:MAP = 8:1$, 2 % retardante). P – periclase; E – struvite; F – forsterite.

Os resultados obtidos são muito semelhantes aos descritos anteriormente para os cimentos com MgO. As fases principais *dittmarite*, *struvite* e periclase são detetadas e, nas razões molares MgO:MAP mais baixas encontra-se, inicialmente, *biphosphammite* que depois desaparece com o decorrer da reação (o MAP reage totalmente). A *dittmarite* é visível em praticamente todas as situações, com exceção dos cimentos com razão molar mais elevada onde esta fase se transforma completamente em *struvite*.

4.3.3. Conclusão parcial

O acompanhamento da reação de formação de cimentos de fosfato de magnésio é possível através da análise de espectroscopia de impedâncias e da evolução da temperatura ao longo da reação, apesar desta última fornecer dados mais precisos acerca da ocasião da presa. Como a condutividade das pastas de cimento é sobretudo devida a transporte de carga por espécies iónicas, a espectroscopia de impedâncias permite acompanhar a evolução da secagem da amostra (aumento da resistência elétrica).

A mistura dos reagentes com a água desenvolve, inicialmente, uma reação endotérmica devido à dissolução dos reagentes, conforme já exposto (v. Figura 4.17 referente à dissolução do MAP). Na continuação da reação existe um aumento gradual da temperatura até se atingir um pico máximo; a resistência elétrica da amostra aumenta continuamente, apresentando uma variação mais abrupta na ocasião de temperatura máxima. Ambos os fenómenos ocorrem na presa do cimento, podendo afirmar-se que a medida de evolução da temperatura é um método fiável para o acompanhamento da presa destes cimentos. Posteriormente a temperatura e a condutividade elétrica do cimento começam a diminuir, estabilizando ao fim de algumas horas com a secagem total do material consolidado.

A secagem pode ser atribuída a dois fenómenos: evaporação (enquanto houver água superficial) e difusão/evaporação numa fase posterior (difusão da água do interior dos poros até à superfície e evaporação). Tal como em qualquer material cerâmico, o primeiro estágio de secagem é caracterizado por uma velocidade constante, controlado pela evaporação. A água evaporada à superfície é permanentemente repostada pela humidade que se dirige do interior para a superfície, e a velocidade de secagem permanece constante. A

secagem é regida pelo mecanismo de evaporação à superfície e pelo de difusão da humidade do interior pelos poros e capilares. Quando a velocidade de eliminação da água superficial for superior à do seu movimento para a superfície, o período de velocidade constante termina, e inicia-se o segundo estágio. A humidade no interior do material tem que chegar à superfície por difusão (processo mais lento que a evaporação), sendo cada vez mais longo o percurso. Pode haver evaporação a partir do interior do sólido mas o vapor tem que alcançar a superfície por difusão molecular através do material [28]. Nos cimentos estudados estão bem patentes estes dois estágios, dependendo da composição analisada. Nos casos em que a temperatura de reação é próxima de 100°C o estágio de evaporação é rápido.

O estudo da evolução de fases cristalinas, por DRX e MEV, revelou um produto final dos cimentos de fosfato de magnésio policristalino, geralmente com a formação inicial de *dittmarite* que se transforma parcial ou totalmente em *struvite*, conforme a composição do cimento. Nalguns casos surgiram outras fases iniciais que desapareceram com a continuação da reação. Em todos os casos permanece magnésia por reagir no produto final, atendendo ao facto de se utilizar excesso nos reagentes. Identificam-se morfologias distintas de cristalização, por MEV e EDS: a magnésia surge na forma de grãos arredondados e a *struvite* e *dittmarite* são visíveis na forma de placas/prismas. No entanto, a análise microestrutural e por espectroscopia de EDS mostraram-se ineficientes para distinguir as fases cristalinas formadas na reação.

A *struvite* é a fase que, aparentemente, origina a forte ligação química nos cimentos de fosfato de magnésio [10] e a sua formação normalmente ocorre espontaneamente quando as concentrações de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} na solução, atingem ou excedem o nível de supersaturação (*i. e.*, atingem o limite de solubilidade da *struvite*), sendo influenciada por fatores como o pH, a temperatura da solução e a presença de outros iões considerados impurezas, nomeadamente o cálcio (a presença destes iões pode inibir a formação de *struvite*, por cristalização preferencial de fosfatos de cálcio) [25, 29-32].

A cristalização da *struvite* é efetuada em dois estágios: nucleação e crescimento. O tempo necessário para que ocorra a nucleação (denominado tempo de indução) é dependente, essencialmente, da concentração dos iões na solução, da temperatura e do pH do meio.

Após a nucleação os cristais crescem até atingirem o equilíbrio, estágio basicamente dependente de processos de transporte de massa [30-32].

Um aumento quer da temperatura quer do pH provoca a diminuição do tempo de indução. A solubilidade da *struvite* diminui com o aumento do pH até cerca de 9 [32], e o intervalo de valores de pH considerado ótimo para haver nucleação é entre 8 e 10, sendo que o valor de 7 é considerado mínimo para manter as condições favoráveis à cristalização [31, 32]. Neste trabalho, não foi possível determinar a evolução do pH durante a reação de consolidação dos cimentos de fosfato de magnésio, pelas razões já apontadas (v. 3.1.10) mas algumas amostras introduziu-se uma tira de papel indicador universal de pH, quando a suspensão ainda estava fluida, obtendo-se um valor de pH ≈ 7 (típico de reação ácido-base).

Relativamente à concentração dos íons em solução é necessária uma razão molar Mg:N:P de 1:1:1 para que haja formação de *struvite*, mas a cinética do período de indução é fortemente influenciada pelo teor em Mg: conforme se aumenta a quantidade de íons Mg^{2+} disponíveis para reação, diminui significativamente o tempo de indução [29, 32]. Os íons fosfato podem existir nas três formas, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , dependendo do pH da solução (v. 2.3.1). No entanto, atendendo ao intervalo de valores de pH que potencia a formação de *struvite*, será mais provável a existência predominante das espécies $H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-} [31] e a concentração dos íons fosfato não parece afetar a cinética de cristalização, desde que esteja cumprida a razão molar necessária.

A formação da *dittmarite* deverá ter um processo semelhante, já que a composição química e estrutural é semelhante à da *struvite*, com a diferença apenas no número de moléculas de água associadas.

Assim, com base nas observações deste estudo e o contributo dos trabalhos precedentes de outros investigadores que apresentaram diversas teorias para o mecanismo de reação, pode caracterizar-se a reação de formação dos cimentos de fosfato de magnésio através das seguintes etapas:

- Dissolução dos reagentes MgO e MAP originando iões Mg^{2+} , NH_4^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} em solução, disponíveis para reação; alteração do pH e da temperatura da solução devido à dissolução dos reagentes;
 - (Soudée e Péra [33] consideram que a dissolução do MgO também origina a formação de grupos OH^- responsáveis pelo aumento posterior do pH);
- Nucleação dos primeiros embriões, dado que estão reunidas as condições anteriormente referidas para o período de indução, *i. e.*, a presença de excesso de iões Mg^{2+} (apesar da presença de iões considerados impurezas, em pequena quantidade, detetada na análise química (Tabela 4.3) mas que não inibe a nucleação), o valor de pH da reação ser próximo de 7 e haver aumento de temperatura do sistema por efeito da própria reação ácido-base;
 - (etapa correspondente à formação de complexos $Mg(H_2O)_6^{2+}$ [33] ou de sóis hidratados, se a reação for descrita por um processo sol-gel [12, 34]);
- Formação de *dittmarite* e transformação parcial ou total em *struvite*, enquanto houver água para hidratação;
 - (formação de *struvite* quando existem diversos complexos $Mg(H_2O)_6^{2+}$ que reagem com os grupos PO_4^{3-} e NH_4^+ [33]; gelificação pela reação dos sóis hidratados com os aniões fosfato [12, 34]);
- Desenvolvimento rápido da reação exotérmica de presa, quando a nucleação atinge um tamanho crítico, com libertação de H_2O e NH_3 (desenvolvimento de porosidade);
- Cristalização dos produtos finais e crescimento de grão;
 - (etapa de saturação e cristalização pela teoria do sol-gel [12, 34]);
- Consolidação do cimento e estabilização ao fim de poucas horas após reação.

As etapas de reação dos cimentos de fosfato de magnésio podem ser consideradas semelhantes aos estágios de hidratação do cimento Portland (onde existem 4 estágios –

reação inicial, indução, aceleração e desaceleração – determinados, regra geral, por estudos calorimétricos [35]), com a diferença no tempo necessário para cada estágio, já que os cimentos de fosfato de magnésio necessitam de tempos muito inferiores para cada um, conforme sugerido por Sarkar [10]. A comparação dos estágios entre os dois tipos de cimentos encontra-se na Tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Comparação das etapas/estágios de hidratação do cimento Portland e dos cimentos de fosfato de magnésio.

Cimento Portland [35]	Cimentos de fosfato de magnésio
– Reação inicial – período de reações rápidas de dissolução dos reagentes e passagem de íons para a solução;	– Dissolução dos reagentes MgO e MAP originando íons em solução, disponíveis para reação;
<p>– Indução – ou de reação lenta, onde pode existir ainda alguma dissolução de reagentes. Aparentemente existe como um estágio bem definido quando são adicionados retardantes ao cimento;</p> <p>– Aceleração – período que começa após ser atingido um ponto crítico e onde a velocidade de nucleação e crescimento de fases aumenta. É correspondente ao início da presa inicial;</p>	<p>– Cristalização dos produtos:</p> <ul style="list-style-type: none"> • formação de <i>dittmarite</i>, primeira fase cristalina a ser formada praticamente em todos os casos; • formação de <i>struvite</i>, enquanto há água disponível para hidratação; • reação exotérmica de presa, com libertação de H₂O e NH₃ (desenvolvimento de porosidade), cristalização dos produtos finais e crescimento de grão;
– Desaceleração – etapa de hidratação muito lenta. A porosidade e as propriedades mecânicas aproximam-se dos valores finais.	– Eliminação da restante água por secagem natural, sem alteração química/estrutural dos produtos de reação formados.

4.4. Modelos de superfície de resposta

4.4.1. Estudo da área superficial específica da magnésia

Ao longo deste trabalho foi demonstrado que um dos principais fatores que influencia a reação de presa dos cimentos de fosfato de magnésio é a área superficial específica da magnésia utilizada como reagente. As características superficiais da magnésia são determinantes para a sua reatividade e, conseqüentemente, para o controle da velocidade de reação de formação dos cimentos, exercendo efeito nas propriedades finais dos cimentos consolidados, como se verá mais adiante.

Torna-se, por isso, importante o estudo da influência das condições de calcinação na área superficial específica da magnésia e, para se encontrar um modelo matemático que explicasse essa influência, usou-se o planejamento fatorial que, conforme referido anteriormente (v. 3.2.1), é um estudo que permite relacionar o efeito de determinados fatores na variável final.

Para este trabalho foram utilizados 2 fatores (temperatura de calcinação e tempo de patamar) e 3 níveis (baixo, intermédio e alto) para estudar a variação da área superficial específica da magnésia (variável final). Num caso destes, em que o projeto é designado por 3^2 , o modelo é descrito por um polinómio que relaciona a variável final y e os fatores x_1 e x_2 , através da equação (3.21).

Foi usado o programa informático *Statistica 8* para, através da análise estatística, se estimarem os modelos de regressão, a variância e os testes de hipóteses e ainda testar a falta de ajuste para verificar a adequação do modelo. O nível de significância usado foi de 5 %.

Posteriormente foram validados, experimentalmente, os modelos encontrados.

4.4.1.1. Modelos ASE = f(T, t)

MgO

Para o estudo efetuado à calcinação do MgO foram utilizadas três temperaturas de calcinação (1000, 1050 e 1100°C) e três tempos de patamar (30, 45 e 60 min) conforme indicado na Tabela 4.18 e, em cada caso, verificou-se qual o valor de área superficial específica obtido. Foram efetuadas 4 réplicas (representadas por R1, R2, R3 e R4) originando 36 observações e os resultados encontram-se na Tabela 4.19.

Tabela 4.18 – Fatores e níveis adotados para o planejamento fatorial completo 3^2 para as calcinações de MgO.

Fator	Nível baixo	Nível intermédio	Nível alto
Temperatura de calcinação / °C	1000	1050	1100
Tempo de patamar / min	30	45	60

Tabela 4.19 – Variação da área superficial específica de MgO com as condições de calcinação, em quatro réplicas.

	Área superficial específica / m ² .g ⁻¹			
	R1	R2	R3	R4
1000°C – 30 min	4,6434	4,1692	4,7222	4,5370
1000°C – 45 min	3,2905	3,9192	4,1696	4,0958
1000°C – 60 min	2,2543	2,1765	3,8104	3,8933
1050°C – 30 min	2,0188	1,8809	2,8677	3,0584
1050°C – 45 min	1,6024	1,8773	2,1174	2,7611
1050°C – 60 min	1,6813	1,3261	1,4496	1,3583
1100°C – 30 min	0,5045	0,5458	1,0688	0,8950
1100°C – 45 min	0,4138	0,4123	0,6767	0,7136
1100°C – 60 min	0,3588	0,3177	0,3974	0,4966

Iniciou-se o estudo da análise de variância (ANOVA) executando um modelo completo em que foram analisadas todas as hipóteses de interação (linear e quadrática) dos fatores

considerados. Os resultados obtidos para esta primeira simulação (ANOVA completa) encontram-se na Tabela 4.20.

Os fatores significativos podem ser selecionados com base nos valores-p. Um valor-p menor que o nível de significância indica que esse fator deve ser considerado.

Tabela 4.20 – Tabela ANOVA completa para o efeito dos fatores temperatura e tempo na calcinação do MgO (L – linear; Q – quadrático) ($R^2 = 0,93$; $R^2_{aj} = 0,91$).

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F₀	p
(1) Temperatura (L)	62,99	1	62,99	307,48	$< 10^{-15}$
Temperatura (Q)	0,28	1	0,28	1,36	0,25
(2) tempo (L)	5,41	1	5,41	26,39	$< 10^{-4}$
tempo (Q)	0,04	1	0,04	0,19	0,67
1L x 2L	1,26	1	1,26	6,16	0,02
1L x 2Q	0,02	1	0,02	0,08	0,78
1Q x 2L	0,01	1	0,01	0,04	0,84
1Q x 2Q	0,02	1	0,02	0,08	0,78
Erro puro	5,53	27	0,20		
Total	75,55	35			

Pode verificar-se na Tabela 4.20 que existem alguns fatores em que o valor-p excede o nível de significância adotado ($p > 0,05$), nomeadamente o efeito do quadrado da temperatura ($p = 0,25$), do quadrado do tempo ($p = 0,67$), das interações entre a temperatura e o quadrado do tempo ($p = 0,78$), entre o quadrado da temperatura e o tempo ($p = 0,84$) e entre os quadrados da temperatura e do tempo ($p = 0,78$). Isto indica que estes efeitos não são estatisticamente significantes, não devendo ser considerados para o modelo. Por isso, estes termos foram ignorados e, considerando apenas os fatores temperatura, tempo e a interação entre a temperatura e o tempo, foi efetuada uma nova análise para calcular a falta de ajuste deste modelo. Os resultados encontram-se na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 – Tabela ANOVA para o estudo da calcinação do MgO, ignorando os fatores com $p > 0,05$ (L – linear; Q – quadrático) ($R^2 = 0,92$; $R^2_{aj} = 0,91$).

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ₀	p
(1) Temperatura (L)	62,99	1	62,99	307,48	$< 10^{-15}$
(2) tempo (L)	5,41	1	5,41	26,39	$< 10^{-4}$
1L x 2L	1,26	1	1,26	6,16	0,02
Falta de ajuste	0,35	5	0,07	0,35	0,88
Erro puro	5,53	27	0,20		
Total	75,55	35			

Através da Tabela 4.21 pode verificar-se o valor do teste de falta de ajuste e como, para este caso, o valor-p excede o nível de significância ($p = 0,88$), o modelo não apresenta falta de ajuste.

Considerando o modelo sugerido, determinaram-se os coeficientes de regressão que permitem obter a relação entre a área superficial específica e as condições de calcinação. Os resultados encontram-se na Tabela 4.22.

Tabela 4.22 – Coeficientes de regressão para o modelo da calcinação do MgO ($R^2 = 0,92$; $R^2_{aj} = 0,91$).

Fator	Coefficiente de regressão	Erro puro	p
Interseção	55,26	7,39	$< 10^{-7}$
(1) Temperatura (L)	$-4,92 \times 10^{-2}$	$< 0,01$	$< 10^{-6}$
(2) tempo (L)	$-4,25 \times 10^{-1}$	0,16	0,01
1L x 2L	$3,70 \times 10^{-4}$	$< 0,01$	0,02

Então, para o estudo da calcinação do MgO nos limites experimentais utilizados, o modelo que traduz a variação da área superficial específica em função da temperatura de calcinação e do tempo de patamar é descrito pela equação (4.1):

$$ASE = 55,26 - 4,92 \times 10^{-2} T - 4,25 \times 10^{-1} t + 3,70 \times 10^{-4} T \times t \quad (4.1)$$

onde ASE é a área superficial específica (m^2/g), T é a temperatura de calcinação ($^{\circ}\text{C}$) e t o tempo de patamar (min).

O ajuste do modelo, expresso pelo coeficiente de determinação R^2 e pelo coeficiente de determinação ajustado R^2_{aj} , é relativamente bom já que $R^2 = 0,92$ e $R^2_{aj} = 0,91$. Através da análise dos resíduos (Figura 4.83) verifica-se que os valores se encontram ao longo de uma reta e que a dispersão é aleatória e se mantém dentro de uma faixa em torno do zero pelo que existe homocedasticidade (variância constante).

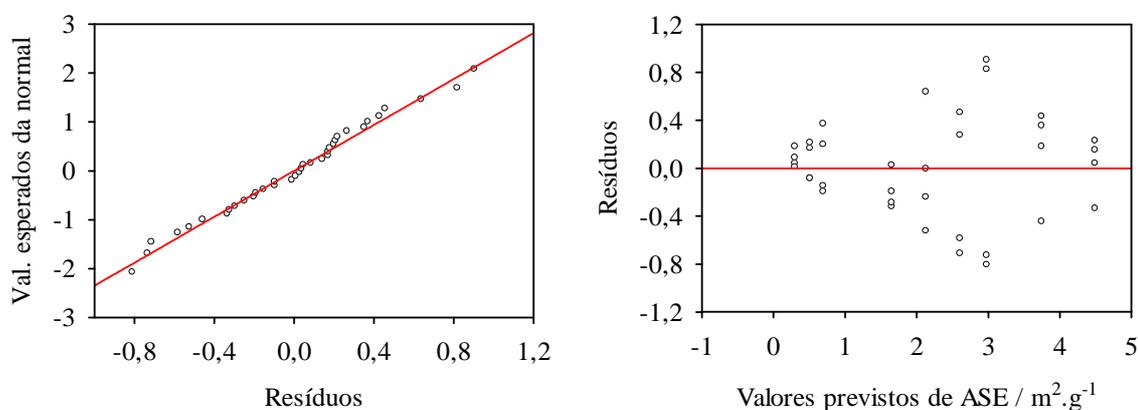


Figura 4.83 – Análise de resíduos para o modelo indicado na Tabela 4.21 e descrito pela equação (4.1).

Pode, assim, prever-se qual a ASE que se obtém na utilização de determinadas condições de calcinação ou, se se pretender um dado valor de ASE, estimar as condições de temperatura e tempo a serem usadas na calcinação.

Representando graficamente a equação (4.1) obtém-se a Figura 4.84 onde se pode visualizar o efeito de cada variável.

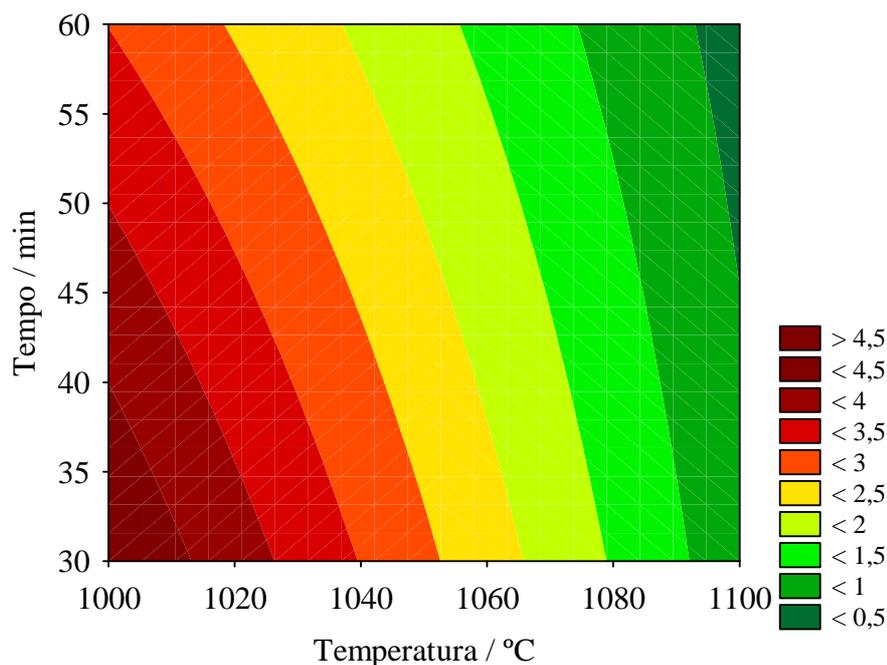


Figura 4.84 – Efeito das variáveis temperatura e tempo de calcinação na área superficial específica do MgO.

Kerma

Também para a calcinação do carbonato de magnésio, Kerma, foi efetuado o mesmo tipo de estudo. Neste caso, e como resultado dos ensaios preliminares, foram utilizadas as temperaturas de calcinação de 1250, 1275 e 1300°C e os tempos de patamar de 30, 45 e 60 minutos, conforme condições indicadas na Tabela 4.23.

Foram também realizadas 4 réplicas e, para cada caso, medido o valor da ASE. Esses resultados estão expressos na Tabela 4.24.

Tabela 4.23 – Fatores e níveis adotados para o planejamento fatorial completo 3^2 para as calcinações de Kerma.

Fator	Nível baixo	Nível intermédio	Nível alto
Temperatura de calcinação / °C	1250	1275	1300
Tempo de patamar / min	30	45	60

Tabela 4.24 – Variação da área superficial específica do Kerma com as condições de calcinação, em quatro réplicas.

	Área superficial específica / m ² .g ⁻¹			
	R1	R2	R3	R4
1250°C – 30 min	3,3122	3,2663	2,9038	3,2622
1250°C – 45 min	2,6261	2,1832	2,6747	2,7161
1250°C – 60 min	2,2108	2,2448	2,0411	1,8124
1275°C – 30 min	1,1762	1,4527	1,2998	1,2962
1275°C – 45 min	0,8533	0,6493	0,8928	0,9668
1275°C – 60 min	0,7618	0,6766	0,6920	0,8310
1300°C – 30 min	0,4991	0,3858	0,4273	0,5242
1300°C – 45 min	0,3100	0,4307	0,3701	0,4384
1300°C – 60 min	0,3206	0,2339	0,2391	0,2762

Numa primeira fase, realizou-se o estudo ANOVA completo, ou seja, analisando um modelo completo (linear e quadrático) com todas as hipóteses entre os fatores, como se pode verificar na Tabela 4.25.

Tal como no caso anterior, verifica-se que há fatores que apresentam o valor-p acima do nível de significância considerado, nomeadamente o efeito do quadrado do tempo ($p = 0,12$), das interações entre a temperatura e o quadrado do tempo ($p = 0,40$), entre o quadrado da temperatura e o tempo ($p = 0,50$) e entre os quadrados da temperatura e do tempo ($p = 0,16$). Ignorando estes fatores e realizando uma nova análise obtêm-se os resultados da Tabela 4.26, onde se pode verificar que o teste para a falta de ajuste apresenta um valor-p = 0,24 que, como é superior ao nível de significância, indica que o modelo não tem falta de ajuste.

Considerando o modelo sugerido, determinaram-se os coeficientes de regressão para se obter a relação entre a área superficial específica e as condições de calcinação. Os resultados encontram-se na Tabela 4.27.

Tabela 4.25 – Tabela ANOVA completa para o efeito dos fatores temperatura e tempo na calcinação do Kerma (L – linear; Q – quadrático) ($R^2 = 0,98$; $R^2_{aj} = 0,98$).

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ₀	p
(1) Temperatura (L)	29,92	1	29,92	1481,16	$< 10^{-24}$
Temperatura (Q)	2,21	1	2,21	109,36	$< 10^{-10}$
(2) tempo (L)	2,32	1	2,32	114,95	$< 10^{-10}$
tempo (Q)	0,05	1	0,05	2,54	0,12
1L x 2L	0,84	1	0,84	41,64	$< 10^{-6}$
1L x 2Q	0,01	1	0,01	0,74	0,40
1Q x 2L	0,01	1	0,01	0,47	0,50
1Q x 2Q	0,04	1	0,04	2,08	0,16
Erro puro	0,55	27	0,02		
Total	35,96	35			

Tabela 4.26 – Tabela ANOVA para o estudo da calcinação do Kerma, ignorando os fatores com $p > 0,05$ (L – linear; Q – quadrático) ($R^2 = 0,98$; $R^2_{aj} = 0,98$).

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Média dos quadrados	F ₀	p
(1) Temperatura (L)	29,92	1	29,92	1481,16	$< 10^{-24}$
Temperatura (Q)	2,21	1	2,21	109,36	$< 10^{-10}$
(2) tempo (L)	2,32	1	2,32	114,95	$< 10^{-10}$
1L x 2L	0,84	1	0,84	41,64	$< 10^{-6}$
Falta de ajuste	0,12	4	0,03	1,46	0,24
Erro puro	0,55	27	0,02		
Total	35,96	35			

Tabela 4.27 – Coeficientes de regressão para o modelo da calcinação do Kerma ($R^2 = 0,98$; $R^2_{aj} = 0,98$).

Fator	Coefficiente de regressão	Erro puro	p
Interseção	1460,76	130,79	$< 10^{-10}$
(1) Temperatura (L)	-2,22	0,21	$< 10^{-10}$
Temperatura (Q)	$8,41 \times 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-10}$
(2) tempo (L)	-0,80	0,12	$< 10^{-7}$
1L x 2L	$6,11 \times 10^{-4}$	$< 10^{-4}$	$< 10^{-7}$

A partir da Tabela 4.27 pode explicitar-se a equação que traduz a variação da área superficial específica do Kerma em função da temperatura de calcinação e do tempo de patamar:

$$ASE = 1460,76 - 2,22 T + 8,41 \times 10^{-4} T^2 - 0,80 t + 6,11 \times 10^{-4} T \times t \quad (4.2)$$

onde ASE é a área superficial específica (m^2/g), T é a temperatura de calcinação ($^{\circ}C$) e t o tempo de patamar (min).

Pode dizer-se que o modelo é bom já que $R^2 = 0,98$ e $R^2_{aj} = 0,98$, indicando que apenas cerca de 2 % da variação na área superficial específica do Kerma não é explicada pelo modelo.

A análise de resíduos (Figura 4.85) mostra que os erros se encontram ao longo de uma reta e estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero, demonstrando uma variância constante.

De novo, pode estimar-se o valor de ASE originado pela calcinação em determinadas condições de temperatura e tempo ou, vice-versa, escolher as condições de calcinação que originam um determinado valor de ASE pretendido, dentro dos limites estabelecidos para este modelo.

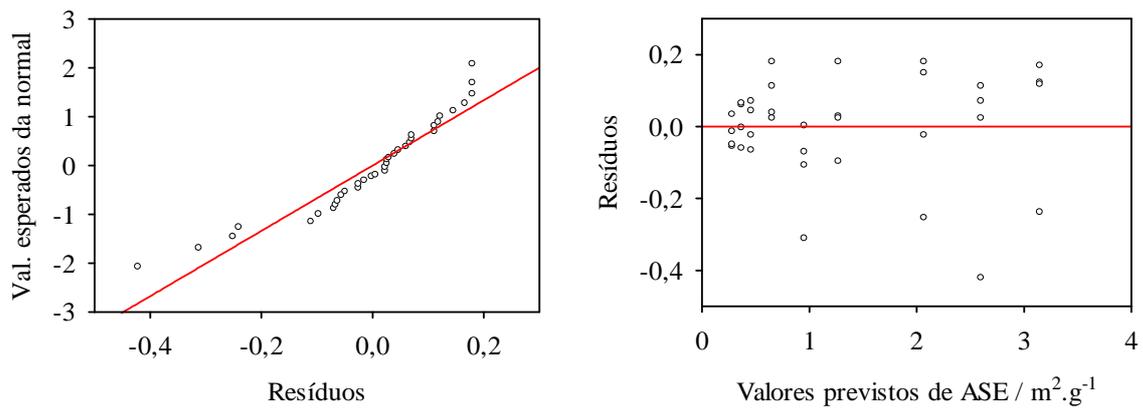


Figura 4.85 – Análise de resíduos para o modelo indicado na Tabela 4.26 e descrito pela equação (4.2).

O efeito de cada variável na representação gráfica da equação (4.2) pode ser visualizado na Figura 4.86.

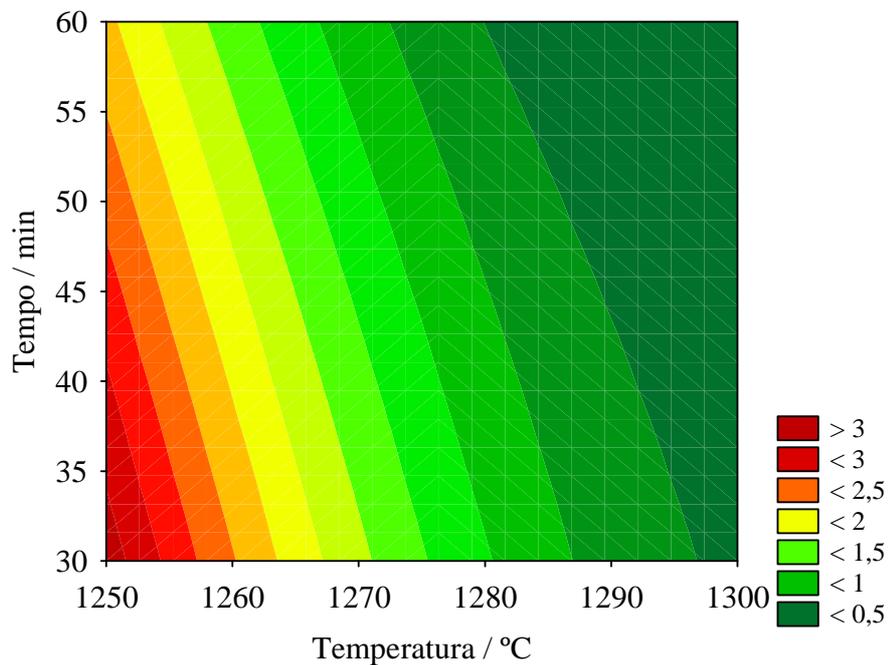


Figura 4.86 – Efeito das variáveis temperatura e tempo de calcinação na área superficial específica do Kerma.

4.4.1.2. Validação dos modelos

MgO

Para confirmar a validade do modelo foram efetuados dois ensaios em condições diferentes das utilizadas para as réplicas indicadas na Tabela 4.19. Foram usadas também duas das condições indicadas na Tabela 4.19, sendo assumido como valor da área superficial específica a média das 4 réplicas. Os resultados da validação do modelo encontram-se na Tabela 4.28, onde se apresentam os valores de área superficial específica calculados, os valores experimentais medidos por BET e o erro entre os dois valores.

De salientar que os coeficientes utilizados na equação (4.1) estão arredondados e apresentados apenas com 2 casas decimais. No entanto, os cálculos foram efetuados no programa informático *Statistica*, utilizando maior número de casas decimais, para originarem valores corretos.

Tabela 4.28 – Validação do modelo de previsão da área superficial específica em função das condições de calcinação do MgO.

Condições de calcinação	ASE / m ² .g ⁻¹		Erro / % (b)
	Valor calculado (a)	Valor medido (BET)	
1000°C – 30 min	4,50	4,5179 (c)	-0,40
1025°C – 45 min	2,93	3,0032	-2,29
1050°C – 45 min	2,12	2,0896 (c)	1,67
1075°C – 45 min	1,31	1,3805	-4,78

- (a) pelo *Statistica*
- (b) relativamente ao valor medido
- (c) média das 4 réplicas

Pela análise da Tabela 4.28, e atendendo ao facto dos erros obtidos entre os valores medidos e os calculados serem baixos, pode considerar-se que o modelo de regressão obtido para o estudo da variação da área superficial específica do MgO em função da temperatura de calcinação e do tempo de patamar é válido.

Kerma

Os resultados da validação do modelo da calcinação do Kerma encontram-se na Tabela 4.29, onde se podem verificar os valores de área superficial específica calculados, os valores experimentais medidos por BET e o erro entre os dois valores.

Tabela 4.29 – Validação do modelo de previsão da área superficial específica em função das condições de calcinação do Kerma.

Condições de calcinação	ASE / m².g⁻¹		Erro / % (b)
	Valor calculado (a)	Valor medido (BET)	
1250°C – 30 min	3,15	3,1861 (c)	-1,30
1261°C – 30min	2,18	2,2606	-3,45
1267°C – 30 min	1,75	1,8419	-5,07
1300°C – 60 min	0,28	0,2645 (c)	6,20

(a) pelo *Statistica*

(b) relativamente ao valor medido

(c) média das 4 réplicas

Pela análise da Tabela 4.29 pode considerar-se que o modelo de regressão obtido para o estudo da variação da área superficial específica do Kerma em função da temperatura de calcinação e do tempo de patamar é válido, pois os erros obtidos entre os valores medidos e os calculados são baixos.

4.4.2. Propriedades finais

Para o estudo das propriedades finais dos cimentos de fosfato de magnésio utilizou-se apenas o Kerma, dado que os ensaios preliminares indicaram um comportamento semelhante na utilização de ambos os reagentes, independentemente da proveniência da magnésia.

Inicialmente estudou-se a influência da razão molar e dos retardantes na resistência mecânica à compressão e na porosidade/absorção de água dos cimentos finais. De notar que as composições realizadas para estes estudos não tiveram adição de nenhum agregado para formar argamassas, como é típico dos cimentos tradicionais Portland. O objetivo, neste trabalho, é o estudo do comportamento dos cimentos de fosfato de magnésio e das suas propriedades finais, pelo que também não será feita nenhuma comparação com as propriedades exigidas para o cimento Portland.

Para o estudo da influência da razão molar utilizaram-se composições com ASE < 0,1 m²/g (tamanho de grão mais frequente de ~ 5,6 µm), sem retardante e com razão molar MgO:MAP de 2:1, 4:1 e 8:1. Para estudar a influência da quantidade de retardante utilizaram-se composições com razão molar MgO:MAP de 4:1 e efetuou-se a comparação entre amostras com 0, 2 e 5 % de retardante. Os resultados obtidos para o estudo da influência da razão molar na variação da resistência mecânica à compressão ao fim de 1, 2, 7 e 28 dias encontram-se na Figura 4.87. Na Figura 4.88 observam-se os resultados obtidos no estudo da influência da quantidade de retardante. Foram executadas 2 réplicas para cada ensaio, com cerca de 8 amostras em cada uma, e as figuras foram construídas com os valores médios das médias das duas réplicas (daí a ausência de barras de erro).

Como seria de esperar, estes cimentos adquirem as suas propriedades de resistência mecânica precocemente, confirmando-se que ao fim de 1 ou 2 dias após a consolidação já apresentam as propriedades finais de resistência mecânica à compressão. As composições com razão molar 4:1 e 8:1, sem retardante, apresentam valores muito baixos de resistência mecânica devido à porosidade desenvolvida. Estas composições adquiriram presa muito rapidamente, com elevada temperatura de reação, que originou elevada porosidade. Regista-se, também, um aumento significativo dos valores de resistência mecânica nos cimentos com adição de retardante, não se notando, contudo, diferença considerável entre a adição de 2 ou de 5 % de ácido bórico.

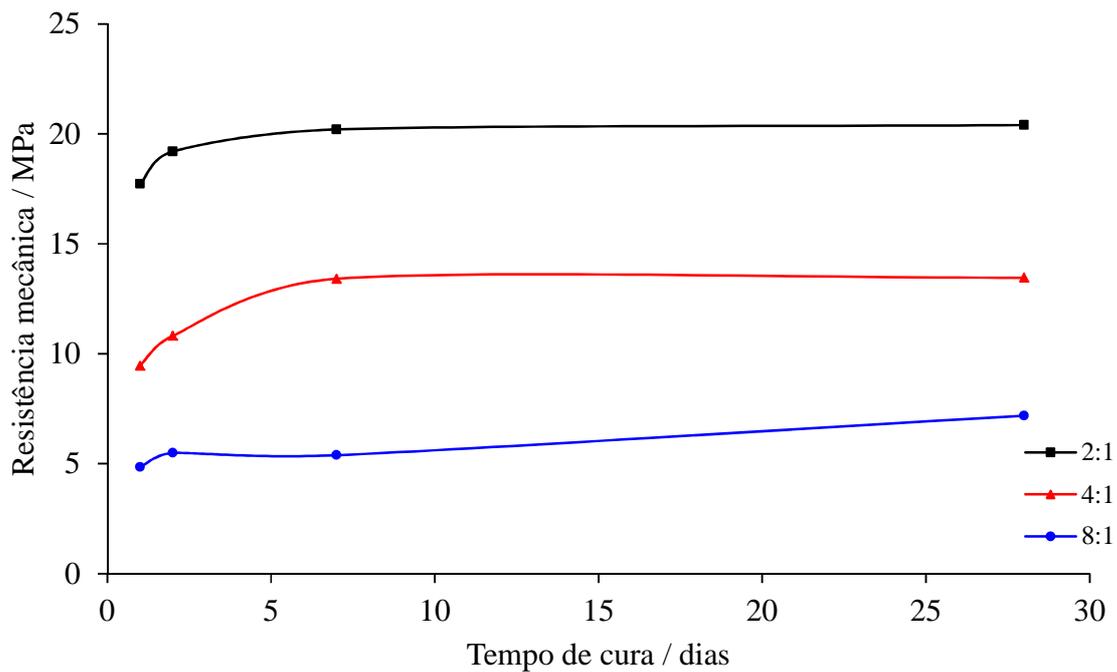


Figura 4.87 – Influência da razão molar na resistência mecânica dos cimentos Kerma consolidados (razões molares MgO:MAP de 2:1, 4:1 e 8:1).

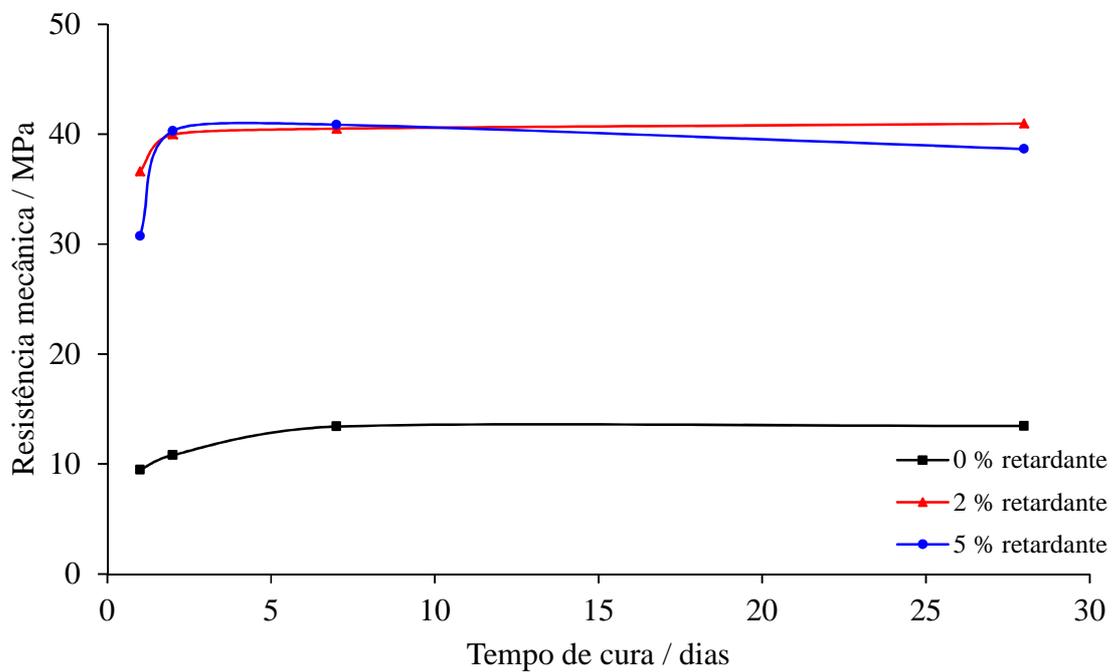


Figura 4.88 – Influência da quantidade de retardante na resistência mecânica dos cimentos Kerma de razão molar MgO:MAP de 4:1 (0, 2 e 5 % de retardante).

O estudo da variação de porosidade/absorção de água destes cimentos está evidenciado na Tabela 4.30 onde se pode constatar que nos cimentos sem adição de retardante, o aumento da razão molar origina um aumento significativo da absorção de água (e da porosidade) dos produtos finais, enquanto a introdução de quantidades de 2 e 5 % de retardante provocam uma diminuição dos valores destas propriedades por originarem uma reação mais lenta com tempo suficiente para dissipação de calor de reação (menor elevação de temperatura, menor velocidade de libertação de gases).

A densidade destas composições não acompanha a “lógica habitual” de que as composições apresentam menor densidade quanto maior for a porosidade. Neste caso a explicação é devida às fases presentes. Comparando, p. ex., as amostras com razão molar MgO:MAP sucessivamente mais elevada, estas apresentam também densidade e porosidade/absorção de água mais elevadas porque têm maior quantidade de MgO sem reagir, o qual tem densidade teórica mais elevada do que a *struvite* e a *dittmarite* que serão as fases cristalinas formadas nos produtos consolidados (periclase = 3,76 g/cm³, *struvite* = 1,81 g/cm³, *dittmarite* = 2,26 g/cm³ [2, 23, 24]. Relativamente às composições com a mesma razão molar MgO:MAP de 4:1 onde se estudou a influência da quantidade de retardante, verifica-se que um aumento de porosidade do cimento diminui a densidade do mesmo (considerando que os valores de densidade das composições com 2 e 5 % de retardante não diferem muito).

Tabela 4.30 – Absorção de água e porosidade aberta de algumas composições de cimentos.

Composição do cimento (razão molar MgO:MAP – quantidade de retardante)	Densidade / g.cm ⁻³	Absorção de água / %	Porosidade aberta / %
2:1 – 0 %	1,65 ± 0,06	0,50 ± 0,12	0,82 ± 0,18
4:1 – 0 %	1,99 ± 0,11	8,62 ± 2,76	14,52 ± 4,30
8:1 – 0 %	2,29 ± 0,01	18,42 ± 0,00	29,66 ± 0,08
4:1 – 2 %	2,13 ± 0,04	7,53 ± 3,40	13,65 ± 5,59
4:1 – 5 %	2,08 ± 0,07	5,90 ± 1,79	10,93 ± 3,25

4.4.2.1. Construção do modelo experimental

Além da área superficial específica da magnésia, ficou patente neste trabalho que a razão molar MgO:MAP e a utilização de retardante, são as variáveis fundamentais que afetam as reações dos cimentos de fosfato de magnésio.

Com o objetivo de determinar a influência conjunta destas três variáveis e previsão das características finais dos cimentos, desenvolveu-se um estudo baseado na metodologia de superfície de resposta através do planeamento simplex, pois a definição das composições (posicionamento dos pontos experimentais) para o estudo das propriedades finais (resistência mecânica à compressão e absorção de água) é de extrema importância para a confiança dos resultados. Este estudo foi realizado só com o Kerma.

Tratando-se de três variáveis, o modelo de simplex será um triângulo com os vértices A, B e C nos quais serão representadas a razão molar MgO:MAP, a área superficial específica (ASE) da magnésia e a quantidade de ácido bórico (AcB) adicionada, e as três variáveis deverão ter uma escala de variação entre zero e um, para que se possa definir uma rede de pontos experimentais igualmente espaçados entre si. Deste modo, foi necessário primeiramente definir uma transformação das variáveis originais para as variáveis da rede simplex que permita a representação de uma gama abrangente de composições.

A razão molar MgO:MAP pode ser convertida em “MgO” simplesmente mantendo constante o valor de 1 para o MAP. De acordo com os resultados já discutidos, aquela razão não deve ser inferior a 1:1 nem fará muito sentido prático que seja superior a 5:1. Ou seja, a escala da quantidade de “MgO” (vértice A) pode ser obtida por cálculo simples de proporcionalidade, como se mostra na Figura 4.89.

Quanto à representação da área superficial específica da magnésia (“ASE”, vértice B), se for muito elevada, na prática, não é possível controlar a reação e, se for demasiado baixa, não justifica a utilização de ácido bórico. Por este motivo, escolheu-se uma gama de variação de ASE entre 0,5 e 5,5 m²/g, a que corresponderá a escala simplex de “ASE” de zero a 1.

Finalmente, para a representação da quantidade de ácido bórico adicionada escolheram-se os limites zero e 20 %, a converter para a escala simplex “AcB” (vértice C) entre zero e 1.

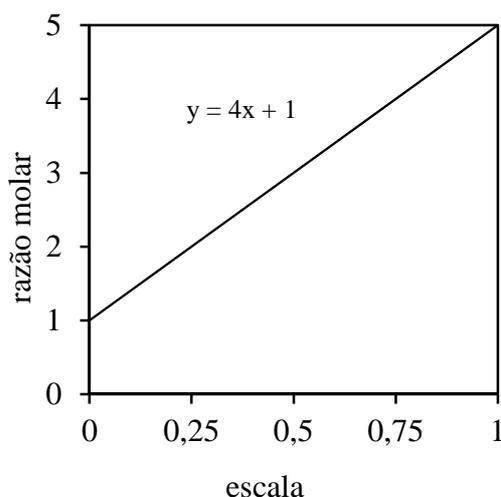


Figura 4.89 – Exemplo de cálculo da relação entre o componente A e a escala de valores da representação ternária.

O cálculo das escalas convertidas, tal como exemplificado na Figura 4.89 já referida, conduz às expressões (4.3):

$$\begin{cases} \text{razão molar MgO : MAP} = 4x_i + 1 \\ \text{ASE} = 5x_i + 0,5 \\ \% \text{ ponderal AcB} = 20x_i \end{cases} \quad (4.3)$$

sendo x_i o valor da coordenada do triângulo principal para esse componente.

Para a marcação dos pontos experimentais no triângulo do simplex assim definido, não tem significado prático considerar “composições” puras, correspondentes aos vértices, sendo necessário definir um triângulo secundário de pseudo componentes e limitar a gama de variação dos componentes. Nos estudos descritos nas secções anteriores, ficou claro que as gamas de valores das três variáveis, de especial interesse prático, são:

- a razão molar MgO:MAP variar entre 2:1 e 4:1,
- a área superficial específica do MgO variar entre 0,5 e 3 m²/g,
- a % ponderal de ácido bórico (relativamente à massa dos outros componentes) variar entre 5 e 15 %.

Assim, as restrições para os pseudo componentes, designados por X_A , X_B e X_C , depois de convertidas para a respetiva escala, serão:

- $0,25 < \text{“MgO”} < 0,75$
- $0 < \text{“ASE”} < 0,5$
- $0,25 < \text{“AcB”} < 0,75$

O *design* escolhido para as composições a marcar no triângulo secundário de pseudo componentes foi de 10 pontos, marcando-os nas fronteiras, centróide e axiais entre o centróide e os vértices do triângulo, cujo esquema se encontra na Figura 4.90. As composições foram numeradas de 1 a 10 e as coordenadas de cada ponto relativamente ao triângulo principal encontram-se também na Figura 4.90.

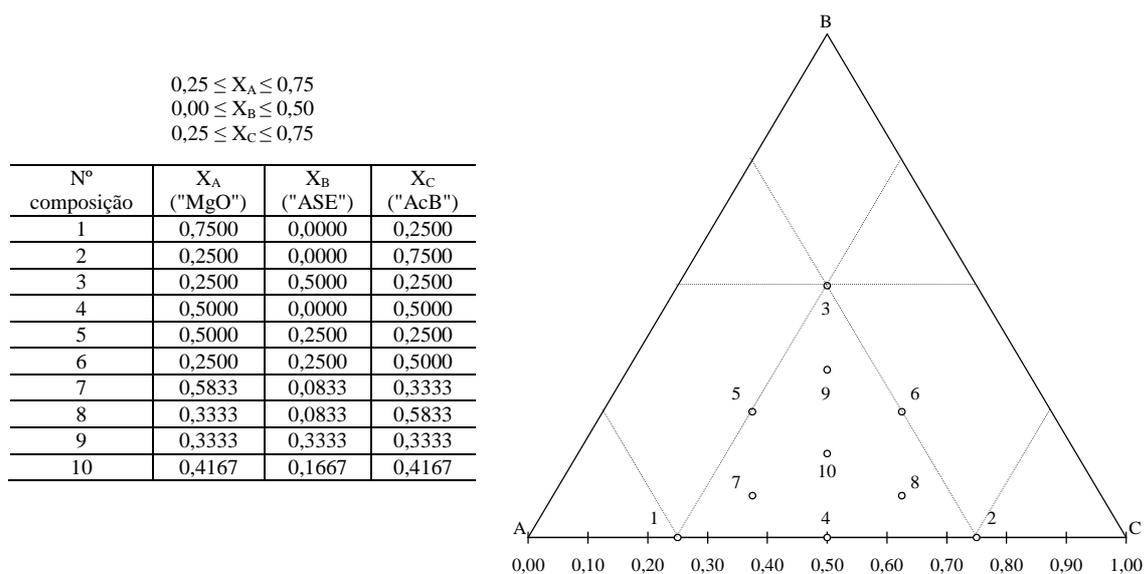


Figura 4.90 – Domínio experimental completo e composições selecionadas. Os vértices representam: A – “MgO”; B – “ASE”; C – “AcB”.

Desta forma, o cálculo das coordenadas triangulares correspondentes aos pontos marcados no triângulo secundário dos pseudo componentes originou as composições indicadas na Tabela 4.31.

Tabela 4.31 – Composições de 1 a 10 marcadas na Figura 4.90.

Composição	Razão molar MgO:MAP	ASE / m ² .g ⁻¹	Ác. bórico / % ponderal
1	4:1	0,5	5,0
2	2:1	0,5	15,0
3	2:1	3,0	5,0
4	3:1	0,5	10,0
5	3:1	1,75	5,0
6	2:1	1,75	10,0
7	3,33:1	0,92	6,7
8	2,33:1	0,92	11,7
9	2,33:1	2,17	6,7
10	2,67:1	1,33	8,3

Experimentalmente, o Kerma foi calcinado em condições determinadas através da equação (4.2) para obter os valores de área superficial específica pretendidos.

As medidas de resistência mecânica das 10 composições foram realizadas ao fim de 1, 2, 7 e 28 dias após a consolidação das amostras, e os resultados de 3 réplicas encontram-se na Tabela 4.32. Verificam-se alguns valores de desvio padrão elevados, indicando variabilidade de alguns resultados, fenómeno típico de materiais cerâmicos frágeis. Neste tipo de materiais com baixa tenacidade à fratura, os defeitos existentes (incluindo a porosidade) estão distribuídos aleatoriamente e a resistência mecânica é muito dependente da localização do defeito crítico que origina a fratura. Optou-se por não desprezar nenhum dos valores obtidos.

Estes resultados foram utilizados no programa *Statistica 8* para, através da análise de variância, encontrar um modelo que relacionasse a resposta da variável dependente (resistência mecânica) com as variáveis independentes (“MgO”, “ASE” e “AcB”).

Foram testadas todas as hipóteses de modelos (linear, quadrático, cúbico especial e cúbico completo) dados pelas equações de Scheffé, com um nível de significância $\alpha = 5\%$. Os resultados encontram-se na Tabela 4.33.

Tabela 4.32 – Valores de resistência mecânica obtidos experimentalmente para as composições 1 a 10, em 3 réplicas, ao fim de 1, 2, 7 e 28 dias de consolidação.

Réplica	Composição	Resistência mecânica / MPa			
		1 dia	2 dias	7 dias	28 dias
1	1	9,83 ± 2,97	14,10 ± 2,06	19,27 ± 3,12	15,51 ± 1,67
	2	20,27 ± 1,51	24,79 ± 3,51	18,92 ± 6,63	19,52 ± 6,99
	3	6,69 ± 1,37	7,75 ± 1,89	11,12 ± 2,67	6,08 ± 0,74
	4	30,40 ± 4,08	33,41 ± 7,56	23,41 ± 9,09	26,57 ± 7,08
	5	11,63 ± 0,19	11,43 ± 1,44	16,84 ± 4,93	23,18 ± 7,85
	6	22,20 ± 10,48	22,37 ± 2,57	22,40 ± 6,42	18,47 ± 2,25
	7	15,73 ± 3,31	24,92 ± 3,89	26,52 ± 9,76	26,84 ± 3,69
	8	15,82 ± 5,94	16,85 ± 5,26	21,51 ± 9,78	19,41 ± 4,53
	9	15,90 ± 5,72	13,05 ± 1,83	13,68 ± 7,76	14,25 ± 3,25
	10	21,80 ± 6,57	25,26 ± 1,47	29,88 ± 5,99	17,51 ± 6,10
2	1	15,76 ± 3,93	17,92 ± 4,36	21,37 ± 4,26	17,65 ± 1,92
	2	17,37 ± 3,02	23,03 ± 5,71	19,33 ± 3,98	14,09 ± 2,99
	3	6,90 ± 0,52	8,47 ± 0,61	7,76 ± 1,39	10,17 ± 3,44
	4	27,30 ± 13,08	26,19 ± 6,43	25,91 ± 7,11	31,89 ± 6,68
	5	12,56 ± 2,07	11,28 ± 0,76	14,42 ± 3,11	14,58 ± 4,01
	6	22,67 ± 7,47	23,18 ± 8,27	23,47 ± 3,48	22,29 ± 8,00
	7	24,62 ± 3,60	18,24 ± 3,79	26,67 ± 4,58	26,99 ± 1,02
	8	16,27 ± 9,29	19,15 ± 5,69	17,98 ± 2,19	17,52 ± 5,53
	9	6,69 ± 1,60	8,47 ± 1,86	11,55 ± 2,26	16,01 ± 5,26
	10	24,67 ± 1,62	23,68 ± 6,29	22,87 ± 8,00	28,64 ± 1,42
3	1	13,59 ± 1,72	12,08 ± 0,03	15,46 ± 3,57	20,17 ± 1,63
	2	15,08 ± 7,53	20,64 ± 1,47	21,25 ± 0,63	19,77 ± 9,69
	3	6,27 ± 0,82	6,32 ± 2,18	6,35 ± 0,09	10,07 ± 4,86
	4	25,70 ± 4,44	28,85 ± 5,03	23,74 ± 6,64	27,01 ± 3,59
	5	9,34 ± 0,75	11,27 ± 1,68	14,37 ± 8,04	17,74 ± 3,83
	6	19,91 ± 1,41	26,47 ± 11,28	18,85 ± 0,06	21,25 ± 5,64
	7	23,56 ± 4,49	22,85 ± 0,48	22,87 ± 5,25	29,60 ± 0,17
	8	15,98 ± 0,26	18,80 ± 5,21	20,73 ± 7,62	19,71 ± 0,08
	9	7,79 ± 1,79	6,84 ± 3,14	14,32 ± 9,63	17,11 ± 3,72
	10	18,85 ± 1,40	17,36 ± 0,01	18,60 ± 2,84	26,42 ± 9,70

Tabela 4.33 – Tabela ANOVA para o estudo dos modelos experimentais de resistência mecânica dos cimentos consolidados ao fim de 1, 2, 7 e 28 dias de consolidação (SS – soma dos quadrados; df – graus de liberdade; MS – média dos quadrados).

Modelo	SS	df	MS	Erro SS	Erro df	Erro MS	F ₀	p	R ²	R ² _{aj}
1 dia										
Linear	514,96	2	257,48	804,10	27	29,78	8,65	< 0,01	0,39	0,35
Quadrático	407,67	3	135,89	396,43	24	16,52	8,23	< 0,01	0,70	0,64
Cúbico especial	22,88	1	22,88	373,55	23	16,24	1,41	0,25	0,72	0,64
Cúbico	134,51	2	67,26	239,04	21	11,38	5,91	< 0,01	0,82	0,75
Total ajustado	1319,06	29	45,48							
2 dias										
Linear	833,22	2	416,61	700,42	27	25,94	16,06	< 10 ⁻⁴	0,54	0,51
Quadrático	279,07	3	93,02	421,34	24	17,56	5,30	< 0,01	0,73	0,67
Cúbico especial	36,81	1	36,81	384,54	23	16,72	2,20	0,15	0,75	0,68
Cúbico	154,38	2	77,19	230,15	21	10,96	7,04	< 0,01	0,85	0,79
Total ajustado	1533,63	29	52,88							
7 dias										
Linear	464,08	2	232,04	455,72	27	16,88	13,75	< 10 ⁻⁴	0,50	0,47
Quadrático	202,64	3	67,55	253,08	24	10,55	6,41	< 0,01	0,72	0,67
Cúbico especial	1,34	1	1,34	251,74	23	10,95	0,12	0,73	0,73	0,65
Cúbico	99,47	2	49,73	152,27	21	7,25	6,86	< 0,01	0,83	0,77
Total ajustado	919,80	29	31,72							
28 dias										
Linear	407,77	2	203,89	702,86	27	26,03	7,83	< 0,01	0,37	0,32
Quadrático	384,10	3	128,03	318,76	24	13,28	9,64	< 0,01	0,71	0,65
Cúbico especial	6,06	1	6,06	312,70	23	13,60	0,45	0,51	0,72	0,65
Cúbico	118,53	2	59,27	194,17	21	9,25	6,41	< 0,01	0,83	0,76
Total ajustado	1110,63	29	38,30							

Para decidir qual dos modelos é o mais adequado para explicar os resultados, normalmente comparam-se os modelos analisando, essencialmente, o valor-p para cada um. Tal como anteriormente mencionado, um valor-p menor que o nível de significância ($p < 0,05$) fornece a indicação de um modelo adequado.

Olhando para o caso da resistência mecânica ao fim de 1 dia (Tabela 4.33), rejeita-se logo de imediato o modelo cúbico especial pois apresenta um valor-p superior ao nível de significância considerado.

Relativamente aos outros modelos poderiam todos ser considerados ajustados, à luz deste critério. Considerando os valores de R^2 e R^2_{aj} seleciona-se o modelo cúbico por ter estes valores mais elevados (apesar de não estarem próximos dos valores ideais mas que, atendendo aos resultados experimentais, podem considerar-se aceitáveis). Analisando os valores de SS e MS da regressão (ou seja, da soma e da média dos quadrados), como o valor SS corresponde à soma das variações entre o valor previsto e a média das medidas e o MS entra em consideração também com os graus de liberdade do polinómio (equações (3.23) a (3.29)), ambos são indicadores da variabilidade dos modelos: quanto menores estes valores melhores serão os modelos. Após estas ponderações considerou-se que o modelo cúbico é o que melhor se adequa ao estudo em curso, sendo estatisticamente significativo para $\alpha = 5\%$ e o que apresenta a menor variabilidade de resultados.

Pela observação da Tabela 4.33 pode verificar-se que a análise descrita se aplica a todos os casos, quer seja para o modelo ao fim de 1 dia, quer seja para os correspondentes a 2, 7 e 28 dias.

Para se conhecerem os coeficientes de regressão que originam a equação final que relaciona as variáveis em estudo aplicou-se a análise de variância executando o modelo cúbico completo e analisando todas as hipóteses para os fatores considerados, *i. e.*, os termos lineares e a interação entre os fatores. Nesta primeira análise verificou-se a existência de efeitos que não eram estatisticamente significativos (com $p > 0,05$) sendo, por isso, excluídos do modelo.

Após esta etapa, o modelo é recalculado obtendo-se os coeficientes do polinómio. As análises de experiências com misturas originam modelos de regressão que passam na

origem (ou seja, não contêm termos independentes ou de interceção). Assim, os polinômios de 2º grau que relacionam a resistência mecânica (RM) com as proporções dos componentes independentes “MgO”, “ASE” e “AcB” são representados pelas equações (4.4) a (4.7):

Resistência mecânica a 1 dia:

$$RM = -78,47A + 12,27B + 46,24C + 174,36AC + 323,34AC(A - C) \quad (4.4)$$

Resistência mecânica a 2 dias:

$$RM = -75,96A + 6,44B + 62,15C + 141,83AC + 340,33AC(A - C) \quad (4.5)$$

Resistência mecânica a 7 dias:

$$RM = -38,60A + 6,71B + 47,22C + 89,01AC + 234,46AC(A - C) \quad (4.6)$$

Resistência mecânica a 28 dias:

$$RM = -34,83A + 15,62B + 14,60C + 159,49AC + 151,23AC(A - C) \quad (4.7)$$

sendo RM a resistência mecânica, A a quantidade de “MgO”, B a “área superficial específica” do MgO e C a quantidade de “ácido bórico”.

No entanto não se deve tomar uma decisão definitiva e categórica acerca do tipo de modelo que se ajusta à explicação dos dados experimentais em estudo, sem se efetuar a análise de resíduos através da representação gráfica. Esta análise encontra-se na Figura 4.91 para as situações de modelo cúbico descritas, onde em (a) estão representadas as curvas de probabilidade normal para os valores dos resíduos verificando-se que os resíduos estão distribuídos ao longo de uma reta; em (b) são as representações dos resíduos em função da resposta prevista podendo verificar-se que os resíduos se encontram aleatoriamente distribuídos em torno de um valor médio zero, significando que os modelos se ajustam aos dados.

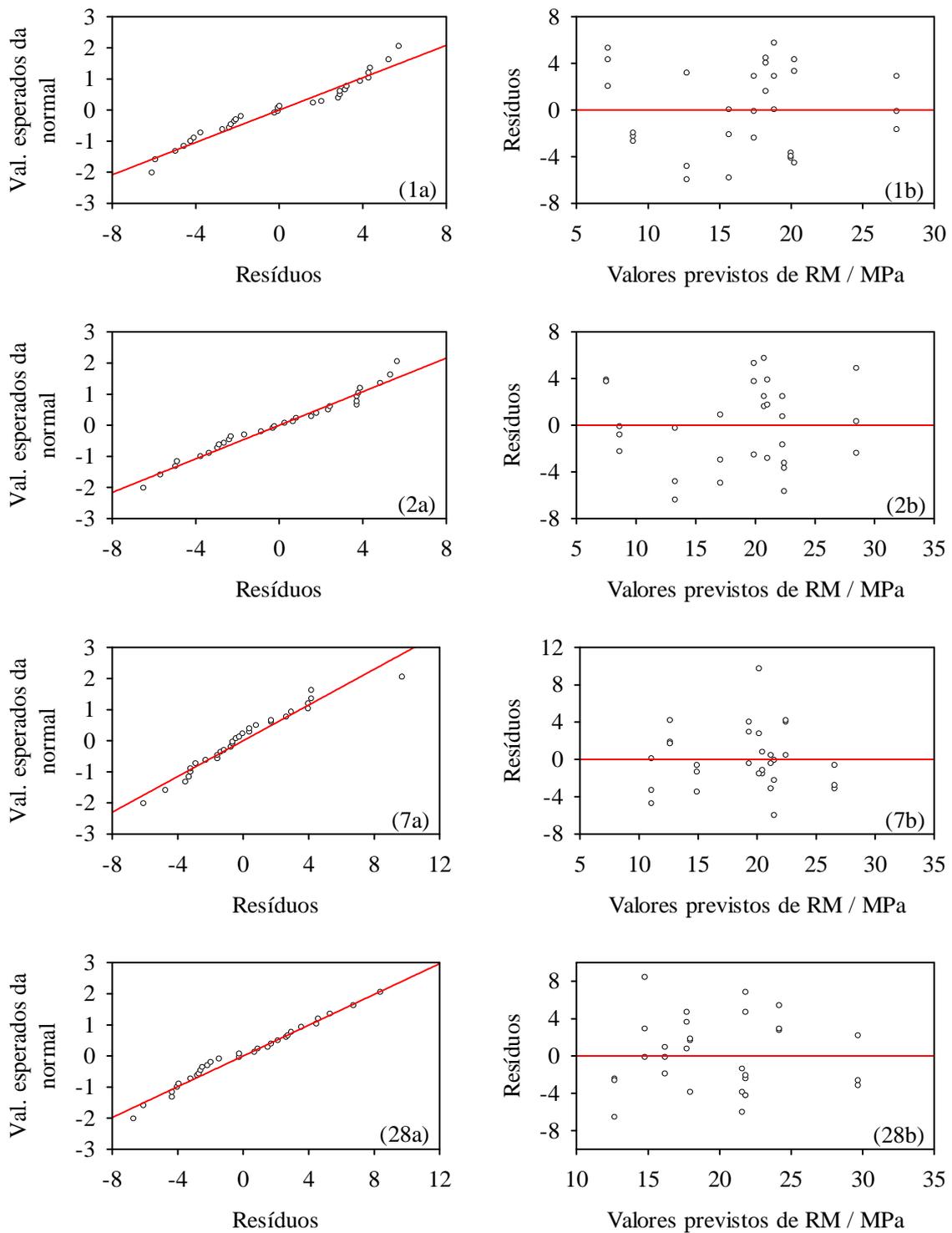


Figura 4.91 – Análise de erros para os modelos cúbicos indicados na Tabela 4.33: (a) probabilidade normal para os valores de resíduos de resistência mecânica (RM); (b) resíduos em função dos valores previstos de RM.

Admitindo o modelo cúbico representaram-se, para todos os casos, as superfícies de resposta para os pseudo componentes considerados, para a variação de resistência mecânica ao fim de 1, 2, 7 e 28 dias de consolidação. As representações encontram-se na Figura 4.92 onde se pode observar a semelhança entre todos os casos pois, como já referido anteriormente, estes materiais adquirem as suas propriedades finais precocemente, havendo estabilidade para tempos longos. Verifica-se a existência de um “vale” nas superfícies, próximo do vértice X_C onde a ASE irá exercer pouca influência em composições que tenham proporção $X_A:X_C$ constante e próxima do ponto 8 e irá ter bastante influência em composições que passam entre o ponto 4 e o ponto 7.

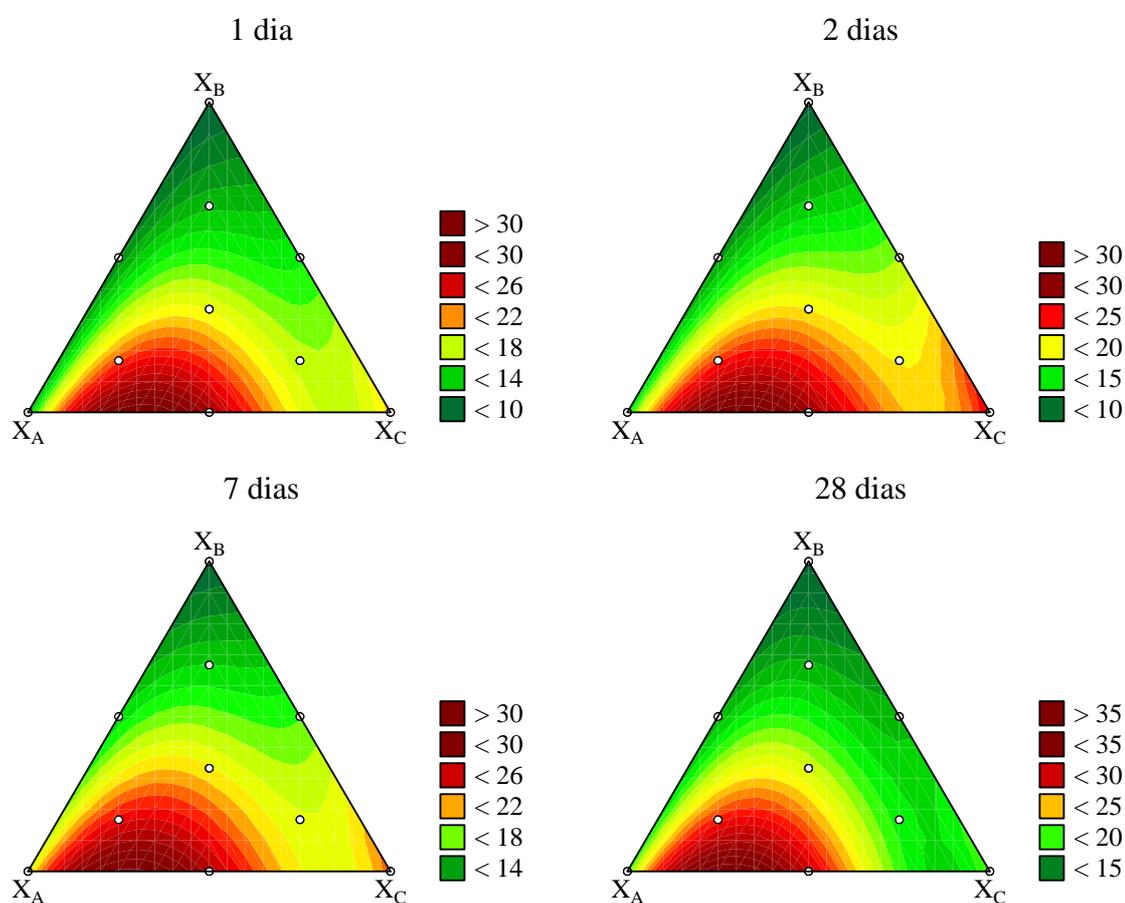


Figura 4.92 – Superfícies de resposta da resistência mecânica para os modelos cúbicos indicados na Tabela 4.33.

O efeito de cada variável pode ser mais facilmente visualizado na representação dos gráficos de linhas que apresentam uma estimativa da variação da propriedade em estudo

em função do teor de um dos pseudo componentes, mantendo constante a proporção dos outros dois (linha reta desde o vértice respectivo e que passa por um ponto de referência).

Por vezes há a tendência a considerar apenas como ponto de referência o centróide do simplex (e fazer toda a análise a partir desse ponto) mas, no caso deste trabalho, o centróide apresenta variações cujos efeitos não explicam todo o diagrama. Então, foram usadas composições de referência diferentes para o estudo do efeito de cada componente, tendo sido escolhidos também os pontos mais afastados de cada um dos vértices da Figura 4.90. Consideraram-se, além do centróide do simplex (ponto 10), os pontos 8 e 9 para análise do efeito do MgO; os pontos 7 e 8 para os efeitos da ASE e os pontos 7 e 9 para a influência do ácido bórico.

Verificou-se que os gráficos correspondentes à estimativa de resistência mecânica ao fim de 1, 2, 7 e 28 dias eram muito semelhantes, pelo que se optou por apresentar apenas um dos casos. Assim, na Figura 4.93 encontram-se as representações dos gráficos de linhas relativos à resposta da resistência mecânica ao fim de 1 dia, para os pontos referidos anteriormente. Em cada gráfico encontram-se três eixos auxiliares para tornar mais compreensível a conversão dos pseudo componentes para os componentes originais.

Analisando o gráfico de linhas correspondente às retas traçadas desde os vértices e que passam pelo ponto 7, e observando a linha azul correspondente ao efeito do MgO, verifica-se que o efeito deste componente na resistência mecânica é crescente para teores crescentes do pseudo componente até cerca de 0,75 (razão molar MgO:MAP de 3,5:1), tendo efeito oposto para teores mais elevados. A resistência mecânica é particularmente sensível à ASE (linha verde) que origina o máximo de resistência mecânica para valores de 0,5 m²/g da variável original, apresentando efeito decrescente para valores sucessivamente mais elevados. O efeito do ácido bórico (linha vermelha) origina um máximo de resistência mecânica em teores do pseudo componente de cerca de 0,3 (cerca de 8 % do componente original).

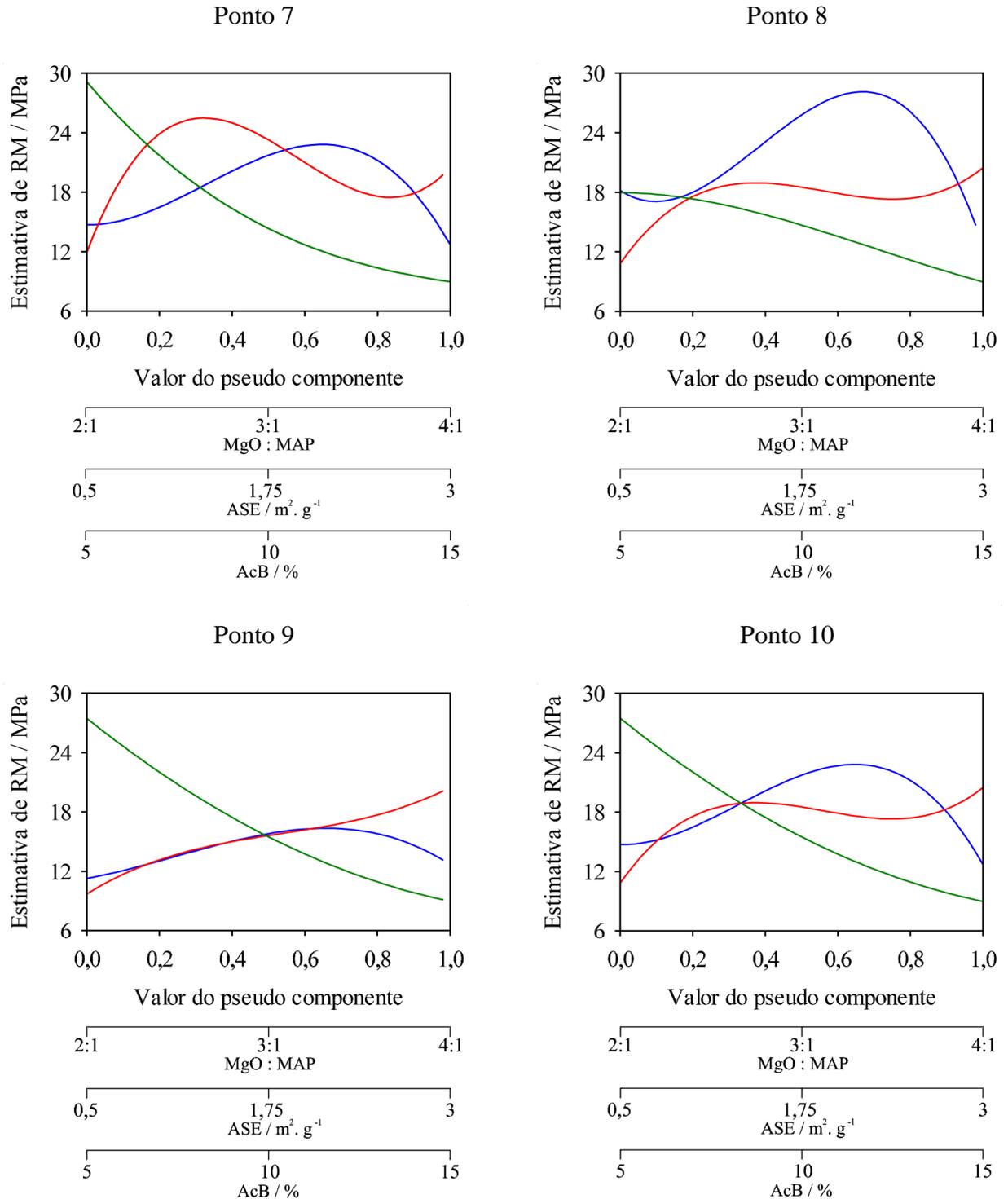


Figura 4.93 – Gráficos de linhas para a resistência mecânica (RM) ao fim de 1 dia para os pontos de referência 7, 8, 9 e 10; (—MgO, —ASE, —AcB).

Relativamente aos efeitos observados pela análise do gráfico de linhas que passa pelo ponto 8, a linha azul correspondente ao efeito do MgO indica uma variação mais acentuada do que a verificada no caso anterior, atingindo um máximo de resistência mecânica para composições com teores de cerca de 0,75 do pseudo componente. A ASE tem um efeito decrescente na resistência mecânica para valores crescentes do pseudo componente (mas menos acentuado do que o caso descrito anteriormente). Os teores de ácido bórico provocam um aumento na resistência mecânica até cerca de 0,2 do pseudo componente, mantendo-se praticamente estável até cerca de 0,8 (entre 7 e 13 % do componente original), e com tendência a aumentar aquela propriedade para valores superiores a 0,7 do pseudo componente.

Os efeitos observados na representação do gráfico de linhas correspondente ao ponto 9 indicam que o MgO origina um aumento de resistência mecânica para teores do pseudo componente até cerca de 0,7, diminuindo a partir daqui, mas com um efeito muito mais ténue do que os verificados anteriormente. Verifica-se, novamente, que nesta faixa de composições a resistência mecânica é especialmente sensível à variação da ASE, notando-se uma diminuição da propriedade com o aumento do valor da ASE. O ácido bórico tem um efeito quase linear crescente, pois a resistência mecânica estimada aumenta com o teor deste componente.

Observando o efeito dos componentes no centróide do simplex, ponto 10, verifica-se que os teores baixos e elevados de MgO originam valores mais baixos de resistência mecânica. Em contrapartida os teores entre 0,3 e 0,75 do pseudo componente, que correspondem a valores de razão molar MgO:MAP entre 2,6:1 e 3,5:1, são os que proporcionam valores mais elevados daquela propriedade. O efeito da área superficial específica é aproximadamente linear notando-se que o aumento da ASE origina uma diminuição da resistência mecânica. Quanto ao efeito da quantidade de retardante na resistência mecânica dos cimentos verifica-se que para baixos teores de ácido bórico se obtêm baixas resistências mecânicas e os teores elevados (acima de 0,8 da fração do pseudo componente, ou seja, entre 13 e 15 % de ácido bórico) são os que mais contribuem para uma resistência mecânica elevada.

A conjugação destes efeitos para otimização de cimentos com resistência mecânica elevada origina composições com razão molar MgO:MAP próxima de 3,5:1, ASE baixa (próxima

de 0,5 m²/g) e quantidades de ácido bórico da ordem de 7,5-10 %, que estão localizadas na região vermelho escuro da Figura 4.92.

O mesmo tipo de análise foi efetuado para se encontrar um modelo que relacionasse a resposta da outra variável dependente em estudo (absorção de água) com as variáveis independentes (MgO, ASE e AcB).

Os ensaios de absorção de água das 10 composições (descritas na Tabela 4.31) foram realizados ao fim de 28 dias após a consolidação das amostras, e os resultados de 3 réplicas (R1, R2 e R3) encontram-se na Tabela 4.34.

Tabela 4.34 – Valores de absorção de água após 28 dias, obtidos experimentalmente para as composições 1 a 10, em 3 réplicas.

Composição	Absorção de água / %		
	R1	R2	R3
1	8,06	9,17	7,00
2	4,69	6,13	4,69
3	14,13	11,23	14,06
4	4,39	4,80	6,35
5	10,69	7,50	7,48
6	7,88	5,60	5,58
7	6,86	6,36	8,59
8	5,25	4,72	3,89
9	3,36	3,86	3,84
10	5,18	4,82	4,68

Foram testadas todas as hipóteses de modelos (linear, quadrático, cúbico especial e cúbico) utilizando a análise de variância, com um nível de significância $\alpha = 5\%$. Os resultados encontram-se na Tabela 4.35.

Utilizando os mesmos critérios anteriormente referidos para se decidir qual dos modelos é o mais adequado para explicar os resultados, considerou-se que o modelo cúbico é, novamente, o que melhor se adequa ao estudo da variação da absorção de água das composições estudadas.

Tabela 4.35 – Tabela ANOVA para o estudo do modelo experimental de absorção de água dos cimentos consolidados (SS – soma dos quadrados; df – graus de liberdade; MS – média dos quadrados).

Modelo	SS	df	MS	Erro SS	Erro df	Erro MS	F ₀	p	R ²	R ² _{aj}
Linear	85,20	2	42,60	146,20	27	5,41	7,87	< 0,01	0,37	0,32
Quadrático	65,12	3	21,71	81,08	24	3,38	6,43	< 0,01	0,65	0,58
Cúbico especial	5,90	1	5,90	75,18	23	3,27	1,80	0,19	0,68	0,59
Cúbico	45,17	2	22,58	30,01	21	1,43	15,80	< 10 ⁻⁴	0,87	0,82
Total ajustado	231,40	29	7,98							

Para se obter o polinómio que relaciona a absorção de água com as proporções dos componentes independentes, procedeu-se da mesma forma referida para os casos anteriores. Numa primeira fase executou-se o modelo cúbico completo analisando todas as hipóteses para os fatores considerados (termos lineares e interação entre os fatores) e verificou-se quais os fatores que não eram estatisticamente significantes. Obteve-se a equação de regressão final (relativamente aos componentes originais), dada pela expressão (4.8):

$$AA = 8,63A + 123,81B + 3,70C - 186,00AB + 386,09AB(A - B) - 539,20ABC \quad (4.8)$$

onde AA é a absorção de água, A a quantidade de “MgO”, B a “área superficial específica” do MgO e C a quantidade de “ácido bórico”.

A representação gráfica da análise de resíduos deste modelo cúbico adotado (Figura 4.94) mostra que os erros estão distribuídos em torno de uma linha reta e aleatoriamente distribuídos em torno do valor zero. A superfície de resposta (no triângulo dos pseudo componentes) para a absorção de água encontra-se representada na Figura 4.95.

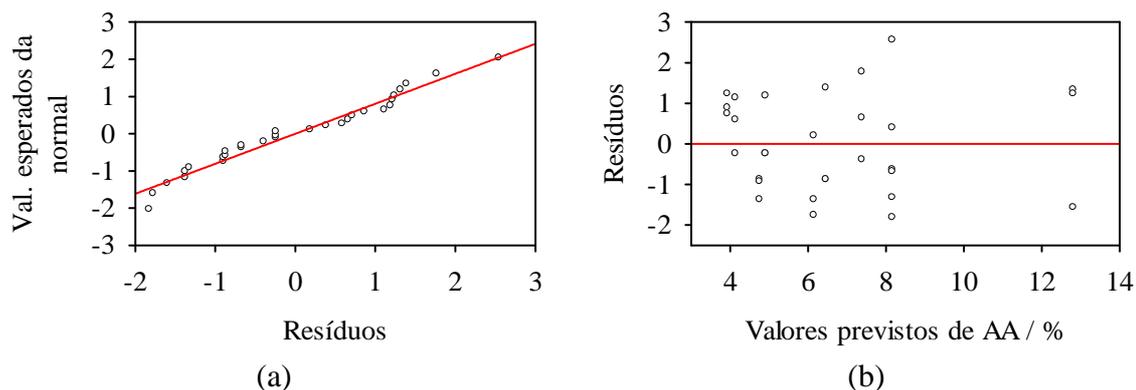


Figura 4.94 – Análise de erros para o modelo cúbico indicado na Tabela 4.35: (a) probabilidade normal para os valores de resíduos de absorção de água (AA); (b) resíduos em função dos valores previstos de AA.

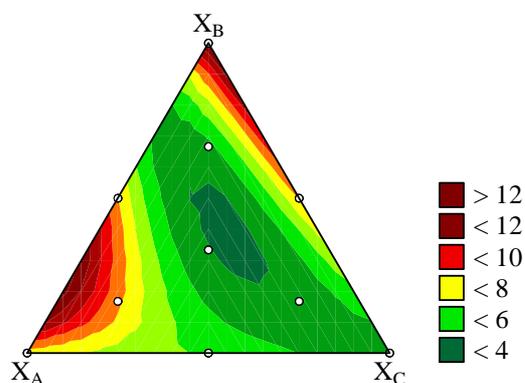


Figura 4.95 – Superfície de resposta da absorção de água (AA) para o modelo cúbico indicado na Tabela 4.35.

Na Figura 4.96 encontram-se os gráficos de linhas que permitem o estudo do efeito de cada componente na variação de absorção de água. Teores crescentes de MgO diminuem inicialmente a absorção de água do cimento nas composições que passam pelo ponto 7, até cerca de 0,2 do pseudo componente. Acima desse valor, e até cerca de 0,8, a absorção de água aumenta e a partir daqui começa novamente a diminuir. A ASE tem o efeito precisamente oposto: teores até cerca de 0,2 do pseudo componente ($\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ do componente original) originam aumento de absorção de água, diminuindo esta propriedade até cerca de 0,7 do pseudo componente ($\sim 2,25 \text{ m}^2/\text{g}$ do componente original) e, a partir daqui, um aumento de ASE origina aumento muito acentuado da absorção de água. O

ácido bórico diminui significativamente a absorção de água até cerca de 0,5 do pseudo componente, e quantidades superiores do retardante mantêm praticamente constante o valor de absorção de água.

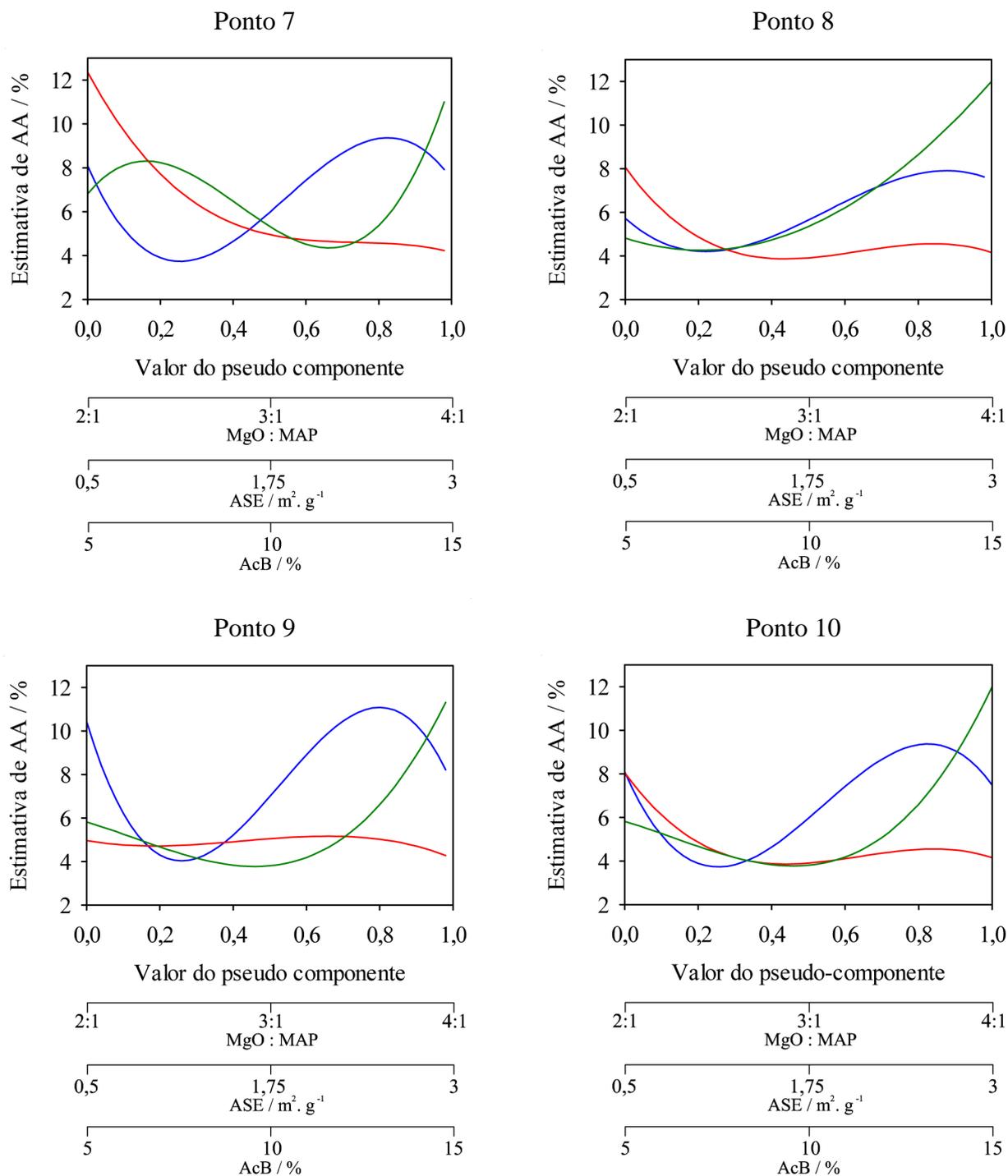


Figura 4.96 – Gráficos de linhas para a absorção de água (AA) para os pontos de referência 7, 8, 9 e 10; (—MgO, —ASE, —AcB).

Para as composições com o ponto de referência 8 observa-se um efeito semelhante provocado pelo MgO mas muito menos pronunciado do que no caso anterior. A ASE origina valores baixos de absorção de água até teores da ordem de 0,2 do pseudo componente mas, a partir daqui, os valores crescentes de ASE vão ocasionar um aumento acentuado daquela propriedade final. Os teores de ácido bórico até 0,4 do pseudo componente (cerca de 9 % do componente original) diminuem a absorção de água, não tendo mais nenhum efeito a assinalar para quantidades superiores do retardante.

As composições em torno do ponto 9 são particularmente afetadas pela quantidade de MgO já que a absorção de água diminui drasticamente para teores até cerca de 0,25 do pseudo componente (correspondente a uma razão molar MgO:MAP de cerca de 2,5:1) aumentando depois para valores crescentes do pseudo componente (até uma razão molar MgO:MAP de cerca de 3,6:1) e voltando a diminuir para valores superiores. A ASE tem um efeito decrescente na absorção de água até cerca de 0,5 do pseudo componente (1,75 m²/g do componente original) e valores crescentes de ASE provocam um aumento da absorção de água do cimento. O ácido bórico praticamente não origina variações nas composições que passam por este ponto. Esta região coincide aproximadamente com o “vale” de resistência mecânica discutido anteriormente (Figura 4.92).

No caso do centróide do simplex (ponto 10), para baixos valores de área superficial específica, até cerca de 0,5 da fração do pseudo componente (~ 1,75 m²/g) a tendência é para haver baixa absorção de água (< 6 %) mas, para valores crescentes de ASE o cimento final apresentará teores mais elevados de absorção de água. Já o MgO origina o mínimo de absorção de água no ponto próximo de 0,25 do pseudo componente (correspondente a uma razão molar MgO:MAP de cerca de 2,5:1) e um máximo de absorção a cerca de 0,8 do pseudo componente (razão molar MgO:MAP de 3,6:1). Para baixos valores de ácido bórico (até ~ 0,5 da escala do pseudo componente) observa-se um diminuição da absorção de água havendo depois uma estabilização do efeito deste componente na absorção de água dos cimentos consolidados.

A conjugação destes efeitos para otimização de cimentos com baixa absorção de água origina composições que estão localizadas na região verde da Figura 4.95, para composições com razão MgO:MAP próxima de 2,5:1, ASE entre 1 e 1,75 m²/g e quantidade de ácido bórico entre 7,5 e 10 %.

4.4.2.2. Validação dos modelos

Para confirmar a validade dos modelos adotados, foram efetuados dois ensaios: um referente à composição 5 (com medidas independentes das anteriores) e outro com uma composição denominada VM, com coordenadas (0,375; 0,25; 0,375). Esta composição tem razão molar MgO:MAP de 2,5:1, ASE de 1,75 m²/g e 7,5 % de ácido bórico (situa-se entre os pontos 9 e 10 da Figura 4.90). Os resultados da validação dos modelos encontram-se na Tabela 4.36 onde se podem analisar, para duas composições escolhidas, os valores calculados, os valores experimentais e o erro entre os dois valores, para a resistência mecânica ao fim de 1, 2, 7 e 28 dias de consolidação e para a absorção de água.

Tabela 4.36 – Validação dos modelos para previsão da resistência mecânica e absorção de água dos cimentos consolidados.

Composição	Dias de cura	Resistência mecânica / MPa		Erro / % (b)
		Valor calculado (a)	Valor medido	
5	1	10,83	10,21 ± 5,41	6,07
	2	11,27	11,20 ± 4,57	0,60
	7	15,17	14,57 ± 5,90	4,12
	28	16,03	14,56 ± 2,34	10,11
VM	1	15,50	14,58 ± 5,50	6,30
	2	16,38	15,32 ± 7,73	6,88
	7	17,42	17,54 ± 5,68	-0,66
	28	18,74	17,19 ± 5,58	9,04

Composição	Absorção de água / %		Erro / % (b)
	Valor calculado (a)	Valor medido	
5	8,06	8,10 ± 0,12	-0,49
VM	3,81	5,24 ± 0,79	-25,38

(a) pelo *Statistica*

(b) relativamente ao valor médio medido

Pode considerar-se que os modelos de regressão encontrados no estudo quer da resistência mecânica quer da absorção de água são válidos, pois os erros obtidos entre os valores medidos e os calculados são baixos.

No entanto o valor obtido para a absorção de água da composição VM é um pouco elevado relativamente ao estimado, originando um erro alto em relação aos demais. Este facto suscita a dúvida acerca do método utilizado para a determinação da absorção de água. De facto verificou-se, ao longo do trabalho, que enquanto houver água disponível a *dittmarite* formada pode transformar-se em *struvite*. Nos ensaios de absorção de água colocam-se as amostras imersas em água até saturação. Este excesso de água poderá provocar alteração de fases cristalinas e originar valores de porosidade que não são os reais.

4.4.3. Conclusão parcial

A metodologia de superfície de resposta mostrou-se bastante adequada aos estudos realizados neste trabalho. O planeamento fatorial permitiu encontrar um modelo que explica eficazmente a resposta da área superficial específica da magnésia às condições de calcinação (temperatura máxima e tempo de patamar), podendo-se, assim, escolher quais as condições de calcinação para se obter um determinado valor de ASE pretendido.

Também o planeamento simplex se mostrou bastante útil para encontrar modelos que relacionam a resistência mecânica à compressão e a absorção de água com a razão molar MgO:MAP, ASE e quantidade de ácido bórico. Assim, pode encontrar-se a receita ideal para a preparação de um cimento tendo em consideração as propriedades finais desejadas para uma determinada aplicação.

Verificou-se que o desenvolvimento das propriedades finais se deve à conjugação dos 3 fatores estudados. De facto, relativamente à resistência mecânica, os ensaios realizados sem adição de retardante e apenas com variação da razão molar MgO:MAP (Figura 4.87) mostraram que a composição com razão molar 2:1 adquiriu maior resistência mecânica do que a de 4:1 e para a mesma razão molar a introdução de retardante aumentou consideravelmente a resistência mecânica do cimento (Figura 4.88). No entanto, a introdução de retardante e a variação de ASE podem sobrepor-se ao efeito da razão molar

MgO:MAP, tal como observado para as composições simplex 2, 6 e 3, de razão molar 2:1, que não foram as que adquiriram maior resistência mecânica. Verificou-se, como regra bastante geral, que o aumento da quantidade de retardante aumenta a resistência mecânica do produto final. Estas observações são especialmente válidas para valores de ASE baixos, o que significa que esta variável tem bastante influência nas propriedades finais dos cimentos.

4.5. Observações finais

4.5.1. Reatividade da magnésia

Os estudos realizados, ao longo deste trabalho, permitiram concluir que a origem das magnésias usadas (MgO e Kerma) para a consolidação dos cimentos de fosfato de magnésio não tinha interferência nem no tempo de presa nem nas principais fases cristalinas finais desenvolvidas. Porém, durante o acompanhamento da reação através da espectroscopia de impedâncias com o registo em simultâneo de variação de temperatura, detetaram-se algumas diferenças de comportamento entre os cimentos de MgO e os cimentos Kerma. Estes últimos exibiram reações de presa mais bruscas, visíveis nos registos de variação de resistência elétrica (Figura 4.47 a Figura 4.50).

Todos os ensaios foram efetuados em condições semelhantes para que os comportamentos dos cimentos pudessem ser comparáveis. Porém, apesar de as duas magnésias terem sido “calcinaadas à morte” ($ASE < 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$), obtiveram-se distribuições granulométricas distintas (Figura 4.14 e Figura 4.16) com tamanho de grão mais frequente de $\sim 10,8 \mu\text{m}$ para o MgO e de $\sim 5,6 \mu\text{m}$ para o Kerma. Estas diferenças podem originar reatividade desigual das magnésias.

Então, baseado num estudo realizado por Soudée e Péra [36], determinou-se a “razão de deformação” de ambas as magnésias, para relacionar a reatividade com a superfície do óxido.

A partir dos valores de área superficial específica obtidos por BET e de densidade do MgO (Tabela 4.7) determinou-se a área superficial específica por unidade de volume (Tabela

4.37). Paralelamente, a área superficial específica teórica por unidade de volume pode ser calculada, assumindo que as partículas são esferas perfeitas, usando o valor de D_{50} (diâmetro de partícula correspondente a 50 % do volume de partículas detetado) da distribuição granulométrica. A razão entre os dois valores (área superficial específica por unidade de volume determinada por BET e a área superficial específica teórica por unidade de volume) é a “razão de deformação” e indica o grau de desordem superficial da magnésia (quanto mais elevada a deformação, maior é a desordem e maior a reatividade da magnésia). Os resultados encontram-se na Tabela 4.38.

Tabela 4.37 – Área superficial específica por unidade de volume do MgO, calculada a partir das propriedades físicas da Tabela 4.7.

Condições de calcinação ($T_{\text{máx}}$ – patamar)	ASE / $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Densidade / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	Área superficial específica – BET / $\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$
Sem calcinação	11,6193	3,23	37,53
600°C – 30 min	21,8068	3,88	84,61
1000°C – 30 min	2,9191	3,88	11,33
1300°C – 30 min	< 0,1	3,69	< 0,369

Tabela 4.38 – Área superficial específica teórica por unidade de volume do MgO, calculada a partir do valor de D_{50} (assumindo partículas esféricas perfeitas), e razão de deformação.

Condições de calcinação ($T_{\text{máx}}$ – patamar)	D_{50} / μm	Área superficial específica teórica / $\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$	Razão de deformação
Sem calcinação	3,460	1,73	21,69
600°C – 30 min	4,499	1,33	63,62
1000°C – 30 min	4,440	1,35	8,39
1300°C – 30 min	8,417	0,71	< 0,52

Pode verificar-se que, inicialmente, a razão de deformação do MgO aumentou essencialmente devido ao efeito do aumento da ASE pois, como já foi referido, em temperaturas baixas de calcinação a decomposição do hidróxido de magnésio existente no

reagente origina aglomerados porosos de pequenos grãos. A partir de 1000°C a razão de deformação diminui com o aumento da temperatura de calcinação, como seria de esperar, já que a calcinação melhora a organização estrutural do óxido. Estas conclusões podem ser confirmadas pelas imagens de MEV (Figura 4.6 a Figura 4.10) onde se verifica que há menor uniformidade microestrutural da magnésia sem calcinação, que vai melhorando com a calcinação (a 1000°C já são visíveis os grãos individuais dos aglomerados). A 1300°C observa-se um grão maior e de forma aproximadamente esférica, compatível com a pequena razão de deformação calculada.

Foram efetuados cálculos análogos para o Kerma (Tabela 4.39 e Tabela 4.40) para três das condições de calcinação indicadas na Tabela 4.8.

Tabela 4.39 – Área superficial específica por unidade de volume do Kerma, calculada a partir das propriedades físicas da Tabela 4.8.

Condições de calcinação (T_{máx} – patamar)	ASE / m².g⁻¹	Densidade / g.cm⁻³	Área superficial específica – BET / m².cm⁻³
1000°C – 30 min	42,6718	3,80	162,15
1200°C – 30 min	13,3489	3,62	48,32
1400°C – 30 min	< 0,1	3,43	< 0,343

Tabela 4.40 – Área superficial específica teórica por unidade de volume do Kerma, calculada a partir do valor de D₅₀ (assumindo partículas esféricas perfeitas), e razão de deformação.

Condições de calcinação (T_{máx} – patamar)	D₅₀ / μm	Área superficial específica teórica / m².cm⁻³	Razão de deformação
1000°C – 30 min	3,714	1,62	100,09
1200°C – 30 min	3,692	1,63	29,64
1400°C – 30 min	4,650	1,29	< 0,27

Numa primeira análise à Tabela 4.39 convém voltar a referir o facto de os valores de densidade do pó diminuírem com o aumento da temperatura de calcinação pois, conforme verificado pela observação das imagens de MEV destas amostras (Figura 4.12 e Figura

4.13), a calcinação originou agregados de grãos envolvidos por uma fase vítrea fissurada, não promovendo a homogeneização da estrutura dos grãos. Para o caso da calcinação a 1400°C (situação em que a medida de BET é considerada semelhante à do MgO a 1300°C), o valor mais baixo de densidade conduz ao valor calculado mais baixo de área superficial específica por unidade de volume determinado por BET.

Todavia, o facto de se terem obtido distribuições granulométricas distintas entre as magnésias, e o tamanho de partícula D_{50} do Kerma ser inferior ao do MgO, origina valores de área superficial específica teórica por unidade de volume mais elevados.

A conjugação destes dois efeitos opostos faz com que a razão de deformação do Kerma “calcinado à morte” seja bastante inferior comparativamente à do MgO nas mesmas condições. No entanto, este valor não significa que a magnésia Kerma tenha um grau de desordem menor, como verificado pelas imagens da microestrutura.

Assim, a análise a efetuar sobre a reatividade da magnésia é, provavelmente, mais correta se forem analisados os valores de área superficial específica teórica por unidade de volume das “calcinações à morte”. O valor de $1,29 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ do Kerma (comparativo com $0,71 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ do MgO) poderá explicar o comportamento de maior reatividade do Kerma.

Analisando a microestrutura obtida para esta calcinação (Figura 4.13) verifica-se que os grãos de magnésia surgem em aglomerados, provavelmente porosos, envoltos por um filme de fase vítrea fissurada (assim se explica a menor densidade do pó e maior área superficial específica medida por BET). Quando se mistura esta magnésia com o MAP, é provável que a solução ácida de fosfato ataque a fase vítrea até chegar aos grãos de magnésia. Nesta altura ocorre a reação violenta observada na ocasião de presa destes cimentos e detetada nos registos da variação de resistência elétrica e temperatura (Figura 4.47 a Figura 4.50).

4.5.2. Modelos das propriedades finais

Os modelos obtidos para as propriedades finais têm uma particularidade a assinalar: as regiões identificadas como sendo as que adquirem resistência mecânica mais elevada (Figura 4.92) não coincidem com a região em que se obtém menor absorção de água do cimento consolidado (Figura 4.95).

Esta constatação não está de acordo com as observações habituais dos materiais cerâmicos tradicionais, os quais apresentam maior resistência mecânica quando se verificam condições de absorção de água mais baixas.

Nestes cimentos a explicação para esta diferença deverá centrar-se nas fases cristalinas e estrutura desenvolvidas. A quantidade e cristalinidade da *struvite* e *dittmarite* poderão ser responsáveis pelo desenvolvimento de resistência mecânica elevada, mesmo com a existência de alguma porosidade.

Para comprovar esta suposição foram identificadas as fases cristalinas formadas ao fim de 1 dia, nas misturas do simplex correspondentes aos pontos 1, 2, 4, 7 e 8 (composições da região basal do triângulo da Figura 4.90). Na Figura 4.97 estão representados os difratogramas, estando identificados apenas os picos principais das fases *struvite*, *dittmarite* e periclase, por serem essas as de estudo (também se detetou *forsterite* por estar presente no reagente original Kerma). As composições 2, 4 e 8 formaram um gel e permaneceram com água sobrenadante durante bastante tempo após terem atingido a presa, pelo que não se deteta *dittmarite* (esta fase transformou-se em *struvite* por ter tido água suficiente para hidratação).

Nas composições 1 e 7, onde houve evaporação de grande quantidade de água na altura da presa (tendo desenvolvido porosidade nesta ocasião), deteta-se *dittmarite* já que esta fase não teve tempo suficiente para se transformar em *struvite*. Estas composições são as que apresentam maior teor de MgO inicialmente (razão molar MgO:MAP de 4:1 para a composição 1 e de 3,33:1 para a composição 7) e, por isso, os picos de periclase são mais pronunciados por haver maior quantidade/cristalinidade de MgO remanescente.

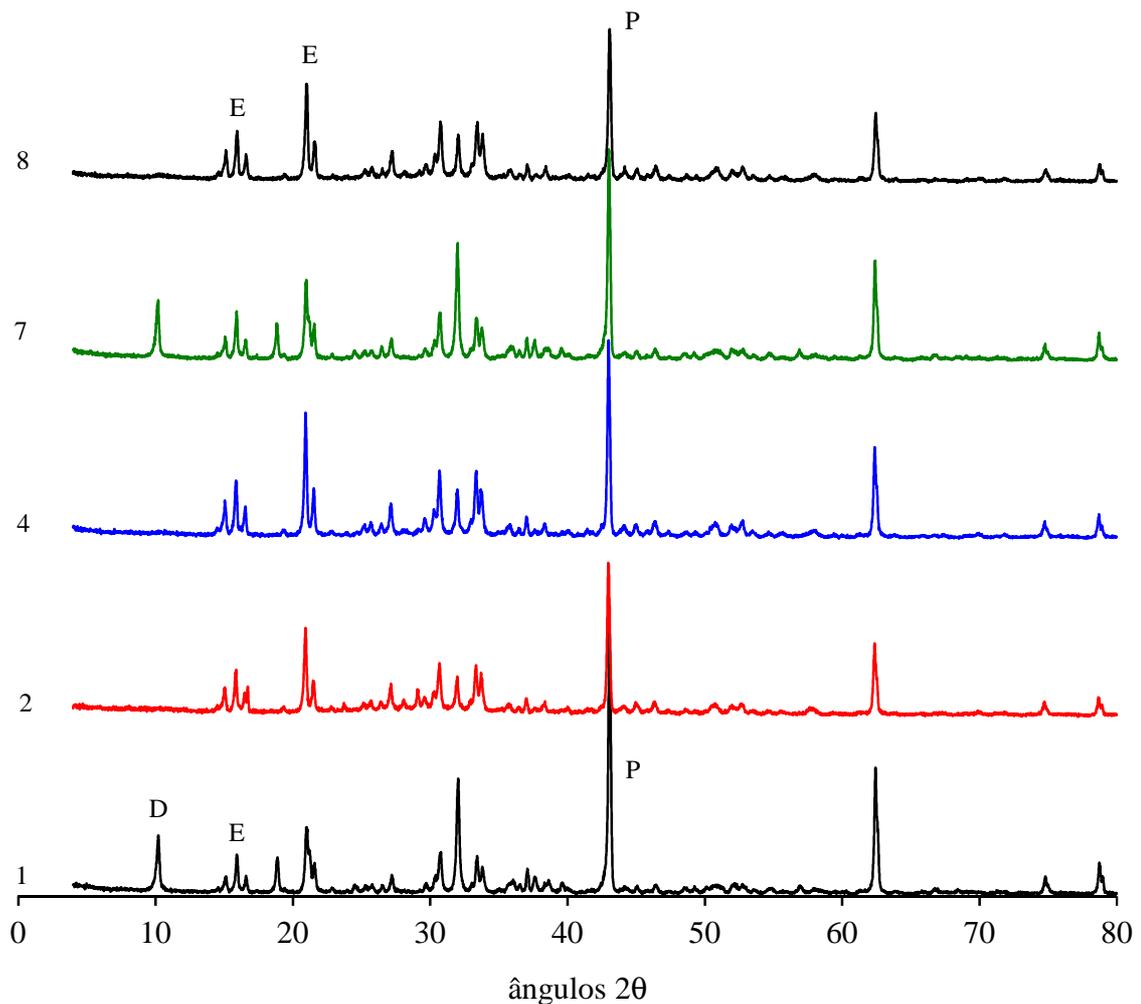


Figura 4.97 – Identificação por DRX das fases cristalinas formadas nas composições simplex correspondentes aos pontos 1, 2, 4, 7 e 8 da Figura 4.90. P – periclase; E – struvite; D – dittmarite.

Uma primeira conclusão pode ser tirada: não é só a *struvite* a fase responsável pelo desenvolvimento da resistência mecânica dos cimentos; deverá ser o conjunto da *struvite*+*dittmarite*, já que a região de maior resistência mecânica detetada abrange as composições 4 e 7 (Figura 4.92) e a *dittmarite* surge como fase cristalina apenas na composição 7. No entanto não se pode atribuir a maior resistência mecânica apenas às fases cristalinas formadas, já que, aparentemente, a *struvite* e a *dittmarite* surgem com a mesma responsabilidade neste processo e a periclase não contribui para o desenvolvimento da resistência mecânica.

Foi analisada a microestrutura da superfície de fratura de todos estes cimentos (1, 2, 4, 7, 8 e ainda da composição VM). As imagens das microestruturas de algumas destas amostras encontram-se desde a Figura 4.98 até à Figura 4.100.

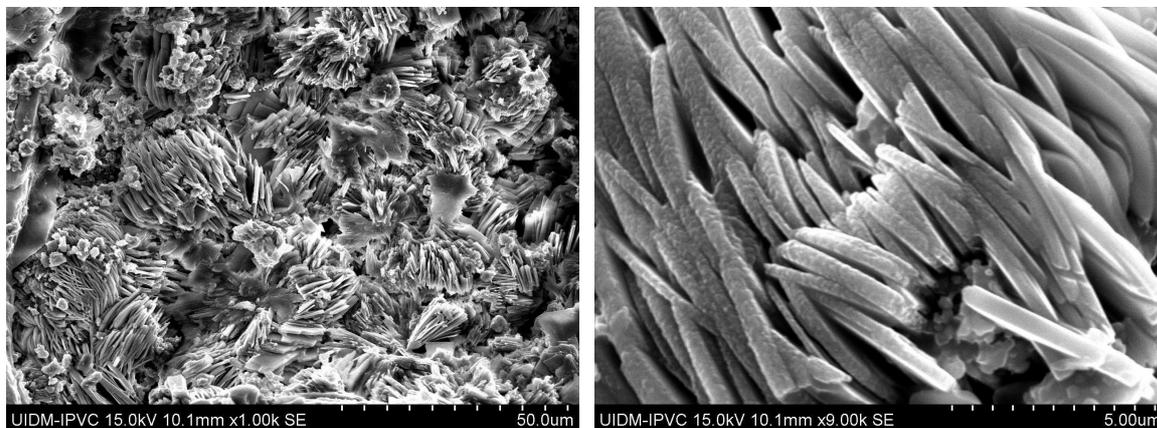


Figura 4.98 – Microestrutura da composição 1 em duas ampliações distintas.

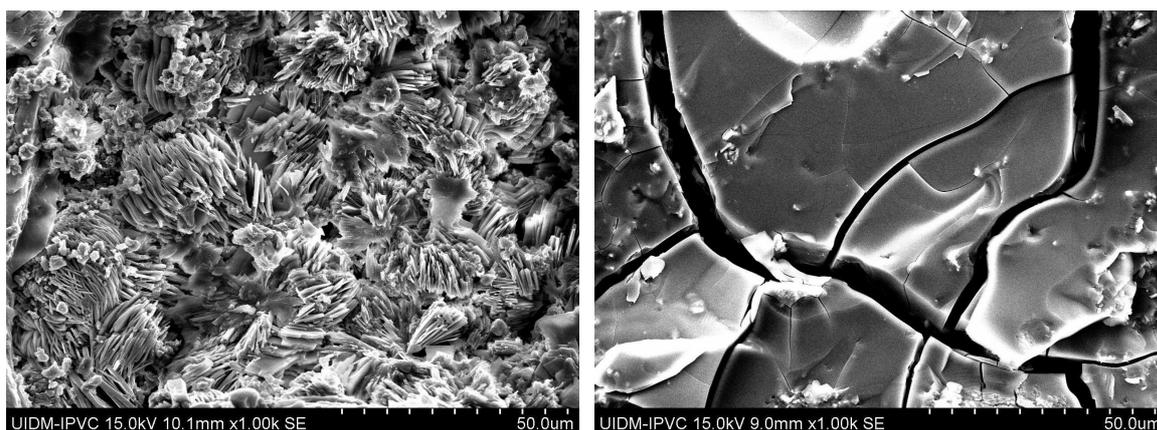


Figura 4.99 – Comparação de microestruturas das composições 1 e 2.

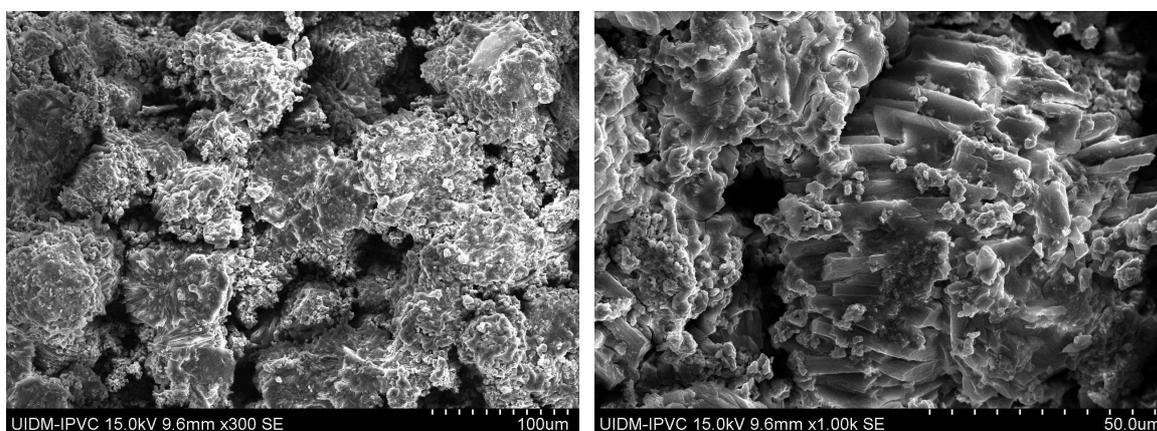


Figura 4.100 – Microestrutura da composição 7 em duas ampliações distintas.

Observando a Figura 4.98 e a Figura 4.99 verifica-se que, enquanto na composição 1 se distinguem claramente os aglomerados de placas de *struvite* e *dittmarite*, na composição 2 não se consegue perceber a formação de cristais. Observa-se a existência de uma capa bastante fissurada envolvendo os grãos tendo sido verificada a sua existência também nas composições 4 e 8 (composições com maior quantidade de retardante). Esta capa deve ser correspondente ao gel formado durante a consolidação e justifica uma baixa absorção de água verificada na região a que pertencem estas composições (Figura 4.95) mas deverá ser frágil já que se encontram numa região onde a resistência mecânica desenvolvida não é a mais elevada (Figura 4.92).

Também a composição VM (composição de validação do modelo e que se encontra na região de mais baixa absorção de água) apresentou o mesmo tipo de microestrutura.

Comparando as microestruturas da composição 7 (Figura 4.100) com a da composição 1 (Figura 4.98) verifica-se que ambas mostram bastante porosidade entre os aglomerados de grãos, o que justifica a maior absorção de água, não apresentam fissuras e observam-se as formações microestruturais na forma de placas, já comentadas anteriormente. No entanto, estes aglomerados de grãos formam um esqueleto íntegro o que justifica que as composições tenham desenvolvido resistência mecânica elevada.

4.5.3. Aplicações práticas

Os modelos matemáticos desenvolvidos permitiram encontrar polinómios que descrevem as propriedades finais (resistência mecânica e absorção de água) dos cimentos em função das variáveis estudadas, representados pelas equações (4.4) a (4.8). A conjugação destas equações com a equação (4.3) permite efetuar a conversão e encontrar, facilmente, a relação das propriedades finais com os componentes reais. Estas relações são representadas pelas equações (4.9) a (4.12) para a resistência mecânica ao fim de 1, 2, 7 e 28 dias, e pela equação (4.13) para a absorção de água ao fim de 28 dias:

Resistência mecânica a 1 dia:

$$\begin{aligned} RM = & 19,62(\text{MgO} : \text{MAP}) + 2,45(\text{ASE}) + 5,50(\% \text{AcB}) + 0,16(\text{MgO} : \text{MAP})(\% \text{AcB}) + \\ & + 1,01(\text{MgO} : \text{MAP})^2(\% \text{AcB}) - 0,20(\text{MgO} : \text{MAP})(\% \text{AcB})^2 + 0,20(\% \text{AcB})^2 + 18,39 \end{aligned} \quad (4.9)$$

Resistência mecânica a 2 dias:

$$\begin{aligned} RM = & 18,99(\text{MgO} : \text{MAP}) + 1,29(\text{ASE}) + 5,94(\% \text{AcB}) - 0,35(\text{MgO} : \text{MAP})(\% \text{AcB}) + \\ & + 1,06(\text{MgO} : \text{MAP})^2(\% \text{AcB}) - 0,21(\text{MgO} : \text{MAP})(\% \text{AcB})^2 + 0,21(\% \text{AcB})^2 + 18,35 \end{aligned} \quad (4.10)$$

Resistência mecânica a 7 dias:

$$\begin{aligned} RM = & 9,65(\text{MgO} : \text{MAP}) + 1,34(\text{ASE}) + 4,21(\% \text{AcB}) - 0,35(\text{MgO} : \text{MAP})(\% \text{AcB}) + \\ & + 0,73(\text{MgO} : \text{MAP})^2(\% \text{AcB}) - 0,15(\text{MgO} : \text{MAP})(\% \text{AcB})^2 + 0,15(\% \text{AcB})^2 + 8,98 \end{aligned} \quad (4.11)$$

Resistência mecânica a 28 dias:

$$\begin{aligned} RM = & 8,71(\text{MgO} : \text{MAP}) + 3,12(\text{ASE}) + 3,20(\% \text{AcB}) + 1,05(\text{MgO} : \text{MAP})(\% \text{AcB}) + \\ & + 0,47(\text{MgO} : \text{MAP})^2(\% \text{AcB}) - 0,09(\text{MgO} : \text{MAP})(\% \text{AcB})^2 + 0,09(\% \text{AcB})^2 + 7,15 \end{aligned} \quad (4.12)$$

Absorção de água a 28 dias:

$$\begin{aligned} AA = & 10,67(\text{MgO} : \text{MAP}) + 35,03(\text{ASE}) - 0,49(\% \text{AcB}) - 15,09(\text{MgO} : \text{MAP})(\text{ASE}) - \\ & - 10,79(\text{MgO} : \text{MAP})(\% \text{AcB}) + 1,35(\text{ASE})(\% \text{AcB}) + 4,82(\text{MgO} : \text{MAP})^2(\text{ASE}) - \\ & - 3,86(\text{MgO} : \text{MAP})(\text{ASE})^2 - 2,41(\text{MgO} : \text{MAP})^2 + 3,86(\text{ASE})^2 - \\ & - 1,35(\text{MgO} : \text{MAP})(\text{ASE})(\% \text{AcB}) - 11,50 \end{aligned} \quad (4.13)$$

Note-se que estas expressões são válidas apenas dentro dos limites considerados e estudados neste trabalho.

Assim, por substituição dos valores da composição que se pretende preparar, pode prever-se quais as propriedades finais que se vão obter e quais as possíveis aplicações dos cimentos assim preparados.

A existência de porosidade aberta quando a resistência mecânica é elevada detetada nalgumas composições e discutida anteriormente pode, inclusive, ser uma vantagem inesperada em aplicações variadíssimas, que podem ir desde os pavimentos auto drenantes (estradas, pistas de aeroportos, etc.), suportes de catalisadores, filtros e até componentes biocompatíveis (proliferação de células para regeneração de tecido ósseo, transportadores de fármacos, etc.).

4.6. Referências bibliográficas

- [1] R.C. Mackenzie, *Differential Thermal Analysis, Fundamental Aspects* (vol. 1), Academic Press Inc., London and New York, 1970.
- [2] <http://webmineral.com/data/Periclase.shtml>, 25/11/10.
- [3] <http://webmineral.com/data/Magnesite.shtml>, 10/05/11.
- [4] <http://webmineral.com/data/Quartz.shtml>, 18/04/12.
- [5] <http://webmineral.com/data/Forsterite.shtml>, 18/04/12.
- [6] Z. Li, C.K. Chau, Reactivity and function of magnesium oxide in Sorel cement, *Journal of Materials in Civil Engineering* 20 (2008) 239-244.
- [7] T. Finch, J.H. Sharp, Chemical-reactions between magnesia and aluminum ortho-phosphate to form magnesia phosphate cements, *Journal of Materials Science* 24 (1989) 4379-4386.
- [8] J.A.P. Sant'Anna, M.R. Morelli, Massas moldáveis de rápido endurecimento, *Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica II* (1997) 813-816.
- [9] D.A. Hall, R. Stevens, B. El-Jazairi, The effect of retarders on the microstructure and mechanical properties of magnesia-phosphate cement mortar, *Cement and Concrete Research* 31 (2001) 455-465.
- [10] A.K. Sarkar, Phosphate cement-based fast-setting binders, *American Ceramic Society Bulletin* 69 (1990) 234-238.
- [11] A.S. Wagh, *Chemically Bonded Phosphate Ceramics – 21st Century Materials with Diverse Applications*, Elsevier, 2004.
- [12] A.S. Wagh, S.Y. Jeong, Chemically bonded phosphate ceramics: I, A dissolution model of formation, *Journal of the American Ceramic Society* 86 (2003) 1838-1844.

- [13] Z. Ding, Z. Li, Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement, *Cement and Concrete Composites* 27 (2005) 11-18.
- [14] A.K. Sarkar, Hydration dehydration characteristics of struvite and dittmarite pertaining to magnesium ammonium phosphate cement systems, *Journal of Materials Science* 26 (1991) 2514-2518.
- [15] M.I.H. Bhuiyan, D.S. Mavinic, F.A. Koch, Thermal decomposition of struvite and its phase transition, *Chemosphere* 70 (2008) 1347-1356.
- [16] N.E. Hipedinger, A.N. Scian, E.F. Aglietti, Magnesia-phosphate bond for cold-setting cordierite-based refractories, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 675-682.
- [17] N.E. Hipedinger, A.N. Scian, E.F. Aglietti, Magnesia-ammonium phosphate-bonded cordierite refractory castables: Phase evolution on heating and mechanical properties, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 157-164.
- [18] F. Raupp-Pereira, M.J. Ribeiro, A.M. Segadaes, J.A. Labrincha, Setting behaviour of waste-based cements estimated by impedance spectroscopy and temperature measurements, *Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio* 46 (2007) 91-96.
- [19] C. Andrade, V.M. Blanco, A. Collazo, M. Keddám, X.R. Novoa, H. Takenouti, Cement paste hardening process studied by impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta* 44 (1999) 4313-4318.
- [20] Y.S. Liao, X.S. Wei, G.W. Li, Early hydration of calcium sulfoaluminate cement through electrical resistivity measurement and microstructure investigations, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 1572-1579.
- [21] H.E. Romeo, P.R. Bueno, M.A. Fanovich, Application of impedance spectroscopy to evaluate the effect of different setting accelerators on the developed microstructures of calcium phosphate cements, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* 20 (2009) 1619-1627.

- [22] C. Villat, V.X. Tran, N. Pradelle-Plasse, P. Ponthiaux, F. Wenger, B. Grosgeat, P. Colon, Impedance methodology: A new way to characterize the setting reaction of dental cements, *Dental Materials* 26 (2010) 1127-1132.
- [23] <http://webmineral.com/data/Dittmarite.shtml>, 04/07/12.
- [24] <http://webmineral.com/data/Struvite.shtml>, 04/07/12.
- [25] N.C. Bouropoulos, P.G. Koutsoukos, Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions, *Journal of Crystal Growth* 213 (2000) 381-388.
- [26] M. Hanhoun, L. Montastruc, C. Azzaro-Pantel, B. Biscans, M. Freche, L. Pibouleau, Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of struvite using a thermodynamic modeling approach, *Chemical Engineering Journal* 215 (2013) 903-912.
- [27] C.K. Chau, F. Qiao, Z.J. Li, Microstructure of magnesium potassium phosphate cement, *Construction and Building Materials* 25 (2011) 2911-2917.
- [28] A.T. Fonseca, *Tecnologia do processamento cerâmico*, Universidade Aberta, Lisboa, 2000.
- [29] K.S. Le Corre, E. Valsami-Jones, P. Hobbs, S.A. Parsons, Kinetics of struvite precipitation: Effect of the magnesium dose on induction times and precipitation rates, *Environmental Technology* 28 (2007) 1317-1324.
- [30] M.I.H. Bhuiyan, D.S. Mavinic, R.D. Beckie, Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 1187-1194.
- [31] Y. Liu, S. Kumar, J.H. Kwag, C. Ra, Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 88 (2013) 181-189.
- [32] J.D. Doyle, S.A. Parsons, Struvite formation, control and recovery, *Water Research* 36 (2002).

- [33] E. Soudée, J. Péra, Mechanism of setting reaction in magnesia-phosphate cements, *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 315-321.
- [34] A.K. Duarte, P.R.G. Brandão, Ceramic encapsulation of refractory and mineral residues based on potassium and magnesium phosphate, *Minerals Engineering* 21 (2008) 302-309.
- [35] J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas, Mechanisms of cement hydration, *Cement and Concrete Research* 41 (2011).
- [36] E. Soudée, J. Péra, Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement, *Cement and Concrete Research* 32 (2002) 153-157.

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1. Conclusões

Os cimentos de fosfato de magnésio obtidos pela reação entre o óxido de magnésio e o fosfato de monoamônio, estudados neste trabalho, alcançam presa rapidamente e, conseqüentemente, adquirem as suas propriedades finais precocemente.

Foram utilizadas duas matérias-primas fonte de MgO, comercializadas em Portugal: um óxido de magnésio e um carbonato de magnésio. Este último foi calcinado em laboratório para a obtenção do respetivo óxido. Ambas se mostraram adequadas à utilização na formulação dos cimentos e, se tiverem ASE semelhante, não exibem diferenças de comportamento nos diversos ensaios realizados. A área superficial específica da magnésia pode (e deve) ser controlada através de calcinação, por forma a reduzir a sua reatividade.

As propriedades finais são dependentes, essencialmente, da reatividade da magnésia utilizada mas também são influenciadas pela composição do cimento (razão molar magnésia:fosfato e utilização de retardantes).

A razão molar MgO:MAP, além da ASE da magnésia, é o fator que mais influencia a velocidade de reação, afetando também a temperatura máxima atingida, as fases cristalinas formadas e as propriedades finais dos cimentos consolidados.

Estudaram-se três reagentes que, aparentemente, poderiam funcionar como retardantes de reação, mas apenas o ácido bórico se mostrou eficaz na finalidade pretendida. A utilização de magnésia com baixa ASE em simultâneo com a utilização de ácido bórico como retardante, promovem o controlo eficiente quer da temperatura de reação quer do tempo de presa, para se poderem manipular convenientemente as misturas.

A reação de presa pode ser comparada à hidratação do cimento Portland, com a existência de 4 estágios: reação inicial, indução, aceleração e desaceleração. A grande diferença a assinalar é a velocidade de ocorrência destes estágios, dado que nos cimentos de fosfato de magnésio é da ordem de minutos enquanto nos cimentos tradicionais é da ordem de dias.

Esta caracterização da reação foi efetuada por espectroscopia de impedâncias e acompanhamento da evolução da temperatura de reação, métodos que se mostraram adequados para determinar a ocasião de presa e observar a secagem da amostra ao longo do tempo. Identificaram-se, por DRX, as fases cristalinas formadas ao longo da reação (por paragem da reação em tempos pré determinados, utilizando o método de substituição de solvente). O produto final dos cimentos de fosfato de magnésio é policristalino constituído, essencialmente, por *struvite*, *dittmarite* e periclase.

A identificação de fases cristalinas deve ser feita através de DRX, já que as análises de MEV e EDS se mostraram ineficientes para a correta caracterização, essencialmente nos cimentos que exibem *struvite* e *dittmarite* pois, como estas fases têm composição química e estrutural muito semelhante, não é possível distingui-las nem por MEV nem por EDS.

Usou-se o planeamento fatorial para o estudo da variação da área superficial específica da magnésia com as condições de calcinação (temperatura e tempo de patamar) tendo-se revelado um método bastante adequado na obtenção de um modelo matemático que indica a resposta da ASE às condições de calcinação estudadas. O modelo obtido permite identificar as condições ótimas temperatura - tempo para a obtenção de uma magnésia com um valor de ASE determinado. Recorde-se que este modelo aqui obtido é válido entre os limites experimentais utilizados, sendo sempre necessário um novo estudo quando se pretendam condições diferentes das usadas.

Para o estudo de propriedades finais dos cimentos utilizou-se o planeamento simplex que permitiu encontrar modelos matemáticos que relacionam a propriedade em estudo (neste caso a resistência mecânica à compressão e a absorção de água) com a razão molar MgO:MAP, ASE e quantidade de ácido bórico, sendo também válidos dentro dos limites estudados. Estes modelos podem ser usados para formular composições e produzir cimentos com propriedades finais específicas.

Assim, a metodologia de superfície de resposta mostrou ser um método muito eficaz para o estudo e otimização das características finais do produto.

Um dos grandes problemas detetados no uso de fosfato de amónio é a libertação de amónia durante a cura dos cimentos (e mesmo algum tempo depois), limitando a sua possível utilização a aplicações ao ar livre.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar a influência, na resistência mecânica, da adição de agregados aos cimentos de fosfato de magnésio para formar argamassas e se poderem efetuar comparações com valores normalizados para os cimentos tradicionais; assim conhece-se melhor a compatibilidade entre os materiais, podendo definir-se com exatidão quais as aplicações dos cimentos de fosfato de magnésio;
- Confirmar os resultados experimentais de absorção de água pelo método de Arquimedes utilizando outro líquido para imersão dos corpos de prova;
- Continuar o estudo da influência de aditivos para uma melhor compreensão do que acontece, nomeadamente, com a mistura de ácido cítrico e ácido bórico que, neste trabalho, apresentou efeito acelerador de presa;
- Estudar o efeito da reatividade da magnésia na quantidade de água necessária à mistura. Assim pode otimizar-se a razão água/sólidos, consoante as composições, sem comprometer as propriedades finais do cimento, em especial a resistência mecânica;
- Consolidar o estudo do comportamento térmico destes cimentos, quer por tratamentos térmicos prévios, quer pela mistura com agregados, para investigar a possibilidade de utilização em aplicações de alta temperatura;
- Estudar uma alternativa à utilização de fosfato de amónio, para evitar os problemas relacionados com a libertação de amónia. De entre as alternativas, já em estudo e utilização noutros países, encontra-se o fosfato de potássio (KH_2PO_4). Note-se, porém, que a presença de potássio poderá comprometer, ainda mais, a resistência a temperaturas elevadas.